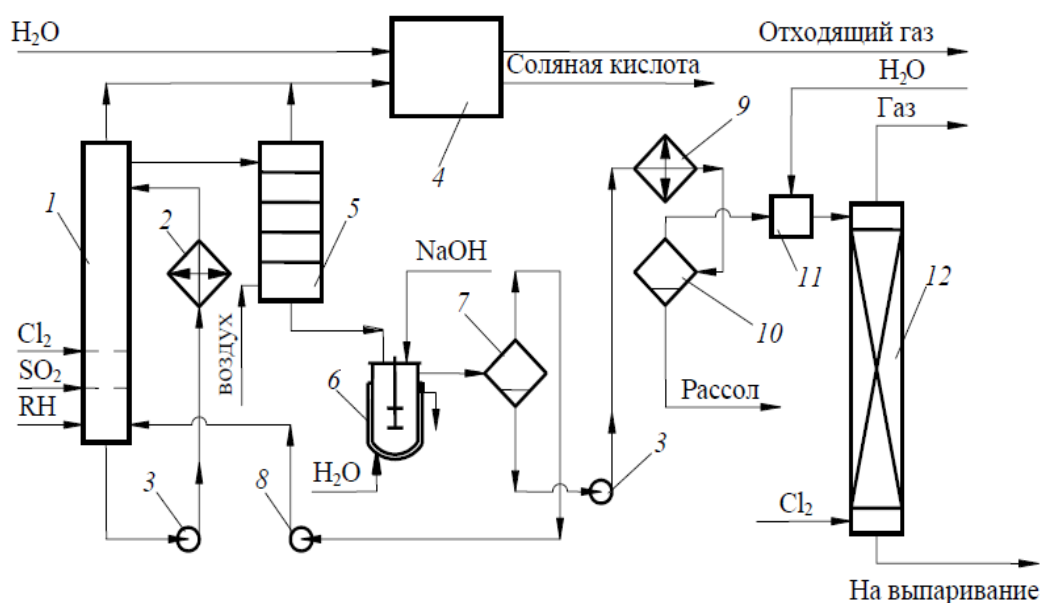


Л. М. ПОПОВА, Е. Д. ЧУНИН

ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА. Процессы получения кислород -, сера -, кремний - и алюминийорганических соединений

Часть III

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



Санкт-Петербург
2021

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
**Процессы получения кислород -, сера -,
кремний - и алюминийорганических
соединений**

Часть III

Учебное пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2021

УДК 541.2 (075)
ББК 24.23.я7
П 580

Рецензенты:

канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии ВШТЭ СПбГУПТД

Е.Ю. Демьянцева;

д-р хим. наук, доцент, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений РАН»

М.Я. Гойхман

Попова Л.М., Чунин Е.Д.

П580 Технология органического синтеза. Процессы получения кислород-, сера-, кремний - и алюминийорганических соединений: учеб. пособие / Л.М.Попова, Е.Д.Чунин. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. — 65 с.

Учебное пособие соответствует программам и учебным планам дисциплины “Технология органического синтеза” для студентов, обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология». Представлены сведения об основных химических процессах органического синтеза. Материал систематизирован по типовым химическим процессам: гидратация и дегидратация, сульфирование, сульфатирование, сульфоокисление и сульфохлорирование, а также отражены синтезы на основе оксида углерода и сведения о получении сера-, кремний- и алюминийорганических веществ.

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

Учебное пособие предназначено для подготовки бакалавров и магистров очной формы обучения института технологии.

УДК 541.2 (075)
ББК 24.23.я7

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2021

© Попова Л.М., Чунин Е.Д., 2021

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

Учебное пособие предназначено для студентов института технологии, обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология».

ГЛАВА 10. ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ДЕГИДРАТАЦИИ

При использовании процессов гидратации и дегидратации в крупных масштабах получают различные вещества — низшие спирты и многочисленные ненасыщенные соединения.

10.1. Гидратация олефинов

Гидратацией олефинов получают многие продукты — этанол, диэтиловый эфир (серный эфир), изопропанол, *втор*-бутанол. До недавнего времени производство этанола основывалось на пищевом сырье — сбраживании крахмала из некоторых зерновых культур и картофеля с помощью ферментов, вырабатываемых дрожжевыми грибами. Этот способ сохранился до сих пор, но он связан с большими затратами пищевого сырья. Другой метод, также основанный на переработке растительного сырья, заключается в гидролизе древесины (гидролизный спирт).

Синтетический этанол получают гидратацией этилена. Прямая гидратация олефинов состоит в непосредственном присоединении воды по двойной связи в присутствии кислотных катализаторов:



Наиболее распространенным катализатором для этого процесса является фосфорная кислота на твердом носителе (широкопористый силикагель, алюмосиликат).

Технология процесса гидратации этилена (рис. 10.1). Свежий и рециркулирующий этилен сжимают до 8 МПа в компрессоре 1 и циркуляционном компрессоре 2, смешивают с рециркулирующим водным конденсатом и нагревают в теплообменнике 4 горячими реакционными газами. Затем смесь дополнительно нагревают до 280 — 330 °С в трубчатой печи 3 и попадают в реактор 5. Реакционные газы содержат пары фосфорной кислоты, и их прежде всего нейтрализуют, впрыскивая водный раствор едкого натра. Образующиеся фосфаты отделяют в солеотделителе 6. Тепло газов утилизируют в теплообменнике 4, и после дополнительного охлаждения в водном холодильнике 7 разделяют

жидкую и газовую фазы в сепараторе 8 высокого давления. Газы еще содержат пары спирта, которые улавливают водой в абсорбере 9. Освобожденный от спирта газ рециркулирует с помощью компрессора 2, но часть его сбрасывают в линию топливного газа, чтобы избежать чрезмерного накопления инертных примесей. Водный конденсат после сепаратора 8 и жидкость из абсорбера 9 дросселируют и в сепараторе 10 низкого давления отделяют от растворенных газов, которые используют как топливо. Из сепаратора 10 вытекает 15%-й водный раствор этанола, содержащий диэтиловый эфир, ацетальдегид и низкомолекулярные полимеры этилена. Этот раствор подвергают ректификации в колоннах 11 и 12. В первой отгоняют наиболее летучий диэтиловый эфир и ацетальдегид, а во второй — этанол (в виде азеотропной смеси, содержащей 95 % спирта и 5 % воды), причем обогрев осуществляют острым паром. В кубе колонны 12 остается вода, которую очищают на ионообменной установке 13 от солей и возвращают на смешение с этиленом и гидратацию, организуя замкнутый водооборот технологической воды.

