

**Л. М. Попова
Е. Д. Чунин**

**ТЕХНОЛОГИЯ
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

**СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ
И ПРОЦЕССЫ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Часть I

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2022**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики**

**Л. М. Попова
Е. Д. Чунин**

**ТЕХНОЛОГИЯ
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

**СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ
И ПРОЦЕССЫ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Часть I

Учебное пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2022

УДК 547(075)
ББК 67.99 (2) 3
П 580

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент кафедры физики и коллоидной химии ВШТЭ СПбГУПТД

Е. Ю. Демьянцева;

доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник
ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений РАН»

М. Я. Гойхман

Попова, Л. М., Чунин, Е. Д.

П 580 Технология органического синтеза. Сырьевые источники и процессы галогенирования органических соединений. Часть I.: учеб. пособие / Л. М. Попова, Е. Д. Чунин. – ВШТЭ СПбГУПТД, 2022 – 93 с.
ISBN 978-5-91646-288-3

Учебное пособие соответствует программам и учебным планам дисциплины «Технология органического синтеза» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология».

В учебном пособии представлены сведения об основных видах природного сырья, используемого в промышленном органическом синтезе, а также материал по процессу галогенирования органических соединений. Приведены принципиальные технологические схемы и химические реакции, лежащие в основе процессов, и типы реакторов.

Пособие предназначено для подготовки бакалавров и магистров очной и заочной форм обучения.

УДК 547(075)
ББК 67.99 (2) 3

ISBN 978-5-91646-288-3

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2022
© Попова Л. М., Чунин Е. Д., 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	5
1.1. Природный газ.....	6
1.1.1. Основные направления переработки метана и природного газа	7
1.2. Нефть и ее переработка	9
1.3. Переработка нефти.....	11
1.4. Риформинг-процесс	12
1.5. Физические свойства и основные направления химической переработки бензола	13
1.5.1. Химические свойства	13
1.6. Вторичная переработка нефти	17
1.6.1. Химические реакции термического крекинга и пиролиза.....	17
1.6.2. Крекинг под высоким давлением.....	20
1.6.3. Крекинг при низком давлении	21
1.6.4. Процесс пиролиза	21
1.6.5. Каталитический крекинг	22
1.7. Методы разделения газовых смесей.....	23
1.7.1. Очистка пирогаза от примесей CO ₂ и H ₂ S	25
1.7.2. Очистка пирогаза от ацетиленовых углеводородов	25
1.7.3. Охлаждение газовых смесей	26
1.8. Каменный уголь	26
1.9. Ацетилен	29
1.10. Получение ацетилена из карбида кальция.....	30
1.11. Получение ацетилена из углеводородов.....	32
1.12. Состав газов пиролиза и их разделение	35
1.13. Сравнение методов получения ацетилена	36
1.14. Процессы выделения и переработки побочных продуктов пиролиза	36
1.14.1. Переработка жидких продуктов пиролиза.....	40

Глава 2. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ	41
2.1. Характеристика процессов галогенирования	41
2.1.1. Присоединительное (аддитивное) галогенирование	42
2.2. Термодинамика реакций галогенирования	43
2.3. Галогенирующие агенты	44
2.4. Радикально-цепное хлорирование	44
2.5. Химизм и теоретические основы процесса	45
2.6. Технология жидкофазного хлорирования	46
2.7. Технология газофазного хлорирования	50
2.8. Ионно-каталитическое галогенирование	53
2.9. Аддитивное галогенирование с помощью свободных галогенов	53
2.10. Реакция хлоргидринирования	56
2.11. Гидрогалогенирование	59
2.12. Гидрогалогенирование по $C=C$ связи	59
2.13. Гидрохлорирование по $C\equiv C$ связи	60
2.14. Хлорирование ароматических соединений	63
2.14.1. Хлорирование в ароматическое ядро	63
2.15. Процессы фторирования	67
2.16. Фторирование элементарным фтором и высшими фторидами металлов	68
2.17. Окислительное фторирование фторидами металлов высшей валентности	70
2.18. Фториды трех- и пентавалентной сурьмы в реакциях замещения	72
2.19. Фторирование фторидом водорода	73
2.20. Пиролитические способы получения фторсодержащих олефинов	87
2.21. Электрохимическое фторирование	88
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	93

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

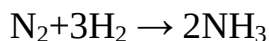
Глава 1. СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

К природным продуктам, используемым в производстве органических веществ, следует отнести воздух, воду, минеральные соли (например, поваренная соль – хлорид натрия, поташ – хлорид калия, плавленый шпат – фторид кальция), природный газ, нефть, каменный уголь, торф, сланец, а также древесину.

Воздух. В 1754 г. Джозеф Блэк экспериментально доказал, что воздух представляет собой смесь газов, содержащий следующие компоненты, % (об.): азот – 78,084; кислород – 20,9476; аргон – 0,934; диоксид углерода – 0,0314; неон – 0,001818; метан – 0,0002; гелий – 0,000524; криптон – 0,000114; водород – 0,00005 и ксенон – 0,0000087.

В промышленности воздух предварительно очищают от механических примесей и используют как достаточно дешевый окислитель в процессах окисления в качестве теплоносителя, а также для разделения на составляющие с целью получения технического азота и кислорода.

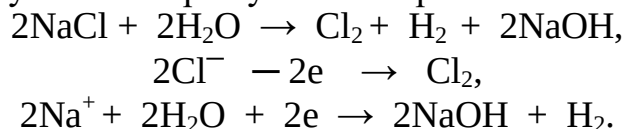
Азот, в свою очередь, применяют как инертный газ для разбавления взрывоопасных газов; как рабочее тело в контрольно-измерительных приборах, а также для получения аммиака:



Аммиак используют как хладагент, теплоноситель и при производстве минеральных удобрений для сельского хозяйства.

Вода. Воду очищают от механических примесей; если необходимо, то через специальные колонки удаляются ионы щелочных ищелочно-земельных металлов. Кроме того, вода используется в процессах гидролиза и гидратации и в виде пара как теплоноситель.

Поваренная соль (хлористый натрий) в промышленных масштабах применяется для получения хлора путем электролиза:



Хлор, полученный таким образом, является исходным сырьем для получения широкого спектра хлорорганических соединений.

Водород используется в процессах гидрирования и синтезе аммиака.

Едкий натр (каустик) применяется в процессах гидролиза (получение фенолов) и для нейтрализации кислых вод.

При переработке и в процессе химического разделения природного и попутного газов, нефти и каменного угля получают пять групп соединений:

- парафиновые углеводороды: $\text{C}_4 \dots \text{C}_{15} - \text{C}_{40}$;
- олефины и диены: C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_4H_6 ;
- ацетилен и его гомологи: C_2H_2 , $\text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{CH}$, $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C} \equiv \text{CH}$;
- ароматические соединения: бензол, толуол, ксилолы, нафталин;
- оксид углерода и синтез-газ: CO ; $\text{CO} + \text{H}_2$.

1.1. Природный газ

Природный газ является одним из основных сырьевых источников в промышленности органического синтеза. Природными называют газы углеводородного состава, которые выделяются из недр земли самопроизвольно или через пробуренные скважины. Газы, которые добываются с нефтью, получили название попутных газов; газы, отделенные от нефти в специальных сепараторах, – газы стабилизации.

Природный газ является дешевым высококалорийным видом топлива, особенно для бытовых целей.

№ п/п	Страна	Месторождение	Год открытия	Запасы (трлн м³)	Нефтегазовый бассейн
1.	Катар / Иран	Южный Парс / Северное	1991	28	Персидский залив
2.	Туркмения	Галканыш (Южный Иолотань)	2006	21,4	Мургаб
3.	Россия	Уренгойское	1966	10,2	Западная Сибирь
4.	США	Хейнсвилль	2008	7	Мид Континент
5.	Россия	Ямбургское	1969	5,2	Западная Сибирь
6.	Россия	Бованенковское	1971	4,9	Ямал и Карское море

Из 10 крупнейших газовых месторождений мира, начальные запасы которых на 2012 г. составляли не менее 80 трлн м³, половина находится в России.

Однако самое крупное, Южный Парс / Северное находится в территориальных водах Катара и Ирана. Запасы этого месторождения оцениваются в 28 трлн м³ газа и 7 млрд тонн нефти. На третьем месте в мире – Уренгойское нефтегазоконденсатное месторождение с общими геологическими запасами 16 трлн м³ и остаточными запасами – 10,2 трлн м³. Самое молодое месторождение первой десятки Хейнсвилль – открыто в США в 2008 г.

Заметьте, что на территории нефтегазоносного бассейна Западная Сибирь сосредоточены три крупнейших месторождения в мире – Уренгойское, Ямбургское и Заполярное. Крупнейшие месторождения газа находятся в Саратовской, Астраханской, Тюменской и Оренбургской областях, на Северном Кавказе, Якутии, Узбекистане, Туркменистане, Баренцевом море и на Дальнем Востоке. Из мест добычи природный газ доставляется потребителю по трубопроводам, протяженность которых исчисляется сотнями тысяч километров. Значительным потребителем российского газа в настоящее время является Европ и Китай.

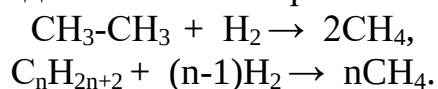
Состав газа не является постоянным и зависит от месторождения: в чисто газовых содержится метан, примеси инертных газов, диоксид углерода и диоксид серы. Попутные газы состоят из углеводородов C₃-C₅ (табл. 1.1).

Природный газ не содержит олефиновых и ацетиленовых углеводородов.

Таблица 1.1 – Средний состав природных и попутных газов

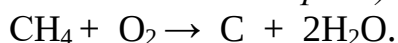
Газы, %	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	N ₂
Природные	80-97	0,5-4	0,5-1,5	0,1-1	0-1	2-13
Попутные (после сепаратора)	40-75	5-20	2-20	1-7	0,5-5	5-18
После стабилизации нефти	5	10	20-30	30-40	15-25	-

На химическую переработку поступает около 30 % газа. Газ очищают от примесей высших углеводородов путем *гидрогенолиза*, то есть при добавлении водорода к газу и последующем пропускании смеси над гетерогенным катализатором (никель на носителе) при 120 – 180 °С происходит разрушения углерод-углеродных связей с образованием метана:



1.1.1. Основные направления переработки метана и природного газа

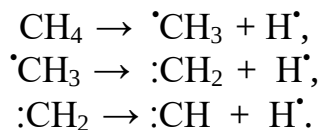
1. Неполное окисление (при недостатке кислорода):



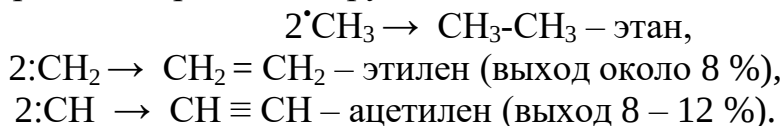
Это промышленный способ получения сажи, которая используется в качестве наполнителя резин и пластмасс; пигмент для типографских красок, лент для пишущих машин; для изготовления сухих электрических элементов.

2. Пиролиз. При действии на метан высокой температуры 1000 – 1500 °С

(электродуга) молекула метана расщепляется с образованием углеводородных и водородных радикалов:

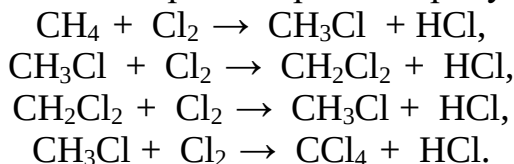


Эти радикалы рекомбинируют:

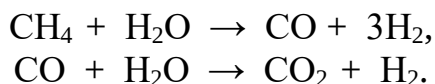


Образовавшиеся вещества извлекаются из реакционной смеси путем адсорбции.

3. *Хлорирование.* Хлорированием метана в промышленности получают метилхлорид CH_3Cl , метиленхлорид CH_2Cl_2 , хлороформ CHCl_3 и четыреххлористый углерод CCl_4 , которые широко используются и как растворители, и для производства разнообразной продукции:



4. *Конверсия водяным паром.* При высокой температуре вода в присутствии катализатора (оксидов железа) способна окислить метан до синтез-газа:

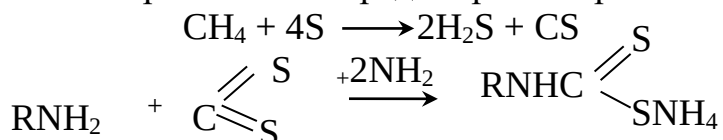


Синтез-газ в свою очередь используется для получения алифатических углеводородов, спиртов, альдегидов, карбоновых кислот и их производных.

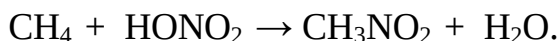
5. *Окисление.* При окислении метана последовательно образуются ценные вещества – метанол, формальдегид, применяемые в медицине и для производства пластмасс; муравьиная кислота, используемая для медицинских нужд:



6. *Реакция с серой.* При обработке метана парами серы при 600°C образуется сероуглерод, который используется для производства дитиокарбаматов, применяемых в сельском хозяйстве в качестве фунгицидов для борьбы с плесенью и грибами и как радиопротекторы:

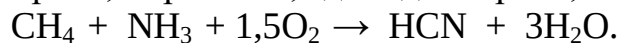


7. *Нитрование.* Нитрованием метана в промышленном масштабе получают нитрометан – уникальный растворитель высокомолекулярных соединений:



Нитрометан применяется также как экстрагент ароматических углеводородов; в производстве хлорпикрина, нитроспиртов; высококипящее однокомпонентное ракетное топливо для жидкостных ракетных двигателей.

8. *Окислительный аммонолиз*. Окислительным аммонолизом метана на катализаторах из сплава платины с рением при 1 000 °С производится синильная кислота (реакция Андрусова), используемая в производстве хлорциана, акрилонитрила, акрилатов, адиподинитрила, аминокислот:



Кроме того, промышленное значение имеют этан, используемый для получения этилена, хлорэтана, метанола, этанола, уксусного и формальдегидов; пропан, из которого получают пропилен и бутан, идущий для производства бутена-1 и бутадиена-1,3.

1.2. Нефть и ее переработка

Одним из самых важных источников органических соединений является нефть (сырая нефть). Нефть, получаемая при бурении в местах ее месторождений, представляет собой вязкую темноокрашенную жидкость, в основном состоящую из смеси углеводородов (соединений углерода с водородом).

Доподлинно неизвестно, кто и когда впервые открыл уникальные свойства нефти. Но еще в XVIII в. до н. э. китайцы использовали нефть для освещения как лекарство и в военных целях. Китайские воины из «огненных повозок» бросали горшки с горячей нефтью в ряды врагов. Для ее добычи строили нефтяные колодцы. Римляне называли нефть *oleum petrae* – каменное масло. Это название перешло в другие языки.

В VII в. н. э. византийцы создали так называемый «греческий огонь». В одном из многочисленных рецептов, которые греки хранили в глубочайшей тайне, говорится следующее: «Возьми чистую серу, нефть, винный камень, смолу, поваренную соль, деревянное масло; хорошенько провари все вместе, пропитай этим составом паклю и подожги. Такой огонь можно погасить только песком или винным уксусом». Позднее арабы, познакомившиеся с достижениями соседних народов, тоже узнали о нефти и внесли значительный вклад в развитие методов ее переработки. Около 950 г. арабы построили первые установки для перегонки нефти – перегонные кубы из обожженной глины или свинца. В России первое письменное упоминание о получении нефти появилось в XVI в., путешественники описывали, как племена, жившие на берегах реки Ухта на севере Тимано-Печерского района, собирали нефть с поверхности реки и использовали ее в медицинских целях и в качестве масел и смазок. Нефть, собранная с поверхности реки Ухта, впервые была доставлена в Москву в 1597 г.

В 1745 г. Федор Прядунов получил разрешение начать добычу нефти со дна реки Ухта. Прядунов также построил примитивный нефтеперегонной завод.

Нефтепроявления наблюдались многочисленными путешественниками

на Северном Кавказе. Местные жители даже собирали нефть с помощью ведер, вычерпывая ее из скважен глубиной до 1,5 м. В 1823 г. братья Дубинины открыли нефтеперерабатывающий завод в Моздоке для переработки нефти, собираемой с близлежащего Вознесенского нефтяного месторождения.

Первая нефтяная скважина в мире была пробурена на Биби – Айбатском месторождении вблизи Баку в 1846 г., более чем на десятилетие раньше, чем была пробурена первая скважина в США. С этим событием связывают начало современной нефтяной промышленности. Братья Нобель и семейство Ротшильдов сыграли ключевую роль в развитии нефтяной промышленности в Баку, бывшей в то время частью Российской империи.

На рубеже XIX – XX вв. на долю России приходилось более 30 % мировой нефтедобычи. Компания «Шелл Транспорт и Трейдинг», которая позже стала частью «Роял Датч / Шелл», начала свой бизнес с перевозок нефти, добываемой Ротшильдами, в Западную Европу.

В наши дни существуют две системы единиц, в которых принято считать количество нефти – тонны и баррели. Нефтяной баррель – мера объема, равная 158,988 дм³.

Корректно перевести тонны в баррели не получится – соотношение зависит от типа нефти. Бывает нефть «тяжелая», бывает «легкая». Нефть WTI – легкая техасская нефть, из которой производят бензин, поэтому пользуется большим спросом. Нефть марки «Brent» – смесь норвежской и шотландской нефти, добываемой в Северном море. Классифицируется как легкая малосернистая нефть. Она формирует цену на мировых биржах, в т. ч. и на российскую («Urals»). «Urals» является экспортной смесью из тяжелой высокосернистой нефти Урала и Поволжья с легкой западносибирской нефтью.

Органические вещества, имеющиеся в нефти, включают в свой состав следующие элементы:

C: 82 – 87 %; S: 0,1– 5 %;

H: 11 – 14 %; N, O – десятые доли %.

Зола, содержащаяся в нефти, составляет от 0,002 % до 0,015 % от массы нефти и в ней обнаружены также Na, Ca, Zn, Mg, Fe, Cu, Al, Ni, V.

Углеводородный состав нефти включает:

- парафины C_nH_{2n+2} , где $n = 1...70$;
- циклопарафины: C_nH_{2n} , где $n = 5, 6$;
- ароматические углеводороды: C_nH_{2n-6} , где $n = 6, 7, 8$;
- нафтеновые кислоты: $R-COOH$;
- сернистые соединения: меркаптановые – $R-S-H$; тиоэфиры – $R-S-R$; дисульфиды – $R-S-S-R$; сульфон – $R-S(=O)-R$; сульфоксид $R-S(=O)_2-R$.

Нефти классифицируются по входящим в их состав органическим соединениям: на метановые, нафтеновые и ароматические (табл. 1.2). В нефти содержатся также азотистые соединения, в основном гетероциклические – производные пиридина, хинолина и др.

Известны следующие месторождения нефти: Ухта, Тюмень, Баку, Батуми, Дрогобыч, Сахалин, Мексиканский и Персидский залив, Норвежское море и т. д.

Таблица 1.2 – Состав месторождений нефти

Месторождение	Парафины, %	Нафтенy, %	Ароматические углеводороды, %
Суруханское	23	64	13
Грозненское:			
парафинистая	45	42	13
беспарафинистая	16	56	28
Туймазинское	43	23	34
Чусовское	16	22	62
Ишимбаевское	32	33	35

1.3. Переработка нефти

Сырая нефть подвергается переработке на нефтеперегонных предприятиях. Прямая гонка (перегонка нефти под атмосферным давлением). В результате нефть разделяется на две части.

І. Светлые топливные фракции:

- бензин (т. кип. 40 – 200 °С);
- лигроин (т. кип. 150 – 230 °С);
- керосин (т. кип. 180 – 300 °С);
- газойль (т. кип. 250 – 360 °С).

Бензин – топливо для двигателей внутреннего сгорания автомобилей и самолетов: 40 – 180 °С – авиационная фракция, 35 – 200 °С – автомобильная фракция.

Лигроин направляют на риформинг (действие высоких температур в атмосфере водорода). В результате протекает процесс изомеризации и получается высокооктановое топливо. Кроме того, часть лигроина направляют на крекинг для получения более коротких парафинов и олефинов.

Керосин используется как топливо для реактивных двигателей.

Газойль: часть используется как дизельное топливо; часть отправляется на крекинг.

ІІ. Отгонкой светлых топливных фракций получают мазут, который:

- а) используют как топливо в паровых котлах;
- б) вакуумной дистилляцией мазута получают масла (веретенное, машинное, цилиндрическое). Также часть мазута отправляют на крекинг. После отгонки мазута остается густая смола *гудрон*.

Часть гудрона используется для изготовления асфальтовых покрытий; кроме того, окислением гудрона получают *битум*, а коксованием гудрона – *кокс*.

В результате первичной переработки нефти получают от 5 до 20 % топливных фракций.

Бензин при прямой гонке носит название *прямогонный* (характеризуется низким октановым числом, так как состоит из парафинов нормального строения).

Октановая шкала: 0 – *n*-гептан, 100 – изооктан. Чем больше октановое число, тем меньше детонирует бензин. Прямогонный бензин имеет октановое число 63. Ароматические углеводороды характеризуются высоким октановым числом.

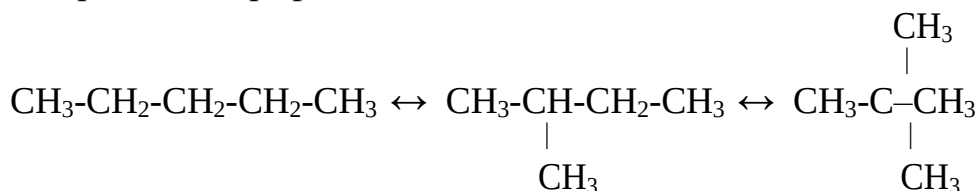
В прошлом, чтобы увеличить октановое число в бензин добавляли этиловую жидкость, состоящую из:

- бромэтана ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$);
- дибромэтана ($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$);
- авиационного бензина;
- тетраэтилсвинца $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$;
- красителя (чтобы знать, что содержится этилированный бензин, ядовитый из-за наличия соединений свинца).

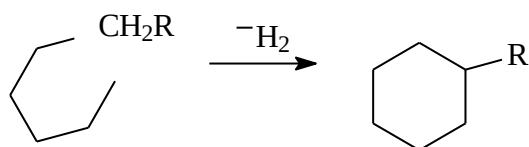
1.4. Риформинг-процесс

Суть процесса состоит в том, что *бензин* и *лигроин* с целью повышения октанового числа обрабатывают при давлении 5 – 7 МПа и температуре 550 – 560 °С в атмосфере водорода. В результате протекают процессы изомеризации, циклизации и ароматизации. Такой процесс называется *термический риформинг*. Другой процесс – *каталитический риформинг*, при котором использование катализатора позволяет проводить процесс в более мягких условиях. В случае, если катализатор – платина на оксиде алюминия, процесс называется *платформинг*, а если катализатор – смесь платины с рением – *ренийформинг*. Температуру снижают до 440 – 460 °С и давление до 4 – 5 МПа, при этом протекают следующие процессы:

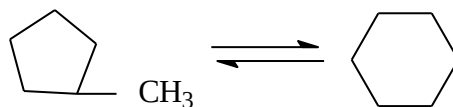
а) изомеризация парафинов:



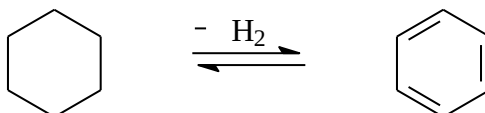
б) дегидроциклизация:



в) изомеризация нафтенов:

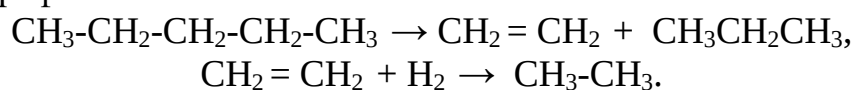


г) ароматизация нафтенов



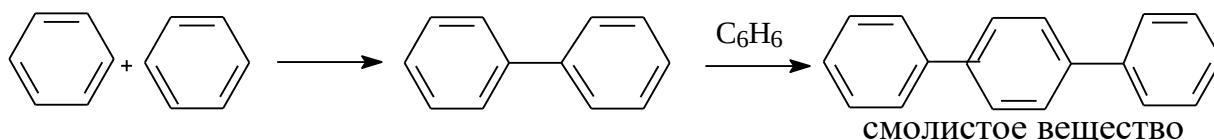
Побочные процессы:

а) крекинг парафинов:



В результате происходит образование насыщенных углеводородов, таким образом риформинг можно использовать для получения этана.

б) образование кокса:



Одним из способов получения кокса является дегидроконденсация, образовавшееся при этом смолистое вещество при затвердевании дает кокс.

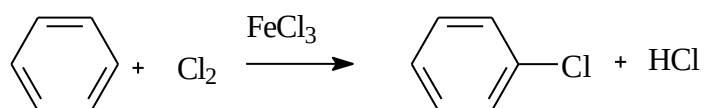
1.5. Физические свойства и основные направления химической переработки бензола

Бензол – бесцветная жидкость со своеобразным запахом т. кип. 80,099 °С, т. зам. 5,524 °С, $d_{20} 0,879 \text{ г/см}^3$; растворимость в воде при 20 °С – 0,073 %(масс.), при 26 °С растворимость воды в бензоле – 0,054 %. ЛВЖ: т. всп. минус 12 °С; т. самовосп. 534 °С; образует взрывоопасные смеси с воздухом в интервале концентраций от 1,4 % до 7,1 %.

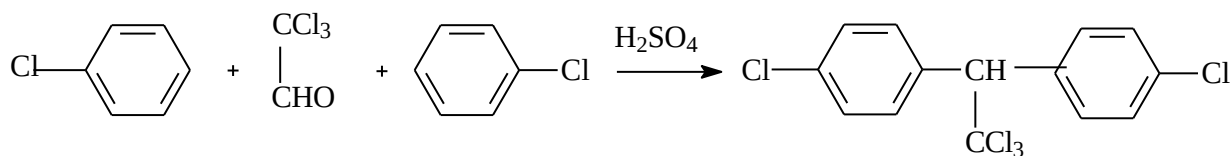
Токсическое действие – кровяной яд, действует на органы кровообращения; ПДК 5 мг/м³.

1.5.1. Химические свойства

1. Растворитель лаков, смол и этилцеллюлозы.
2. Хлорирование:



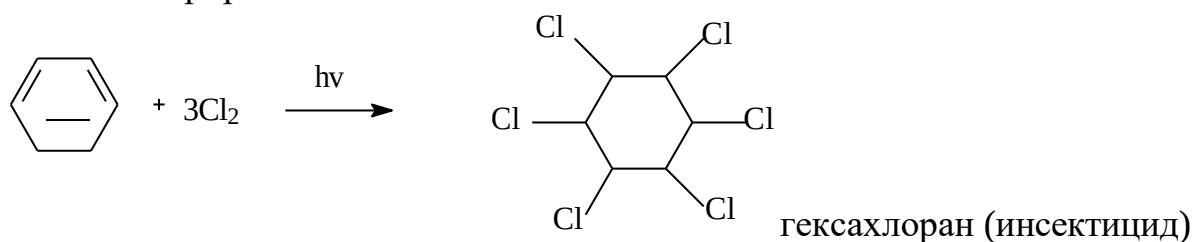
Хлорбензол – растворитель; сырье для получения фенола, ДДТ и анилина.



хлораль

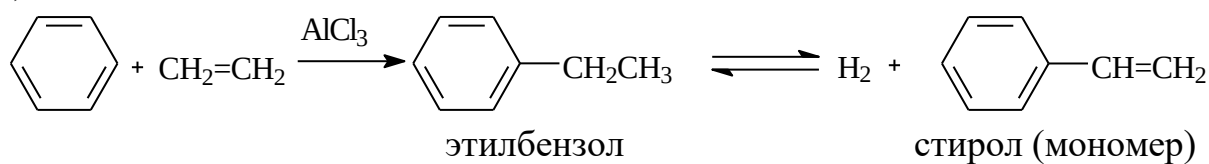
ДДТ – дихлордифенил-трихлорметилметан (инсектицид)

Аддитивное хлорирование:

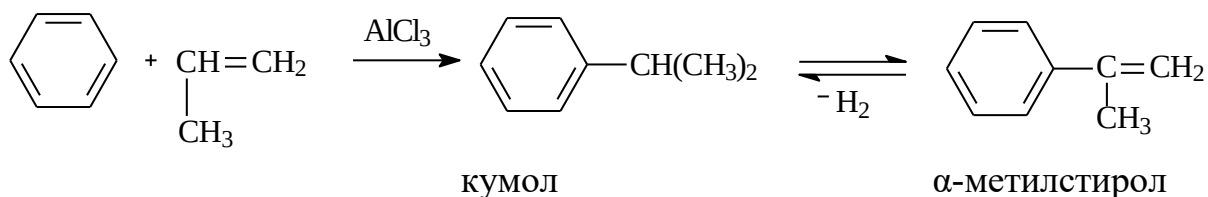


3. Алкилирование:

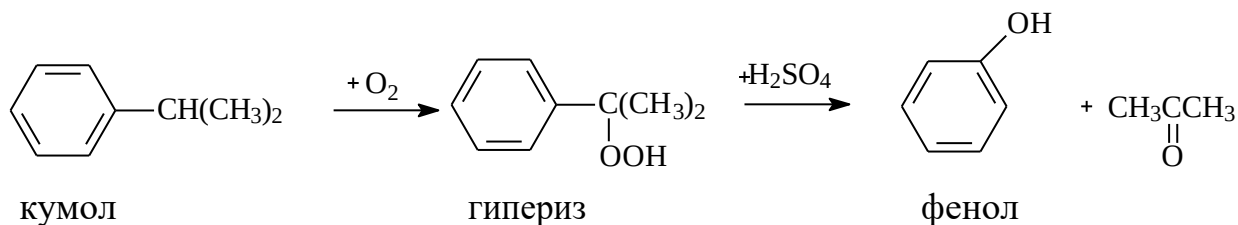
а) этиленом:



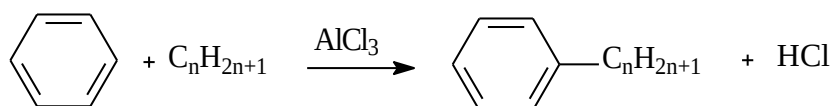
б) пропиленом:



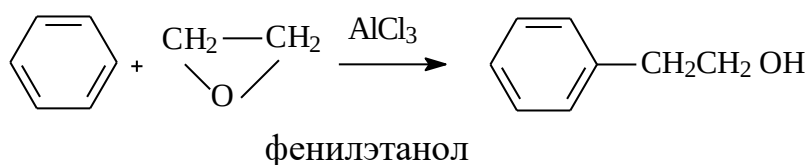
Кумольный метод (совместное получение фенола и ацетона):



При алкилировании высшими галогеналкилами получают:

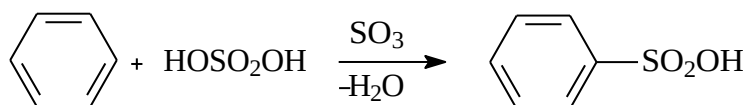


Таким способом получают высокооктановые добавки к моторным топливам.

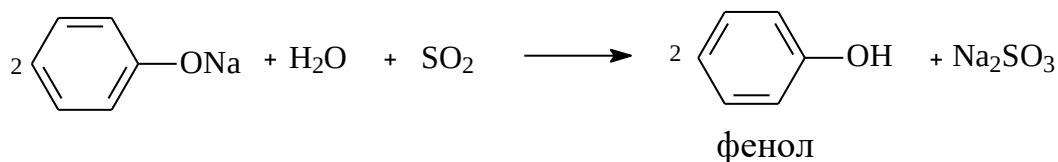
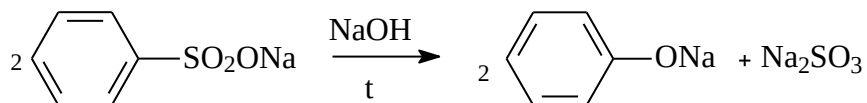
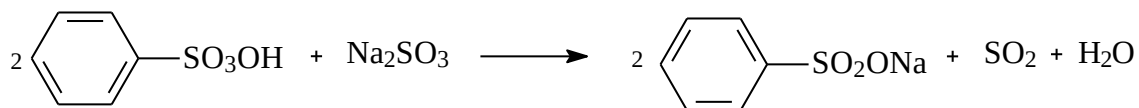


Фенилэтанол обладает запахом розового масла и используется в парфюмерии.

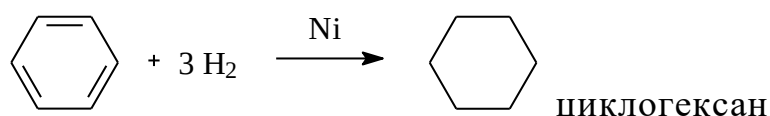
4. Сульфирование (сульфатный метод получения фенола):



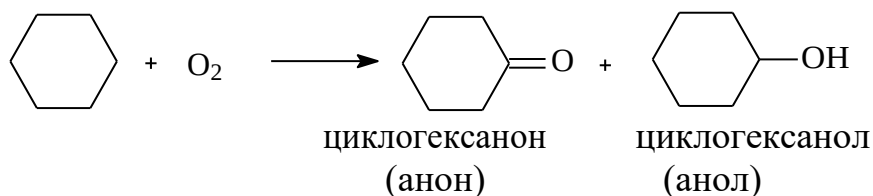
Бензолсульфокислота используется для получения фенола:



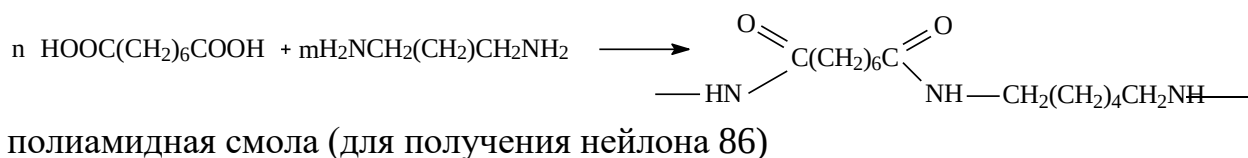
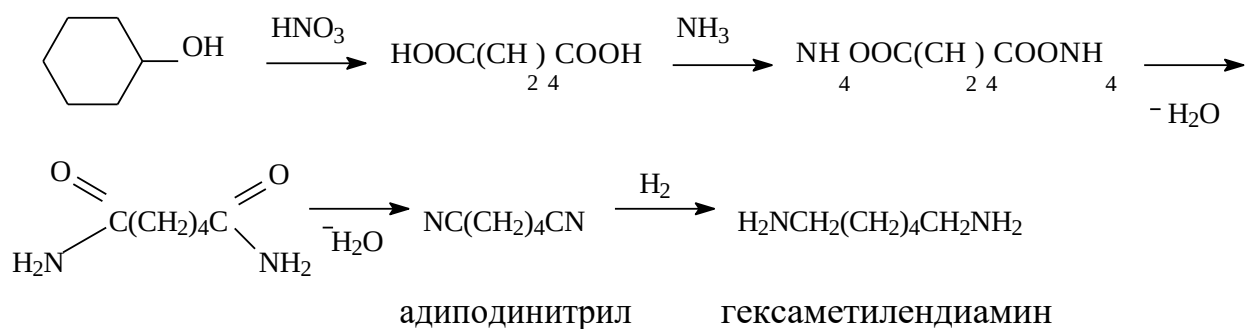
5. Гидрирование:



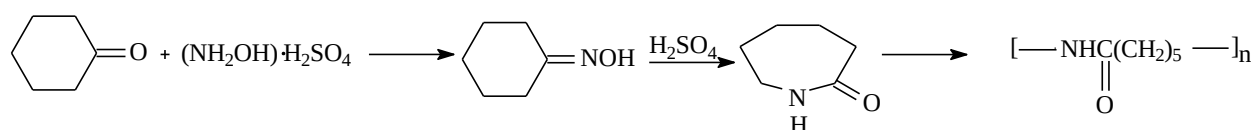
Циклогексан используют для получения полиамидных волокон.



а) Переработка циклогексанола (анола):

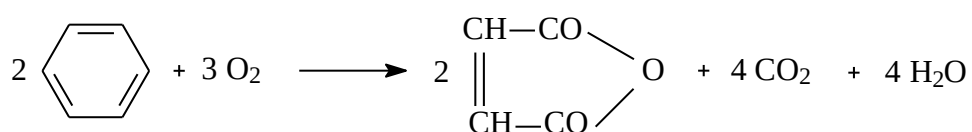


б) Переработка циклогексанона (анона):



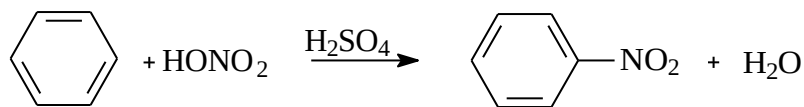
При взаимодействии циклогексанона (анона) с сернокислым гидроксиламином образуется циклогексаноноксим, который в присутствии серной кислоты претерпевает перегруппировку Бекмана, приводящей к образованию ε-капролактама. Полимеризацией ε-капролактама получают капрон.

6. Окисление:



Образующийся при окислении бензола малеиновый ангидрид используется для производства пластмасс, синтетического волокна и полиэфирных волокон.

7. Нитрование:



Нитробензол используется в парфюмерии и анилиноокрасочной промышленности.

1.6. Вторичная переработка нефти

Крекинг – высокотемпературная переработка нефтяного сырья с целью получения продуктов меньшей молекулярной массы. Впервые крекинг нефти был проведен сотрудником Петербургского технологического института А. А. Летним в 1895 г. В промышленности крекинг получил распространение с 20-х годов XX в.

Действие высокой температуры на нефтяную фракцию сопровождается образованием легких углеводородов и ароматических соединений, то есть происходит расщепление цепи по σ -связи С-С и С-Н; в первую очередь разрываются связи С-С (энергия связи С-С ~ 350 кДж/моль и связи С-Н ~ 420 кДж/моль). Энергия разрыва связи не является величиной постоянной и зависит от молекулярной массы и строения молекулы. Длинные углеводородные цепочки расщепляются легче, чем короткие.

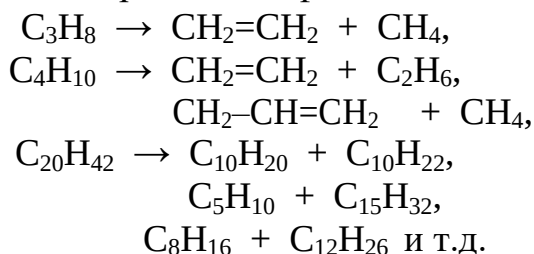
Крекинг различают:

- 1) *термический* (только за счет температуры), разновидностью крекинга является *пиролиз* (действие высоких температур $900 - 1500^\circ\text{C}$);
- 2) *каталитический* (невысокие температуры с использованием катализатора – синтетических алюмосиликатов натрия).

1.6.1. Химические реакции термического крекинга и пиролиза

1. Парафиновые углеводороды:

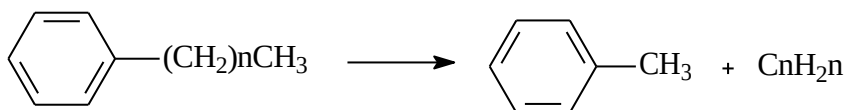
Расщепление углерод-углеродной связи начинается уже при 400°C и со значительной скоростью наблюдается при $480 - 550^\circ\text{C}$. В результате образуются более легкие углеводороды и олефины:



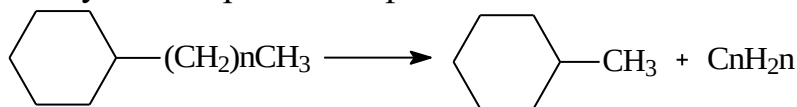
Термически наиболее стабильными являются низшие парафины; высшие $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ и пр. в конечном итоге расщепляются до метана и этана.

2. Циклические углеводороды:

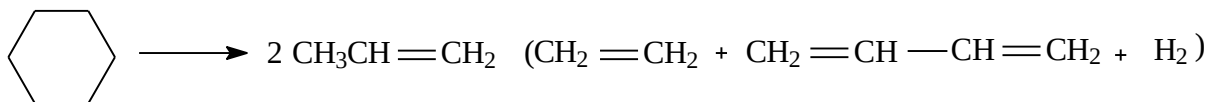
При крекинге отщепляются боковые цепи ароматических углеводородов:



другие циклические углеводороды – нафтены:



При крекинге нафтенов также отщепляются боковые цепи, но реакция идет дальше до раскрытия цикла в олефины – этилен, пропен, бутены, пентены и т. д.



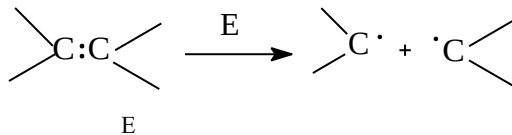
При температуре 500 – 550 °С начинается процесс расщепления углерод-водородных связей, то есть протекает реакция дегидрирования. Кроме того, скорость реакций возрастает с увеличением температуры:



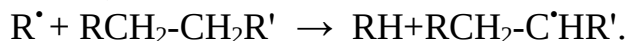
Все реакции расщепления протекают с образованием радикалов и имеют цепной характер.

Цепь возникает: а) при поглощении кванта энергии $h\nu$; б) при ударе молекулы о стенку или в) при столкновении двух молекул.

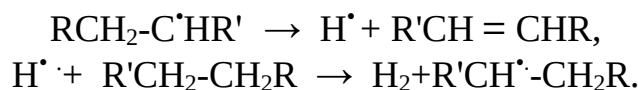
Гомолитический распад:



Продолжение (развитие) цепи:

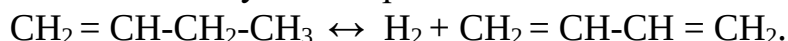


Новый углеводородный радикал стабилизируется путем распада связи С-Н:

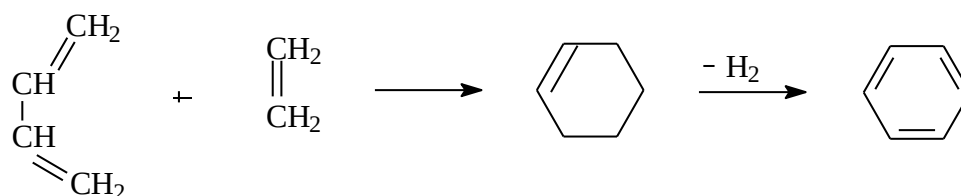


Так как олефины обладают высокой реакционной способностью, происходят дальнейшие превращения; причем скорость реакции возрастает с увеличением температуры, вследствие чего протекают вторичные процессы.

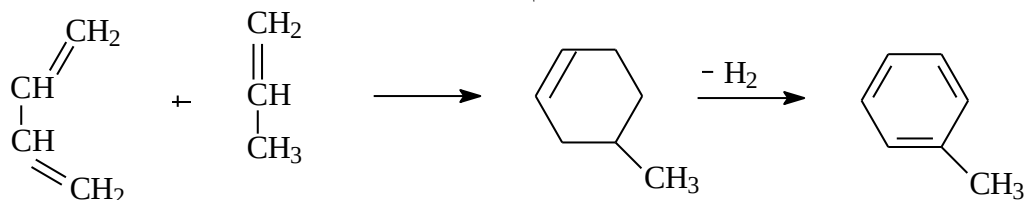
При температуре 600 °С происходит дегидрирование олефинов с образованием диеновых углеводородов:



Диеновые углеводороды характеризуются еще большей реакционной способностью, чем олефины и в результате протекает диеновый синтез с образованием циклоолефинов:

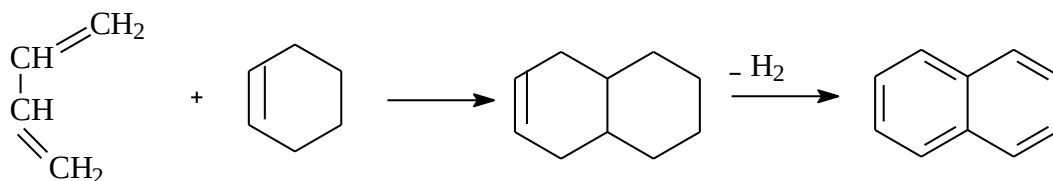


циклогексен



3-метилциклогексен

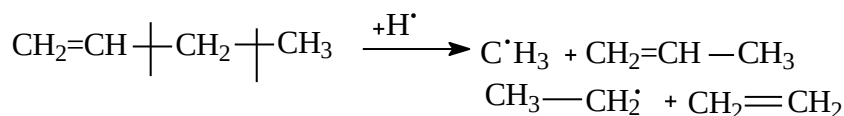
Кроме того, циклогексен сам взаимодействует с бутадиеном-1,3:



нафталин

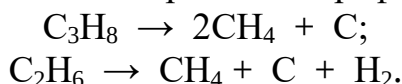
Таким образом, в процессе крекинга и пиролиза имеет место ароматизация.

Кроме диенового синтеза, происходит расщепление связей в олефинах, и в первую очередь разрываются связи C-C:



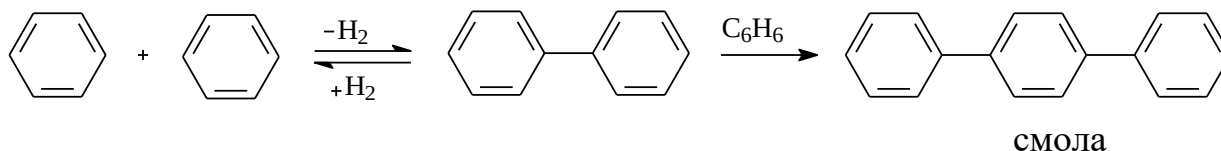
То есть в процессе крекинга происходит обогащение газа этиленом и пропиленом, а также образуются сажа и кокс.

Сажа получается при термическом распаде парафинов:



Процесс образования сажи лучше протекает при увеличении температуры.

Одним из способов получения кокса из смол является обугливание:



смола

В процессе крекинга получают:

- 1) жидкие продукты (бензин, крекинг-остаток, смола пиролиза);
- 2) газы – крекинг-газ (пирогаз);
- 3) твердые продукты – сажа, кокс. Соотношение продуктов зависит от:
 - вида используемого сырья;
 - температуры;

- времени контакта;
- давления.

Различные виды сырья отличаются по содержанию углерода и водорода:

CH_4 на 1 атом углерода – 4 атома водорода;

C_2H_6 на 1 атом углерода – 3 атома водорода;

C_3H_8 на 1 атом углерода – 2,7 атомов водорода.

Чем больше атомов углерода, тем более тяжелым считается сырье. Содержание водорода в циклических углеводородах еще меньше, то есть нефтеновые нефти являются тяжелым сырьем.

При прочих равных условиях с увеличением температуры возрастает выход газообразных веществ; уменьшается содержание жидких и увеличивается доля кокса. От температуры зависит главным образом их химический состав. С увеличением температуры жидкие продукты все более обогащаются ароматическими соединениями, а газ – низшими углеводородами.

При $550\text{ }^\circ\text{C}$: термическое разложение нефтяных фракций дает смесь жидких веществ, отличающихся от исходных, в основном, появлением в них олефинов, а получаемый газ состоит преимущественно из углеводородов C_2 - C_4 с суммарным выходом олефинов $\sim 4\%$ от исходного сырья.

При $750 - 850\text{ }^\circ\text{C}$: жидкие продукты ароматизируются на $85 - 95\%$, а в газе остается все меньше парафинов C_2 - C_4 , который обогащается пропиленом и особенно этиленом. Суммарный выход олефинов C_2 - C_4 на исходное сырье достигает при пиролизе этана и пропана $60 - 80\%$ (масс.) и при пиролизе бензина $40 - 50\%$ (масс.). В газообразных продуктах появляются диены и ацетилены, причем выход наиболее ценного бутадиена-1,3 из бензина составляет $4 - 5\%$ (масс.). При дальнейшем повышении температуры выход олефинов, проходя через максимум при $800 - 900\text{ }^\circ\text{C}$, начинает падать и образуется все больше водорода и ацетилена.

При $1200\text{ }^\circ\text{C}$ получается 10% ацетилена; процесс пиролиза при этой температуре используется только для целевого получения *ацетилена*.

Так как процесс образования ароматических соединений, сажи, кокса происходит последовательно, увеличение времени контакта способствует этим побочным реакциям и уменьшает выход олефинов. Такое же влияние оказывает изменение давления. Увеличение давления ускоряет процессы полимеризации, поликонденсации олефинов и уменьшает их выход. Поэтому процесс ведут при пониженном давлении, для чего используется водяной пар.

1.6.2. Крекинг под высоким давлением

Сырье – нефтяные остатки (мазут, гудрон). В результате крекинга под высоким давлением достигается снижение вязкости этих продуктов, после чего их можно использовать в качестве топлива.

Условия проведения процесса: избыточное давление. $2 - 3\text{ МПа}$; температура $480 - 510\text{ }^\circ\text{C}$.

Кроме того, образуется и крекинг-газ (выход до 10 %); в основном (до 82 %), состоящий из углеводородов предельного строения.

1.6.3. Крекинг при низком давлении

Сырьем для проведения крекинга при низком давлении являются погоны нефти, твердые и мягкие парафины.

Условия проведения процесса: погоны нефти при температуре 550 – 600 °С и избыточном давлении, 0,3 – 0,5 МПа испаряют и проводят крекинг в паровой фазе. Выход газа достигает 25 %, в нем содержится ~ 50 % олефинов (этилен, пропилен).

Крекинг твердых и мягких парафинов используют для получения высокомолекулярных олефинов с прямой цепью C_5 - C_{10} .

Условия проведения процесса: температура 550 °С, давление 0,1 МПа.

В продуктах реакции содержатся газообразные соединения ~ 20 % (в том числе 60 % – этилен, пропилен) и жидкая фракция (70 % – жидкие олефины).

1.6.4. Процесс пиролиза

В промышленности пиролиз используют для целевого получения олефинов. *Сырье* – углеводородные газы, дистилляты прямой гонки, мазут и сырая нефть.

Условия проведения процесса: температура 700 – 800 °С и выше, избыточное давление, 0,1 МПа. В этих условиях происходят глубокие превращения исходных углеводородов, выход газа ~ 50 % (32 % – этилен, пропилен).

Повышению выхода олефинов способствуют следующие факторы:

- а) кратковременное пребывание реагентов в горячей зоне с последующим быстрым охлаждением путем впрыскивания воды для предотвращения более глубоких превращений;
- б) разбавление сырья водяным паром.

Технология процессов крекинга и пиролиза. Схема одной из трубчатых печей пиролиза представлена на рис. 1.1.

Процесс пиролиза осуществляется в «этиленовом режиме», то есть при 850 – 870 °С. Газообразное или жидкое топливо сгорает в панельных горелках 2, расположенных в системе каналов в керамической кладке (панели) печи. В топочных камерах находится радиантная секция 3, состоящая из вертикальных труб 4, обогреваемых за счет наиболее эффективной теплоотдачи излучением от раскаленной панели печи и топочных газов. В этой части труб протекает непосредственно пиролиз углеводородов и здесь поддерживается наиболее жесткий температурный режим. Частично охлажденные топочные газы поступают затем в конвекционную камеру 5, где теплоотдача осуществляется за счет менее эффективной конвекции тепла.

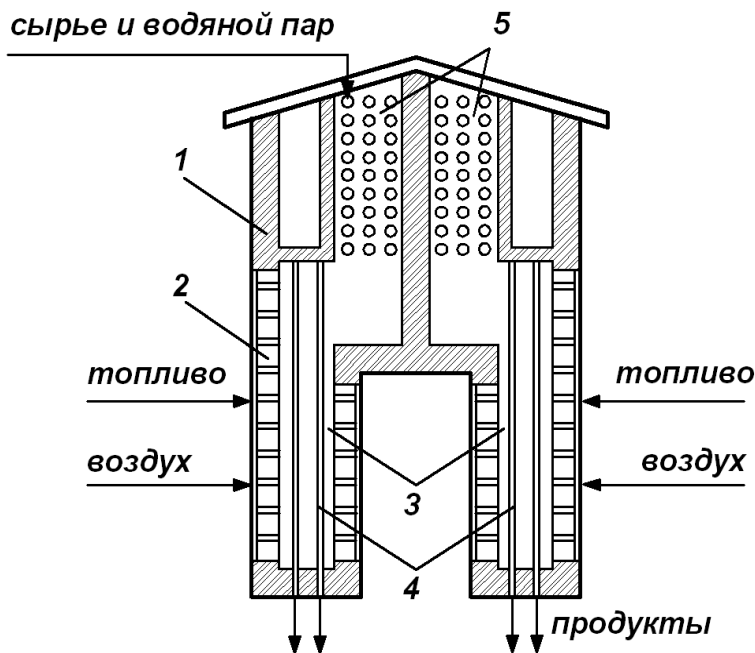


Рис. 1.1. Схема печи пиролиза: 1 – корпус;
2 – панельные горелки; 3 – радиантные камеры;
4 – вертикальные трубы; 5 – конвекционная камера

В расположенной здесь секции труб сырье и пар-разбавитель нагреваются до необходимой температуры, после чего они поступают в радиантную секцию труб. Продукты пиролиза уходят из печи на дальнейшую переработку. Топочный газ направляется на утилизацию остаточного тепла и затем выводится в атмосферу.

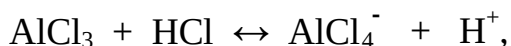
1.6.5. Каталитический крекинг

В качестве катализатора используются алюмосиликаты натрия. Реакция в этом случае протекает не по радикальному, а по ионному механизму с участием карбокатионов, которые образуются даже при небольших температурах. Цель использования катализатора – снизить температуру процесса, чтобы избежать побочных реакций. Реакции протекают иначе, чем термические. При каталитическом крекинге наблюдается, преимущественно, разрыв С-С связи в середине цепочки углеводорода (при термическом – по концевым группам). Под влиянием катализатора протекают вторичные процессы: гидрирование, полимеризация (в небольшой степени), изомеризация. Это отражается на составе газа, в нем содержится много насыщенных углеводородов и изомерных веществ. В качестве катализатора применяются соединения кислого характера:

алюмосиликаты:

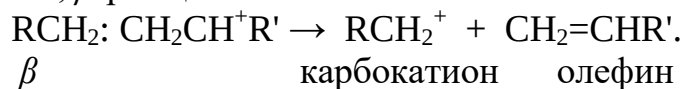


кислоты Льюиса:



их механизмы действия похожи.

При взаимодействии углеводорода с протоном H^+ :
 $RCH_2CH_2CH_2R' + H^+ \leftrightarrow H_2 + RCH_2CH_2CH^+R'$ образуется карбокатион, который, стремясь стабилизироваться, претерпевает распад, главное направление которого, β -расщепление:



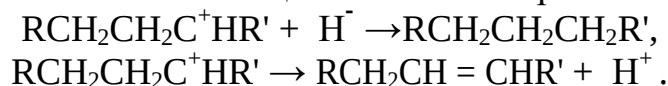
Происходит миграция β -электронной плотности к карбокатиону.

Новый карбониевый ион изомеризуется:

$R''CH_2CH_2CH_2^+ \rightarrow R''CH_2CH^+CH_3 \rightarrow$ (энергетически выгоднее такое положение заряда) и происходит β -распад до нераспадающихся карбо- катионов $C_2H_5^+$ или CH_3^+ , которые могут вступать в реакцию с исходным углеводородом и таким образом продолжать цепь:



Кроме того, возможно взаимодействие карбониевого иона с гидрид-анионом с образованием алкана или отщепление H^+ с образованием олефина:



Для синтеза *мономеров* каталитический крекинг не применяется. Для получения низших олефинов применяют термический крекинг.

Каталитический крекинг используется для получения высокооктановых моторных топлив. Выход газа – 10 – 15 % (C_3 – C_4) при температуре 550 – 620 °С и давление 0,1 МПа.

Основным недостатком является быстрое закоксовывание катализатора (10 мин.), после чего требуется его регенерация, то есть выжигание кокса горячим воздухом.

1.7. Методы разделения газовых смесей

Газы, получаемые при различных процессах крекинга и пиролиза, значительно различаются по составу. Их можно разделить на три группы:

1. Газы термического и каталитического крекинга, содержащие много углеводородов C_3 и C_4 , но мало этилена. Из этих газов выгодно выделять пропилен и бутены, а другие компоненты направлять на пиролиз или использовать иначе.

2. Газы пиролиза газообразных углеводородов, содержащие мало высших фракций. Такие газы не могут служить источником бутенов; из них выделяют этилен и пропилен.

3. Газы пиролиза жидких нефтепродуктов, содержащие значительное количество олефинов C_2 – C_4 .

Для разделения газовых смесей в промышленности применяют следующие методы:

1. Конденсационно-ректификационный (или низкотемпературная ректификация).

2. Абсорбционно-ректификационный.
3. Адсорбционный.
4. Хемосорбционный.
5. Диффузионный.

Газы крекинга первой группы разделяют чаще всего методом 2 (абсорбционно-ректификационным). Этот же метод иногда используют и для разделения газов пиролиза, но на современных крупных установках применяют низкотемпературную ректификацию (метод 1), так как она дает более чистые фракции олефинов и требует меньшей энергии.

Основные компоненты пирогаза и их температуры кипения:

Газ	Т.кип., °С	Фракции
H ₂	- 252,7	—
CH ₄	- 161,6	метаново-водородная фракция
C ₂ H ₄	- 103,9	этан-этиленовая фракция
C ₂ H ₆	- 88,6	—
C ₃ H ₆	- 47,0	пропан-пропиленовая фракция
C ₃ H ₈	- 42,1	—
α -C ₄ H ₈ β -C ₄ H ₈ изо-C ₄ H ₈	- 5,0 + 3,7 - 6,9	бутан-бутиленовая фракция
C ₄ H ₁₀	- 0,5	—
изо-C ₄ H ₁₀	- 12,2	—

Конденсационно-ректификационный метод

Газофракционирующие установки (ГФУ) применяются для конденсационного разделения пирогазов.

Суть метода: пирогаз сжимают до давления от 3,0 до 3,5 МПа, после чего охлаждают до низких температур (минус 100 °С). В результате происходит фракционная конденсация. Метан и водород остаются в газе и легко отделяются от жидкости. Затем жидкую фракцию углеводородов подвергают ректификации. Однако перед тем как приступить к разделению пирогаза, его необходимо очистить от примесей:

- механических (сажа);
- сероводорода, хлора (H₂S, Cl₂ – вызывают коррозию оборудования);
- ароматических соединений (C₆H₆, пентены – ценное синтетическое сырье);
- воды и углекислого газа (затвердевают при охлаждении и забивают коммуникации и аппаратуру);
- ацетилена, метилацетилена (близки по температуре кипения и загрязняют получаемые фракции).

Основная масса высших углеводородов и вода отделяются уже на начальной стадии сжатия газа. После этого на промежуточной и конечной ступенях сжатия газ очищается от остающихся примесей.

1.7.1. Очистка пирогаза от примесей CO₂ и H₂S

Способ очистки зависит от содержания диоксида углерода и сероводорода; если их концентрация составляет более 0,6 % (об.), то применяют этаноламиновую очистку газа (хемосорбция) (рис. 1.2) с последующей нейтрализацией «кислых» газов щелочью. При небольшом содержании этих примесей достаточно промывать пирогазы водным раствором щелочи.

В аппарат (рис. 1.2), заполненный этаноламином, противотоком барботируют пирогаз, который после очистки от имеющихся примесей путем хемосорбции поступает на дальнейшую переработку. Вытекающий с низа аппарата адсорбент после подогрева до ~100 °С направляется на стадию выделения этаноламина в колонну десорбции (на схеме не приведена).

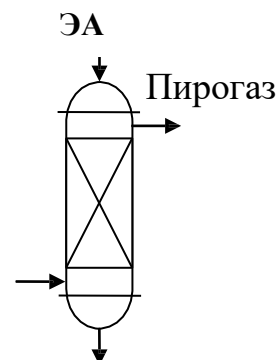
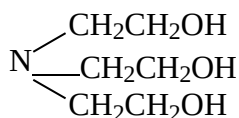
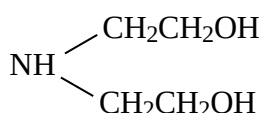
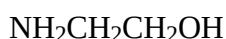
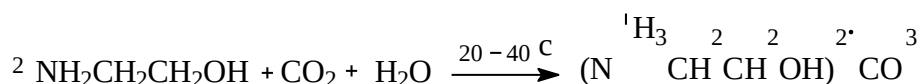
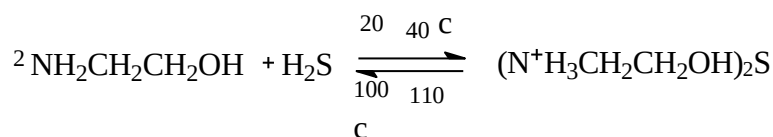


Рис. 1.2. Схема очистки пирогаза от примеси CO₂ и H₂S



Этаноламины являются одновременно и спиртами, и аминами, поэтому способны образовывать соли с кислыми примесями.



1.7.2. Очистка пирогаза от ацетиленовых углеводородов

1. Промывка пирогаза в насадочных колоннах с кольцами Рашига растворителями (метанол, диметилформамид, N-метилпирролидон).

Эти растворители селективно растворяют ацетилен на холоду. Для извлечения ацетилена необходим нагрев.