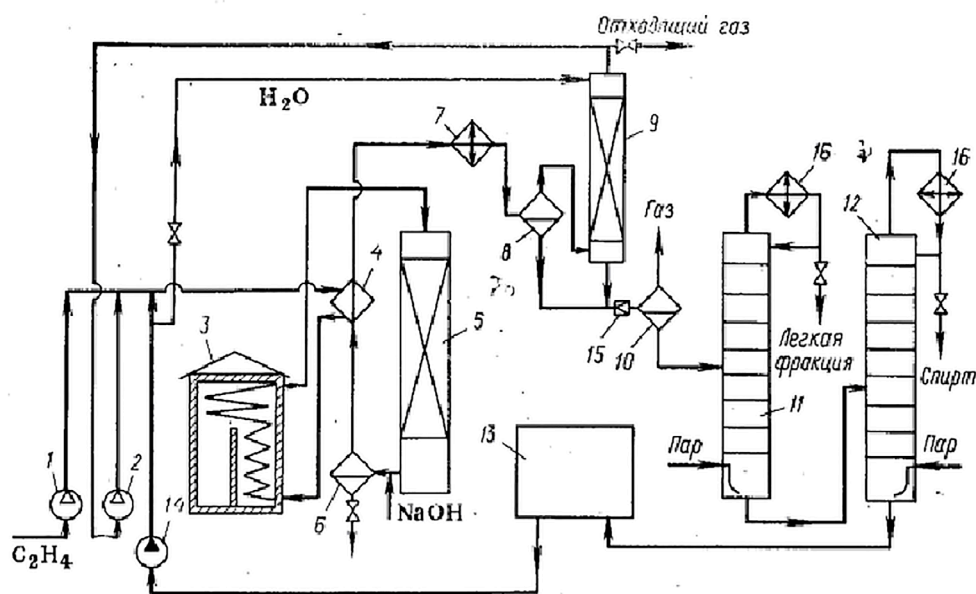


Рис. 10.1. Технологическая схема получения этанола: 1, 2 — компрессоры; 3 — трубчатая печь; 4 — теплообменник; 5 — реактор; 6 — солеотделитель; 7 — холодильник; 8, 10 — сепараторы; 9 — абсорбер; 11 — колонна отгонки легкой фракции; 12 — колонна отгонки этанола; 13 — установка ионообменной очистки оборотной воды; 14 — насос; 15 — дроссельный вентиль; 16 — конденсаторы

10.2. Процессы дегидратации

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

Жидкофазную дегидратацию используют в тех случаях, когда продукт или исходные реагенты недостаточно стабильны при повышенных температурах газофазного процесса. Это относится к синтезу хлорекса [β, β' -дихлордиэтиловый эфир — $(\text{ClCH}_2\text{-CH}_2)_2\text{O}$ — растворитель и экстрагент], диоксана и морфолина, но в жидкой фазе часто дегидратируют также нитроспирты, гидроксальдегиды и гидроксикетоны, которые можно превращать в соответствующие ненасыщенные вещества и в газовой фазе. В качестве катализаторов используют серную кислоту (концентрацией до 70 %), фосфорную кислоту, кислые фосфаты кальция или магния, сульфокатиониты (последние при 150°C). Процесс ведут при температуре от 100 °C до 160...200 °C и обычном давлении.

Жидкофазную дегидратацию чаще всего осуществляют непрерывно двумя основными способами (рис. 10.2, тип *a*). В первом из них процесс ведут, непрерывно отгоняя от катализаторного раствора более летучие продукты — целевое ненасыщенное вещество или простой эфир и воду, которые часто дают легкокипящие азеотропные смеси. Реактор обогревают паром и в аппарат непрерывно подают исходный органический реагент. Над реактором находится обратный конденсатор (иногда дефлегмирующая колонка), с помощью которого можно регулировать возврат конденсата, поддерживая концентрацию катализатора постоянной. Второй способ применяют для проведения практически необратимых и достаточно быстрых реакций отщепления воды с образованием нитроолефинов, ненасыщенных альдегидов, кетонов и других веществ. Он заключается в пропускании подкисленного реагента через змеевиковый или трубчатый реактор при нужной температуре.

Газофазную дегидратацию используют для получения стирола (из метилфенилкарбинола), изопрена (из изопентандиолов или изопентенолов), изобутена (из *трет*-бутанола), диэтилового эфира (из этанола), тетрагидрофурана (из бутандиола — 1,4), уксусного ангидрида (прямо из уксусной кислоты или через кетен)

и других продуктов. Наиболее употребительными катализаторами является H_3PO_4 на пористых носителях, оксид алюминия, кислые и средние фосфаты кальция или магния. Температура колеблется от 225...250 °С (получения диэтилового эфира) до 700...720 °С (дегидратация уксусной кислоты в кетен). Давление чаще всего обычное, но при получении диэтилового эфира оно может составлять 0,5...1,0 МПа, а при дегидратации в кетен ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$) 0,02...0,03 МПа.

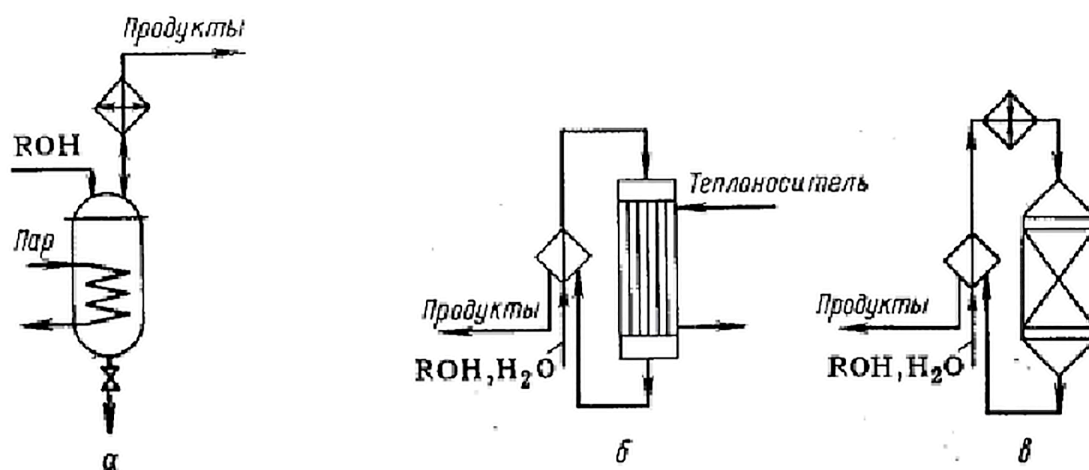


Рис. 10.2. Реакционные узлы а - для жидкофазного и б, в - газофазного процессов дегидратации

Газофазную дегидратацию также осуществляют двумя основными методами. Первый применяют для проведения эндотермических процессов внутри-молекулярной дегидратации. Реактором служит обогреваемый теплоносителем трубчатый аппарат (рис. 10.2, тип б) в трубках которого размещен гетерогенный катализатор. Ввиду высокой металлоемкости этих аппаратов наибольшее распространение получили адиабатические реакторы со сплошным слоем гетерогенного катализатора (рис. 10.2, тип в), не имеющие поверхностей теплообмена. Они особенно пригодны для проведения слабоэкзотермических реакций образования простых эфиров, когда температура легко регулируется по всему объему и поддерживается на оптимальном уровне. При эндотермических реакциях образования ненасыщенных соединений, чтобы поддерживать необходимый температурный режим, часто разбавляют исходную смесь перегретым водяным паром, который не дает смеси чрезмерно охладиться и в то же время способствует росту селективности реакции.

Наконец, существуют установки с двумя последовательными реакторами адиабатического типа: газ, охладившийся в первом аппарате, перед подачей во второй аппарат подогревают до нужной температуры в теплообменнике при помощи подходящего теплоносителя.

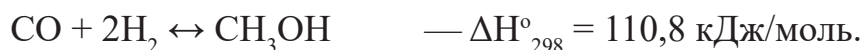
ГЛАВА 11. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА

11.1. Синтез спиртов из СО и Н₂

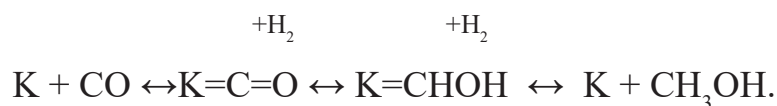
Получение метанола. Метанол — бесцветная жидкость (т.кип. 64,7 °С) с запахом подобным запаху этанола. Смешивается во всех отношениях с водой и многими органическими жидкостями. Он горюч, дает с воздухом взрывоопасные смеси [6...34,7 % (об.)], обладает высокой токсичностью.