2. Гидрирование пирогаза.

Смесь пирогаза и водорода пропускают через слой катализатора (гетерогенный: палладий, нанесенный на уголь или никелькобальт-хромовый), двойная связь при этом не затрагивается; давление составляет 2 – 3 МПа, температура 150 – 230 °С:



1.7.3. Охлаждение газовых смесей

Обычно для охлаждения газовых смесей используют три ступени:

1. Охлаждение водой или рассолами хлористого натрия и кальция в интервале температур от минус 40 до минус 15 °С.
2. Охлаждение аммиаком или пропан-пропиленовой фракцией до минус 40 °С.

Аммиак как хладагент эффективней вследствие высокой теплоты испарения, но он токсичен и взрывоопасен. Кроме того, нужно иметь специальное аммиачное хозяйство. Недостатком охлаждения пропан-пропиленовой фракцией является низкая теплота испарения, однако эта фракция содержится в исходной смеси.

3. Этиленовый холод (охлаждение до минус 100 °С).

При этом способе разделения газовых смесей затраты на холод достаточно высоки и поэтому в целях экономии необходимо полное использование холода всех получающихся фракций (рекуперация холода).

На рис. 1.3 представлена принципиальная схема газодифракционной установки. До компрессора 1 и в процессе сжатия поступающий на разделение газ охлаждается водой. В холодильнике 2 газ охлаждается до такой температуры, что в колонне 3 четко отделяются углеводороды С4 и выше. Легкие углеводороды сжимаются второй ступенью компрессора 1 до ~3 МПа и охлаждаются водой в холодильнике 2, после чего направляются в аппарат 4, представляющий собой систему теплообменников, в котором используется холод всех фракций; отсюда смесь поступает в колонну 5. Температура минус 100 °С в верхней части колонны 5 достигается за счет охлаждения цикловым этиленом, который получается в процессе отделения фракций. Метан и этан при дросселировании позволяют достигать температур ниже минус 100 °С. В результате разделения смеси в ректификационных колоннах 6 и 7 получают необходимые фракции углеводородов, которые собирают после комплексного теплообменника 4.

1.8. Каменный уголь

Каменный уголь – горные породы растительного происхождения. К каменным углям относится любое ископаемое твердое топливо, начиная от торфа и заканчивая антрацитом, которые отличаются по составу и тепловыми характеристиками. Органическая масса каменного угля – сложная гетерогенная смесь различных высокомолекулярных соединений.

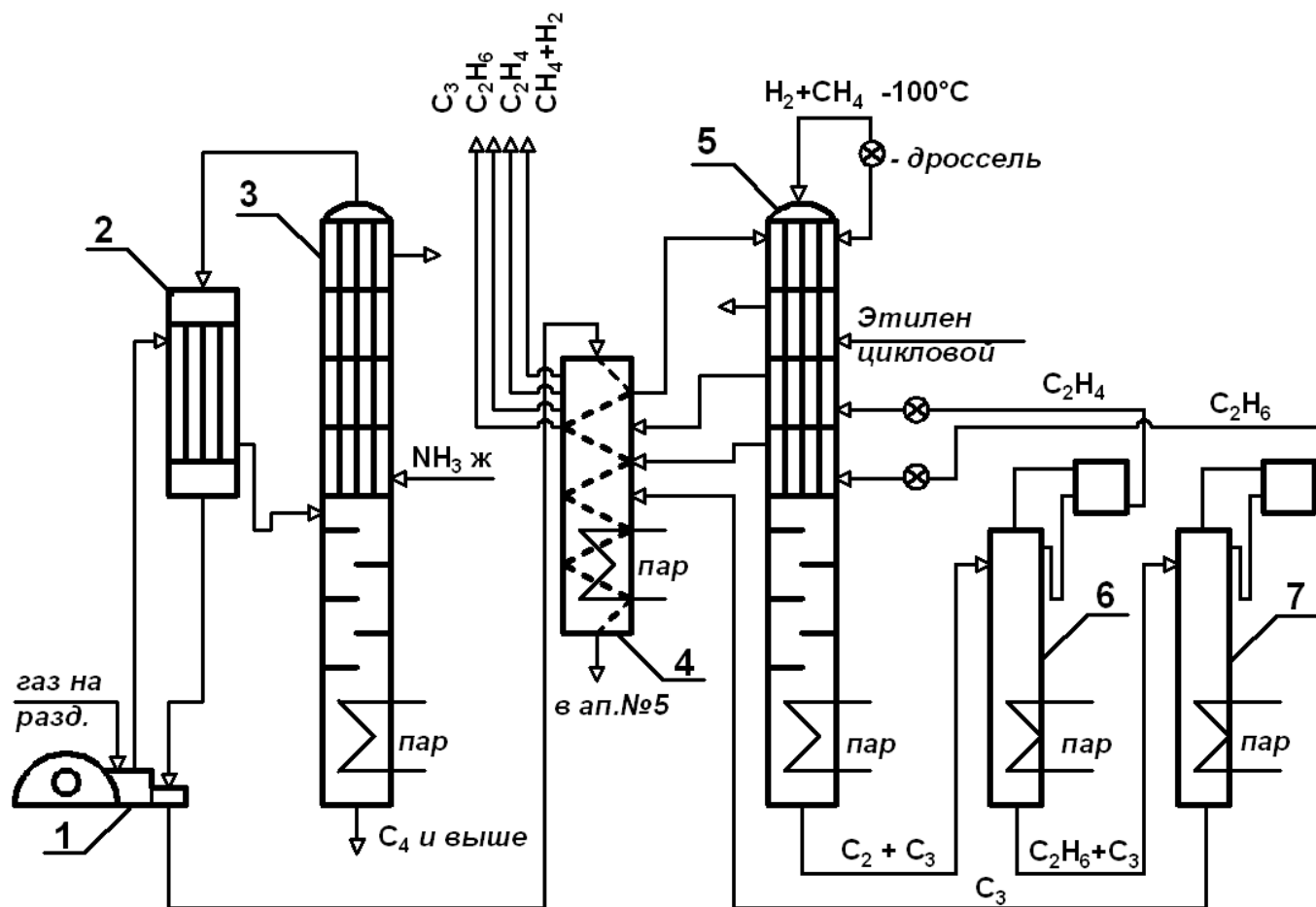


Рис. 1.3. Принципиальная схема газофракционирующей установки: 1 – компрессор; 2 – холодильник; 3 – конденсационно-отпарная колонна I; 4 – комплексный теплообменник; 5 – конденсационно-отпарная колонна II; 6 – ректификационная колонна (этиленовая); 7 – ректификационная колонна (этановая)

Сам каменный уголь не является источником сырья; источником являются продукты его переработки.

Существуют два вида переработки: высокотемпературная переработка и окисление. Высокотемпературная обработка – это процессы коксования и полукоксования угля. Окисление – процессы газификации угля. Высокотемпературная переработка состоит в нагревании угля без доступа воздуха, при этом получают летучие продукты и кокс, которые могут быть использованы в качестве источников сырья. В состав летучих продуктов входит каменноугольная смола и коксовый газ.

Состав смолы сильно зависит от режима коксования, типа и характера коксующегося угля, используемого для производства кокса. Сырую каменноугольную смолу подвергают разгонке на несколько фракций, из которых далее выделяют индивидуальные соединения. В зависимости от применяемого угля и режима коксования могут получаться фракции каменноугольной смолы, отличающейся по составу. Кроме того, в зависимости от направления дальнейшей переработки фракционирование ее может проводиться в разных температурных интервалах.

Фракции каменноугольной смолы характеризуются следующими показателями: легкое масло отгоняется при температуре до 210 °С; среднее или карболовое масло – при 210 – 240 °С; тяжелое или креозотовое масло при 240 – 270 °С и наконец, антраценовое масло – при 270 °С и выше.

Для выделения индивидуальных соединений из различных фракций каменноугольных масел прибегают к всевозможным химическим методам.

Главной составной частью каменноугольной смолы являются ароматические углеводороды, которые в преобладающих количествах содержатся во фракциях. Кроме углеводородов, каменноугольных масла содержат различные группы производных, имеющих кислый или основной характер. Кислотная часть представлена преимущественно ароматическими оксипроизводными (фенолами), а основная – гетероциклическими соединениями азота пиридинового, хинолинового и некоторых других рядов. Кислотные или основные части каменноугольных масел обычно выделяют обработкой соответственно щелочами и кислотами. Кроме того, в каменноугольных маслах содержится некоторое количество нейтральных кислород- и серосодержащих веществ типа дибензофурана и др.

При переработке каменноугольной смолы ректификацией на 1 тонну угля получают:

каменноугольный		пиридин	0,02 кг
бензол	3,5 кг	хинолин	0,01 кг
толуол	1,5 кг	фенол	0,2 кг
ксилол	0,7 кг	шпалопрпиточное	
нафталин	2,0 кг	масло (креозот)	7,0 кг
антрацен	0,2 кг	пек	17,0 кг

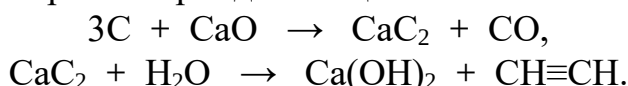
В каменноугольной смоле имеются также и такие соединения, как 2,3-бензопирен, обладающие канцерогенным действием; при постоянном контакте они способны вызывать образование раковых опухолей.

Состав коксового газа, %:

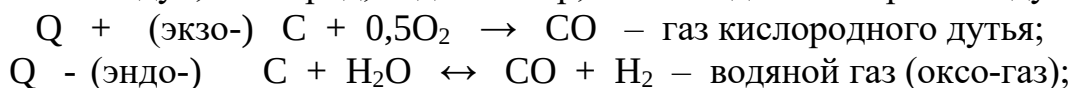
H ₂	60-65	C _n H _{2n+2}	1-1,5 – (пропан)
CH ₄	25-30	CO ₂	0,5
C _n H _{2n}	2-3 – (этилен-пропилен)	N ₂	3,5.
CO	5-7		

Коксовый газ часто используется как топливо, но большая его часть поступает в производство связанного азота.

Кокс – это облагороженное топливо, которое также используется для производства ряда мономеров и карбида кальция:



При газификации проводят неполное окисление угля. Окислителями могут быть воздух, кислород, водяной пар, смесь водяного пара и воздуха:



При окислении воздухом получают воздушный газ, если использовать смесь – смешанный газ. Все эти газы имеют общее название – генераторные газы и могут быть использованы для синтеза, например:



1.9. Ацетилен

Ацетилен – бесцветный газ, обладающий в чистом виде слабым эфирным запахом; конденсируется при минус 83,8 °С (0,102 МПа), т.пл. минус 84,1 °С (не имеет четкой границы между кипением и замерзанием). Ацетилен горючий и взрывоопасный газ, имеет достаточно широкие пределы взрываемости в смеси с воздухом [2,0 – 81 % (об.) C₂H₂] и с кислородом [2,8 – 78 % (об.) C₂H₂]. Взрывоопасность ацетилена является следствием высокой экзотермичности его разложения на простые вещества:



Это разложение идет в отсутствие кислорода при наличии соответствующих инициаторов (искра, перегрев из-за трения). При давлении до 0,2 МПа разложение имеет местный характер и не является опасным. При более высоком давлении разложение приобретает характер взрыва с детанационной волной, распространяющейся со скоростью свыше 1000 м/с. Однако взрывоопасность снижается при его разбавлении инертными газами или парами, которые аккумулируют тепло первичного разложения ацетилена. Взрывоопасность ацетилена сильно возрастает в присутствии металлов, способных к образованию ацетиленидов (например, CuC₂), что важно при выборе конструкционных материалов.

Для сжатия ацетилена используют специальные ацетиленовые компрессоры, имеющие малую скорость перемещения движущихся частей, небольшую степень сжатия и температуру газа при каждой ступени не более 100 °С.

Другим технически важным свойством ацетилена является его растворимость – более высокая, чем у других углеводородных газов:

- в 1 объеме воды при 0 °С растворимость 1,73 объема ацетилена;
- в 1 объеме воды при 20 °С растворимость 1,03 объема ацетилена;
- в 1 объеме воды при 60 °С растворимость 0,37 объема ацетилена;
- в 1 объеме насыщенного раствора NaCl при 20 °С растворимость 0,3 объема ацетилена;
- в 1 объеме насыщенного раствора Ca(OH)₂ при 60 °С растворимость 0,25 объема ацетилена.

Растворимость ацетилена в органических растворителях при 20°С:

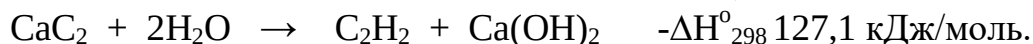
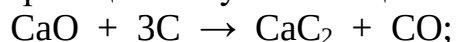
- бензин – 5 объемов ацетилена;
- метанол – 11,2 объема ацетилена;
- ацетон - 23 объема ацетилена;
- *N*-метилпирролидон – 37 объемов ацетилена.

Растворимость ацетилена имеет определяющее значение при его получении и выделении из смесей с другими газами, а также в ацетиленовых баллонах, где для повышения их емкости по ацетилену и снижения давления используют растворитель (ацетон).

Существуют два традиционных метода производства ацетилена: более старый из карбида кальция и сравнительно новый – из углеводородов. Кроме того, еще в СССР были разработаны эффективные методы выделения ацетилена и его гомологов из побочных продуктов пиролиза углеводорода.

1.10. Получение ацетилена из карбида кальция

Карбид кальция производят из оксида кальция и кокса в электродуговых печах. Реакция сильноэндотермична и требует больших затрат электроэнергии, что отражается на себестоимости ацетилена. При разложении карбида кальция водой по экзотермической реакции получается ацетилен:



Из 1 кг технического карбида кальция получается 230 – 280 л ацетилена; из 1 кг чистого CaC₂ – 380 л ацетилена.

Аппараты, в которых проводят разложение карбида кальция водой, называются ацетиленовыми генераторами. По принципу отвода тепла они бывают двух типов: генераторы «мокрого» и «сухого» типа.

В реакторах «мокрого» типа реакционное тепло отводят избыточной водой, которая нагревается до 50 – 60 °С. На 1 кг карбида кальция расходуется около 10 л воды. Гидроксид кальция получается в виде суспензии в воде, и он

мало пригоден для последующей утилизации.

В генераторах «сухого» типа реакционное тепло отводят небольшим количеством воды за счет ее испарения. Здесь гидроксид кальция получают в сухом виде (известь-пушок) и его используют для приготовления строительных материалов и для нейтрализации кислых сточных вод.

Генераторы «мокрого» типа делят по способу загрузки реагентов на следующие системы: «карбид в воду», «вода в карбид» и контактные, в которых вода и карбид кальция находятся в постоянном контакте.

Наиболее безопасными и применимыми для производства ацетилена в крупных масштабах являются генераторы «карбид в воду» (рис. 1.4). В этих аппаратах куски карбида кальция сразу погружаются в избыток воды, чем исключаются перегревы и создаются условия для лучшего отвода реакционного тепла. Аппарат на три четверти заполнен водной суспензией гидроксида кальция.

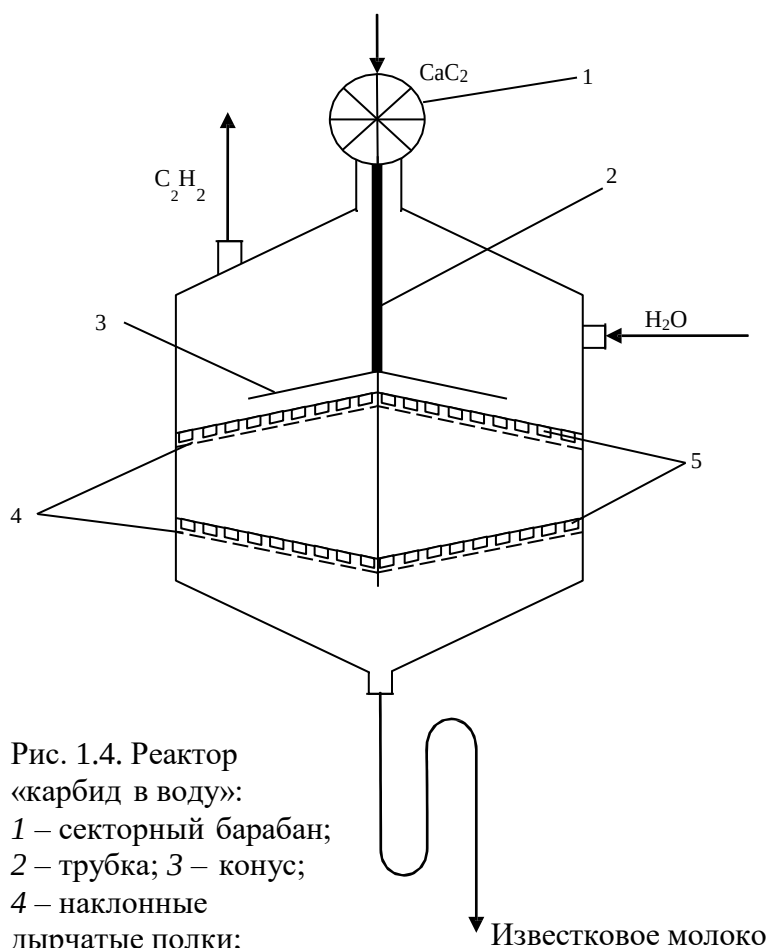


Рис. 1.4. Реактор «карбид в воду»: 1 – секторный барабан; 2 – трубка; 3 – конус; 4 – наклонные дырчатые полки; 5 – скребковая мешалка

Известковое молоко

Карбид кальция в виде кусков размером 50 – 80 мм подается в бункер через коническую пробку, куда также подается азот для вытеснения воздуха. Подача карбида кальция осуществляется автоматически секторным барабаном 1. Куски карбида кальция через трубку 2, конец которой погружен в жидкость, подают на конус 3 и равномерно распределяются по сечению генератора. Разложение происходит на наклонных дырчатых полках 4, причем куски карбида кальция перемещаются от центра к периферии и обратно скребковой мешалкой 5, с помощью которой снимается слой известкового ила. Ацетилен выходит сверху (до 500 м³/ч). Известковое молоко непрерывно выводится с низа генератора на отстаивание.

Еще большая мощность у «сухих» генераторов. Основным условием их успешной работы является тесный контакт между частицами карбида кальция и небольшим количеством воды. Это достигается путем введения воды через специальные разбрызгиватели и наличием в генераторе перемешивающих устройств (вращающиеся барабаны, скребковые мешалки). Благодаря этому исключается перегрев ацетилена и поддерживается температура 110 – 115 °С.

1.11. Получение ацетилена из углеводородов

Из метана и других парафинов ацетилен получают путем высокотемпературного пиролиза по следующим обратимым реакциям:



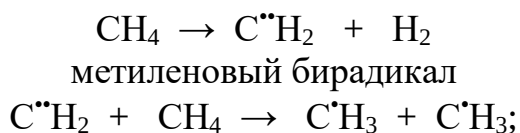
Эти реакции эндотермичны и теоретически их равновесие смещается вправо только при 1000 – 1300 °С. На практике требуется более высокая температура 1500 – 1600 °С для метана и 1200 °С для жидких углеводородов.

Подобно пиролизу олефинов, реакции образования ацетилена имеют радикально-цепной механизм. Рассмотрим на примере метана:

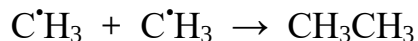


Механизм:

а) инициирование

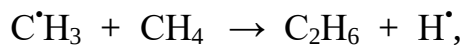


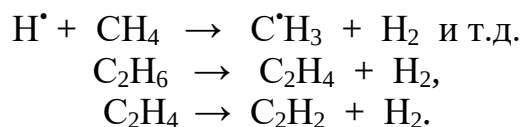
б) обрыв цепи



либо

в) развитие цепи



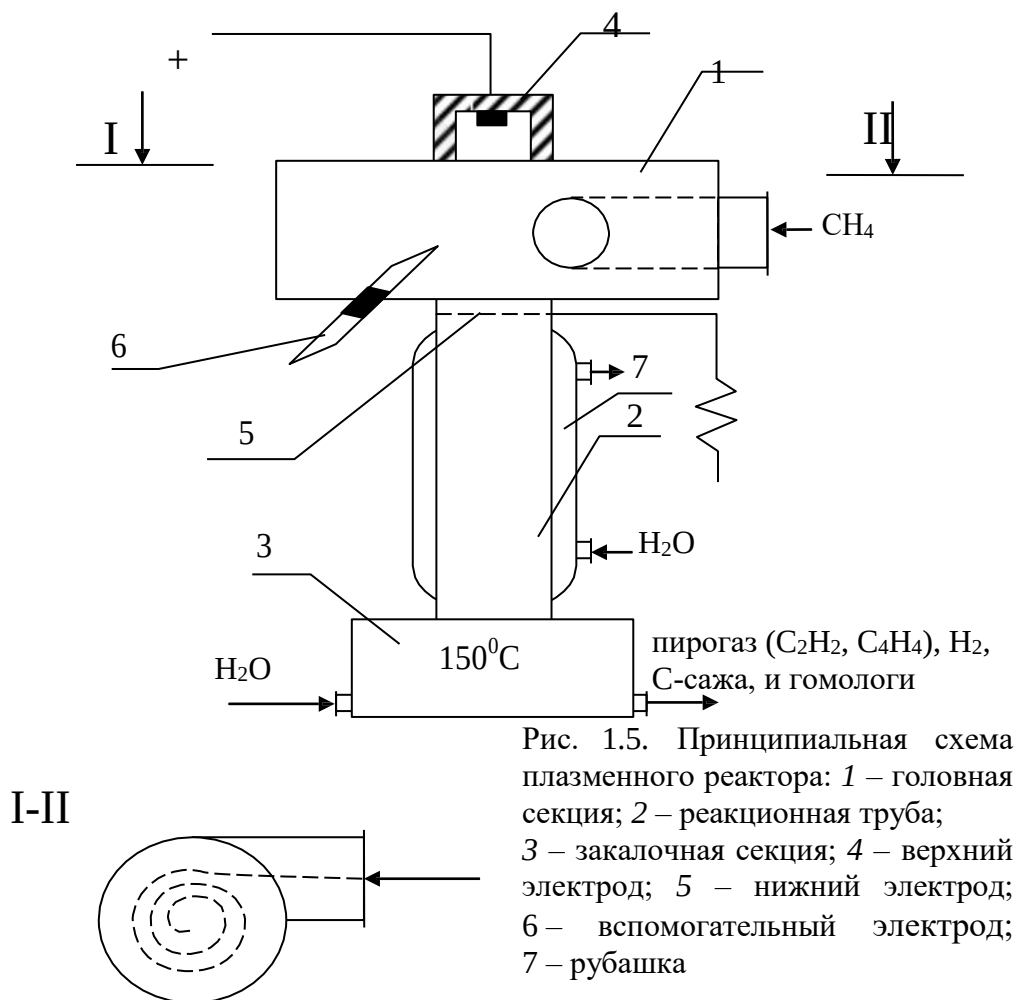


Основным условием создания реактора пиролиза метана до ацетилена является возможность достижения высокого теплонапряжения рабочего объема, которое необходимо для нагрева метана до 1500 °С за очень короткое время. По способу подвода тепла для пиролиза различают следующие методы:

1. Электрокрекинг (плазменные реакторы).
2. Регенеративный пиролиз.
3. Гомогенный пиролиз.
4. Окислительный пиролиз.

Наиболее распространены 1-й и 4-й методы, в России – 4-й.

1. *Плазменные реакторы* были разработаны в 1940 г. в Германии (реакторы электрокрекинга). В реакторе создается зона высоких температур за счет электрической дуги. Чтобы обеспечить высокую температуру в зоне разряда, дугу изолируют от внешней среды путем «шнурования» низкотемпературной плазмы магнитным полем или создают закрученный поток инертного газа вокруг плазменного шнура.



Современные плазменные реакторы также работают на этом принципе: «шнуруют» плазму и проводят процесс пиролиза. «Шнурование» плазмы для получения ацетилена осуществляется самим метаном (это отличие от других плазменных реакторов). Но это не самый лучший способ, так как метан частично распадается. Для того чтобы обеспечить необходимое время контакта, применяется закалка путем впрыскивания воды, которая мгновенно испаряется и охлаждает газ. В зависимости от того, куда впрыскивают воду, будет обеспечиваться нужное время контакта.

На рис. 1.5 приведена принципиальная схема плазменного реактора. Реактор 1, в верхней части которого находится электрод 4, имеет вспомогательный электрод 6, охлаждаемую водой рубашку 7, а также нижний электрод 5 в виде металлической сетки.

В головную секцию реактора 1 метан подается тангенциально со скоростью 100 м/с, благодаря чему он закручивается и изолирует электрическую дугу, возникающую между электродами 4, 5 и 6. Стенки реактора при этом остаются холодные. С помощью электрической дуги метан нагревается до 1600 °С за очень короткое время; в реакционной трубе 2 скорость газа составляет 600 м/с, время контакта 0,002 с. Для прерывания реакции в закалочную секцию 3 впрыскивается большое количество воды. На выходе из реактора получается ацетилен, этилен и водород с примесью гомологов ацетилена, нагретых всего лишь до 150 °С. Затраты электроэнергии достигают 13000 кВт·ч на 1 т ацетилена.

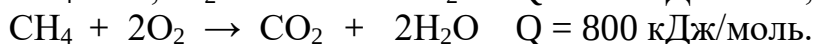
2. *Регенеративный пиролиз* проводят в печах с огнеупорной насадкой; ее сначала разогревают топочными газами, а затем через раскаленную насадку пропускают пиролизуемое сырье. Эти периоды чередуются.

3. *Гомогенный пиролиз* заключается в том, что сырье вводят в поток горячего топочного газа, получаемого сжиганием метана в кислороде и имеющего температуру 2000 °С. Этот метод можно комбинировать с другими процессами пиролиза, если в горячие газы первой ступени пиролиза вводить пары жидких углеводородов, для расщепления которых в ацетилен требуется более низкая температура. Возможно и совместное получение ацетилена и этилена.

4. *Окислительный пиролиз* – экзотермическая реакция горения углеводородов и эндотермический процесс пиролиза совмещены в одном аппарате.



При окислении CH_4 :



Таким образом, тепла хватает, чтобы 1 моль метана и пиролизовать, и окислить.

Для получения ацетилена необходимо учесть следующее:

1. Требуется предварительное смешение метана и кислорода, так как при 1500 °С время смешения метана с кислородом $\tau_{\text{см}}$ больше, чем время, требуемое для распада метана $\tau_{\text{расп}}$, то есть $\tau_{\text{см}} > \tau_{\text{расп}}$.

2. Необходимо подавать смесь метана и кислорода из зоны смешения в зону реакции со скоростью $v_{см}$, превышающей скорости распространения фронта пламени $v_{расп. \text{ фронта пламени}}$, то есть:

$$v_{см} > v_{расп. \text{ фронта пламени}}$$

На рис. 1.6 приведена принципиальная схема реактора окислительного пиролиза. Корпус реактора футерован высокоогнеупорным материалом. Метан и кислород вводятся в камеру смешения 1, затем через керамическую решетку 2 попадают в зону пиролиза 3, где протекают неполное горение метана, образование ацетилена и сажи.

Через форсунки закалочного устройства 4 впрыскивается вода и продукты пиролиза моментально охлаждаются и выводятся из реактора. Объем зоны пиролиза регулируется распылителем 4. При нормальном режиме окислительного процесса на горение расходуется 55 % метана, на образование ацетилена 23 – 25 %, на образование сажи ~4 %; степень конверсии кислорода превышает 99 %.

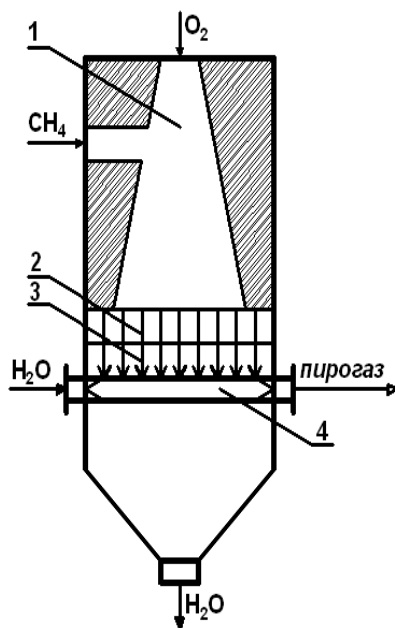


Рис. 1.6. Принципиальная схема реактора окислительного пиролиза: 1 – камера смешения; 2 – решетка; 3 – зона пиролиза; 4 – закалочное устройство

1.12. Состав газов пиролиза и их разделение

Реакционные газы, полученные при пиролизе, имеют сложный состав и содержат только 7 – 9 % (об.) ацетилена при окислительном и гомогенном пиролизе или 11 – 14 % (об.) ацетилена при электрокрекинге и регенеративном пиролизе.

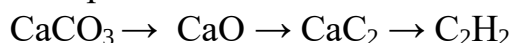
Основными компонентами газов пиролиза являются: водород – 45 – 55 % (об.); метан – 5 – 25 % (об.), а при окислительном и гомогенном пиролизе оксид углерода – 26 – 27 % (об.) и диоксид углерода – 3 – 4 % (об.).

Содержание гомологов ацетилена достигает 0,2 – 0,3 % (об.) при окислительном пиролизе и 1,0 – 1,5 % (об.) в остальных случаях.

Для выделения и очистки ацетилена используют его свойство растворяться лучше в ряде экстрагентов, чем другие компоненты реакционных газов: в метаноле, ацетоне при 70 °С и особенно в диметилформамиде и N-метилпирролидоне при комнатной температуре. Обычно газ вначале освобождается от сажи, затем от ароматических соединений и гомологов ацетилена (форабсорбция), после чего поглощают ацетилен. Очистку его ведут путем ступенчатой десорбции.

1.13. Сравнение методов получения ацетилена

Основными недостатками карбидного метода получения ацетилена является большой расход электроэнергии на получение карбида кальция, многостадийность получения сырья:



и значительные капитальные вложения в производство.

Достоинство метода состоит в получении концентрированного ацетилена 98 – 99 %, очистка которого от небольшого количества примесей не встречает затруднений. Кроме того, получение карбидного ацетилена базируется на менее дефицитном каменном угле.

При получении ацетилена пиролизом углеводородов процесс протекает в одну стадию, требует меньших капитальных вложений и затрат электроэнергии (кроме электрокрекинга). Однако ацетилен получается разбавленным и необходима довольно сложная система его выделения и очистки.