Прежде метанол получали сухой перегонкой древесины (древесный спирт), но этот метод полностью вытеснен синтезом из СО и водорода. Кроме того, метанол является одним из продуктов при газофазном окислении низких парафинов. Основное количество метанола расходуется на производство формальдегида. Он также является промежуточным продуктом в синтезе сложных эфиров (метилметакрилат, диметилтерефталат, диметилсульфат) и применяется как метилирующий агент (получение диметиламинов, диметиланилина). Метанол является компонентом моторного топлива, применяется для получения высокооктановой добавки к топливу (*трет*-бутилметилловый эфир) и т.д.

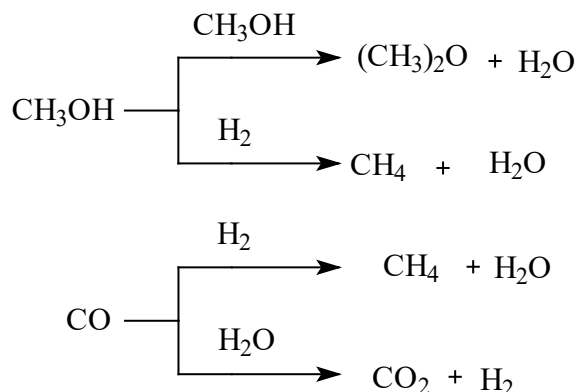
Образование метанола из СО и водорода протекает по обратимой экзотермической реакции:



Синтез метанола из СО и Н₂ был впервые разработан Патаром в 1924 г., применившим в качестве катализатора оксид цинка. Затем оксид цинка стали активировать оксидом хрома (8 масс.ч. ZnO на 1 масс.ч. Cr₂O₃). Более активны, но требуют тонкой очистки реагентов оксидные медь-хромовые и цинк-медь-хромовые катализаторы. Механизм образования метанола представляют схемой:



Побочно образуются диметиловый эфир (за счет дегидратации метанола), метан (как продукт гидрирования метанола и CO), CO₂ и H₂O.



Получается также небольшое количество спиртов, альдегидов и ацетона, но селективность реакции по метанолу в присутствии указанных катализаторов является высокой, превышая 95 %.

Выбор параметров процесса определяется требованиями высокой селективности и производительности. Температура зависит главным образом от активности катализаторов и может изменяться в пределах 250...420 °C. В зависимости от этого выбирают давление, которое в соответствии с термодинамическими характеристиками должно быть тем больше, чем выше температура, и может изменяться от 5 до 20...35 МПа. Очевидно, что снижение давления благоприятно для уменьшения энергетических затрат на сжатие газа. Этому же способствует снижение рециркуляции непревращенного газа, что увеличивает фактическую степень конверсии реагентов. Однако приближение к равновесной степени конверсии невыгодно из-за падения производительности и селективности. Поэтому фактическую степень конверсии синтез-газа ограничивают величиной 15...20 %, что достигается при времени контакта 10...40 с.

Долгое время процесс проводили при высоких давлении и температуре (20...35 МПа и 370...420 °C) с оксидным цинкхромовым катализатором. Только недавно благодаря тонкой очистке синтез-газа стали применять более активные катализаторы на основе CuO·Cr₂O₃ и ZnO·CuO·Cr₂O₃ с добавками промоторов,

что позволило снизить температуру до 250...300 °С и давление до 5...10 МПа. Этот синтез при низком давлении повсеместно сейчас заменяет более старый процесс при высоком давлении и обладает преимуществом в экономии энергии на сжатие газа.

Реакционный узел при синтезе метанола выполняют по-разному, что зависит от способа отвода тепла и условий проведения реакции. Значительное распространение получили *трубчатые реакторы* (рис.11.1, тип *а*), в трубах которых находится катализатор и движется реакционная масса, охлаждаемая кипящим в межтрубном пространстве конденсатом. Тепло реакционных газов используют для подогрева исходной смеси. В этом случае достигается наиболее высокий энергетический КПД и генерируется ~ 1 т пара высокого давления на 1 т метанола, но при этом высока металлоемкость аппарата, в котором на реакционное пространство (трубы) приходится лишь небольшая часть общего объема. Поэтому, выгоднее использовать *адиабатические реакторы* с несколькими (обычно с четырьмя) слоями катализатора (рис.11.1, тип *б*), в этих аппаратах теплообменные устройства отсутствуют, а для съема тепла и регулирования температуры подают холодный синтез-газ между слоями катализатора через специальные ромбические распределители, обеспечивающие эффективное смешение горячего и холодного газа. Профиль температуры в таком реакторе ступенчатый, причем его постепенное повышение в слоях катализатора сменяется резким падением при смешении с холодным газом. Предварительно подогревают лишь часть исходного синтез-газа, а остальное реакционное тепло утилизируют для получения пара высокого давления.

В последнее время появился еще один способ проведения реакции, названный *синтезом в трехфазной системе* (рис.11, тип *в*). Процесс осуществляют в жидкой фазе инертного углеводорода с суспендированным в жидкости гетерогенным катализатором и барботированием синтез-газа через эту суспензию. Тепло реакции отводят за счет циркуляции жидкости через парогенератор или при помощи внутренних теплообменников с кипящим водным конденсатом. Метанол и часть углеводорода уносятся непревращенным синтез-газом; их тепло исполь-

зуют для подогрева исходного газа. Преимущество этого способа состоит в более благоприятном для синтеза состоянии равновесия при жидкофазной реакции, что позволяет достигнуть концентрацию метанола в реакционном газе 15 % (об.) вместо 5 % (об.) при обычном синтезе, доводя степень конверсии синтез-газа до 35 вместо 15 %. Этим снижают рециркуляции газа и энергозатраты.

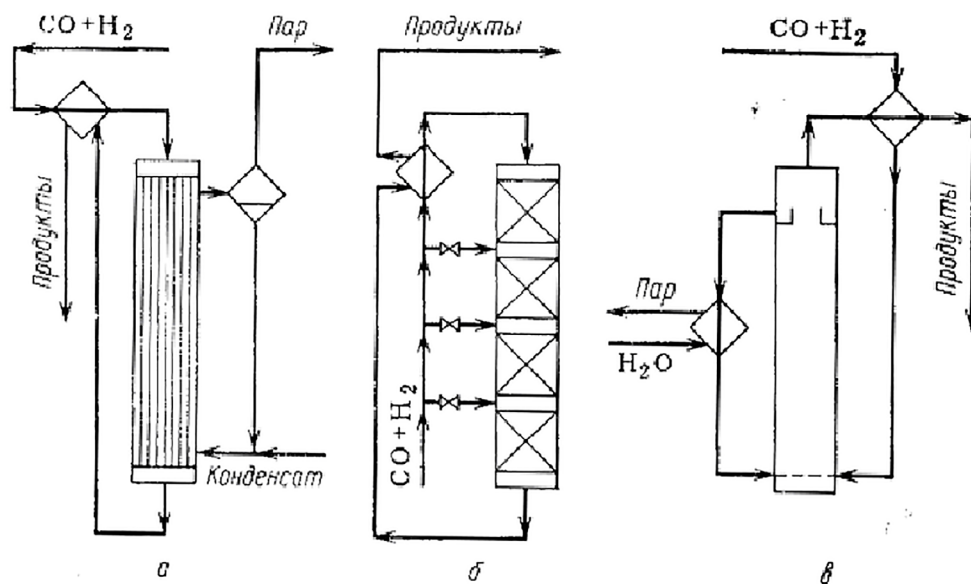
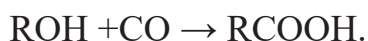
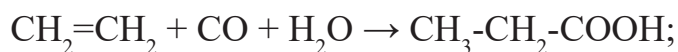


Рис. 11.1. Реакционные узлы для синтеза метанола: а — трубчатый реактор; б — адиабатический реактор с несколькими слоями катализатора и подачи холодного синтез-газа между ними; в — реактор для синтеза в жидком фазе (трехфазная система)

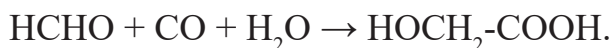
Современные установки получения метанола имеют большую единичную мощность, и в них реализованы совершенные энерготехнологические схемы. Их обычно комбинируют с производством синтез-газа под давлением 2...3 МПа, причем в данном случае очистку синтез-газа от примесей выгодно проводить путем абсорбции метанолом при указанном давлении. Синтез-газ часто очищают от CO_2 , но на ряде установок CO_2 оставляют в газе, и он также участвует в образовании метанола. При этом оптимальное мольное отношение $(\text{H}_2 + \text{CO}_2) : (\text{CO} + \text{CO}_2)$ составляет $(2,5...3) : 1$. Пар высокого давления, получаемый при утилизации тепла, используют для привода турбокомпрессоров, а мягкий пар с турбин расходуют на конверсию углеводородов в синтез-газ и ректификацию продуктов.

11.2. Синтез карбоновых кислот на основе оксида углерода

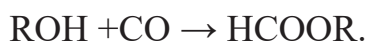
В.Реппе, применив в качестве катализатора карбонил никеля (или галогениды никеля, образующие карбонилы в ходе реакции), распространил оксопроцессы на ацетилен, спирты и простые эфиры и нашел, что донорами водорода (протона) может быть не только молекулярный водород, но также вода, спирты, меркаптаны, амины и т.д. В этих случаях образуются уже не альдегиды, а карбоновые кислоты или их производные (реакции карбоксилирования и карбонилирования):



Последние реакции (кроме синтезов из ацетилена) катализируются также сильными минеральными кислотами, способными вовлекать в аналогичные процессы кроме ранее перечисленных соединений и альдегиды:



Наконец, имеется группа реакций CO, ускоряемых основаниями и также принадлежащих к процессам карбоксилирования:

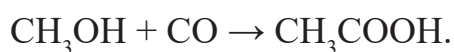


Столь разнообразная реакционная способность оксида углерода объясняется строением его молекулы, которое лучше описывается тремя резонансными структурами:



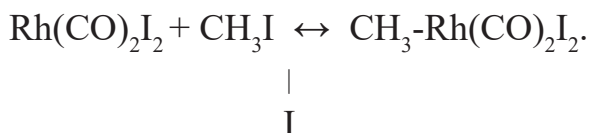
Вследствие этого следует ожидать, что CO может активно взаимодействовать и с электрофильными агентами, с которыми он реагирует как донор электронов, и с основаниями, поставляющими ему недостающие электроны. Тем же обусловлены высокая склонность CO к образованию комплексов и катализ его превращений карбонилами металлов.

Процессы, катализируемые комплексами переходных металлов. Карбонилирование спиртов при катализе комплексами металлов имеет преимущество перед кислотным катализом, поскольку в последнем случае образуется много побочных продуктов дегидратации спирта (олефины, простые эфиры), а также кислот изостроения. В. Реппе впервые осуществил эти реакции при помощи карбониллов никеля и промоторов, которыми служили йод и йодпроизводные. Активны карбонилы кобальта, железа, палладия и особенно родия, но в присутствии тех же промоторов. Впервые процесс был реализован при катализе соединениями кобальта для получения уксусной кислоты из метанола:

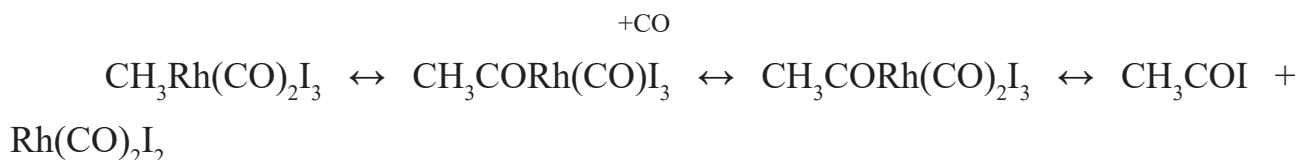


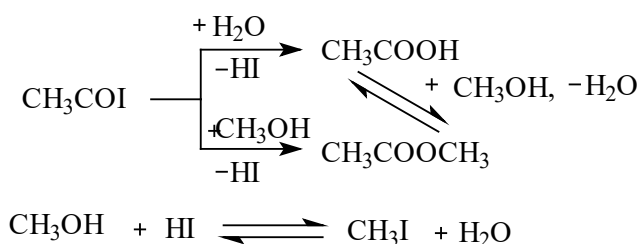
Его проводили при 250 °С и 70...75 МПа, причем выход уксусной кислоты составлял ~ 90 % по метанолу. Затем в США был разработан процесс с родиевым катализатором, что позволило снизить температуру и давление синтеза соответственно до 175...189 °С и 2,7...2,9 МПа. В этом варианте новый синтез уксусной кислоты распространился по миру. Он даёт выход продукта около 99 % по метанолу и считается самым экономичным из всех способов получения уксусной кислоты (окисление ацетальдегида, окисление углеводородов C₄-C₇ и др.). В перспективе его можно базировать на угле (газификация → синтез метанола → получение уксусной кислоты).

Механизм реакции и роль иодных промоторов состоит в следующем. В присутствии родия образуется активный комплекс Rh(CO)₂I₂, причем самой медленной, лимитирующей стадией реакции является диссоциативное присоединение к этому координационно-ненасыщенному комплексу молекулы CH₃I:



Затем происходит внедрение СО по связи Rh-C, присоединение СО и элиминирование молекулы CH₃COI, которые взаимодействует с H₂O или метанолом:





В соответствии с этим механизмом скорость реакции пропорциональна концентрации родия и CH_3I , но не зависит от CH_3OH и CO . Во избежание существенного образования метилацетата степень конверсии метанола должна быть высокой, а реакционная масса должна содержать воду.