1.14. Процессы выделения и переработки побочных продуктов пиролиза

Производство низших олефинов пиролизом различного углеводородного сырья характеризуется одновременным получением большой гаммы ценных непредельных углеводородов, диеновых, ароматических, производных ацетилена. Эти углеводороды содержатся в соответствующих фракциях в количествах, достаточных для их экономически обоснованного выделения в чистом виде с целью получения товарной продукции для органического синтеза. К таким углеводородам относятся ацетилен, аллен, метилацетилен, цикло- и дициклопентадиен, бензол, нафталин и др. Необходимо отметить, что углубление комплексной переработки газообразных и жидких побочных продуктов пиролиза, расширение ассортимента товарной продукции

существенно улучшают экономическую эффективность и рентабельность всего производства низших олефинов.

Получение ацетилена, аллена и метилацетилена из газов пиролиза. Создание установок по производству низших олефинов большой единичной мощности позволило проводить углубленную комплексную переработку побочных продуктов. Так, экономически целесообразным становится извлечение легких побочных продуктов, образующихся совместно с этиленом и пропиленом, - ацетилен, аллен и метилацетилен.

При разделении пирогаза ацетилен практически весь переходит в этан-этиленовую фракцию, его концентрация в ней составляет 0,4 – 1,8 %. Аллен и метилацетилен концентрируются в пропан-пропиленовой фракции и, если не подвергаются гидрированию, после отделения пропилена остаются в пропановой фракции (до 25 %).

На рис. 1.7 приведена технологическая схема процесса выделения ацетилена. Исходная этан-этиленовая фракция (ЭЭФ) поступает с этиленовой установки под давлением 2 МПа в первую колонну – абсорбер высокого давления 1, в его верхнюю часть подают ДМФА, который поглощает ацетилен и частично этан и этилен. С верха абсорбера отводят очищенную от ацетилена ЭЭФ и направляют в колонну разделения фракции С2 этиленовой установки.

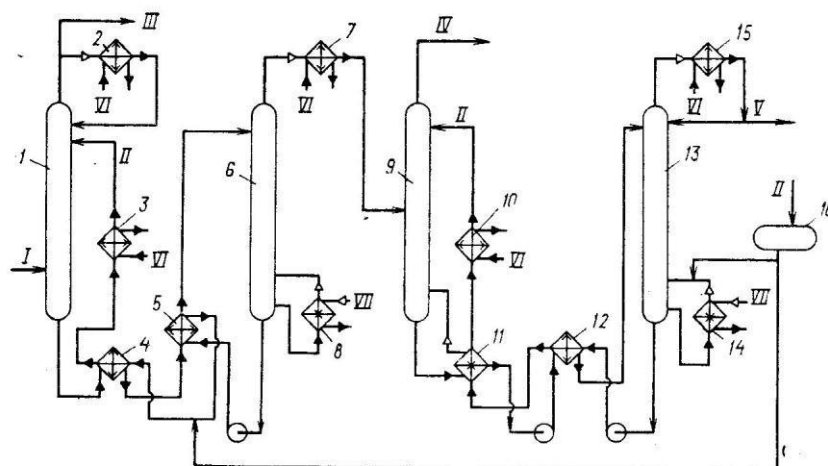


Рис. 1.7. Технологическая схема процесса выделения ацетилена: 1 – абсорбер высокого давления; 2, 7, 15 – дефлегматоры; 3, 10 – холодильники; 11, 12 – теплообменники; 6, 13 – десорберы; 8, 14 – кипятильники; 9 – абсорбер низкого давления; 16 – емкость; I – исходная этан-этиленовая фракция; II – ДМФА; III – этан-этиленовая фракция высокого давления; IV – этан-этиленовая фракция низкого давления; V – товарный ацетилен; VI – хладагент (минус 37 °С); VII – пар

Насыщенный ДМФА из куба абсорбера 1 проходит ряд теплообменников, частично дегазируется и дросселируется в десорбер 6.

Сконденсированная ЭЭФ используется как флегма для абсорбера 1 (в дополнение к встроенному дефлегматору) для отвода тепла, выделяющегося при абсорбции. Десорбер 6 служит для отгонки растворенных в ДМФА этилена, этана и ацетилен. Регенерированный ДМФА из куба десорбера 6 проходит через ряд теплообменников и возвращается на орошение в абсорбер 1. С верха десорбера 6 отходит обогащенный ацетиленом газ, который через холодильник поступает в абсорбер низкого давления 9, последний предназначен для окончательного извлечения ацетилен. На верх абсорбера 9 подают ДМФА, с верха этого абсорбера отводят этан- этиленовую фракцию низкого давления, которую подают в поток пирогаза на этиленовую установку. Насыщенный ацетиленом ДМФА из куба абсорбера 9 поступает через теплообменники в десорбер 13. С верха десорбера 13 через холодильник отводят товарный ацетилен. Регенерированный ДМФА откачивают из куба десорбера 13 через теплообменники в абсорбер 9.

Процесс протекает при давлении от 2,2 до 0,12 МПа и температуре от минус 17 до плюс 100 °С. Режим абсорбции выбран в соответствии с технологическими параметрами этиленовой установки. Постоянных отходов, газовых выбросов и сточных вод процесс не имеет. Побочным продуктом данного процесса является ЭЭФ низкого давления, содержащая до 80 % этилена и до 6 % ацетилен. Она направляется в рецикл на компрессор этиленовой установки.

Требования техники безопасности на установке соответствуют нормам и правилам для производств, связанных с ацетиленом. Для обеспечения взрывобезопасных условий использования ацетилен для ГОМ (газопламенной обработки металлов) экспериментально установлено оптимальное содержание этилена в ацетилен-этиленовой смеси 5 – 6 %.

Аллен, метилацетилен и метилацетилен-алленовая фракция. К наиболее интересным компонентам фракции С3 пиролиза относится аллен, являющийся перспективным продуктом органического синтеза. Высокая реакционная способность обеспечивает широкую область его применения. Метилацетилен является изомером аллена и может использоваться для получения последнего.

Выделение аллена и метилацетилена из негидрированной пропановой фракции пирогаза проводят путем комбинирования методов экстрактивной и низкотемпературной ректификации.

Метилацетилен-алленовая фракция (МАФ), содержащая наряду с алленом и метилацетиленом небольшое количество пропана и пропилена, имеет самостоятельную сферу использования. МАФ применяется для газопламенной обработки металлов как заменитель ацетилен, а также для ряда синтезов, в том числе для синтеза метилизопропенилового эфира.

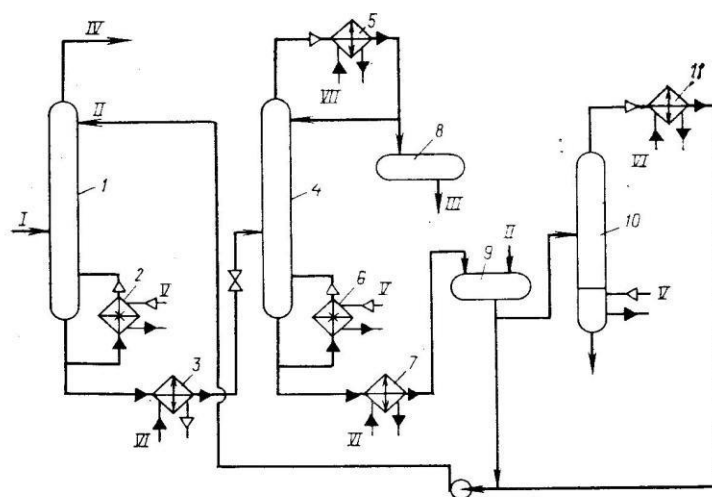


Рис. 1.8. Технологическая схема процесса выделения МАФ: 1 – колонна экстрактивной ректификации; 2, 6 – кипятильники; 3, 7 – теплообменники; 4 – отпарная колонна; 5, 11 – дефлегматоры; 8, 9 – емкости; 10 – колонна регенерации ацетонитрила; I – пропановая фракция; II – ацетонитрил; III – товарный МАФ; IV – пропан-пропиленовая фракция; V – пар; VI – вода; VII – аммиак

Технологическая схема процесса выделения МАФ (рис. 1.8) соответствует типовой схеме процесса экстрактивной ректификации. Пропановую фракцию из куба пропиленовой колонны подают в среднюю часть колонны экстрактивной ректификации 1, а в верхнюю часть этой колонны вводят ацетонитрил. С дистиллятом колонны 1 отводят пропан и пропилен с примесями аллена и метилацетилена (пропан-пропиленовая фракция). Насыщенный углеводородам ацетонитрил через теплообменник 3 поступает в отпарную колонну 4. Дегазированный ацетонитрил из куба колонны 4 через теплообменник 7 и емкость 9 возвращают в колонну 1. Дистиллятом колонны 4 является товарная фракция МАФ, которую через дефлегматор 5 отводят в емкость 8. Циркулирующий в системе установки ацетонитрил постепенно загрязняется примесями, которые удаляют простой ректификацией в колонне регенерации ацетонитрила 10.

Рабочие параметры процесса: давление 1 – 0,2 МПа, температура плюс 140 – минус 10 °С. Побочных продуктов в данном процессе нет. Пропан-пропиленовая фракция после экстрагирования из нее аллена и метилацетилена может использоваться в качестве топливного газа или направляться на пиролиз. Отходом являются продукты осмоления ацетонитрила, которые собирают как кубовый остаток колонны регенерации ацетонитрила и периодически отправляют на сжигание.

1.14.1. Переработка жидких продуктов пиролиза

При производстве низших олефинов термическим пиролизом углеводородного сырья в значительных количествах образуются жидкие продукты с температурой выкипания 28 – 450 °С и выше. При пиролизе прямогонного бензина (основного сырья этиленовых комплексов) на 1 т этилена получают от 1,0 – 1,1 т жидких продуктов. На современных этиленовых комплексах жидкие продукты разделяют на пироконденсат или легкую смолу (т.кип. 28 – 200 °С) и тяжелую смолу (т.кип. > 200 °С).

Жидкие продукты пиролиза представляют собой смесь различных углеводородов, в первую очередь ароматических – бензола, толуола, ксилолов, алкилбензолов С8-С9, нафталина, флуорена, фенантрена, антрацена и их метилпроизводных, других конденсированных ароматических углеводородов. Кроме того, в жидких продуктах пиролиза присутствуют ациклические и алициклические диены (изопрен, циклопентадиен, пиперилен и др.), олефины, винилароматические углеводороды (стирол, метилстиролы), а также примеси парафинов и нафтендов.

Наряду с каменноугольной смолой жидкие продукты пиролиза являются ценным сырьем для получения целой гаммы необходимых для народного хозяйства продуктов – ароматических углеводородов С6-С8, нефтеполимерных смол (заменителей растительных масел и канифоли), растворителей, нафталина, технического углерода, кокса; по сравнению с каменноугольной смолой продукты пиролиза получают в большом количестве, причем содержание нежелательных примесей гетероароматических соединений в них значительно меньше. Это предопределяет более низкие затраты на их переработку и очистку.

Углеводородный состав жидких продуктов пиролиза различного сырья однотипен. С увеличением температуры пиролиза в продуктах повышается концентрация ароматических углеводородов, в том числе бензола и высококонденсированных ароматических соединений. В относительно узких фракциях конденсируются индивидуальные углеводороды, представляющие ценное сырье для органического синтеза, например, изопрен, циклопентадиен, бензол, стирол, нафталин и др.

Основное направление переработки таких продуктов – получение ароматических углеводородов: свободных от серы бензола, толуола и ксилолов или только бензола для органического синтеза, а также нафталина, тетралина. Другое направление связано с использованием отдельных фракций, содержащих реакционноспособные непредельные соединения, в качестве сырья для получения нефтеполимерных смол или для выделения индивидуальных непредельных соединений (например, выделение циклопентадиена из пироконденсата или легкой смолы и последующее гидрирование его в циклопентен). Пироконденсат или легкая смола (или их фракции) после гидрогенизационного облагораживания в зависимости от степени гидрирования ненасыщенных углеводородов могут применяться как высокооктановый стабильный компонент автомобильных бензинов (октановое число по моторному методу 80 – 83, индукционный период более 900 мин.)

или как сырье для пиролиза.

Средние фракции тяжелой смолы пиролиза, состоящие в основном из би- и трициклических ароматических углеводородов, можно рассматривать как сырье для производства технического углерода, авиационного топлива, темных нефтеполимерных смол. Остаточные фракции тяжелой смолы (т. кип. $> 320 - 360$ °C) являются высококачественным сырьем для получения кокса, связующего для углеродистых материалов.

Для квалифицированной переработки жидких продуктов пиролиза очень важно комплексно использовать несколько направлений, при этом выбранная схема переработки должна быть наиболее экономически целесообразной. Например, сочетание процессов полимеризации и гидрогенизации позволяет одновременно получать ценные нефтеполимерные смолы, сократить расход водорода, а также существенно упростить гидрогенизационную технологию производства ароматических углеводородов C6-C8 за счет того, что большая часть непредельных углеводородов удаляется из сырья в результате полимеризации.

Глава 2. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Галогенированием называется процесс введения в органические соединения атомов галогенов. В зависимости от вида галогена различают реакции фторирования, хлорирования, бромирования и йодирования.

Галогенированием получают:

1. Хлорорганические промежуточные продукты (1,2-дихлорэтан, хлоргидрины, алкилхлориды).
2. Хлор- и фторорганические мономеры (винилхлорид, винилиденхлорид, тетрафторэтилен, гексафторпропилен).
3. Хлорорганические растворители (дихлорметан, тетрахлорметан, три- и тетрахлорэтилены).
4. Хлор- и броморганические пестициды: гексахлорциклогексан, хлорпроизводные кислот и фенолов.

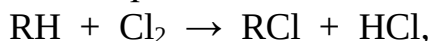
Кроме того, галогенпроизводные используют как холодильные агенты – хладоны (фреоны – R), в медицине – хлораль, хлорэтан, в качестве пластификаторов, смазочных масел и т. д.

2.1. Характеристика процессов галогенирования

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

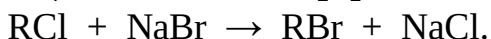
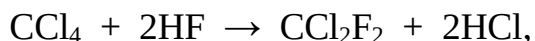
Заместительное (субститутивное) галогенирование состоит в замещении на атомы галогенов других атомов или групп. Из них наибольшее

значение имеет замещение атома водорода.

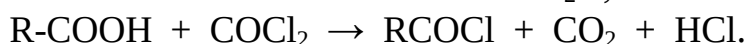
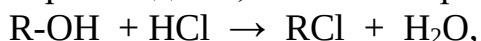


которое может происходить при насыщенных и ненасыщенных атомах углерода или в ароматическом ядре.

Замещение одного атома галогена на другой имеет значение для получения фтор-, бром- и йодпроизводных из более доступных хлорорганических соединений:

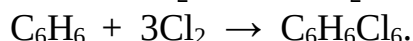
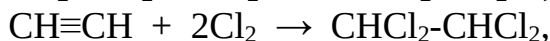
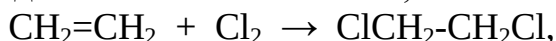


Замещение гидроксильной группы на атом галогена применяют для получения некоторых галогенпроизводных, а также хлорангидридов кислот:

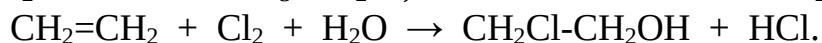
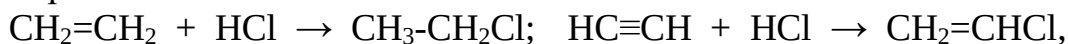


2.1.1. Присоединительное (аддитивное) галогенирование

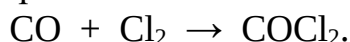
Присоединение галогенирующих агентов к ненасыщенным соединениям имеет столь же большое практическое значение, как и замещение. Свободные галогены способны присоединяться по связям $C=C$, $C\equiv C$ и $Car.-Car$.



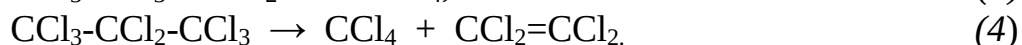
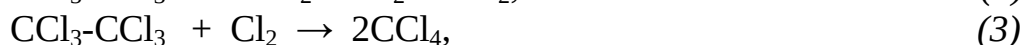
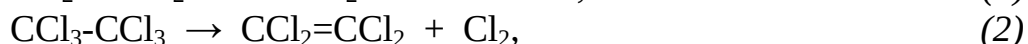
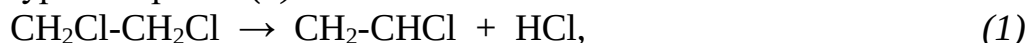
Галогенводороды присоединяются по кратным связям (гидрогалогенирование), а олефины вступают также в реакцию хлоргидринирования:



Особый случай аддитивного хлорирования представляет присоединение по атомам, находящимся в низшем валентном состоянии, например, синтез фосгена из оксида углерода и хлора:



Реакции расщепления хлорпроизводных. Из них наиболее легко происходит дегидрохлорирование (1), обратное присоединению хлористого водорода. Из-за предпочтительности протекания этой реакции другие процессы расщепления наблюдаются только при высоких температурах у перхлорпроизводных. Это – реакция дехлорирования (2), обратная присоединению хлора; и расщепление по связи $C-C$, которое может происходить под действием хлора – хлоролиз (3), или при повышенной температуре – пиролиз (4):



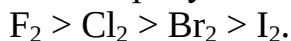
2.2. Термодинамика реакций галогенирования

Реакции галогенирования сильно различаются энергетическими характеристиками. Тепловые эффекты реакций галогенирования при идеальных условиях составляют:

$\text{RCH}_3 \xrightarrow{+\text{X}_2} \text{RCHX} \xrightarrow{-\text{HX}}$	$-\Delta H^\circ_{298}, \text{ кДж/моль}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{X}_2} \text{XCH}_2\text{-CH}_2\text{X}$	$-\Delta H^\circ_{298}, \text{ кДж/моль}$
X = F	460	X = F	540
X = Cl	105	X = Cl	184
X = Br	34	X = Br	92
X = I	-50	X = I	17,

где R – алкил.

Тепловой эффект уменьшается в ряду:



Причем особое место занимают реакции фторирования и йодирования. Фторирование сопровождается большим выделением тепла, превышающим энергию разрыва связей C-C и C-H. Если не принять особых мер, это приведет к глубокому разложению органических веществ. Вследствие этого фторирование по технологии значительно отличается от хлорирования. Что же касается йода, то непосредственное взаимодействие его с углеводородами является равновесным процессом. По этой причине, а также вследствие малой активности йода по сравнению с другими галогенами прямое йодирование углеводородов встречает определенные трудности, в связи с чем йодпроизводные чаще получают другими путями.

Тепловые эффекты некоторых реакций с участием галогенводородов при идеальных условиях следующие:

Реакции	$-\Delta H^\circ_{298}, \text{ кДж/моль}$	Реакции	$-\Delta H^\circ_{298},$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HF} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	78	$42\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HI} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	71	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	21
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	78		

Все эти реакции экзотермичны, причем для галогенводородов различие в $-\Delta H$ меньше, чем для свободных галогенов. Кроме того, все реакции галогенводородов обратимы.

2.3. Галогенирующие агенты

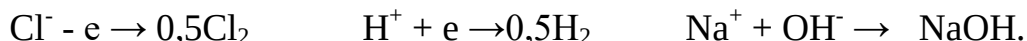
Наибольшее значение в качестве галогенирующих агентов имеют свободные галогены и безводные галогенводороды.

Т.кип. при атмосферном давлении, °С:

F ₂	-188,0	HF	19,4
Cl ₂	-34,6	HCl	-83,7
Br ₂	58,8	HBr	-67,0

Все они растворимы в органических жидкостях (Br₂ > Cl₂ > F₂ и HBr > HCl > HF), что важно для проведения жидкофазного процесса галогенирования. Галогенводороды имеют резкий запах, раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, а свободные галогены обладают, кроме того, удушающим действием и являются отравляющими веществами. Особенно опасны фтор и фтористый водород, способные разъедать кожные покровы и костную ткань.

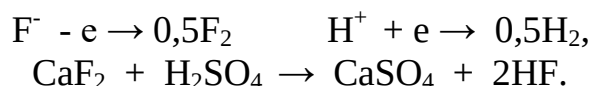
Хлор получают электролизом водных растворов хлорида натрия (рассолы), когда одновременно образуются водород и электролитическая щелочь:



Получаемый при этом хлор (газообразный) имеет концентрацию ~92 % и содержит примеси N₂, O₂ и CO₂. Их можно отделить путем сжижения хлора, испарение которого дает чистый продукт.

Хлористый водород получают высокотемпературным синтезом из водорода и хлора: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$.

Фтор производят электролизом расплава гидрофторида калия (KHF₂), а *безводный фтористый водород* – действием серной кислоты на плавиковый шпат:



Все галогенирующие агенты агрессивны по отношению к материалу аппаратуры, причем их коррозионное действие особенно возрастает в присутствии даже следов влаги. Поэтому в процессах фторирования применяют медь или никель, а при хлорировании и бромировании защищают стальной корпус эмалью, свинцом или керамическими материалами, используют также специальные сорта сталей, графит, стекло и для изготовления труб – свинец. Для снижения коррозии как галогенирующие, так и органические реагенты нужно подвергать осушке.

2.4. Радикально-цепное хлорирование

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

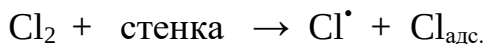
замещения атома водорода в парафинах, олефинах и ароматических углеводородах, а также присоединение галогенов по C = C и C_{ар.}-C_{ар.} связям.

2.5. Химизм и теоретические основы процесса

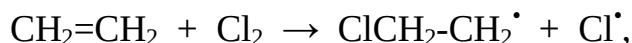
Механизм и кинетика реакций. Эти процессы относятся к неразветвленным цепным реакциям, идущим через промежуточное образование атомов хлора и свободных радикалов.

Зарождение цепи

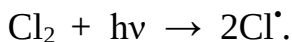
1. При термическом хлорировании в газовой фазе оно достигается расщеплением молекулы хлора под влиянием высокой температуры с участием стенки или насадки, которые за счет хемосорбции облегчают разрыв связи Cl-Cl:



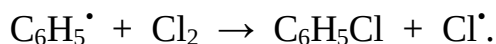
2. Иногда термическое хлорирование происходит при умеренных температурах (100 – 200 °C), не достаточных для разрыва связи хлор-хлор. Вероятно, имеет место так называемое индуцированное хлорирование, когда радикалы образуются при взаимодействии хлора с органическим веществом:



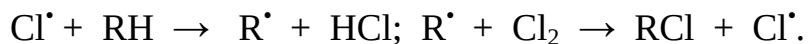
3. При фотохимическом хлорировании расщепление молекулы хлора достигается за счет поглощения кванта энергии, например:



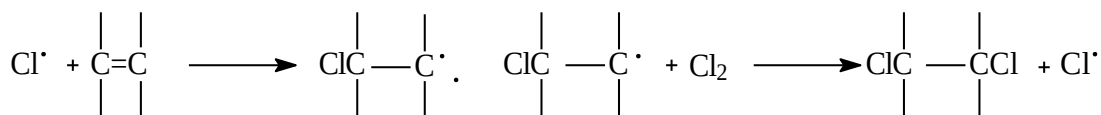
4. Наконец, при химическом инициировании добавляют инициаторы, то есть вещества, способные разлагаться на свободные радикалы при умеренных температурах, чаще всего пероксид бензоила и 2,2'-азобис (изобутиронитрил) (пароформ):



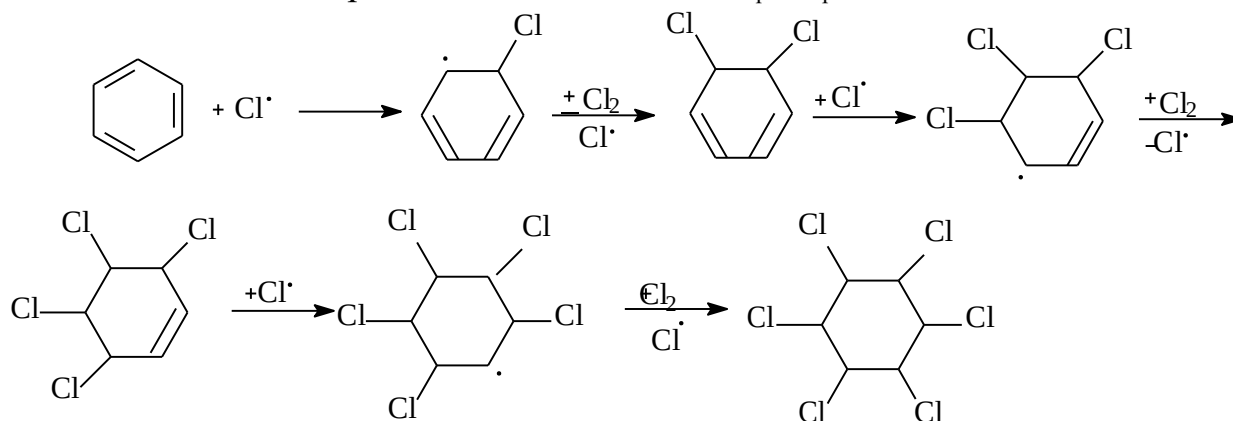
Продолжение цепи протекает под действием радикалов хлора, образующихся при зарождении цепи. При замещении звено цепи состоит из двух повторяющихся элементарных реакций:



Присоединение к олефинам протекает так:



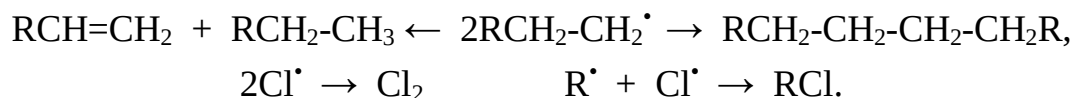
Более сложное присоединение по связи $C_{ap}-C_{ap}$:



Обрыв цепи

$Cl\cdot + \text{стенка (насадка)} \rightarrow Cl_{адс.}$ – хлорирование в газовой фазе.

Известны случаи квадратичного обрыва цепи (характерно для жидкофазных процессов):



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

2.6. Технология жидкофазного хлорирования

При жидкофазном радикально-цепном хлорировании, проводимом при относительно низких температурах (от 40 до 100 – 150 °C), почти всегда требуются инициаторы или облучение смеси, что ведет к дополнительным экономическим затратам по сравнению с термическим хлорированием. Поэтому выбор жидкофазного хлорирования оправдан при получении термически нестабильных веществ, легко отщепляющие хлористый водород (моноклорпарафины с длинной углеродной цепью, полихлориды C2 и выше), а также соединений, для которых термическое хлорирование менее селективно. Кроме того, жидкофазное хлорирование предпочтительно в случае введения более чем 2 – 3 атомов хлора в молекулу, когда высокий тепловой эффект процесса не позволяет провести его в газовой фазе из-за низких коэффициентов теплоотдачи.

Получаемые продукты

1. Полихлорпроизводные этана: 1,1,2-трихлорэтан – используется для производства ценного мономера винилиденхлорида $CH_2=CCl_2$; 1,1,1-трихлорэтан или метилхлороформ CH_3CCl_3 – растворитель.

Пентахлорэтан $\text{CCl}_3\text{CHCl}_2$ для производства растворителя тетрахлорэтилена $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$.

Гексахлорэтан CCl_3CCl_3 – для производства трифтортрихлорэтана $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (растворитель) и трифторхлорэтилена $\text{CFCl}=\text{CF}_2$ (мономер) и для производства хладонов.

2. Хлорпарафины: хлорпарафин-13 (содержащий 12 – 14 % хлора) – для синтеза поверхностно-активных веществ типа алкиларенсульфонатов.

Жидкие хлорпарафины содержат от 40 до 49 % хлора – как пластификаторы и добавки к смазочным маслам.

Твердые хлорпарафины содержат 70 – 72 % хлора и применяются как добавки к пластмассам и каучукам для придания им огнестойкости.

Хлорированные полимеры – хлоркаучуки, хлористый полиэтилен, полипропилен и поливинилхлорид с содержанием хлора до 70 %.

3. Хлорпроизводные аренов.

Бензилхлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ – для введения бензильной группы в различные вещества для получения бензилцеллюлозы, бензилового спирта, бензиловых эфиров и т.д.

п-Ксилиденхлорид $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ – для синтеза термостойких полимеров.

Гексахлор-м- и гексахлор-п-ксилолы – параизомер – как лечебный препарат.

$\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CCl}_3$ – для производства дихлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот.

Гексахлоран $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ – инсектицид комплексного действия.

Условия процесса и типы реакторов. Жидкофазное хлорирование осуществляют путем барботирования газообразного хлора через жидкую реакционную массу. Хлор растворяется в ней, и реакция протекает в растворе. Во многих случаях жидкой средой является сам органический реагент, который берется в значительном избытке.

В промышленности используется как химическое, так и фотохимическое инициирование.

Температура процесса при химическом инициировании для 2,2'-азобис (изобутиронитрила) составляет 70 – 100 °С, для пероксида бензоила – 100 – 120 °С; при фотохимическом инициировании температура 40 – 60 °С (при синтезе гексахлорциклогексана).

Реакционный узел может быть и периодическим, и непрерывно действующим.

Хлораторы для жидкофазного радикально-цепного хлорирования (рис. 2.1). Первый (тип а) предназначен для периодических процессов и представляет собой барботажную пустотелую колонну с выносным охлаждением. Циркуляция реакционной массы через холодильник осуществляется принудительно (при помощи насоса) или за счет естественной циркуляции (под влиянием разности плотностей относительно

горячей и наполненной пузырьками газа жидкости в колонне и более холодной и не содержащей газа жидкости в циркуляционном контуре). Таким способом получают полихлорпарафины. При хлорировании полимеров в растворе можно отводить тепло реакции за счет испарения растворителя, который конденсируется и возвращается в реактор с помощью обратного холодильника.