Упрощенная технологическая схема процесса изображена на рис. 11.2. Метанол подогревают в аппарате 1 и вводят в реактор 2 с мешалкой и барботером для CO . Реакционная масса содержит уксусную кислоту, 15...20 % воды, 250...400 мл $^{-1}$ родия, не более 1,2 моль-ат./л йода и небольшое количество непревращенного метанола. Непревращенный CO вместе с унесенными парами веществ выходит сверху реактора, охлаждается в холодильнике 3, конденсат отделяется от газа в сепараторе 4 и возвращается в реактор, а газ идет на очистку. Жидкая реакционная масса дросселируется в вентиле 5, за счет чего происходит ее частичное испарение и охлаждение. В сепараторе 6 отделяют жидкость от пара и первую возвращают в реактор насосом 7. 12, 13 — ректификационные колонны; 9 — кипятильники; 10 — дефлегматоры

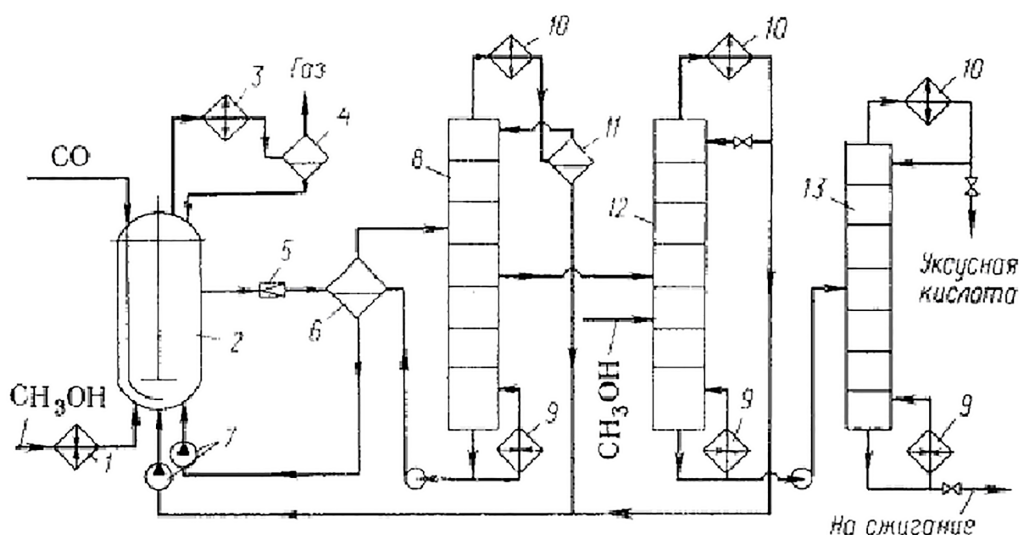


Рис.11.2. Технологическая схема производства уксусной кислоты методом карбонилирования метанола: 1 — подогреватель; 2 — реактор; 3 — холодильник; 4, 6, 11 — сепараторы; 5 — дроссельный вентиль; 7 — насосы; 8, 12, 13 — ректификационные колонны; 9 — кипятильники; 10 — дефлегматоры

Таким образом, отвод тепла реакции осуществляется только за счет испарения части жидкости и ее дросселирования, дополнительное регулирование температуры проводят, изменяя температуру поступающего метанола. Пары из сепаратора 6 поступают в колонну 8 с кипятильником 9. В ней отгоняют летучие продукты, которые конденсируются в аппарате 10, и конденсат разделяется на две жидкие фазы в сепараторе 11. Верхняя фаза, представляющая собой водный раствор, служит флегмой колонны 8, а тяжелая фаза, состоящая в основном из CH_3I , возвращается насосом в реактор. Из средней части колонны 8 отбирают сырую уксусную кислоту, а кубовую жидкость возвращают в сепаратор 6.

Сырая уксусная кислота поступает в колонну обезвоживания 12. Кроме того, уксусная кислота освобождается от HI , для облегчения чего на одну из тарелок подается метанол, дающий с HI летучий CH_3I . Отогнанную смесь возвращают насосом в реактор. Кубовая жидкость колонны 12 закачивается в среднюю часть ректификационной колонны 13, в которой отгоняется технически чистая уксусная кислота. Кубовый остаток этой колонны отправляется на сжигание.

ГЛАВА 12. ПРОЦЕССЫ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ, СУЛЬФИРОВАНИЯ, СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЯ, СУЛЬФООКИСЛЕНИЯ

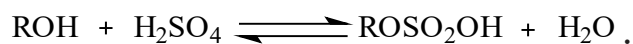
Сульфатированием называют реакции образования сложных эфиров серной кислоты — алкилсульфатов ROSO_2OH . В отличие от этого, при сульфировании получают сульфо кислоты (RSO_2OH и ArSO_2OH), а также их производные, в которых атом серы непосредственно связан с атомом углерода.

12.1. Сульфатирование спиртов и олефинов

12.1.1. Химия и теоретические основы процесса

Сульфатирование спиртов применяют главным образом для получения ПАВ типа алкилсульфатов; его можно осуществлять при помощи серной, хлорсульфоновой и амидосульфоновой (сульфаминовой) кислот, а также триоксида серы.

Традиционным является взаимодействие спиртов с серной кислотой, представляющее собой обратимую реакцию этерификации:



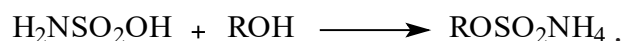
При эквимольном соотношении реагентов равновесная степень конверсии первичных спиртов составляет около 65 %, вторичных спиртов ~ 40...45 %. Реакционная способность первичных соединений примерно в 10 раз больше, чем вторичных. Реакция сульфатирования сильно экзотермична, главным образом, из-за тепла, выделяющегося при разбавлении серной кислоты спиртом и образующейся водой. Вследствие этого тепловой эффект зависит от концентрации серной кислоты и от ее мольного отношения к спирту.

Для повышения равновесной степени конверсии спирта применяют концентрированную кислоту (98...100 %) в избытке по отношению к спирту (1, 8...2,0) : 1, тогда выход первичных алкилсульфатов достигает 80...90 %. С этой же целью можно отгонять образующуюся воду.

Несмотря на высокую кислотность среды, реакция протекает сравнительно медленно (в течение 1...3 ч) и тормозится образующейся водой. При сульфатировании высших спиртов, малорастворимых в серной кислоте, заметно диффузионное торможение процесса, что требует интенсивного перемешивания.

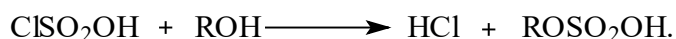
При сульфатировании получается ряд побочных продуктов. Так, за счет дегидратирующего действия серной кислоты образуются олефины, выход которых растет для вторичных и, особенно, для третичных спиртов. Из-за окисляющего влияния серной кислоты образуются альдегиды и кетоны, способные к дальнейшему осмолению и конденсации (при получении ПАВ это ведет к потемнению продукта и снижению его качества). Поскольку процесс образования олефинов и карбонильных соединений интенсифицируется с повышением температуры, то ограничение ее на уровне 20...40 °С является основным путем подавления нежелательных побочных реакций. По этой же причине исключается применение олеума в качестве сульфатирующего агента.

С другими сульфатирующими агентами реакция становится необратимой. С сульфаминовой кислотой она протекает по уравнению:

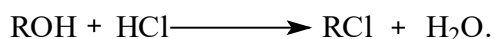


Сульфаминовая кислота как сульфатирующий агент малоактивна и обладает «мягким» действием: реакция ее со спиртами протекает при 100...125 °С.

Для сульфатирования спиртов значительное применение нашла хлорсульфоновая кислота. Как и другие хлорангидриды, она обладает высокой реакционной способностью — реакция протекает с большой скоростью уже при комнатной температуре:

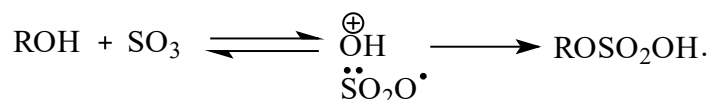


Несмотря на высокую активность, хлорсульфоновая кислота обладает «мягким» действием, и реакция протекает почти с теоретическим выходом. При повышении температуры и особенно при сульфатировании вторичных спиртов растет выход хлорпроизводных, образующихся по реакции:



Эту реакцию можно подавить, снижая температуру и быстро удаляя HCl.

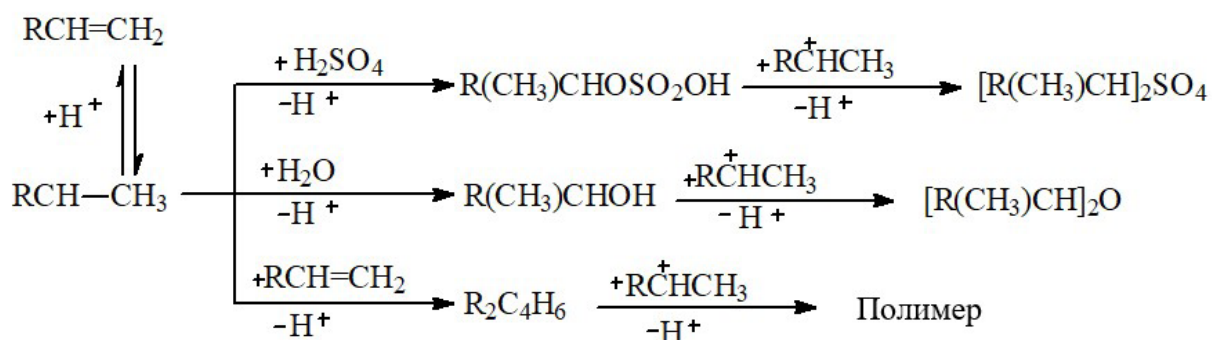
В качестве сульфатирующего агента может использоваться триоксид серы. Его электрофильные свойства обусловлены наличием вакантных орбиталей; за их счет он может связываться с кислородным атомом спирта, образуя комплекс, который превращается в алкилсерную кислоту:



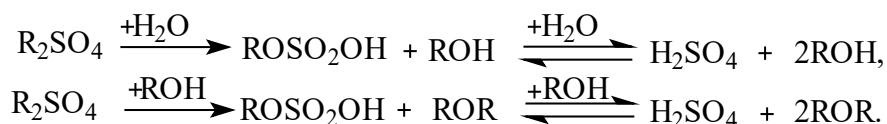
Сама химическая реакция протекает практически мгновенно и при взаимодействии с газообразным триоксидом серы лимитируется его диффузией, завершаясь в пограничной пленке жидкой фазы. Ввиду высокой экзотермичности реакции это способствует местным перегревам и образованию побочных продуктов (олефины, карбонильные соединения, смолы), которые вызывают потемнение и ухудшение качества ПАВ. Важное значение имеет выбор способа проведения реакции, обеспечивающей отвод тепла и устранение местных перегревов с надежным регулированием температурного режима (разбавление SO₃ инертным газом, интенсивное перемешивание, проведение реакции в пленке).

Сульфатирование олефинов. Для осуществления этой реакции применяют только серную кислоту, так как другие агенты или неактивны, или дают не сульфаты, а иные вещества.

Взаимодействие олефинов с H_2SO_4 протекает последовательно с образованием моно- и диалкилсульфатов, полимеров олефина, а если в серной кислоте есть вода, — с образованием также спирта и простого эфира. Реакция идет через промежуточное образование карбокатиона:



Кроме того, образование спирта и простого эфира обусловлено обратимыми реакциями гидролиза и алкоголиза моно- и особенно диалкилсульфата, обладающего сильными алкилирующими свойствами:



Получаются также продукты окисления и (за счет конденсации) смолистые вещества, ухудшающие качество ПАВ. Поскольку целевым продуктом при получении ПАВ является моноалкилсульфат, на практике всегда мольное отношение олефина и H_2SO_4 берут близким к 1:1. При этом во избежание чрезмерной полимеризации олефина, осмоления, а также образования диалкилсульфата и простого эфира оптимально применение серной кислоты 92...93 % (купоросное масло) и проведение реакции при температуре 0...40 °С.

Присоединение серной кислоты к олефинам происходит по правилу Марковникова, причем из нормальных олефинов образуются вторичные ал-

килсульфаты. Карбокатионы способны к быстрой изомеризации с переносом гидрид-ионов, но с сохранением (при умеренных условиях реакции) углеродного скелета молекулы. Поэтому высшие *n*-олефины дают смесь вторичных алкилсульфатов с разным положением сульфогруппы.

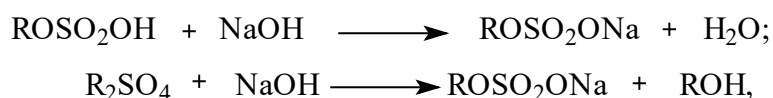
Сама реакция *n*-олефинов с серной кислотой при умеренных условиях практически необратима и высокоэкзотермична.

Скорость реакции растет с повышением кислотности среды, которая сильно зависит от концентрации серной кислоты. Олефины не растворимы в кислоте, поэтому большую роль играет диффузионное торможение процесса при переходе молекулы олефина из углеводородной в сернокислотную фазу, которое вместе с теплоотводом может лимитировать общую скорость реакции. Процесс проводят при интенсивном перемешивании и теплообмене.

12.1.2. Технология сульфатирования

Сульфатирование серной кислотой спиртов и олефинов для получения ПАВ имеет много общего. Обе реакции осуществляют при пониженной температуре (0...40 °С), интенсивном охлаждении рассолом и перемешивании, необходимым для снятия диффузионных торможений и интенсификации теплопередачи. При периодическом способе используют реактор с мешалкой, постепенно добавляя к кислоте спирт или олефин. При этом реакционная смесь, как и при синтезе любых ПАВ, загустевает, что затрудняет ее перемешивание и охлаждение. При непрерывном синтезе применяют каскады реакторов с мешалками, шнековые аппараты.

При сульфатировании спиртов полученная масса содержит в основном алкилсерную кислоту; имеются также непревращенная серная кислота и спирт. При сульфатировании олефинов в смеси, кроме того, присутствуют непревращенный олефин и небольшое количество диалкилсерной кислоты, простого эфира и полимеров. Блок-схема переработки этой массы изображена на рис. 12.1. Массу нейтрализуют концентрированной щелочью в блоке 2, не допуская повышения температуры выше 60°С. При этом алкилсерная кислота переходит в соль, диалкилсульфат, который дает ту же соль и молекулу спирта:



а серная кислота превращается в сульфат натрия. Разделение смеси достигается в блоке 3 — экстракцией этанолом или изопропанолом, в котором растворимы органические вещества и алкилсульфат, но не сульфат натрия (его отделиют как отход производства). Затем спиртовой раствор веществ разбавляют водой и в блоке 4 экстрагируют бензином непревращенные органические реагенты и побочные продукты. Из этого экстракта в блоке 5 отгоняют бензин (остаток можно вернуть на сульфатирование). Водно-спиртовой раствор алкилсульфата из блока 4 поступает на отгонку спирта в блоке 6, а оставшийся концентрированный водный раствор алкилсульфата идет в блок 7, где смешивается с другими компонентами моющего средства (фосфаты, сода, карбоксиметилцеллюлоза, отбеливатели). Смесь поступает на сушку в блок 8, затем — на измельчение и расфасовку в блок 9.