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

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

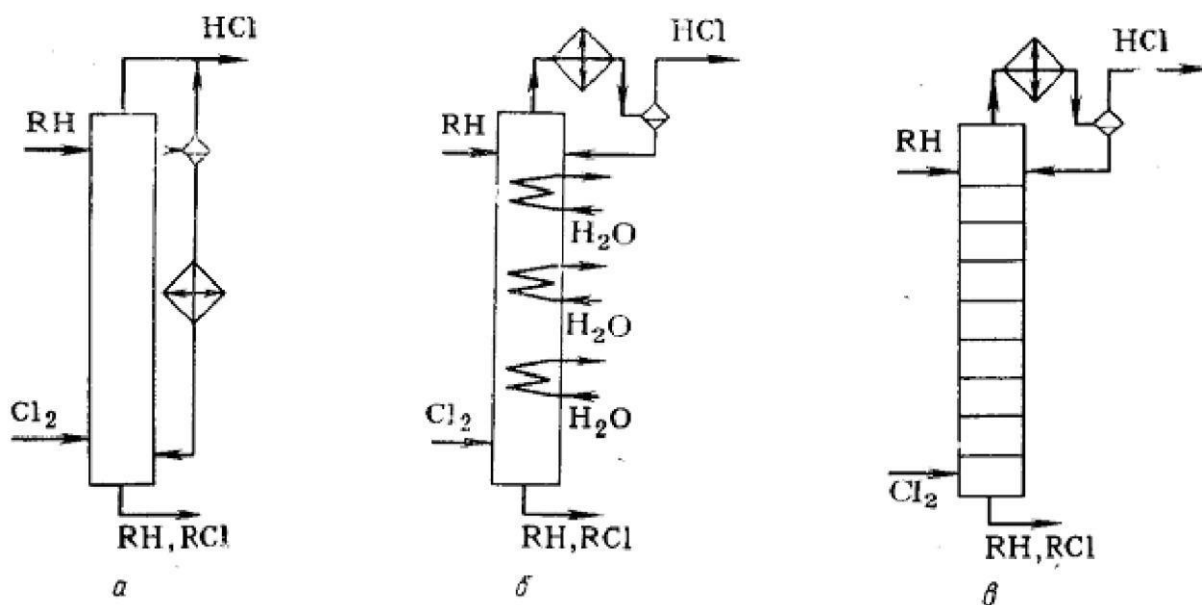


Рис. 2.1. Хлораторы для жидкофазного радикально-цепного хлорирования: а – периодического действия с выносным охлаждением; б – непрерывного действия с внутренним охлаждением; в – непрерывного действия со съемом тепла за счет испарения

Технология процесса. Технология жидкофазного радикально-цепного хлорирования складывается из следующих стадий: подготовка исходных реагентов, собственно хлорирования, переработки отходящих газов и утилизация хлористого водорода, переработка жидкой реакционной массы и выделение продуктов реакции.

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

Переработка отходящего газа состоит в улавливании из него паров исходного органического реагента, для чего применяют охлаждение рассолами или абсорбцию растворителем (лучше всего – более высококипящим побочным продуктом этого же производства).

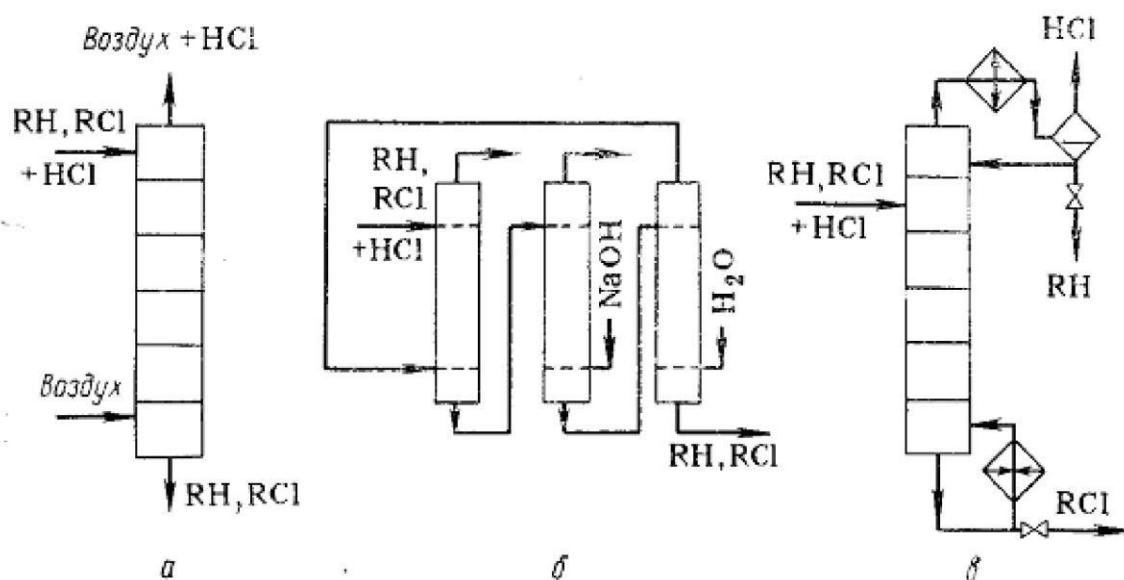


Рис. 2.2. Схемы очистки продуктов хлорирования от HCl: а – отдувка воздухом («сухая» нейтрализация); б – экстракция водой и водной щелочью («мокрая» нейтрализация); в – отгонка вместе с избыточным исходным реагентом («сухая» нейтрализация)

Переработка жидкой реакционной массы состоит в очистке от растворенного хлористого водорода и в выделении продуктов. Для очистки от хлористого водорода применяют несколько способов (рис. 2.2).

При получении малолетучих веществ (хлорпарафины, бензилхлорид, гексахлоран, гексахлорсилолы) хлорид водорода отдувают азотом или воздухом в колонне (тип а). В остальных случаях часто применяли промывку жидкости в экстракционных колоннах водой, водной щелочью и снова водой при противоточном движении фаз (тип б). Это приводило к образованию

значительного количества сточных вод. На более современных установках отгоняют хлорид водорода вместе с избыточным исходным реагентом в ректификационной колонне (тип *в*) с последующей конденсацией жидкости, ее возвращением на реакцию и выводом хлорида водорода в линию отходящего газа. Схемы, исключаящие промывку, являются самыми прогрессивными. После очистки от хлорида водорода целевой продукт иногда получается уже в готовом виде (полихлорпарафины); требуется только кристаллизация (гексахлорсилолы) или отгонка растворителя с водяным паром, фильтрование или кристаллизация (хлорированные полимеры, гексахлорциклогексан). В других случаях осуществляют ректификацию с выделением исходного органического реагента, целевого и побочного продуктов (синтез хлорэтанов, бензилхлориды).

2.7. Технология газозфазного хлорирования

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

4. Хлорпроизводные метана. Хлорметан CH_3Cl (т.конд.-23,7 °С) – метилирующий агент при производстве диметилдихлорсилана $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ и других метилсиланов, метилмеркаптана CH_3SH . Метиленхлорид (дихлорметан) CH_2Cl_2 (т.кип.39,8 °С) используют в качестве растворителя и хлороагента. Хлороформ (трихлорметан) CHCl_3 (т.кип.61,2 °С) – для получения хладона CHClF_2 и ценного мономера $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (тетрафторэтилен). Тетрахлорметан (четыреххлористый углерод) CCl_4 (т.кип.76,5 °С) – растворитель, компонент некоторых пестицидов и главным образом для получения хладонов (CCl_2F_2 , CCl_3F).

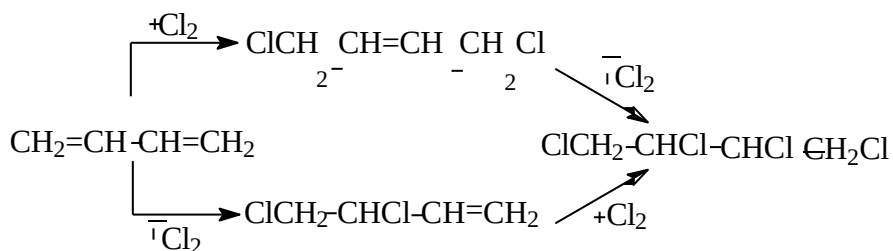
Все эти производные метана получают хлорированием метана в виде смесей различного состава. Однако для синтеза хлорметана (CH_3Cl) предпочитают другой способ – гидрохлорирование метанола.

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, где продукт получается более чистым. Также предложено получать и другие хлориды метана из метанола через хлорметан путем его хлорирования в газовой фазе. При этом не требуется глубокого холода для отделения метана от хлорпроизводных. Для производства четыреххлористого углерода сейчас появились более экономичные методы, базирующиеся на хлоролизе хлорорганических отходов.

5. Аллилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ и металлилхлорид $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ являются жидкостями с температурами кипения соответственно 45,0 и 72,2 °С. Первый широко применяется для введения аллильной группы в различные вещества (синтез аллиловых эфиров, аллиламинов, аллилсахарозы) и в особенности для производства эпихлоргидрина, из которого синтезируют эпоксидные полимеры и глицерин. Дихлориды, побочно образующиеся при хлорировании пропилена, используют как пестициды под названием «препарат ДД». Металлилхлорид является пестицидом, а также служит для введения

металлильной группы, как, например, при получении металлилсульфоната $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}_2\text{ONa}$. Аллил- и металлилхлориды получают хлорированием соответственно пропилена и изобутена в газовой фазе.

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



Для подавления последней реакции, как и в других последовательно-параллельных процессах, необходим избыток бутадиена-1,3 по отношению к хлору.

Дихлорбутены приобретают важное значение как промежуточные продукты органического синтеза. 1,4-Изомер является основой для получения адиподинитрила $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$, гексаметилендиамина $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ и адипиновой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, применяемых для производства полиамидного волокна. 1,2-Изомер легко превращается в хлоропрен $\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$ – мономер для синтетического каучука.

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

Важным является выбор температуры и соотношения реагентов. При получении аллил- и металлилхлоридов целевыми являются продукты введения одного атома хлора, поэтому процесс ведут при избытке соответствующих углеводородов, но при не слишком большом, так как дихлориды тоже находят применение. Если молярное соотношение углеводородов к хлору составляет 5:1 при синтезе аллилхлорида и 2:1 при получении металлилхлорида, выход этих хлорпроизводных доходит до 80 %, причем избыток углеводородов отделяют и возвращают на реакцию. При производстве аллилхлорида выбор температуры обусловлен высокой селективностью замещения по сравнению с присоединением, и реакцию проводят при 500 – 520 °С. В случае металлилхлорида, когда присоединение незначительно, процесс осуществляют при 150 – 200 °С. Синтез дихлорбутенов ведут при ~300 °С и избытке бутадиена-1,3.

При хлорировании метана конечными продуктами являются метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод или их смеси. При синтезе дихлорметилена молярное соотношение $\text{CH}_4:\text{Cl}_2$ 4:1, причем

непрореагировавший метан и метилхлорид возвращают на реакцию. При получении хлороформа мольное соотношение $\text{CH}_4:\text{Cl}_2, 0,8:1$, причем непревращенный метан и метилхлорид возвращают на реакцию, получая наряду с хлороформом хлористый метилен и четыреххлористый углерод. Хлорирование метана ведут как чисто термическим путем при $500 - 550^\circ\text{C}$, так и термокаталитическим при $350 - 400^\circ\text{C}$.

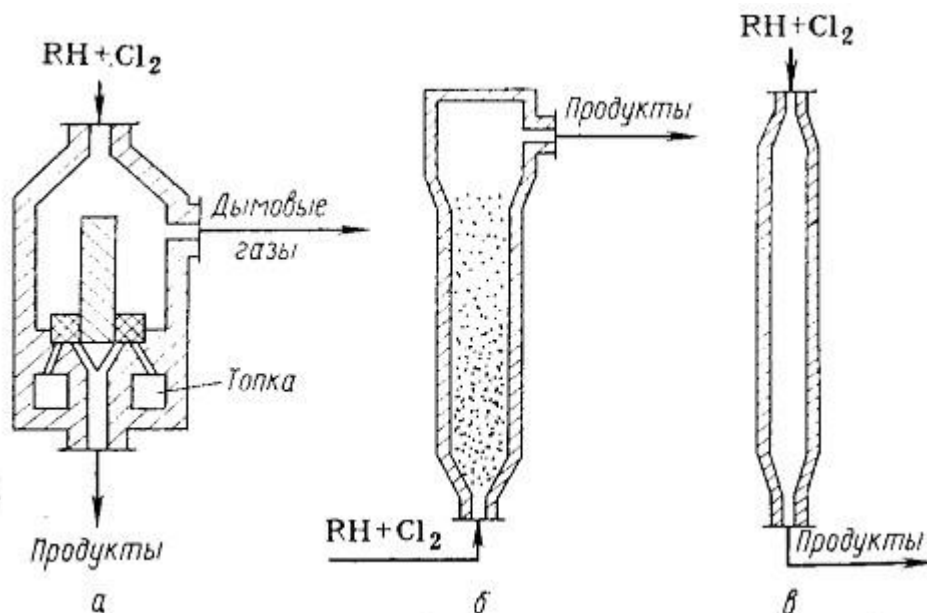


Рис. 2.3. Реакторы для газофазного хлорирования: *а* – с насадкой-теплоносителем; *б* – с псевдоожиженным слоем теплоносителя (катализатора); *в* – с предварительным подогревом смеси

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

Реакторы хлорирования в газовой фазе бывают трех основных типов (рис. 2.3). Общим для них являются защита стального корпуса (от действия высоких температур и коррозии) керамической футеровкой, а также автотермичность протекающего в них процесса. Последнее достигается тем, что выделяющееся при реакции тепло расходуется на нагревание смеси до нужной температуры и на потери в окружающую среду. При этом в зависимости от теплового баланса процесса приходится подавать реагенты в хлоратор холодными (при синтезе полихлоридов метана, когда тепловой эффект реакции очень велик) или предварительно прогретыми (при получении аллилхлорида).

В первом случае при термическом хлорировании используется хлоратор типа *а*, в котором холодные реагенты быстро подогреваются разогретой

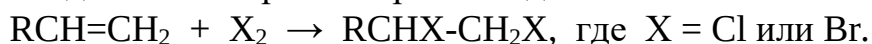
насадкой, играющей роль аккумулятора тепла. При термокаталитическом хлорировании то же самое достигается за счет нагретых частиц псевдооживленного слоя катализатора или теплоносителя (тип б), причем для сильноэзотермических синтезов полихлоридов метана регулирование температуры возможно за счет впрыскивания жидкого четыреххлористого углерода. В обоих случаях наблюдается значительное продольное перемешивание смеси, но при получении хлоридов метана это не так существенно, так как все они имеют практическое применение. При подаче в хлоратор подогретых реагентов (синтез аллилхлорида) реакция может начинаться уже в смесителе, и хлоратор выполняют в виде пустотелой трубы со значительным отношением ее высоты к диаметру (тип в). Время контакта при разных процессах хлорирования изменяется в пределах 0,1 – 2 с.

2.8. Ионно-каталитическое галогенирование

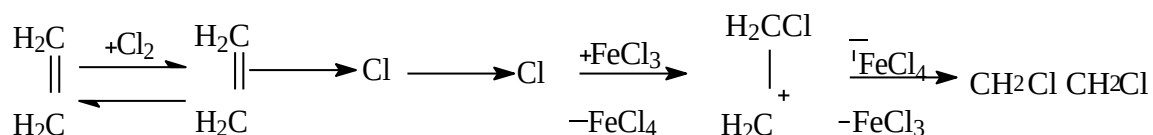
К этим процессам относится присоединение галогена по двойной и тройной связям, хлоргидринирование олефинов, реакции гидрохлорирования, замещения в ароматическое ядро и хлорирование некоторых кислород- и азотсодержащих соединений.

2.9. Аддитивное галогенирование с помощью свободных галогенов

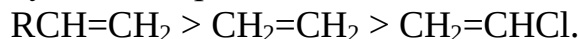
Присоединение галогенов по C=C связям. Пропуская исходные реагенты через жидкую фазу, которой обычно является продукт реакции, легко осуществить присоединение хлора или брома по двойной связи:



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



Роль FeCl_3 объясняют не только ускорением стадии перехода π -комплекса в σ -комплекс, но также образованием комплекса $\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}:\text{FeCl}_3$. Реакционная способность олефинов зависит от стабильности промежуточного катиона и изменяется следующим образом:

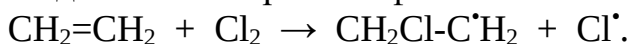


К присоединению хлора способен и ацетилен:



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

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

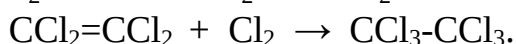
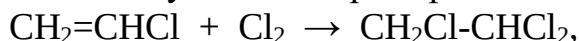


Для подавления этого процесса можно снизить температуру, но более эффективно применять ингибиторы цепных реакций и катализаторы апротонного типа. Один из возможных ингибиторов, а именно кислород, уже содержится в электролитическом хлор-газе, который и используют во всех рассматриваемых процессах без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

Получаемые продукты. Наиболее многотоннажным является 1,2-дихлорэтан $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ (т.кип.83,5 °C). Его получают присоединением хлора к этилену и применяют для производства мономеров – винилхлорида $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ и винилиденхлорида $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, полихлоридов этана и этилена (в особенности растворителей – три- и тетрахлорэтилена $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$), а также этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, полисульфидного каучука - тиокола $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}_x-)_n$ и ряда других продуктов. 1,2-Дихлорэтан входит также в состав некоторых фумигантов.

1,2-Дихлорпропан $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}_3$ (т.кип.98,6°C) получают хлорированием пропилена. Применяют как фумигант и для синтеза полисульфидного каучука.

1,1,2-Трихлорэтан и гексахлорэтан выгоднее синтезировать не радикально-цепным замещением 1,2-дихлорэтана, а более селективным присоединением хлора к соответствующим хлоролефинам:



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

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

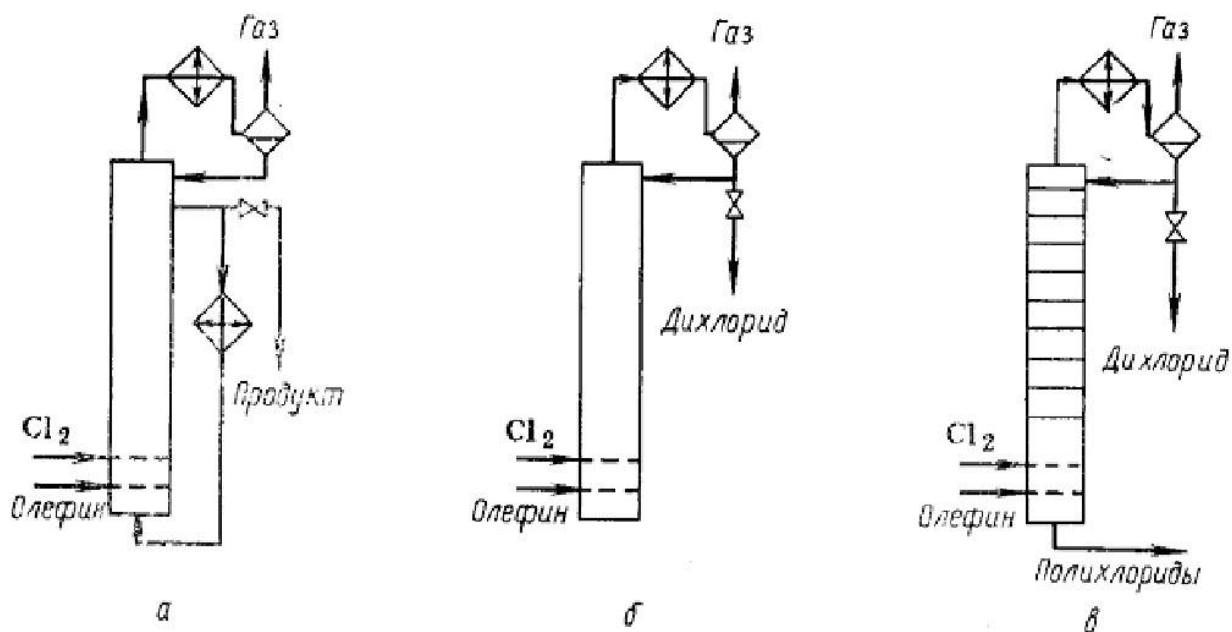


Рис. 2.4. Реакционные узлы для ионно-каталитического хлорирования в жидкой фазе: *а* – с выносным охлаждением; *б* – с отводом тепла за счет испарения; *в* – с совмещением хлорирования и ректификации

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

Реакционные узлы для этих процессов бывают трех типов (рис. 2.4). В первом случае реакцию проводят в барботажной колонне (тип *а*) с выносным охлаждением и обратным холодильником, в котором из отходящего газа конденсируются унесенные пары продуктов. Конденсат возвращают в реактор, а накапливающийся продукт выводят через боковой перелив и направляют на дальнейшую переработку.

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

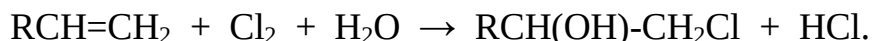
При получении сравнительно летучего 1,2-дихлорэтана значительная часть выделяющегося тепла снимается обратным конденсатором. Более того, выносной холодильник можно вообще устранить и отводить тепло за счет испарения. Дальнейшим усовершенствованием явилась ликвидация бокового слива продукта и организация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

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

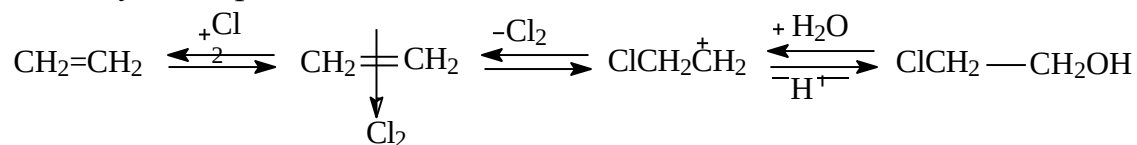
Отходящий газ обрабатывают также как при жидкофазном радикально-цепном хлорировании, но с тем отличием, что ввиду незначительного количества хлористого водорода его обычно поглощают водой, сбрасывая разбавленную соляную кислоту в канализацию. Жидкие продукты реакции, если это необходимо, очищают от катализатора и подвергают ректификации.

2.10. Реакция хлоргидринирования

При действии хлора на олефины в водной среде образуются хлоргидрины:



В этом случае электрофильным агентом, атакующим двойную связь, является молекула хлора:



Скорость реакции описывается простым уравнением второго порядка:

$$r = k \cdot [\text{RCH}=\text{CH}_2] \cdot [\text{Cl}_2].$$

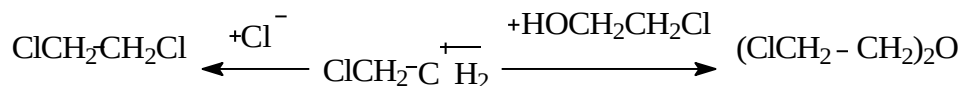
Реакционная способность олефинов изменяется в том же ряду, что и для реакций присоединения хлора:



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

Поэтому из пропилена образуется 1-хлорпропанол-2 – $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ с примесью изомерного 2-хлорпропанола-1 – $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHClCH}_3$.

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



Эти побочные реакции являются последовательными по отношению к хлоргидринированию, поэтому селективность процесса сильно зависит от концентрации анионов Cl^- и хлоргидрина в получаемом водном растворе. Эта зависимость типичная для всех процессов хлоргидринирования изображена на рис. 2.5. Видно, что удовлетворительный выход целевого продукта достигается лишь при получении разбавленных водных растворов хлоргидринов. Селективность зависит также от типа используемого реактора, который выгоднее делать более близким к модели идеального вытеснения.

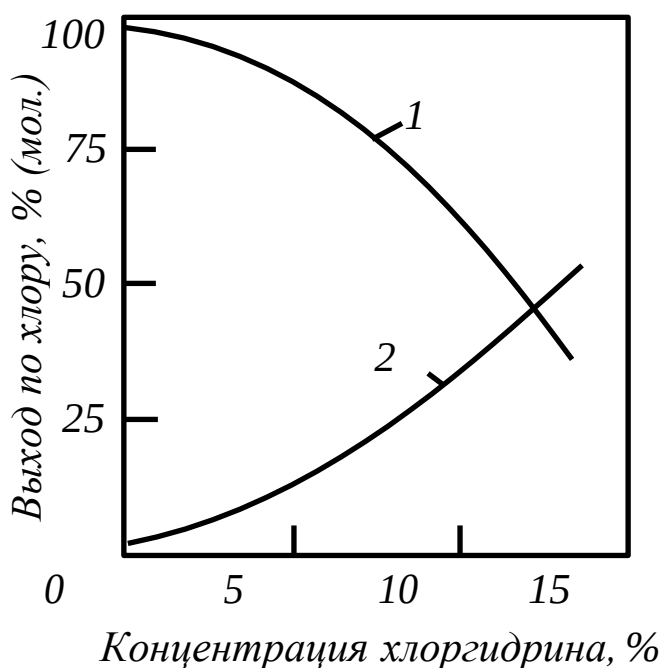
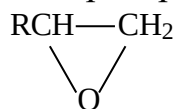


Рис. 2.5. Зависимость выхода хлоргидрина (1) и дихлорида (2) при хлоргидринировании этилена от концентрации хлоргидрина в растворе

Получаемые продукты. Промышленное значение этого процесса состоит в том, что хлоргидрины при обработке щелочами дают α -оксиды олефинов:



Побочные продукты: 1,2-дихлорпропан и β, β' -дихлор- диизопропиловый эфир $[\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)\text{CHOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}]$.

Пропиленхлоргидрин $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ применяется для производства пропиленоксида.

Дихлоргидрин глицерина $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ при обработке щелочью образует эпихлоргидрин, который получают из аллилхлорида и используют для синтеза эпоксидных полимеров, глицериновых эфиров и глицерина. Побочно образуется 1,2,3-трихлорпропан.

Технология процесса. Существуют два метода хлоргидринирования. По первому (рис. 2.6 тип а) пропилен и хлор барботируют через водный

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

Такой же способ применяют для получения дихлоргидрина глицерина, но аллилхлорид вводят в виде паров, разбавляя его газом-носителем. Аллилхлорид и хлор хорошо растворяются в органической фазе продуктов, где протекает присоединение хлора, поэтому для повышения селективности важно усиленное диспергирование смеси. При синтезе дихлоргидрина глицерина применяется другой способ проведения реакции (тип б), состоящий в предварительном приготовлении раствора хлорноватистой кислоты (рН 5) и последующем хлоргидринировании. Указанный раствор готовят, пропуская хлор через водный раствор карбоната и гидроксидов натрия или кальция:

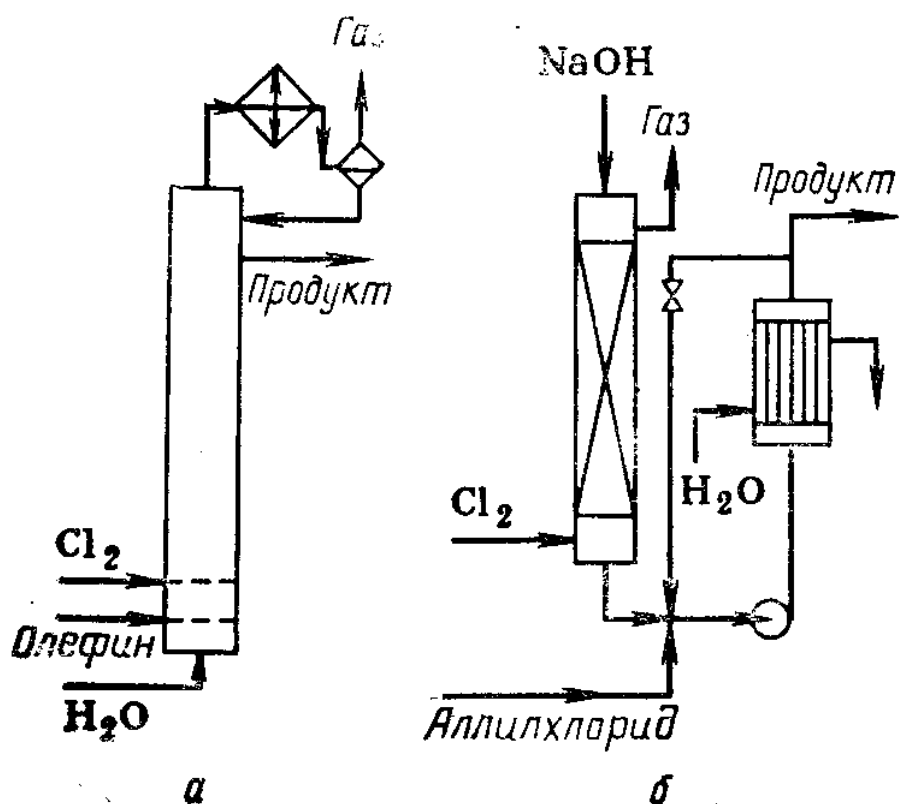
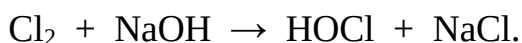


Рис. 2.6. Реакционные узлы для хлоргидринирования: а – барботажная колонна с обратным конденсатором; б – реакционный узел с получением отдельно гипохлорита и хлоргидринированием в трубчатом реакторе с рециркуляцией

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

2.11. Гидрогалогенирование

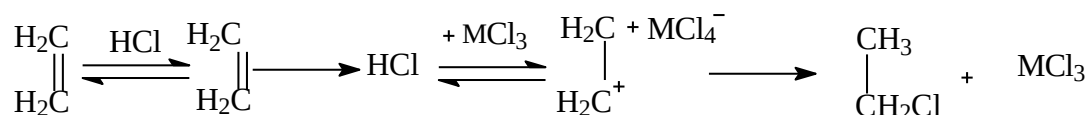
Важное практическое значение имеет гидрогалогенирование по двойной и тройной углерод-углеродным связям.

2.12. Гидрогалогенирование по C=C связи

Как уже отмечалось ранее, гидрогалогенирование является экзотермической обратимой реакцией. Ее равновесие смещается вправо при снижении температуры, и при $< 50^\circ\text{C}$ реакция становится практически необратимой:



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

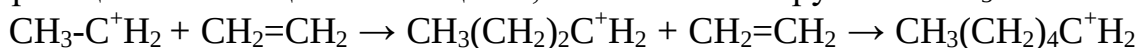


или промежуточным образованием металлхлористоводородной кислоты HAlCl_4 (или HFeCl_4), в которой протон приобретает высокую активность. Обоим механизмам соответствует одинаковое кинетическое уравнение, найденное экспериментально:

$$r = [\text{MCl}_3] \cdot [\text{RCH}=\text{CH}_2].$$

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

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



и т. д.

Образуются жидкие низкомолекулярные полимеры, выход которых растет при увеличении температуры. Снижению выхода способствуют относительно низкая температура и избыток хлорида водорода, который обеспечивает, в том числе более полное превращение органического реагента.

Получаемые продукты. Наиболее ценными являются этилхлорид C_2H_5Cl (т.конд.12,3°C), получают присоединением хлорида водорода к этилену при катализе $AlCl_3$; побочно образуются низшие полимеры. Этилхлорид широко применяют как этилирующий агент при производстве диэтилдихлорсилана $(C_2H_5)_2SiCl_2$, тетраэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_4$, этилмеркаптана C_2H_5SH и этилцеллюлозы, а также для местной анестезии в медицине. Аналогично из этилена и бромид водорода получают этилбромид C_2H_5Br (т.кип.38,4°C), который применяют для изготовления тетраэтилсвинца, добавляемого к моторным топливам для повышения их октанового числа.

Технология процесса. Чтобы сместить равновесие в нужную сторону и подавить побочные реакции полимеризации, гидрохлорирование ведут при низких или умеренных температурах (от минус 10 до 30 – 40 °C); избыток хлорида водорода составляет 3 – 5 %.