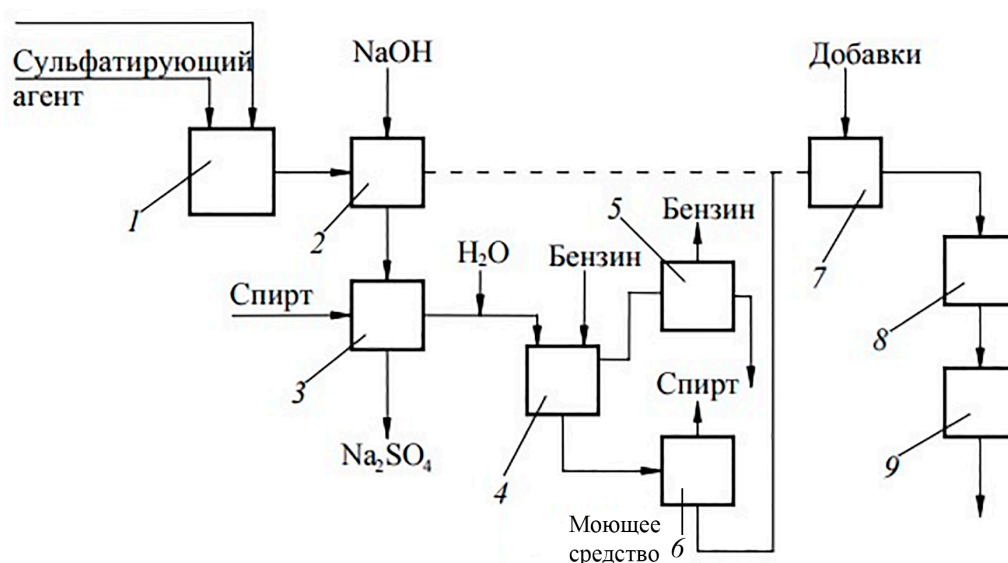


Рис.12.1. Схема основных процессов производства ПАВ типа алкилсульфатов:

- 1 — сульфатирование; 2 — нейтрализация; 3 — отделение сульфата натрия;
 4 — экстракция; 5 — регенерация бензина и выделение непревращенного органического реагента; 6 — регенерация спирта-растворителя; 7 — смешение с другими компонентами МС; 8 — сушка; 9 — измельчение и расфасовка

При упрощенной схеме выпуска низкосортного моющего средства типа алкилсульфата блоки 3, 4, 5 и 6 отсутствуют, а нейтрализованная смесь

прямо поступает на смешения и расфасовку или предварительно проходит не изображенный на схеме блок отгонки органических веществ с перегретым паром. В таком моющем средстве содержится много сульфата натрия.

Недостатком рассмотренного производства являются неполное использование реагентов, получение отхода или балласта Na_2SO_4 , а также технологические сложности полной переработки реакционной массы при получении высококачественного моющего средства.

Сульфатирование спиртов хлорсульфоновой кислотой. Необратимость и высокая скорость этой реакции обеспечивают возможность использования эквимольного соотношения реагентов при практически полном превращении их в алкилсерную кислоту. Это существенно снижает расход спирта и сульфатирующего агента. Побочных реакций практически нет, а единственный сопутствующий продукт (газообразный HCl) можно утилизировать в виде 20...30%-й соляной кислоты. Следовательно, реакционная масса состоит почти из одной алкилсерной кислоты, что существенно упрощает ее дальнейшую переработку и дает ПАВ, не содержащее неорганических солей. Эти преимущества обусловили широкое распространение хлорсульфоновой кислоты для сульфатирования спиртов.

Особенностью сульфатирования спиртов хлорсульфоновой кислотой является образование газообразного HCl , удалять который затруднительно из-за постепенного загустевания смеси. Лучшим способом организации такого процесса является проведение реакций в аппарате, обеспечивающем большую удельную поверхность жидкости для удаления HCl .

Схема одного из таких аппаратов изображена на рис.12.2а. В реакторе имеется тарелка с бортиком (стакан), охлаждающими змеевиками и мешалкой. В центр тарелки подают хлорсульфоновую кислоту и спирт, которые взаимодействуют друг с другом. Частично прореагировавшая смесь стекает через бортик на стенки корпуса, охлаждаемые водой через рубашку. Здесь в тонкой пленке стекающей жидкости реакция завершается и удаляются остатки HCl . Полученная масса поступает прямо на нейтрализацию щелочью, причем схема этого производства включает только блоки 1, 2, 7, 8 и 9 из рис.12.1. а также дополнительный блок утилизации HCl .

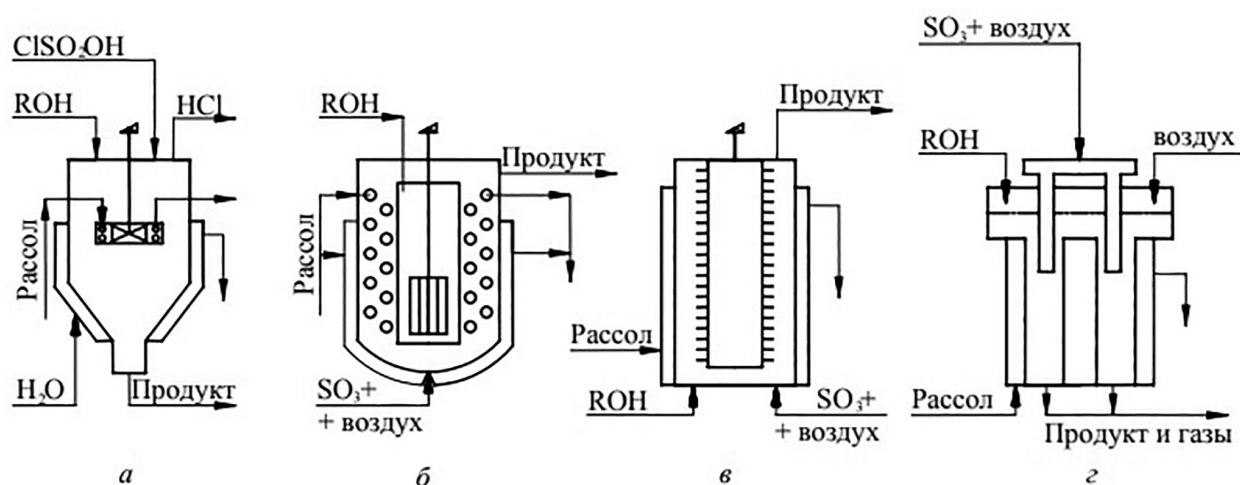


Рис.12.2. Реакторы для процессов сульфатирования и сульфирования: а — аппарат с реакционной тарелкой (стакан); б — реактор с турбинной мешалкой; в — аппарат с вращающимся внутренним барабаном; г — пленочный реактор

Сульфатирование спиртов триоксидом серы имеет те же преимущества, что и сульфатирование хлорсульфоновой кислотой. Кроме того, триоксид серы дешевле хлорсульфоновой кислоты, при сульфатировании SO_3 не образуется HCl и, следовательно, не нужна стадия утилизации HCl .

Главные трудности в реализации сульфатирования спиртов триоксидом серы — очень высокая скорость и большая изотермичность реакции, что приводит к перегревам смеси, развитию побочных реакций и потемнению продукта. Для предотвращения этих явлений применяют пары SO_3 , разбавленные воздухом до концентрации 4...7 % (об.). Это значительно замедляет диффузию SO_3 из газовой фазы в жидкую и упрощает отвод выделяющегося тепла.