При гидрохлорировании этилена и винилхлорида используется наиболее удобный способ взаимодействия двух газов – их барботирование через жидкий продукт реакции (аналогично взаимодействию олефинов с хлором). Газы растворяются в жидкости, содержащей катализатор, и реагируют в этом растворе. При синтезе хлорэтана, чтобы сохранить его в жидком состоянии, требуется низкая температура или повышенное давление. При гидрохлорировании винилиденхлорида, который является низкокипящей жидкостью, его барботируют через раствор.

Процесс ведут в реакторах типа барботажных колонн, причем схема реакционного узла аналогична изображенному на рис. 2.4 тип *а*. Из отходящих газов после холодильника отделяют конденсат, а избыток хлорида водорода направляют на абсорбцию водой. Жидкий продукт, стекающий через боковой перелив колонны, нейтрализуют щелочью и перегоняют. В случае синтеза хлорэтана кроме приведенной схемы возможна и другая (рис. 2.4 тип *б*), где выделяющееся тепло отводится только обратным конденсатором за счет испарения продукта в реакторе. Ввиду высокой летучести хлорэтана его необходимо извлекать из отходящего газа (абсорбцией или адсорбцией).

2.13. Гидрохлорирование по $C\equiv C$ связи

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



По своей экзотермичности они почти в два раза превосходят реакцию гидрохлорирования олефинов.

Реакцию гидрохлорирования ацетилена и его гомологов проводят в

присутствии селективных катализаторов, ускоряющих только первую стадию присоединения. Используются соли двухвалентной ртути и одновалентной меди. В газофазном процессе при 150 – 200 °С из солей двухвалентной ртути применяют сулему HgCl_2 , причем используются возможно более сухие реагенты. При этом побочно образуется ацетальдегид (за счет остаточной влаги) и 1,1-дихлорэтан (выход менее 1 %).

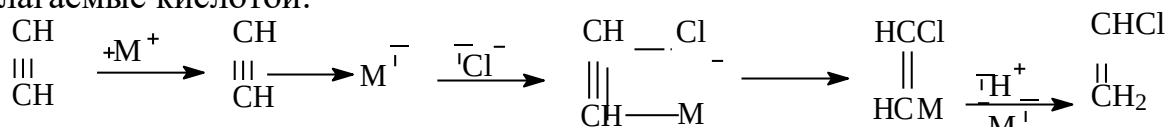
Для жидкофазного гидрохлорирования пригодна соль одновалентной меди (она не дезактивируется и мало ускоряет взаимодействие ацетиленовых с водой). Катализатор представляет собой раствор Cu_2Cl_2 в соляной кислоте, содержащей хлорид аммония.

Побочный процесс – димеризация ацетилена, приводящая к образованию винилацетилена:

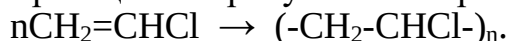


Для подавления этой реакции требуется высокая концентрация HCl . В ходе процесса непрерывно укрепляют кислоту хлористым водородом.

Каталитическое действие солей ртути и меди на реакцию гидрохлорирования объясняют образованием координационных комплексов, в которых ацетилен активируется и взаимодействует с хлорид-анионами. Причем промежуточно получают переходные состояния с металл-углеродной связью или настоящие металлоорганические соединения, быстро разлагаемые кислотой:

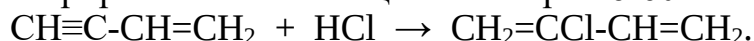


Получаемые продукты. Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (т.конд. минус 13,9°С) – важнейший мономер для синтеза различных полимерных материалов. При полимеризации в присутствии пероксидов он дает поливинилхлорид:



Он служит также промежуточным продуктом для синтеза 1,1,2-трихлорэтана, винилиденхлорида и метилхлороформа.

Хлоропрен $\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$ (т.кип. 59,4°С) получают жидкофазным гидрохлорированием винилацетилена при 40-60°С в присутствии Cu_2Cl_2 :



Хлоропрен – ценный мономер для производства синтетических каучуков с высокой маслостойкостью.

Производство винилхлорида из ацетилена. Промышленный синтез винилхлорида из ацетилена и хлорида водорода представляет собой газофазный гетерогенно-каталитический процесс.

Катализатор готовят, пропитывая активированный уголь водным раствором сулемы, с последующей сушкой. В полученном катализаторе содержится 10 %(масс.) HgCl_2 . Ввиду сильной токсичности сулемы и взрывоопасности ацетилена, предъявляются жесткие требования в отношении техники безопасности и охраны труда.

Смесь ацетилена и хлорида водорода пропускают через реакционное пространство, заполненное твердым катализатором. Исходные вещества должны быть сухими. Хлорид водорода берут в небольшом избытке по отношению к ацетилену (5 – 10 %). Это увеличивает степень конверсии ацетилена. Оптимальной температурой считается 160 – 180 °С. При постепенной потере сулемы и снижении активности катализатора температуру реакции увеличивают до 200 – 220 °С.

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

Технологическая схема производства представлена на рис. 2.7. Предварительно очищенный ацетилен проходит огнепреградитель 1 и осушается на первом этапе за счет конденсации влаги в рассольном холодильнике 2, а затем твердой щелочью в колонне 3. В смесителе 4 он смешивается с сухим хлоридом водорода и поступает в трубчатый реактор 5.

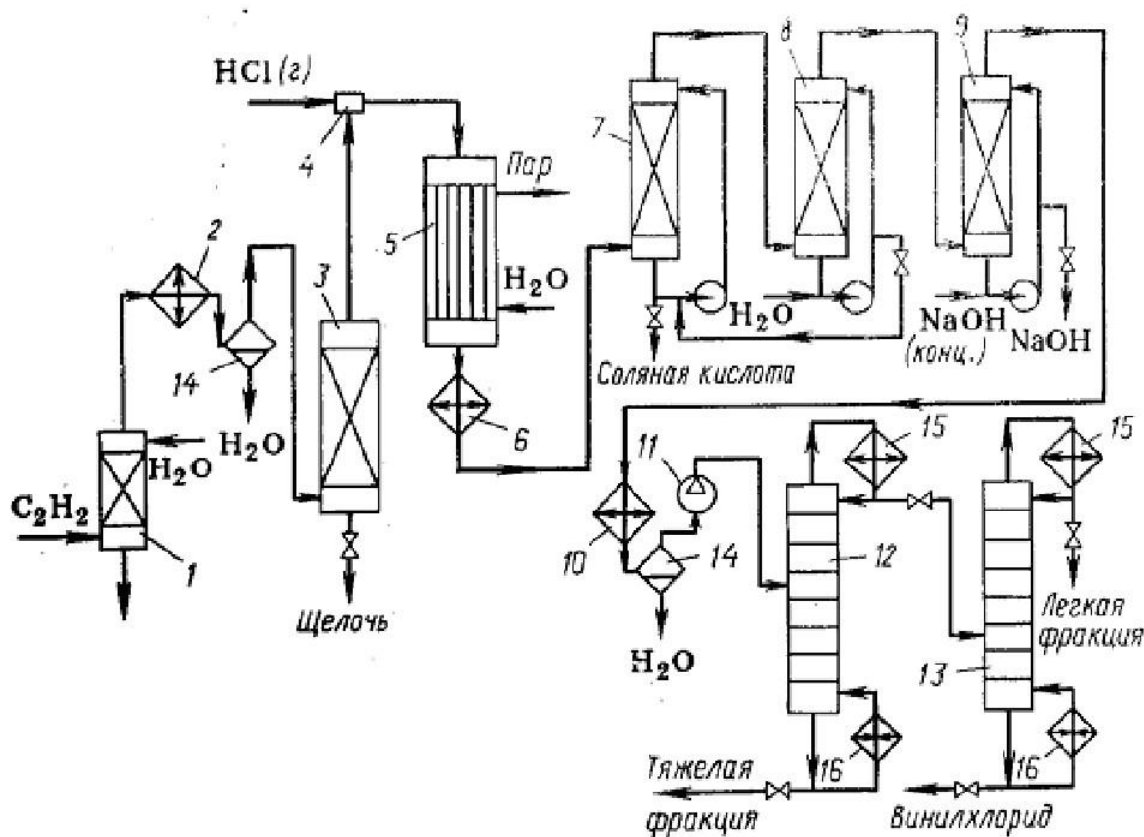


Рис. 2.7. Технологическая схема получения винилхлорида гидрохлорированием ацетилена: 1 – огнепреградитель; 2, 6, 10 – холодильники; 3 – осушительная колонна; 4 – смеситель; 5 – реактор; 7 – 9 – скрубберы; 11 – компрессор; 12, 13 – ректификационные колонны; 14 – сепаратор; 15 – дефлегматоры; 16 – кипятильники

Степень конверсии ацетилена составляет 97 – 98 %. Реакционные газы содержат 93 % винилхлорида, 5 % хлорида водорода, 0,5 – 1,0 % ацетилена и по 0,3 % ацетальдегида и 1,1-дихлорэтана. Они уносят с собой пары сулемы. Газ охлаждается в холодильнике 6 и очищается от сулемы и хлорида водорода последовательно в скрубберах 7, 8 и 9 20 %-й соляной кислотой,

водой и циркулирующей щелочью. После этого газ осушают в рассольном холодильнике 10 и сжимают компрессором 11 до 0,7–0,8 МПа. Смесь последовательно разделяют в ректификационных колоннах 12 и 13, отделяя вначале тяжелый остаток (1,1-дихлорэтан), а затем легкий погон (ацетилен, остатки ацетальдегида).

Недостатком этого метода является применение дорогостоящего ацетилена и высокая токсичность сулемы, а при синтезе хлоропрена – еще и низкий выход продукта.

2.14. Хлорирование ароматических соединений

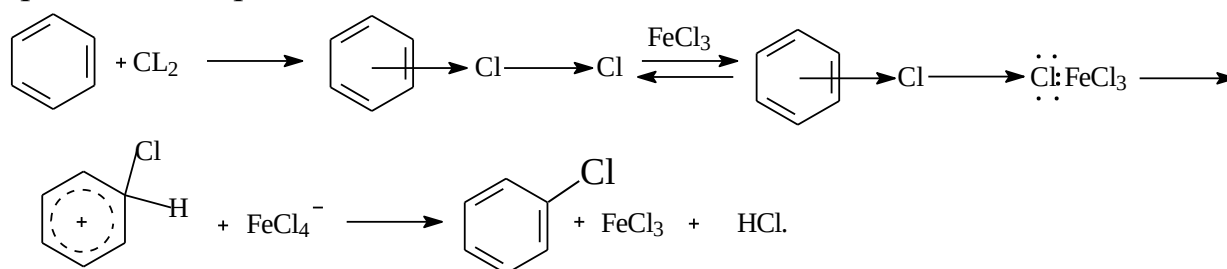
Ароматические соединения в принципе способны к трем различным химическим превращениям под действием свободных галогенов: к замещению атомов водорода в ароматическом ядре или в боковой цепи и к присоединению хлора по связям в ядре. Все эти процессы получили применение в промышленности.

2.14.1. Хлорирование в ароматическое ядро

Взаимодействие со свободными галогенами, ведущее к замещению атомов водорода в ядре, является одной из типичных реакций ароматических соединений. Она в большинстве случаев протекает в присутствии гомогенных катализаторов, но в очень мягких условиях, вследствие чего другие возможные направления хлорирования не получают развития. Наоборот, они могут быть осуществлены, как правило, только в отсутствие катализаторов, направляющих хлор в ядро.

К числу катализаторов хлорирования в ядро принадлежат свободный йод, а также галогениды железа, алюминия, цинка, сурьмы, олова и другие апротонные кислоты. Процесс ускоряется и самими металлами, но их влияние, несомненно, обусловлено образованием хлоридов при действии свободного хлора. Практическое значение получил самый дешевый из металлов – железо, функционирующее в виде FeCl_3 .

Считается, что первой стадией реакции является образование π -комплекса ароматического соединения с молекулой хлора. Катализатор взаимодействует с этим комплексом, что помогает поляризации связей и образованию карбокатиона:

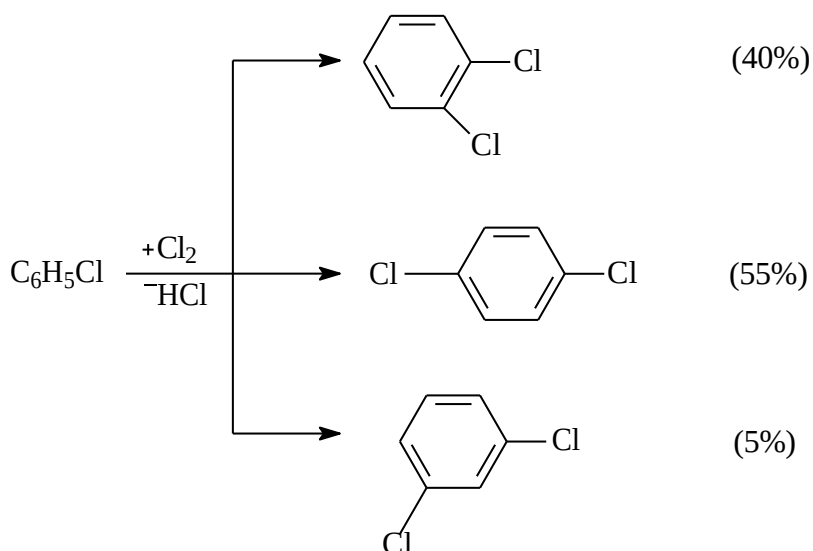


Кинетические исследования показали, что скорость реакции выражается следующим уравнением:

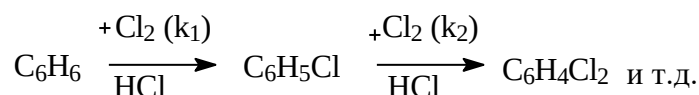
$$r = k[\text{MeCl}_n] [\text{ArH}] [\text{Cl}_2].$$

Это вполне соответствует изложенному механизму.

Влияние заместителей в ароматическом ядре на его реакционную способность и ориентацию реагента при дальнейшем замещении остается при хлорировании таким же, как в других реакциях электрофильного замещения ароматических соединений. Электронодонорные группы ($-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$) повышают способность к замещению и ориентирует галоген преимущественно в *орто*- и *пара*-положения, а электроноакцепторные заместители ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ и др.) понижают реакционную способность и приводят к образованию в основном *мета*-изомеров. Среди других реакций электрофильного замещения хлорирование отличается повышенной чувствительностью к влиянию заместителей. Так, при некаталитической реакции в растворе уксусной кислоты толуол хлорируется в 343 раза, а пентаметилбензол – в $4 \cdot 10^9$ раз быстрее бензола. При хлорировании в присутствии хлорного железа эта величина уменьшается, но все же толуол реагирует в 4–5 раз быстрее бензола. В фенолах активирующее действие оксигруппы настолько велико, что фенолы хлорируются вообще без катализаторов. Атомы галогена дезактивируют ароматическое ядро и направляют дальнейшее замещение преимущественно в *орто*- или *пара*-положение:



Таким образом, в системе последовательно параллельных реакций хлорирования ароматических соединений последующая стадия всегда идет медленнее предыдущей:

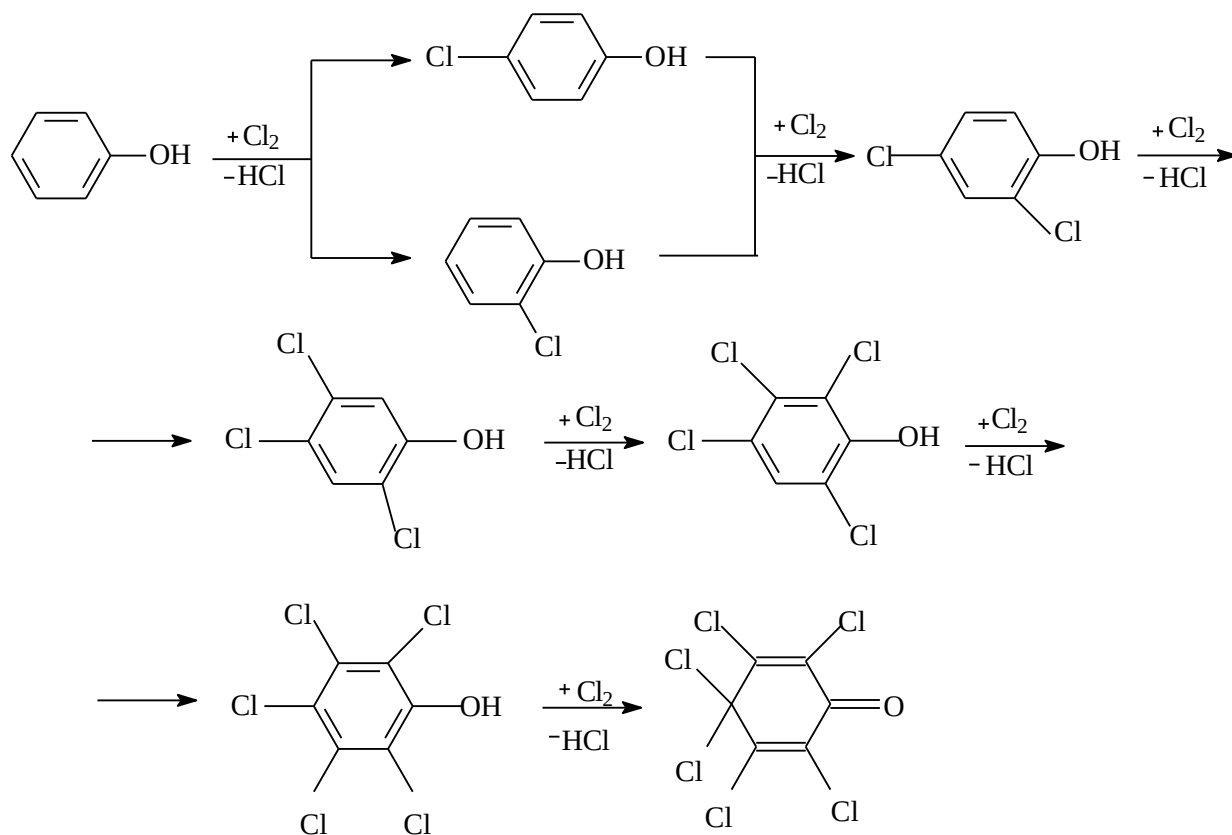


Причем отношение k_2/k_1 , равное 0,12, меньше величины, характерной для хлорирования парафинов. Вследствие этого при хлорировании бензола максимум образования промежуточного продукта (хлорбензола) составляет около 70 мол. %, что позволяет получать хлорбензол при сравнительно небольшом избытке бензола по отношению к хлору. Общий характер кривых, характеризующих состав продуктов хлорирования при разном соотношении реагентов, остается тем же самым.

Продукты, получаемые хлорированием в ядро. Хлорбензол C_6H_5Cl (бесцветная жидкость; т.кип. $132^\circ C$) имеет некоторое применение как растворитель, но главным образом используется в качестве промежуточного продукта в производстве некоторых аминов, нитрохлорбензолов, хлоранилинов, нитрофенолов, из которых получают затем красители, лекарственные и взрывчатые вещества, пестициды. Из хлорбензола синтезируют известный инсектицид 4,4'-дихлордифенилтрихлорметан, называемый ДДТ.

Дихлорбензолы, *о*-Дихлорбензол – жидкость, кристаллизующаяся при минус $14,5^\circ C$ и кипящая при $180 - 183^\circ C$. *п*-Дихлорбензол – кристаллическое вещество (т. пл. $53^\circ C$; п. кип. $173,4^\circ C$).

Технический *о*-дихлорбензол, состоящий из смеси трех изомеров (в том числе 70 % *орто*-изомера), применяется как растворитель и абсорбент. *п*-Дихлорбензол, образующийся вместе с *о*-дихлорбензолом в качестве побочного продукта при хлорировании бензола, обладает значительным инсектицидным действием и нашел применение как ядохимикат.



Полихлорнафталины, содержащие три и более атомов хлора на одну молекулу нафталина, получают хлорированием расплавленного нафталина в

присутствии хлоридов металлов. Под названием «галовакс» они применяются в электротехнической промышленности в качестве диэлектриков, а также для пропитки бумаги и тканей с целью придания огнестойкости.

Хлорфенолы получают в промышленности действием хлора на фенол.

При этом последовательно образуются такие хлорпроизводные:

Из них 2,4-дихлорфенол и 2,4,5-трихлорфенол применяют для синтеза важных гербицидов – продуктов конденсации хлорфенолов с монохлоруксусной кислотой (2,4-Д и 2,4,5-Т), имеющих общую формулу $\text{Ar-OCH}_3\text{-COONa}$.

Для этой же цели используют 2-метил-4-хлорфенол, получаемый хлорированием *о*-крезола. Эффективными средствами для борьбы с сорняками являются также пентахлорфенолят натрия и трихлорфенолят меди. Пентахлорфенол обладает сильным бактерицидным действием и применяется для пропитки и консервации древесины.

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

Выбор условий реакции. Синтез хлорбензола ведут при избытке бензола по отношению к хлору до 2:1. При этих условиях в реакционной массе содержится 5 – 10 % дихлорпроизводных и около 40 % непрореагировавшего бензола. Температуру процесса можно выбирать достаточно свободно, так как хлорирование бензола с железным катализатором протекает очень быстро даже при низких температурах. Раньше считалось, что при понижении температуры уменьшается выход дихлорпроизводных, и поэтому проводили процесс при 35 – 40 °С, используя в качестве хладагента воду. Но в дальнейшем было найдено, что температура мало влияет на образование дихлорпроизводных, и теперь реакцию проводят при температуре около 80 °С в жидкой фазе.

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

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

Типы реакционных устройств и их работа. Хлорирование ароматических соединений в ядро можно вести периодическим или непрерывным методом. Для периодического процесса применяют реактор с мешалкой и внутренним охлаждением, подобный изображенному на рис. 2.1 (тип б), с тем изменением, что внутри аппарата имеются полки для катализатора (стальные стружки).

Однако при хлорировании бензола ввиду высокой скорости самой химической реакции эффективность процесса лимитируется скоростью отвода выделяющегося тепла. Это послужило причиной коренных изменений устройства хлоратора и метода теплоотвода. Отказавшись от внутреннего охлаждения реакционной массы, воспользовались более эффективным способом – отводом тепла за счет испарения части бензола, который после конденсации в обратном холодильнике возвращается в хлоратор. В таком виде реакционный узел становится аналогичным реактору для аддитивного хлорирования олефинов (рис. 2.4 тип б). Конструкция реактора сильно упрощается, и происходит автоматическое саморегулирование температуры, исключая возможность перегревов. При хлорировании фенола ввиду его высокой температуры кипения этот метод неприменим.

При осуществлении непрерывного процесса хлорирования ароматических соединений в ядро возникают те же проблемы, что и при жидкофазном хлорировании парафинов. В хлораторах, подобных изображенному на рис. 2.4 (тип а), не удастся избежать продольного перемешивания. Рекомендовано применение каскада таких реакторов, что снижает образование полихлоридов.

2.15. Процессы фторирования

В настоящее время трудно назвать такую область науки и техники, дальнейшее развитие которой не зависело бы от уровня развития современной химии. Новейшая техника с чрезвычайно жесткими условиями ее эксплуатации требует создания более химически и термически устойчивых материалов. Эти требования удовлетворяются в результате познания химии тех элементов, которые еще 60 лет назад практически не использовались. К подобным элементам прежде всего относится фтор, химия которого начала бурно развиваться в конце 40-х годов прошлого столетия. Причиной ее развития явились потребности вновь создаваемой атомной промышленности, предъявившей к материалам требования, которые могли быть удовлетворены только использованием неорганических и органических производных фтора. Это в первую очередь касалось летучих производных урана, посредством которых было достигнуто диффузионное разделение изотопов ^{238}U и ^{235}U . Таким соединением явился гексафторид урана (UF_6). Для его получения необходимо было создать производство фтористого водорода и фтора, что послужило в свою очередь толчком к созданию смазочных и уплотнительных материалов, устойчивых в агрессивных средах.

Затем были разработаны методы синтеза различных полностью фторированных и фторхлорсодержащих олефинов, полимеризацией которых получены новые смазочные материалы и полимеры, превзошедшие по химической устойчивости благородные металлы. Перфторуглеродные масла оказались способными длительное время работать в чрезвычайно жестких условиях эксплуатации. Твердые и эластичные перфторполимеры и в первую очередь политетрафторэтилен (тефлон) и фторкаучуки широко вошли не только в технологию атомной промышленности, но буквально во все области новой, в том числе космической техники и высокоскоростной авиации.

Очень скоро стали производиться летучие фторхлорсодержащие углеводороды (фреоны, хладоны), термодинамические свойства которых способствовали бурному развитию холодильной техники. На базе фреонов были созданы аэрозольные упаковки, обеспечивающие тонкое распыление различных инсектицидов, гербицидов, красителей, лаков и других продуктов. Бромфторуглероды зарекомендовали себя как эффективные огнегасители. Огнетушителями, созданными на их основе, были снабжены самолеты, танки, подводные лодки, а также музеи, библиотеки. Большое значение фторорганические соединения приобрели также в медицине. Это прежде всего касается синтеза безвредных общих анестетиков ($\text{CF}_3\text{-CHClBr}$), противовоспалительных средств, депрессантов (трифтораминазин) и противораковых препаратов (5-фторурацил).

Водные эмульсии некоторых полностью фторированных веществ (перфторэфиры, перфторамины и др.) являются активными переносчиками кислорода, по эффективности не уступающими крови. Животные, у которых кровь полностью заменена эмульсией указанных веществ, продолжают существовать; при этом в результате нормального метаболизма эмульсия заменяется на кровь.

Из реакций введения атома фтора в молекулы органических веществ наибольшее значение имеют:

- 1 – действие молекулярного фтора и некоторых фторидов металлов, находящихся в высшем валентном состоянии (CoF_3 , MnF_3 , AgF_2); при этом происходит главным образом замещение на фтор атома водорода;
- 2 – действие фторида водорода и его солей, в которых атомы металла находятся в нормальном валентном состоянии (AgF , ZnF_2 , HgF_2 , SbF_3 , PbF_4 , SiF_4); при этом на фтор замещается в основном атом хлора.

2.16. Фторирование элементарным фтором и высшими фторидами металлов

Прямое действие фтора на органические вещества приводит к бурной реакции, сопровождающейся вспышками и взрывами. В результате получают фторид водорода и продукты разложения органических молекул (C , CF_4). Это происходит вследствие высокой экзотермичности, превосходящей энергию разрыва углерод-углеродных связей.

Более спокойно реакция протекает при разбавлении фтора (и паров органического вещества) инертным в данных условиях газом, воспринимающим часть выделяющегося тепла и выводящим систему из весьма широких пределов взрываемости. Таким газом служит азот. При фторировании в жидкой фазе также используются устойчивые к действию фтора растворители (фторуглероды, при низких температурах – CCl_4). Кроме того в широко распространенной газофазной реакции используется теплопроводящая насадка (например, из медной проволоки).

Механизмы хлорирования и фторирования углеводородов имеют важное отличие. Причина – очень слабая электрофильность молекулы фтора, поэтому происходят только радикально-цепные реакции. Для них не требуется посторонних инициаторов, цепь зарождается самопроизвольно за счет взаимодействия фтора с углеводородом, дальнейшее развитие цепи протекает обычным образом. Хлорирование алканов осуществляется по *радикально-цепному механизму*. Сходный механизм фторирования алканов заключается в *альтернативном пути (1б) инициирования свободных радикалов*.

Хлорирование – инициирование:



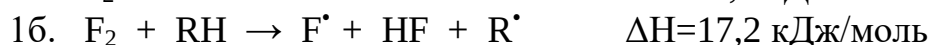
Хлорирование – развитие цепи:



Хлорирование – обрыв цепи:



Фторирование – инициирование:



Фторирование – развитие цепи:



Фторирование – обрыв цепи:



В противоположность хлорированию, где энергия, затраченная в процессе инициирования больше, чем энергия, выделяющаяся на стадии развития цепи, фторирование элементарным фтором включает стадии развития цепи, во время которых выделяется большее количество энергии, чем на стадии инициирования.

Другая особенность состоит в высокой активности и связанной с этим малой избирательности фтора при его атаке органической молекулы. Так, в

отличие от хлорирования, при фторировании идут одновременно реакции замещения и присоединения, причем замещаются почти с одинаковой вероятностью разные атомы водорода, в том числе в уже образовавшихся фторпроизводных. Кроме того, существенное развитие получает расщепление по углерод-углеродным связям.

В промышленности фторирование ведут главным образом для получения перфторпроизводных углеводородов (перфторуглероды), отличающиеся очень высокой термической и химической стабильностью. Например, продукты фторирования средних фракций нефти используются как термические смазочные масла и гидравлические жидкости, а производные фракции $C_7 - C_{10}$ – в качестве растворителей.

Элементарный фтор обладает высокой реакционной способностью и намного более активен, чем кислород и хлор-элементы, которые являются хорошими окислителями и обладают высокой электроотрицательностью. Одной из причин уникально высокой реакционной способности фтора можно считать его очень малую энергию диссоциации (154 кДж/моль). Низкое значение энергии диссоциации обуславливает то, что реакции с участием фтора протекают при достаточно низких температурах (минус 160 – минус 120 °C). Атом фтора, получающийся при диссоциации молекулы фтора, представляет собой частицу, которая стремится присоединить электрон и образует крайне прочные связи с атомами углерода и водорода. Энергия, выделяющаяся при образовании связей C-H и C-F, тратится на диссоциацию дополнительного числа атомов фтора. Поэтому элементный фтор бурно реагирует с органическими веществами с выделением большого количества тепла, и эти реакции не являются избирательными.

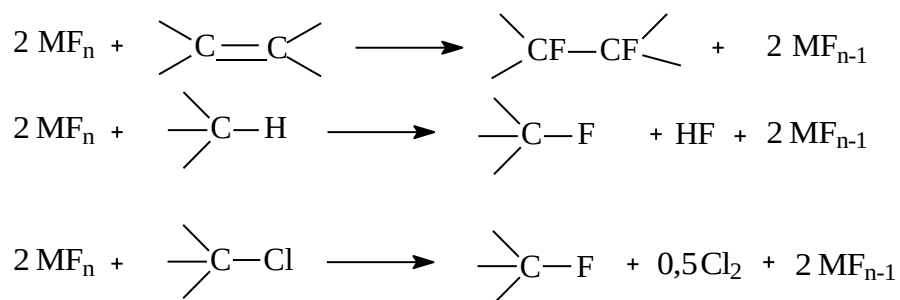
Использование элементарного фтора в качестве фторирующего агента очень ограничено и осуществляется при низких температурах или значительном разбавлении.

2.17. Окислительное фторирование фторидами металлов высшей валентности

Существуют несколько способов фторирования.

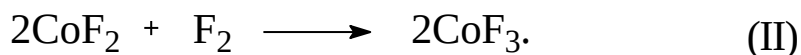
Каталитическое фторирование осуществляют в аппарате с медной стружкой, покрытой слоем серебра: в аппарат подают фтор и углеводород, разбавленный азотом. Роль меди обусловлена ее высокой теплопроводностью и состоит в аккумулировании выделяющегося тепла. Серебро, как полагают, достаточно мягко фторирует углеводород. Однако происходит и прямое взаимодействие углеводорода с фтором, вследствие чего выход целевого продукта относительно мало – от 40 до 80 – 90 %.

Многие фториды металлов высшей валентности способны окислительно фторировать олефины и алканы, а также замещать на фтор галогены.



Для получения фторидов металлов высшей валентности – CoF_3 , AgF_2 , MnF_3 , UF_6 , BiF_5 , PbF_4 – необходимо окислить фтором соединения низших валентностей указанных элементов. Фториды металлов высшей валентности, особенно CoF_3 , наиболее широко применяются при получении перфторароматических соединений.

Металлофторидный процесс получил наибольшее распространение. Он основан на использовании фторидов металлов (CoF_3 , MnF_3), взаимодействующих с углеводородами сравнительно мягко и с не столь большим выделением тепла. Отработанную соль вновь регенерируют под действием фтора:



Общая теплота реакции фтора с углеводородом, составляющая 460 кДж/моль [217 кДж/моль (I) + 243 кДж/моль (II)], расходуется на две стадии, из которых углеводород принимает участие только в одной, имеющей умеренный тепловой эффект. Вследствие этого получается большой выход продукта.

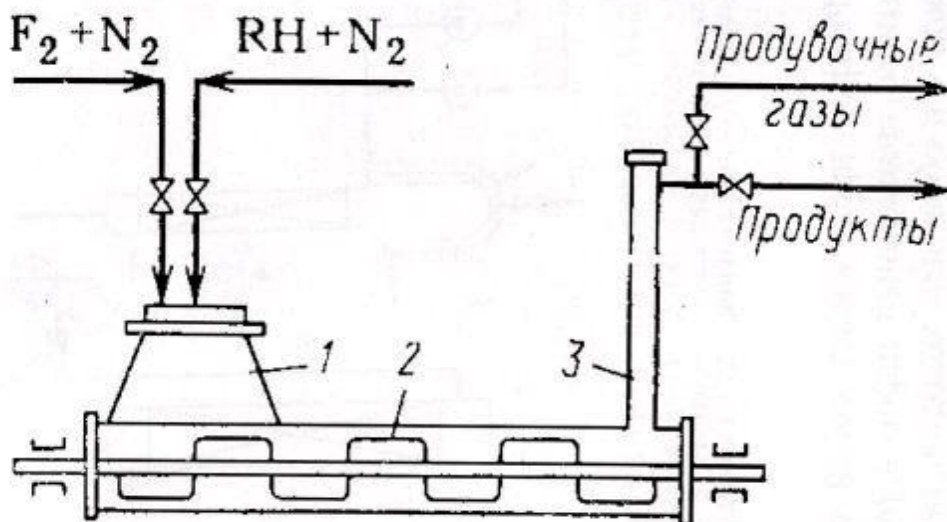


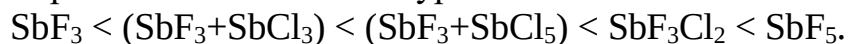
Рис. 2.8. Реакторный узел для металлофторидного фторирования:
1 – загрузочный люк; 2 – лопастная мешалка; 3 – выводная труба

Реакционный аппарат (рис. 2.8) представляет собой горизонтальную стальную трубу с лопастной мешалкой, вращающейся со скоростью ~ 20 об/мин. Труба примерно на половину заполнена фторидом кобальта (III). В левую ее часть, где находится загрузочный люк, поступают пары органического реагента, разбавленные 5–10-кратным избытком азота. С другого конца реактора отводят образовавшиеся продукты, которые сначала попадают в выводную трубу, где освобождаются от захваченных частиц фторида кобальта (II) и затем направляются на охлаждение и разделение.

Реакцию ведут до тех пор, пока 50 % CoF_3 не превратится в CoF_2 . Температура не одинакова по длине трубы: 150–200 °C на входе и 300–380 °C на выходе. Это объясняется тем, что углеводороды фторируются достаточно быстро и во избежание деструкции желательна низкая температура. В то же время замещение последних атомов водорода протекает со значительным трудом, и для этого требуется более высокая температура. Оптимальное время контакта составляет 2–3 мин. После того как 50 % CoF_3 израсходуется, прекращают подачу углеводорода и продувают реактор азотом. Затем регенерируют CoF_2 , пропуская при 250 °C свободный фтор, разбавленный азотом. Опять продувают аппарат азотом с целью вытеснения остатков фтора и снова начинают реакцию. Таким образом, работа реактора является периодической и состоит из двух операций продувки. Это существенный недостаток данного метода.

2.18. Фториды трех- и пентавалентной сурьмы в реакциях замещения

Фторирующая способность фторидов сурьмы плавно меняется от относительно мягкого агента - трехфтористой сурьмы через смесь SbF_3 и SbCl_5 к пентафтористой сурьме, являющейся мощным фторирующим агентом. Трехфтористая сурьма не намного активнее фтористого водорода и не меняет своих свойств в смеси с ним. Может быть представлен такой ряд активности смесей трех- и пентавалентной сурьмы:



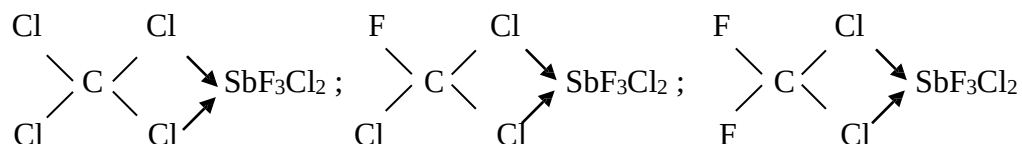
Порядок активности смесей трех- и пентавалентной сурьмы в реакциях замещения атомов галогенов впервые сформулирован А.Н. Хенном и состоит в следующем:

1. Легко замещаются активированные атомы галогенов, особенно в группах - CCl_3 .
2. Группы - CCl_3 обладают высокой реакционной способностью и постепенно превращаются в группы - CFCl_2 и - CF_2Cl . Переход их в группу - CF_3 идет с трудом.
3. Группы $\text{R}_1\text{R}_2\text{CCl}_2$, связанные с двумя алкильными группами, также высокоактивны и могут быть превращены в группы $\text{R}_1\text{R}_2\text{CFCl}$ и $\text{R}_1\text{R}_2\text{CF}_2$.
4. Группа - CHCl_2 реагирует не так легко и постепенно приводит к образованию группы - CHFCl и с трудом - CHF_2 .
5. Группы - CH_2Cl и $>\text{CHCl}$ взаимодействуют с трудом и редко переходят

в группы CH_2F и $>\text{CHF}$.

6. Чем больше атомов водорода в молекуле, тем больше возможности разложения и возникновения побочных реакций.

В 1961 г. было показано, что для фторирования соединений $>\text{CCl}_2$ или CCl_3 необходима хелатная структура с двумя атомами хлора. Реакция протекает ступенчато путем последовательного обмена одного атома хлора на фтор:



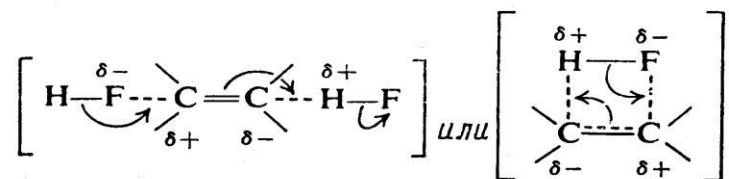
2.19. Фторирование фторидом водорода

Фтористый водород наиболее широко используется в качестве фторирующего агента и является основным сырьем химической промышленности фтора. Углеводородные олефины, не имеющие объемистых заместителей у кратной связи, легко присоединяют фтористый водород:



Присоединение фторида водорода к галогенолефинам протекает в зависимости от заместителей, находящихся у двойной связи. Чем больше замещены олефины, тем труднее происходит присоединение фторида водорода.

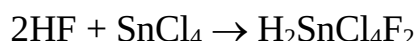
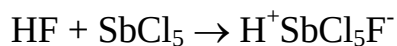
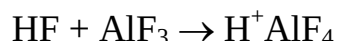
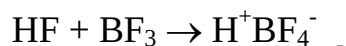
Для того чтобы присоединить фторид водорода к тетрахлорэтилену, требуется катализатор при умеренной температуре, в то время как гексахлорпропилен не присоединяет фторид водорода. В качестве механизма присоединения предлагается синхронный процесс, где разделение зарядов осуществляется в переходном состоянии. Реакция может проходить либо через линейное, либо через циклическое переходное состояние:



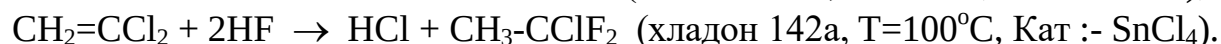
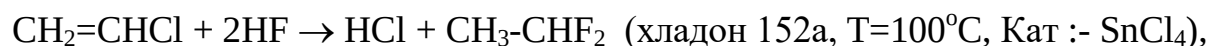
Многие три- и тетрагалогензамещенные олефины присоединяют фтористый водород только в присутствии катализатора. В качестве катализаторов используют BF_3 ; AlF_3 ; SbCl_5 ; SnCl_4 .

Вероятно, что действие катализаторов при присоединении фтористого водорода к галогенолефинам заключается в связывании иона фтора с образованием новой кислоты. Сила этой новой кислоты больше силы фторида водорода, и поэтому она активнее по отношению к слабому льюисовскому основанию, каким является галогензамещенный олефин. Все

эффективные катализаторы присоединения фторида водорода дают очень устойчивые комплексные фториды с безводным фторидом водорода:



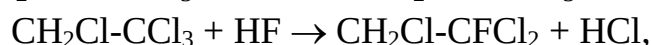
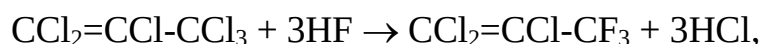
Эти каталитические реакции присоединения фторида водорода к галогенолефинам имеют важное промышленное значение:



Фторид водорода – мягкий фторирующий агент в реакциях замещения галогенов. Полное замещение может быть достигнуто только в тех соединениях, где все атомы галогенов активированы соседними группами, как, например, в бензотрихлориде:

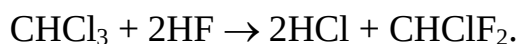


В основном фторид водорода атакует только тригалогенметильные группы и оставляет нетронутыми другие атомы. Степень замещения зависит от наличия соседних заместителей и условий:

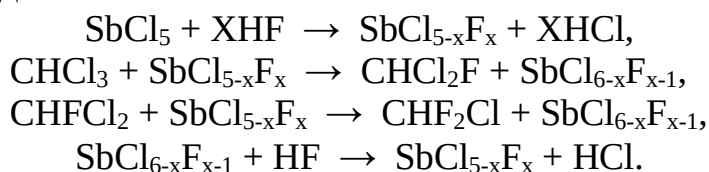


Жидкофазное фторирование. Наилучшим фторирующим агентом для жидкофазного фторирования в промышленных масштабах является фторид водорода в присутствии соединений пятивалентной сурьмы. Промышленное производство организовано в виде непрерывного процесса с рециклом частично фторированных продуктов и неиспользованного фторида водорода, что делает такое производство весьма экономичным.

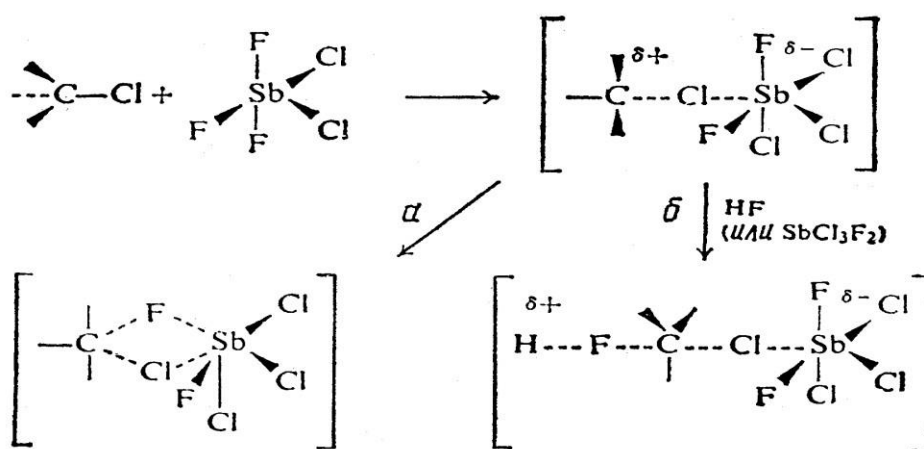
Одним из важнейших промышленных хлорфторуглеводородов является дифторхлорметан (хладон 22), который не только хороший хладагент, но и служит сырьем для получения базового перфторполимера – политетрафторэтилена. Рассмотрим процесс фторирования безводным фторидом водорода в присутствии катализатора – пятивалентной сурьмы, на примере синтеза хладона 22:



Фторирование хлороформа является типичным примером гомогенного каталитического процесса. Формально его можно рассматривать как постадийный процесс, в котором фторирующее вещество (фторид хлорид сурьмы) образуется непосредственно в процессе и постоянно регенерируется фторидом водорода.



Высокую эффективность фторидов пятивалентной сурьмы связывают с ее способностью использовать d-орбитали в процессе образования стабильных гексакоординированных комплексов с ионами галогенов:



Стабилизация такого переходного состояния осуществляется либо внутримолекулярным переходом атома фтора, либо под воздействием фторида водорода как второй молекулы катализатора.

Хладоны (фреоны). Соединения фтора со сравнительно небольшим числом атомов углерода, широко используемым в качестве хладагентов и пропеллентов, часто дают названия по их торговым маркам. Обычно их называют «фреонами» (фирма «Дюпон»), существуют и другие названия, например, продуктам, выпускаемым в Японии фирмой «Дайкин», присвоено название «дайфлоны»; в России «хладоны». К этому названию добавляется цифровое обозначение, в котором указывается число атомов углерода, водорода, фтора и др. Правила составления цифрового обозначения хладонов:

1. На первом месте стоит число атомов углерода за вычетом единицы (ноль не пишется).
2. Далее число атомов водорода +1.
3. Далее число атомов фтора.
4. Число атомов хлора не учитывают.
5. Если присутствуют атомы брома, ставят букву В и после нее цифру, обозначающую число атомов брома.

6. В случае циклических соединений на первое место ставят букву С.
7. При наличии изомеров менее распространенный из них обозначают буквой «а», которую ставят в конце названия:

Например:

CCl_3F	X 11	(число атомов углерода – 1) = 0 не пишется)
CCl_2F_2	X 12	
CBr_2F_2	X 12B2	
CHClF_2	X 22	
$\text{CF}_2\text{ClFCl}_2$	X 113	
CF_3CCl_3	X 113a	(изомер, считающийся менее распространенным из двух мономеров X 113)
$\text{CBrF}_2\text{CF}_2\text{Br}$	X 114B2	

До недавнего времени мировое промышленное производство ряда хлорфторуглеродов, таких как: CCl_3F (хладон 11); CCl_2F_2 (хладон 12), $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ (хладон 113), являющихся рабочими телами в холодильных машинах, пропеллентами (смесь хладона 11 и хладона 12), растворителями, составляло ~ 1 млн т/год. Однако, обнаруженное в 80-х годах прошлого века разрушительное влияние некоторых химических соединений, в том числе хлор- и бромсодержащих, на озоновый слой, привлекло внимание к большой группе промышленных хладонов, содержащих в своем составе хлор и бром, как к потенциально озоноопасным соединениям.

Таблица 2.1 – Озоноопасные хладоны

Группа	Химическое вещество		Температура кипения, °C	ODP*
Группа I	Хл.11	CFCl_3	23,8	1,0
	Хл.12	CF_2Cl_2	-29,8	1,0
	Хл.113	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	47,6	0,8
	Хл.114	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$	3,8	1,0
	Хл.115	$\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$	-38,7	0,6
Группа II	Хл.12B1	CF_2ClBr	-3,4	3,0
	Хл.13B1	CF_3Br	-57,8	10,0
	Хл.114B2	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	47,3	6,0
Группа III	четырёх-хлористый углерод	CCl_4	76,75	1,1
	метил-хлороформ	CH_3CCl_3	74,1	0,14

* ODP – озоноразрушающий потенциал.

Таблица 2.2 – Озонобезопасные хладоны

Химическое вещество		Температура кипения, °C	ODP
хл.23	CHF_3	-82	0
хл.32	CH_2F_2	-51,6	0
хл.41	CH_3F	-79,6	0
хл.14	CF_4	-128	0
хл.125	$\text{CHF}_2\text{-CF}_3$	-48,5	0
хл.134a	$\text{CH}_2\text{F-CF}_3$	-26,5	0
хл.143a	$\text{CH}_3\text{-CF}_3$	-47,6	0
хл.152a	$\text{CH}_3\text{-CHF}_2$	-24,55	0
хл.227ea	$\text{CF}_3\text{-CFH-CF}_3$	-18,3	0
хл.245fa	$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{H}$	15,3	0
хл.141в	$\text{CFCl}_2\text{-CH}_3$	31,9	0,11
хл.122	$\text{CFCl}_2\text{-CFClH}$	73,21	0,026
хл.22	CHClF_2	-40,85	0,05
хл.21	CHCl_2F	8,7	0,04

В 1987 г. был принят Монреальский Протокол по веществам, разрушающим озоновый слой, и согласован перечень озоноразрушающих веществ. В него включены: хлорфторуглероды, бромфторуглероды (галоны) и хлоруглероды и хлоруглеводороды (табл. 2.1).

Российская Федерация была одним из крупнейших в мире производителей озоноразрушающих веществ, однако после подписания Монреальского Протокола к 2002 г. выпуск озоноразрушающих хладонов в РФ был прекращен. В результате исследований выявлена номенклатура новых фторуглеводородов (табл. 2.2).

При разработке технологий новых хладонов используют, в основном, два метода их получения:

- жидкофазное фторирование безводным фторидом водорода соответствующих хлорорганических производных (хладоны – 32, 141в, 143a, 152a, 245fa);
- газофазное фторирование безводным фторидом водорода на твердых катализаторах, соответствующих хлорорганических соединений (хладоны – 23, 134a, 125, 227ea и др.).

В качестве типового примера рассмотрим производство дифтордихлорметана – хладона 12, включенного в список озоноразрушающих, из тетрахлоруглерода и безводного фторида водорода в присутствии галогенидов сурьмы. Реакция проводится при 100°C и давлении ~ 3 МПа. При этом давлении CCl_4 , CFCl_3 и HF находятся в жидком состоянии, а CF_2Cl_2 можно отгонять по мере образования, чем предотвращается получение значительного количества CF_3Cl . Технологическая схема производства хладона 12 изображена на рис. 2.9. Четыреххлористый углерод и жидкий

фторид водорода подают насосами 1 и 2 под давлением в реактор 3, где находится жидкий катализатор (смесь хлоридов и фторидов трех- и пятивалентной сурьмы, разбавленная исходным реагентом и недофторированным продуктом). Туда же периодически небольшими порциями подают хлор.

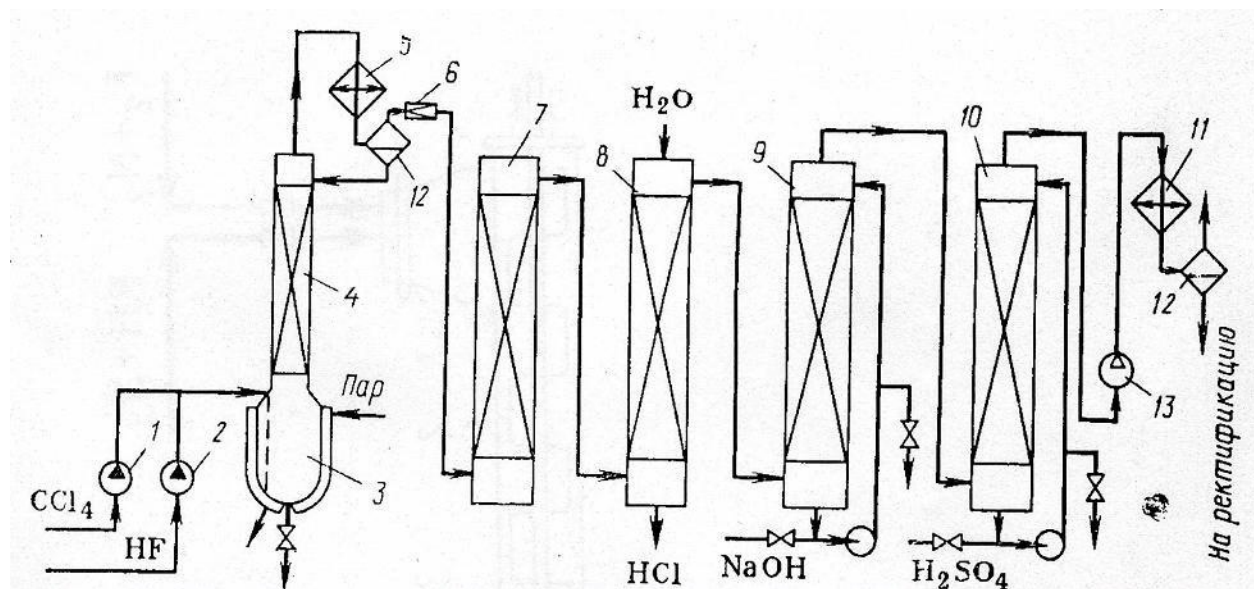


Рис. 2.9. Технологическая схема производства хладона 12: 1, 2 – насосы; 3 – реактор; 4 – дефлегмирующая колонка; 5 – обратный конденсатор; 6 – дроссельный вентиль; 7 – очистная башня; 8, 9 – скрубберы; 10 – осушительная колонна; 11 – холодильник; 12 – газоотделитель; 13 – компрессор

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

Парогазовая смесь, выходящая из конденсатора 5, содержит, главным образом, хлорид водорода и дифтордихлорметан с примесью фтортрихлорметана, трифторхлорметана и фторид водорода. После снижения давления почти до атмосферного в дроссельном вентиле 6 фторид водорода отделяется в башне 7, заполненной кусками фторида калия, который реагирует с фторидом водорода, образуя гидрофторид калия KHF_2 , его можно использовать для получения фтора методом электролиза. Дальнейшую очистку от хлорида водорода можно осуществить ранее рассмотренным методом с получением концентрированной соляной кислоты.

На схеме изображена простейшая очистка путем абсорбции избытком воды в скруббере 8 и водной щелочью в скруббере 9. Осушку оставшегося газа можно проводить концентрированной серной кислотой, циркулирующей в колонне 10.

Для разделения фторхлорпроизводных используют низкотемпературную ректификацию. Пары сжимают компрессором 13 до давления 1,0 – 1,2 МПа и охлаждают рассолом в холодильнике 11 до минус 10 – минус 15 °С. образующийся конденсат поступает на разделительную установку, состоящую из ректификационных колонн.

Легкая фракция состоит из трифторхлорметана (с небольшой примесью дифтордихлорметана), который является побочным продуктом производства. Тяжелый остаток после ректификации содержит CFCI_3 , возвращаемый в реактор. Целевая фракция хладона 12 получается в жидком виде под давлением. Для использования в качестве хладоагента его приходится дополнительно осушать – вымораживаем влаги или обработкой твердыми адсорбентами, например, цеолитами.

Синтез озонобезопасных хладонов. Технология жидкофазного каталитического гидрофторирования рассмотрена на примере синтеза дифторметана (хладона 32).

Процесс получения хладона 32 состоит из следующих основных стадий:

- 1) фторирование дихлорметана;
- 2) отделение хлорида водорода ректификацией;
- 3) отделение возвратного фторида водорода;
- 4) нейтрализация и осушка сырца дифторметана;
- 5) выделение хладона 32 ректификацией.

Условия проведения процесса. Синтез проводится при температуре 95 – 105 °С и давлении 1,5 – 2,0 МПа. Технологическая схема синтеза хладона 32 приведена на рис. 2.10.

80

Технология получения хладона 32. Дихлорметан (емкость 2) и фторид водорода (емкость 1) в молярном соотношении 1:2 подают в реактор фторирования 4. Газообразные продукты синтеза, содержащие хладоны 32 и 31, дихлорметан, пятихлористая сурьма, поступают в колонну 5 и далее в дефлегматор 6, где конденсируются фторид водорода, пятифтористая сурьма, дихлорметан и возвращаются в реактор 4. Несконденсировавшиеся продукты, а именно: хладоны 32, 31, хлорид водорода и примесь фторида водорода направляются на стадию выделения HCl в ректификационную колонну 8. Дистиллят – хлорид водорода – из дефлегматора 9 непрерывно поступает в графитовые абсорберы 10, на получение соляной кислоты, которую собирают в емкости 11. Кубовый остаток из колонны 8 поступает в ректификационную колонну 13 на выделение сырца хладона 32. Сырец хладона 32 из дефлегматора 14 направляется на нейтрализацию в аппарат 16 и осушку в аппараты 18 и 20. Осушенный хладон поступает в конденсатор 21, где при температуре минус 10 °С и давлении 0,5 МПа конденсируется и собирается в сборник 22, откуда дозировочным насосом подается в ректификационную колонну 24, в которой происходит отдувка инертных примесей. Дистиллят колонны из дефлегматора 25 направляется на термическое уничтожение. Хладон 32 с небольшой примесью хладона 31 из куба колонны 24 поступает в ректификационную колонну 27. Хладон 32 в виде дистиллята отбирается после дефлегматора 28 и поступает на расфасовку в баллоны. Хладон 31 из куба колонны 27 направляется на узел синтеза через емкость 2. Выход дифторметана (хладона 32) по основному сырью с учетом всех потерь составляет 95 %.

По аналогичной схеме реализуется процесс синтеза хладона 152a из винила хлорида и фторида водорода, протекающий при температуре 90 °С и давлении 0,6 – 0,8 МПа в присутствии катализатора четыреххлористого олова, а также процесс синтеза хладона 245fa из пентахлорпропана и фторида водорода в присутствии пятихлористой сурьмы при температуре 100–120 °С и давлении 1,6 – 1,8 МПа.

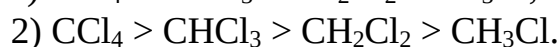
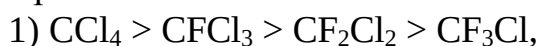
Газофазное фторирование. Газофазные способы получения фторзамещенных соединений включают в себя такие методы введение атома фтора в молекулу органического вещества, как фторирование фтором и/или высшими фторидами металлов переменной валентности и процессы с использованием фторида водорода. При этом в большинстве случаев необходимым условием осуществления взаимодействия с HF является применение катализатора. Также следует отметить, что фторсодержащие соединения можно получать и другими газофазными способами из уже существующих фторпроизводных, например, каталитическими процессами диспропорционирования или изомеризации различных фторхлоруглеродов и фторхлоруглеводородов.

Газофазные гетерогенно-каталитические процессы фторирования фторидом водорода обладают существенными преимуществами по сравнению с жидкофазными, такими как незначительный расход катализатора на единицу количества продукта, легкость его отделения от реакционной смеси, меньшее количество отходов и т. д., что способствует их

широкому промышленному применению. Хорошо известны газофазные каталитические процессы получения фторхлоруглеродов: фтортрихлорметана и дифтордихлорметана из метана и пентафторхлорэтана из трифтортрихлорэтана, для которых ранее существовали крупнотоннажные промышленные производства, а также новых, озонобезопасных соединений: 1,1,1,2-тетрафторэтана, пентафторэтана, трифторметана, дифторметана, гептафторпропана и других. В этих процессах фторирования фторид водорода участвует как в реакциях присоединения к галогенолефинам (трихлорэтилену, тетрахлорэтилену, гексафторпропилену), так и в реакциях замещения атома хлора на фтор. Газофазное присоединение HF в присутствии катализатора происходит легко и с высокой конверсией исходного олефина при мягких условиях проведения реакции.

При увеличении количества атомов галогенов или групп $-\text{CHlg}_3$, находящихся у атомов углерода с двойной связью ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$), реакция присоединения затрудняется и протекает при более жестких условиях фторирования. Одной из причин этого явления, вероятно, следует считать пространственные трудности, возникающие при замене атома водорода на атом галогена.

При фторировании хлорсодержащих олефинов фторидом водорода кроме присоединения HF по двойной связи протекают последовательные реакции замещения атома хлора на фтор, приводящие к образованию высокофторированных продуктов, которые также можно получить непосредственным фторированием фторхлоралканов – промежуточных продуктов присоединения. Активность фторхлоралканов в таких реакциях замещения уменьшается при увеличении числа атомов фтора в молекуле соединения, а в общем виде их можно расположить в ряд, аналогичный ряду соединений в реакциях замещения с использованием фторидов сурьмы. Например, сравнение скоростей фторирования различных фторхлорметанов и хлорметанов позволяет сделать вывод об уменьшении реакционной способности следующим образом:



Это хорошо согласуется с данными об увеличении энергии диссоциации связи C-Cl от 305 кДж/моль для тетрахлорметана до 360 кДж/моль для хлортрифторметана и от 305 кДж/моль для тетрахлорметана до 350 кДж/моль для хлорметана.

Аналогично исследование процессов получения фторхлорэтанов подтверждает закономерности, описанные при рассмотрении фторидов сурьмы как фторирующих агентов: наибольшей реакционной способностью обладает группа $-\text{CCl}_3$, которая постепенно превращается в $-\text{CFCl}_2$, $-\text{CF}_2\text{Cl}$ и $-\text{CF}_3$, в то время как группы $-\text{CH}_2\text{Cl}$ и $>\text{CHCl}$ атакуются с большим трудом. Поэтому основными продуктами газофазных реакций взаимодействия трихлорэтилена и тетрахлорэтилена с фтористым водородом в присутствии активного катализатора (например, фторида хрома (III)) являются 1,1,1-трифторхлорэтан и 1,1,1,2-тетрафторхлорэтан, соответственно, которые далее можно

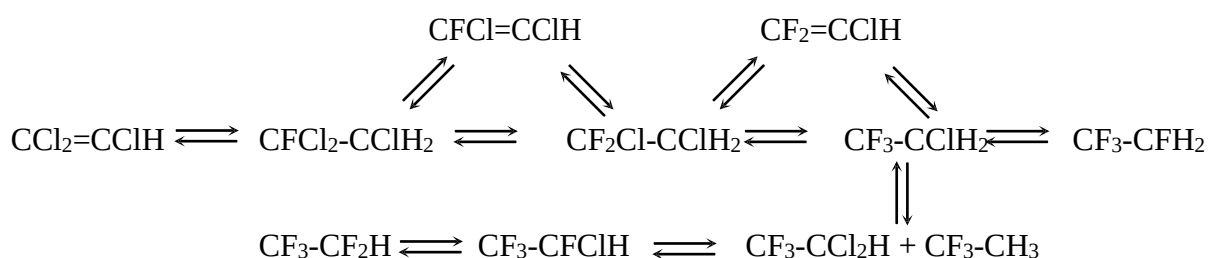
подвергнуть фторированию при более жестких условиях с образованием 1,1,1,2-тетрафторэтана и пентафторэтана.

1,1,1,2-Тetraфторэтан (хладон 134a) является одним из основных заменителей дифтордихлорметана в холодильной технике и автомобильных кондиционерах. В настоящее время процесс его получения из трихлорэтилена является хорошо изученным. Уже реализовано его промышленное производство в ряде стран: США, Великобритании, Франции, Японии. Этот процесс можно рассматривать в качестве типового при изучении газофазных каталитических процессов фторирования фторхлоруглеводородов.

Катализаторами, применяемыми в данном процессе, служат различные неорганические соединения хрома (в основном, оксиды или галогениды) на носителях (оксиде или фториде алюминия или магния или активированном угле) или без носителей. В их состав дополнительно могут входить и другие металлы: кобальт, никель, марганец, цинк. Свойства катализатора в процессе фторирования, такие как: активность, селективность, срок службы, механическая прочность и др. зависят не только от химического состава, но и от способа его приготовления (используемых реагентов, температуры сушки и прокаливания, концентрации растворов, pH среды, скорости осаждения, активации и регенерации).

В ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» была создана технология изготовления хроммагнийфторидного катализатора, который в исследованных ранее процессах синтеза фторхлоруглеводородов показал себя достаточно активным как при фторировании 1,1,1,3-тетрахлорпропана с образованием 3,3,3-трифторпропена, так и при фторировании 1,1,2-трифтортрихлорэтана и хлорметанов.

Характеристика процесса получения хладона 134a. Процесс фторирования трихлорэтилена с использованием хроммагнийфторидного катализатора можно представить следующим образом:



Химизм процессов получения фторированных этанов состоит в присоединении молекулы фторида водорода по двойной связи к молекуле хлорсодержащего этилена и поэтапном замещении атомов хлора фтором.

Взаимодействие трихлорэтилена с фторидом водорода является сложным каталитическим процессом, включающим в себя две основные стадии (стадию образования 1,1,1-трифторхлорэтана (1) и стадию его последующего фторирования до 1,1,1,2-тетрафторэтана (2) и побочно конкурирующие реакции дегидрохлорирования, гидрофторирования,

диспропорционирования, полимеризации и др.:



Синтез хладона 134а проходит на хроммагнийфторидном катализаторе. В результате исследования кинетических закономерностей гидрофторирования трихлорэтилена до 1,1,1-трифторхлорэтана в присутствии хроммагнийфторидного катализатора установлено, что оптимальными условиями проведения этого процесса с целью получения 1,1,1-трифторхлорэтана являются: температура 220 – 300 °С, молярное соотношение реагентов $\text{HF}:\text{C}_2\text{HCl}_3=(3.4-7):1$, время контакта 3 – 10 с. При этих условиях реакция протекает с высокими значениями конверсии исходного сырья (>95 %) и селективности по 1,1,1-трифторхлорэтану (>98 %). Основными продуктами взаимодействия следует считать 1,1,1-трифторхлорэтан и 1,1-дифтор-1,2-дихлорэтан, содержание которого в реакционной смеси достигает ~30 % при конверсии трихлорэтилена равно ~50 – 60 %.

Кроме указанных фторхлоруглеводородов и трихлорэтилена, обнаружено присутствие в реакционных смесях незначительных количеств 1-фтор-1,1,2-трихлорэтана, 1,1,1,2-тетрафторэтана, а также фторхлор-олефинов: 1,1-дифторхлорэтилена и 1,2-дихлорфторэтилена. Образование последних свидетельствует о протекании реакций элиминирования хлорида водорода в присутствии хроммагнийфторидного катализатора от 1,1-дифтор-1,2-дихлорэтана и 1-фтор-1,1,2-трихлорэтана. Предложенный путь образования непредельных соединений является более предпочтительным по сравнению с элиминированием фторида водорода от 1,1,1-трифторхлорэтана и 1,1-дифтор-1,2-дихлорэтана из-за высокой прочности связи C-F, энергия которой значительно выше энергии связи C-Cl (448÷507 кДж/моль и 339 кДж/моль, соответственно).

Экспериментальным исследованием стадии каталитического гидрофторирования 1,1,1-трифторхлорэтана показано, что для осуществления реакции замещения атома хлора в группе $-\text{CH}_2\text{Cl}$ необходимо создать жесткие условия, обусловленные обратимостью указанной эндотермической реакции. Оптимальными условиями проведения этой стадии с целью получения 1,1,1,2-тетрафторэтана в присутствии хроммагнийфторидного катализатора являются: температура 370 – 430 °С, молярное соотношение реагентов $\text{HF}:\text{CF}_3\text{CClH}_2 = (5-15):1$, время контакта 3 – 10 с. Увеличение температуры является нежелательным из-за снижения селективности процесса и уменьшение срока службы катализатора из-за его осмоления.

Полученные результаты исследования процесса гидрофторирования 1,1,1-трифторхлорэтана согласуются с термодинамическим расчетом равновесного состава продуктов синтеза, из которого следует, что выход 1,1,1,2-тетрафторэтана ограничивается термодинамическими параметрами процесса и при температуре 420 °С и молярном соотношении $\text{HF}:\text{CF}_3\text{CClH}_2=10:1$ составляет ~30 %. Селективность процесса по 1,1,1,2-тетрафторэтану в указанных оптимальных условиях более 90 %.

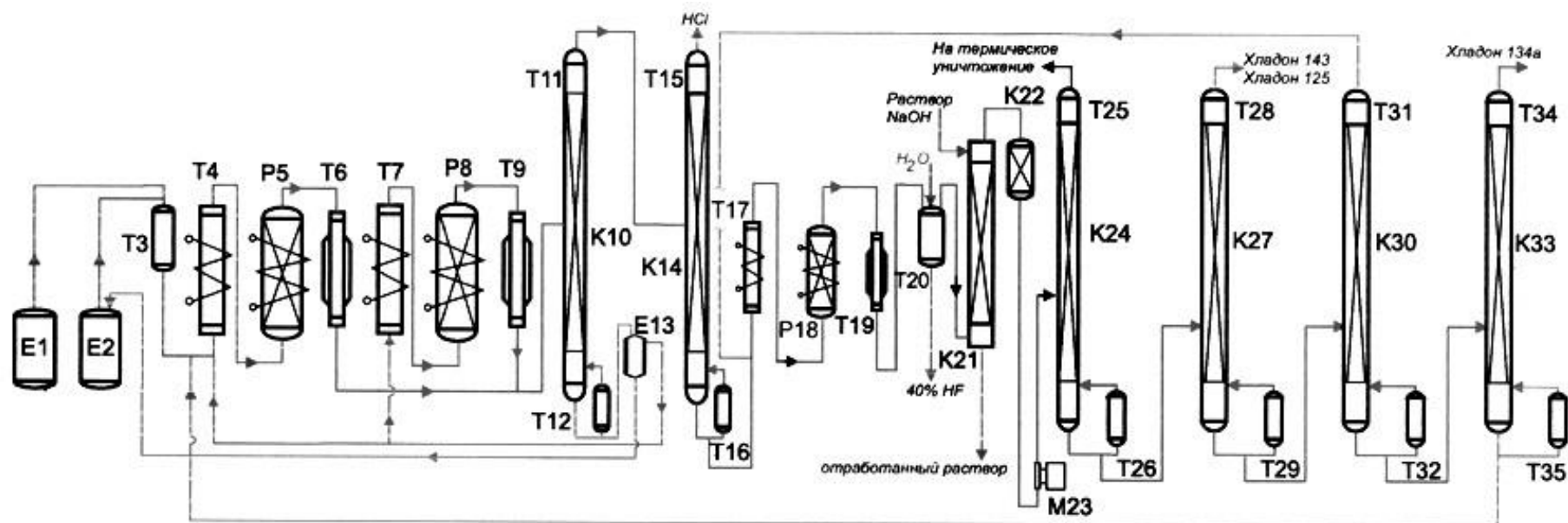


Рис. 2.11. Принципиальная технологическая схема получения хладагona 134a: 1 – емкость HF; 2 – емкость трихлорэтилена; 3 – испаритель; 4, 7, 17 – электронагреватели; 5, 8, 18 – реакторы; 6, 9, 19 – холодильники; 10, 14, 24, 27, 30, 33 – ректификационные колонны; 13 – расслаиватель; 20 – абсорбер; 11, 15, 25, 28, 31, 34 – дефлегматоры; 12, 16, 26, 29, 32, 35 – кипяильники; 21 – нейтpализационная колонна; 22 – осушительная колонна; 23 – компрессор

Технологическая схема получения хладона 134а. Синтез хладона 134а (рис. 2.11) проходит на гранулированном хромсодержащем катализаторе ГИПХ-55. Для получения хладона 134а используют трихлорэтилен. Процесс газофазного получения хладона 134а состоит из следующих основных стадий:

- 1) синтез 1,1,1-трифторхлорэтана из трихлорэтилена;
- 2) синтез 1,1,1,2-тетрафторэтана из 1,1,1-трифторхлорэтана;
- 3) выделение хлористого водорода ректификацией;
- 4) выделение сырца 1,1,1,2-тетрафторэтана;
- 5) очистка сырца от непредельных соединений каталитическим гидрофторированием;
- 6) отмывка, нейтрализация и осушка сырца;
- 7) очистка сырца от непредельных соединений каталитическим окислением;
- 8) абсорбционная очистка сырца;
- 9) выделение товарного 1,1,1,2-тетрафторэтана ректификацией.

Исходные продукты – трихлорэтилен из емкости 2 и фторид водорода из емкости 1 через испаритель 3 и электроподогреватель 4 поступают в реактор фторирования 5, заполненный хроммагнийфторидным катализатором, где при температуре 180 – 400 °С и давлении 0,6 – 0,8 МПа происходит синтез 1,1,1-трифторхлорэтана (хладона 133а). Реакционная смесь после реактора 5, через холодильник 6 направляется в колонну выделения высококипящих продуктов и фторида водорода 10. Высококипящие продукты из кипятильника 12 сливаются в расслаиватель 13, откуда непрореагировавший трихлорэтилен попадает в емкость 2. Смесь хл.133а и HF из расслаивателя 13 поступает в реактор 8, где происходит синтез хладона 134а при температуре 300 – 400 °С и давлении 0,6 – 0,8 МПа. Продукты синтеза через холодильник 9 поступают в ректификационную колонну 10. Из дефлегматора 11 колонны 10 низкокипящие продукты синтеза подаются в ректификационную колонну 14 для выделения хлористого водорода, который из дефлегматора 15 направляется на получение соляной кислоты. Кубовый продукт колонны 15, содержащий преимущественно хладон 134а, из кипятильника 16 через электроподогреватель 17 подается в реактор 18, где происходит каталитическая очистка продуктов синтеза от непредельных соединений при температуре 180 – 350 °С и давлении 0,2 – 0,3 МПа. Очищенный газ через холодильник 19 поступает в абсорбер 20, где происходит очистка реакционной смеси водой от остатков фторида водорода с получением концентрированной плавиковой кислоты (HF). Продукты синтеза нейтрализуются в насадочной колонне 21, орошаемой раствором едкого натра, проходят осушитель 22 и компрессором 23 подаются в ректификационную колонну 24, где происходит отдувка низкокипящих примесей, которые из дефлегматора 25 направляются на термическое уничтожение. Кубовый продукт колонны 24 из кипятильника 26 поступает в ректификационную колонну 27, где из дефлегматора 28 отбирается смесь хладонов 125 и 134а. Кубовый продукт колонны 27 из кипятильника 29 передается в колонну 30, где из дефлегматора 31 отбирается азеотроп хладона 134а и 1,1-дифторхлорэтилена, который поступает на стадию очистки

от непредельных соединений в реактор 18. Кубовый продукт колонны 30 из кипятильника 32 направляется в колонну 33, где из дефлегматора 34 отбирается товарный продукт – хладон 134а. Кубовый продукт колонны 33 из кипятильника 35 через электроподогреватель 4 поступает в реактор синтеза 5.

Данная схема разработана в ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» и является типовой для синтеза озонобезопасных хладонов методом газофазного каталитического гидрофторирования. По аналогичной схеме получается хладон 125; для синтеза хладонов 227еа, 23 достаточно использовать однореакторную схему.

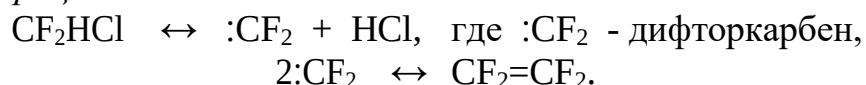
2.20. Пиролитические способы получения фторсодержащих олефинов

Основную долю фторопластов производят на основе фторсодержащих олефинов – тетрафторэтилена, гексафторпропилена и фтористого винилидена. Сополимеризация этих базовых мономеров с другими олефинами (этиленом, пропиленом, трифтор- и тетрафторхлорэтиленом, непредельными фторсодержащими простыми эфирами и т. д.) позволила получить фторопласты с уникальными индивидуальными свойствами и расширить ассортимент полимерных материалов.

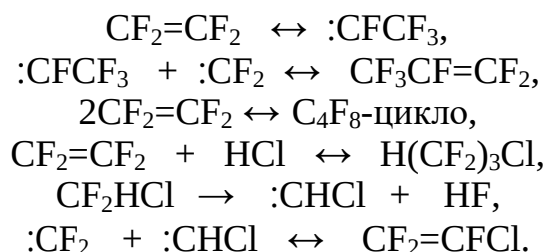
Во всем мире основным промышленным методом получения фторсодержащих олефинов является термическое разложение фтор- и фторхлорсодержащих метанов, этанов и олефинов.

Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (газ, т.конд. минус $76,3^\circ\text{C}$ при атм.давлении). В настоящее время существует единственный промышленный способ получения тетрафторэтилена пиролизом дифторхлорметана (Х 22). Проведенные исследования позволили предположить общую схему термического разложения дифторхлорметана.

Основной процесс:



Побочные реакции:



Реакции по этой схеме протекают одновременно.

В России тетрафторэтилен получают пиролизом дифторхлорметана (Х 22) в трубчатых реакторах в присутствии перегретого пара и без него. Тепло в обоих случаях подводится к стенке реактора при помощи электрического тока. Дифторхлорметан и водяной пар перед входом в смеситель реактора подогревают до необходимой температуры в трубчатых

подогревателях, обогреваемых также электрическим током. Для уменьшения теплопотерь реактор и подогреватели помещают в специальный разъемный блок с изоляционным материалом, а для охлаждения пиролизата в закалочном холодильнике используют дифторхлорметан и водяной пар, которые в результате сами дополнительно нагреваются перед подогревателем.

Оптимальными режимными параметрами процесса получения тетрафторэтилена пиролизом дифторхлорметана с разбавлением реакционной смеси водяным паром являются следующие: температура 800 – 850 °С; время пребывания 0,01 – 0,05 с; степень разбавления 3 – 4 моля H₂O / моль CF₂HCl. При этих технологических параметрах и вытеснительном режиме конверсия дифторхлорметана составит 70 – 80 %, а селективность ~ 95 %.

При полимеризации тетрафторэтилена образуется политетрафторэтилен (коммерческое название «тефлон» фирмы «Дюпон»), впервые открытый Планкеттом в 1938 г. Благодаря своей высокой термостойкости, стойкости к химическим реагентам и другим характеристикам до настоящего времени широко применяется в качестве «благородного» пластика и в этой области не может быть заменен ни одним из известных полимеров.

Гексафторпропилен CF₃CF=CF₂ (газ т.конд. минус 29,1 °С) в промышленности получают пиролизом тетрафторэтилена и применяют в качестве сырья для производства сополимеров с тетрафторэтиленом и другими фторомономерами и для различных фторорганических синтезов.

Винилиденфторид (1,1-дифторэтилен) CF₂=CH₂ (газ т.конд. минус 83,7°С) в промышленных масштабах 1,1-дифторэтилен производят газофазным термическим дегидрохлорированием 1,1-дифтор-1-хлорэтана и применяют в производстве поливинилиденфторида и ряда полимеров.

Трифторхлорэтилен CFCl=CF₂ (газ т.конд. минус 26,2 °С) в промышленности получают дехлорированием 1,1,2-трифтортрихлорэтана цинком в водной среде. Трифторхлорэтилен применяют в качестве сырья для производства политрифторхлорэтилена, сополимерных эластомеров, теломерных химических и термостабильных смазок и жидкостей и т. д.

2.21. Электрохимическое фторирование

Метод электрохимического фторирования (ЭХФ) является уникальным для получения перфторированных соединений с различными функциональными группами, которые трудно сохранить при фторировании другими методами: с применением элементарного фтора, фторидов металлов переходной группы, жидкостным и газофазным фторированием во фтористом водороде и др.

За последние годы в области электрохимического фторирования были достигнуты определенные успехи как в нашей стране, так и за рубежом. Расширилась номенклатура фторпродуктов с функциональными группами, разработан ряд конструкций лабораторных и промышленных моделей

электролизеров, определены параметры электролиза, влияющие на выход по току целевых соединений.

Электрохимическое фторирование представляет собой метод введения фтора в органический или неорганический субстрат с помощью электродной реакции. Основные положения этого метода, используемые и в настоящее время, были разработаны американским химиком Джозефом Саймонсом в начале 40-х годов в университете штата Пенсильвании. Метод электрохимического фторирования, обозначаемый сокращением ЭХФ, заключается в пропускании постоянного тока при низком напряжении через разбавленный раствор или суспензию исходного соединения в безводном фториде водорода. В случае необходимости раствору или суспензии придают проводимость за счет специальных добавок. Аноды в ячейке изготавливают из никеля, катоды могут быть никелевыми или стальными.

Применение этого метода, хотя и напоминающего фторирование элементарным фтором или трехфтористым кобальтом, (при котором все атомы водорода замещаются на фтор, кратные $C=C$ связи или ароматические системы насыщаются фтором и имеет место фрагментация углеродного скелета), позволяет в значительной мере сохранить функциональные группы, присутствующие в исходной молекуле.

Оптимальные напряжения в ячейке, плотности тока и температуры находятся соответственно в пределах 5 – 7 В, 0,1 – 2,0 А/дм² и 0 – 20 °С. При подобных условиях электролиза свободный фтор не выделяется, однако перфторированное соединение образуется на анодах, а водород выделяется на катодах. Данный метод используется в первую очередь для превращения производных углеводородов в функциональные производные фторуглеродов.

Процесс ЭХФ является одним из немногих электросинтетических методов, которые используются в промышленном масштабе.

По соображениям безопасности, связанных с осуществлением Манхеттенского проекта, описание этого процесса было опубликовано в открытой печати лишь в 1949 г. К этому времени фирма «3М» (США) накопила большой опыт в работе с «ячейками Саймонса». Так, уже в 1947 г. эта фирма располагала пилотными установками для осуществления этого процесса. По воспоминаниям Дж. Саймонса и Брайса, первая промышленная установка была запущена в эксплуатацию в районе Хастингса (штат Миннесота) в октябре 1951 г. Производительность этой установки составила примерно 115 кг фторуглеродного соединения в сутки. Ячейка была высотой 1,8 м и диаметром 1,2 м, сила тока равнялась 10000 А при напряжении примерно 5 В; давление в системе было атмосферным, а температура – практически комнатной. Ячейка представляла собой одну камеру, в которой был расположен пакет чередующихся никелевых анодов и железных катодов (пластин), находящихся на расстоянии 12,5 мм один от другого. Ячейка соединялась с охлаждаемым холодильником в котором фтористый водород отделялся от выделяющегося на катоде водорода, содержащего летучие продукты реакции, улавливаемые с помощью системы ловушек. Более высококипящие перфторированные продукты имеют более высокую плотность

по сравнению с электролитом и не растворимы в нем. Ввиду этого их отбор проводили со дна ячейки.

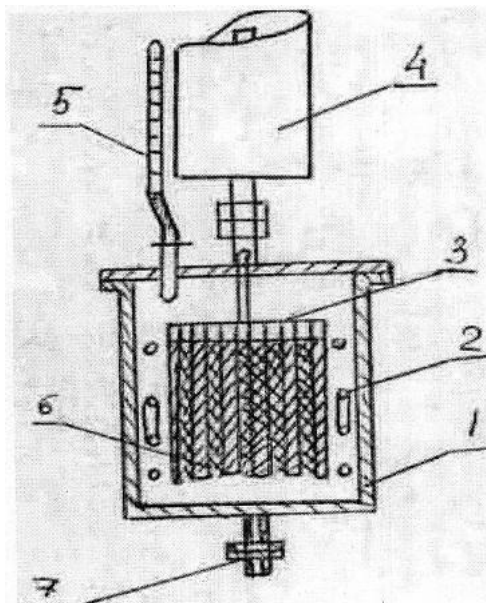


Рис. 2.12. Схема электролизера: 1 – корпус электролизера; 2 – холодильник; 3 – электродный пакет; 4 – стальной обратный холодильник; 5 – дозатор из фторопласта для подачи исходных соединений; 6 – электроды; 7 – кран для слива сырца

Среди большого числа перфторированных соединений, получаемых методом ЭХФ, наибольший интерес для промышленности представляют некоторые амины, эфиры, а также фторангидриды карбоновых и сульфокислот.

Наилучшие результаты при электролитическом фторировании получаются при синтезе перфторзамещенных карбоновых кислот, простых и сложных эфиров, аминов, сульфидов и некоторых гетероциклических соединений, растворимых в жидком фториде водорода. На рис. 2.12 представлено схематическое изображение электролизера с внутренней циркуляцией электролита.

Некоторые характеристики процесса Саймонса. По сравнению с получением фторуглеродов из углеводородов под действием элементарного фтора или фторидов металлов высшей валентности (например CoF_3), ЭХФ обладает следующими преимуществами:

1. Фторид водорода, являющийся наиболее важным из используемых в промышленности соединений фтора (из $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$) применяется непосредственно как источник фтора.

2. Исчерпывающее (то есть полное) фторирование идет автоматически, давая перфторсоединения в одну стадию.

3. Несмотря на то, что деструкция исходного соединения всегда имеет место, наряду с перегруппировкой в ряде случаев этот метод позволяет в

значительной мере сохранять имеющиеся в исходном функциональные группы.

4. Необходимая аппаратура относительно проста частично из-за того, что электролитическая ячейка представляет собой одну камеру.

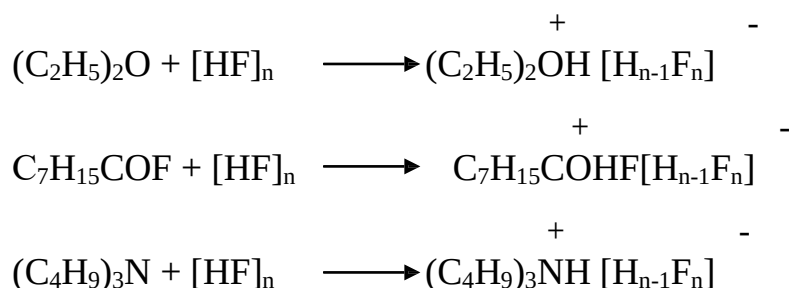
С другой стороны, процесс ЭХФ имеет ряд недостатков:

1. В качестве анода можно использовать только никель, данный факт связан с механизмом фторирования.

2. Смолообразные отложения часто накапливаются на электродах особенно при фторировании соединений с большими алкильными группами (более C₈).

3. В процессе электролиза выделяются высокотоксичные вещества, например, F₂O (т. кип. минус 145°C) за счет электролиза воды, присутствующей в электролите, или при разложении кислородсодержащих органических субстратов.

Область применения и ограничения процесса ЭХФ. Безводный фторид водорода (БФВ, т.кип. 19,5°C), который высокоассоциирован в жидкой фазе, является очень сильной кислотой по способности отдавать протоны (H₀ равно примерно -11; по сравнению с H₀ для H₂SO₄ равное -11,1) и обладает высокой диэлектрической постоянной (83,6 при 0 °C; для H₂O диэлектрическая постоянная равна при 0 °C 87,9). Ввиду этого HF быстро протонирует и растворяет многие органические производные кислорода, азота и серы, давая растворы ониевых частиц, которые обладают высокой электрической проводимостью. Так, например:



Ввиду этого такие соединения, как производные карбоновых и сульфоновых кислот, простые эфиры и амины вполне пригодны в качестве исходных для ЭХФ. В то же время успешная работа ячейки в существенной мере зависит от строения исходного соединения. В противоположность этому насыщенные углеводороды, их галогенсодержащие производные и ароматические соединения, как правило, очень ограниченно растворимы в БФВ из-за своего слабоосновного характера. Поэтому в этих случаях требуется использование проводящих добавок (например NaF). В последнее время наряду с жидкими и твердыми субстратами ЭХФ были подвергнуты газообразные соединения и полимеры. Естественно, что соединения, которые имеют склонность к разложению в БФВ, нельзя использовать в качестве исходных веществ.

Бытует мнение, что метод ЭХФ напоминает фторирование

элементарным фтором или фторидами металлов высшей валентности (например CoF_3 , AgF_2), так как водород и атом галогенов (Cl , Br , I) замещаются в исходном соединении на фтор, соединения, содержащие атом серы (II) и (IV) окисляются до производных серы (VI), кроме того имеют место реакции фрагментации, а ненасыщенные группы (включая ароматические) присоединяют фтор. Однако, как отмечалось выше, функциональные группы в значительной степени сохраняются в исходной молекуле при ЭХФ.

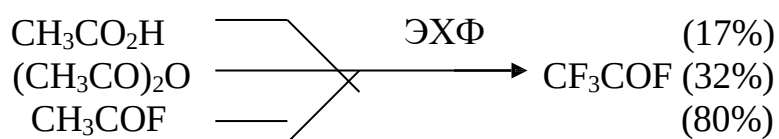
Эти три метода (использование F_2 , CoF_3 или других фторидов металлов высшей валентности, а также ЭХФ) позволяют осуществлять

«исчерпывающее фторирование», приводящее к получению фторуглеродных соединений. Альтернативой этому является так называемый синтетический подход, заключающийся в химической переработке простых, относительно дешевых «строительных блоков» например тетрафторэтилена, перфторпропилена и оксидов этих двух получаемых в промышленных масштабах олефинов.

Синтез фторангидридов ($\text{R}_\text{F}\text{COF}$) перфторкарбоновых кислот. Синтезу перфторацилфторидов методом ЭХФ было уделено большое внимание потому, что многие продукты промышленного значения (например, масло- и водоотталкивающие покрытия для тканей и бумаги, грязеотталкивающие покрытия для кожи и замши и ПАВ различного назначения, включая огнегасящие средства) могут быть получены из перфторкарбоновых кислот. Так, например, текстильное покрытие

«Скотчгард» (фирма «3М») основано на производных кислот с длинными цепями типа $\text{R}_\text{F}\text{CO}_2\text{H}$ (но число углеродов не превышает 8).

ЭХФ собственно карбоновых кислот дает перфторацилфториды лишь с незначительным выходом, что частично объясняется декарбоксилированием по типу реакции Кольбе. Использование ангидридов кислот позволяет получать фторзамещенные аналоги этих кислот с большими выходами по сравнению с исходными кислотами, но наиболее высокие выходы были получены при использовании хлор- или фторангидридов:



Как ангидриды кислот $/(\text{RCO})_2\text{O} + \text{HF} \rightarrow \text{RCOF} + \text{RCO}_2\text{H}/$, так и хлорангидриды $/\text{RCOCl} + \text{HF} \rightarrow \text{RCOF} + \text{HCl}/$ сольватируются в БФВ. Превращение хлоридов в соответствующие фториды идет быстро с выделением хлористого водорода. Это явление, а также доступность хлорангидридов объясняют тот факт, что хлорангидриды карбоновых кислот представляют собой удобное сырье для процесса ЭХФ, несмотря на то, что выходы продуктов несколько ниже, чем при использовании ацилфторидов.

В ряде случаев метиловые эфиры являются наиболее выгодными исходными веществами. Так, например, эфиры α -алкил- и циклоалкилзамещенных карбоновых кислот можно с успехом обрабатывать в электрохимической ячейке даже тогда, когда электролиз хлорангидридов дает неудовлетворительные результаты из-за образования смолы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза [Текст] / Н. Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
2. Серебряков, Б. Р., Масагутов, Р. М., Правдин, В. Г. и др. Новые процессы органического синтеза [Текст] / Б. Р. Серебряков, Р. М. Масагутов, В. Г. Правдин и др.; под ред. С. П. Черных. – М.: Химия, 1989. – 400 с.
3. Паушкин, Я. М., Андельсон, С. В., Вишнякова, Т. П. Технология нефтехимического синтеза [Текст] / Я. М. Паушкин, С. В. Андельсон, Т. П. Вишнякова. – М.: Химия, 1985.
4. Шеппард, У., Шартс, К. Органическая химия фтора [Текст] / У. Шеппард, К. Шартс. – М.: Мир, 1972.
5. Эмануэль, Н. М., Кнорре, Д. Г. Курс химической кинетики [Текст] / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М.: Высш. школа, 1984. – С. 463.
6. Максимов, Б. Н., Барабанов, В. Г., Серушкин, И. Л. и др. Промышленные фторорганические продукты [Текст]: справочник / Б. Н. Максимов, В. Г. Барабанов, И. Л. Серушкин и др. – СПб.: Химия, 1996. – 544 с.
7. Барабанов, В. Г., Зотиков, В. С., Лимонова, Л. П. и др. Коррозия оборудования в производстве галогенсодержащих веществ [Текст] / В. Г. Барабанов, В. С. Зотиков, Л. П. Лимонова и др. – СПб.: Теза, 1998. – 252 с.
8. Барабанов, В. Г., Озол, С. И. Пиролитические способы получения фторсодержащих олефинов [Текст] / В. Г. Барабанов, С. И. Озол. – СПб.: Теза, 2000. – 204 с.

Учебное издание

**Попова Лариса Михайловна
Чунин Евгений Данилович**

Технология органического синтеза

Сырьевые источники и процессы галогенирования органических соединений

Часть I

Редактор и корректор А. А. Чернышева
Техн. редактор Д. А. Романова

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 22.03.2022 г. Изд. № 5012/22

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.