Разные варианты оформления реакционного узла при сульфатировании спиртов триоксидом серы изображены на рис. 12.2б, в и г. В одном из них применяют каскад из двух-трех реакторов с турбинными мешалками, охлаждающими змеевиками и рубашками (рис.12.2б). Внутри реактора, благодаря цилиндрическому кожуху, создается высокотурбулентный вертикальный поток смеси, обеспечивающий интенсивную циркуляцию и теплоотвод. При этом жидкость движется последовательно через все реакторы каскада, а разбавленный воздухом SO_3 подают параллельно в каждый из них.

В другом типе реактора (рис.12.2в) имеются кожух с охлаждающей рубашкой и внутренний вращающийся барабан; на его внешней поверхности есть штыри, способствующие лучшему перемешиванию и турбулизации потока реагентов, движущихся снизу вверх в узком кольцевом пространстве между кожухом и барабаном. А конструкция достаточно сложная, и сейчас применяются главным образом пленочные реакторы. Они бывают (рис. 12.2г) одно- и многотрубные (типа кожухотрубных теплообменников с пленкой жидкости, стекающей по трубам, и с охлаждением рассолом или водой, циркулирующими в межтрубном пространстве). Органический реагент вводят сверху через специальные дозирующие устройства, что обеспечивает на стенках образование равномерно стекающей пленки жидкости. Разбавленный воздухом SO_3 подают тоже сверху, прямо-током к жидкости, причем, чтобы SO_3 не попадал в верхнюю часть реактора, туда вводят воздух, а разбавленный SO_3 подают через специальные трубы, опущенные в реакционное пространство.

Технологическая схема производства моющего средства на основе алкилсульфата изображена на рис. 12.3. В пленочный реактор 1 непрерывно подают спирт, воздух и пары SO_3 , разбавленные воздухом. Выходящие газы отделяют в сепараторе 2 от жидкости и направляют в абсорбер 3 для санитарной очистки от остатков SO_3 . Полученную алкилсерную кислоту нейтрализуют концентрированным раствором щелочи в аппарате 4, имеющем мешалку, и выносной холодильник 5, через который жидкость прокачивается насосом. Температура при нейтрализации не должна превышать 60 °С. После этого в аппарате 6 с мешалкой проводится более точная нейтрализация смеси. Нейтрализованная масса, содержащая алкилсульфат и воду, поступает далее в смеситель 7, где к ней добавляют другие компоненты моющего средства (фосфаты или дифосфаты, сода, отбеливатели, карбоксиметилцеллюлоза). Эту смесь подают насосом в распылительную сушилку 8, вбрызгивая ее через специальные сопла в поток горячего топочного газа. Унесенные газом твердые частицы улавливают в циклоне 9. Порошкообразное моющее средство с низа сушилки и циклона транспортируют шнеком 10 на расфасовку.

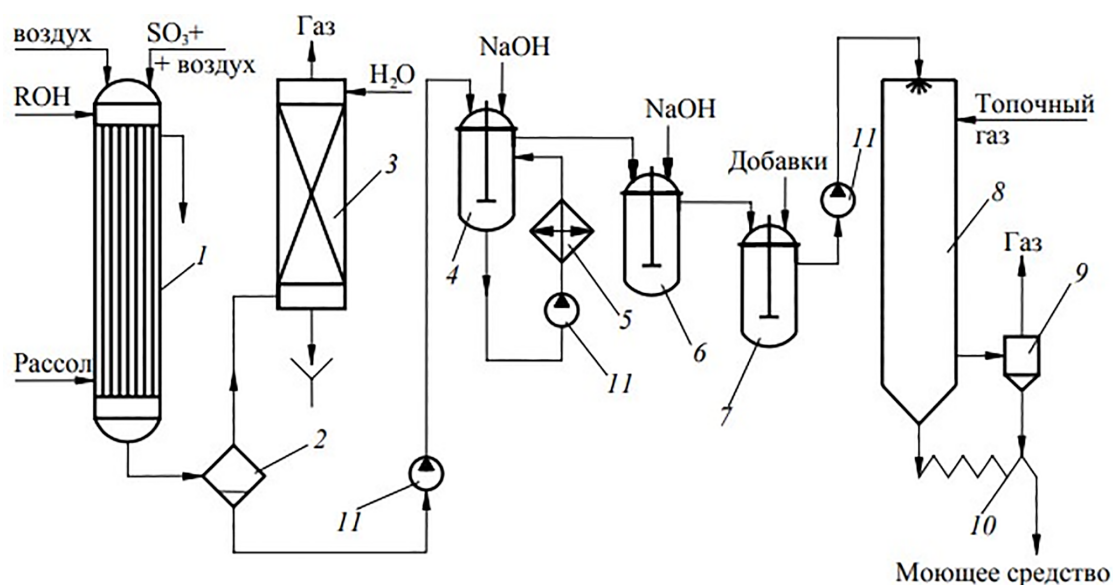


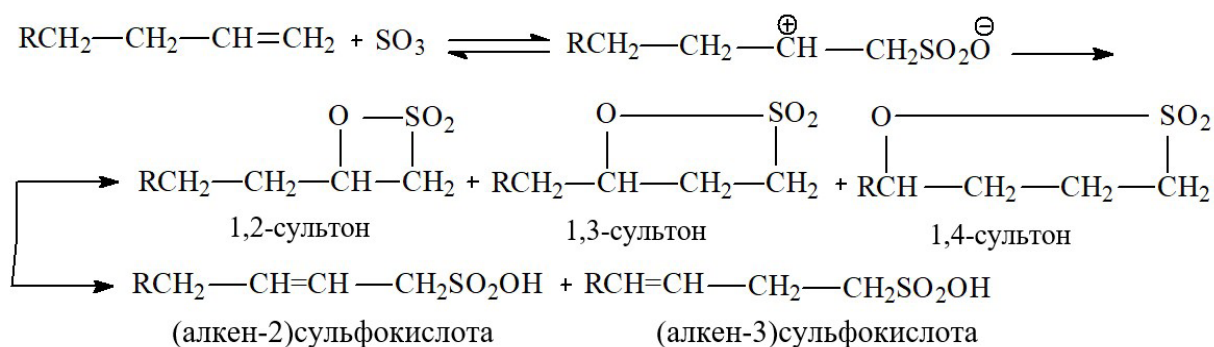
Рис. 12.3. Технологическая схема производства моющего средства на основе алкилсульфата: 1 — реактор; 2 — сепаратор; 3 — абсорбер; 4, 6 — нейтрализаторы; 5 — холодильник; 7 — смеситель; 8 — распылительная сушилка; 9 — циклон; 10 — шнек; 11 — насос

12.2. Процессы сульфирования

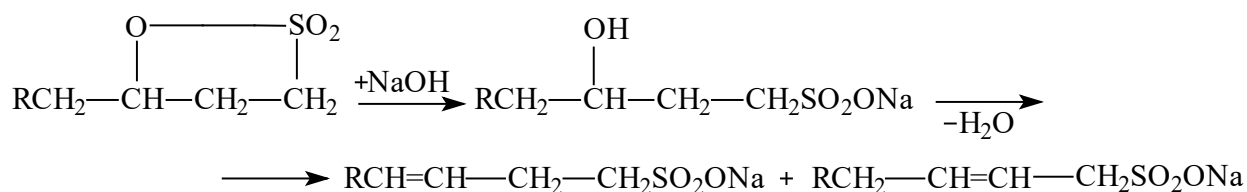
Реакция сульфирования типична для ароматических соединений, но она имеет практическое значение также для олефинов.

12.2.1. Сульфирование олефинов

В отличие от рассмотренного выше сульфатирования олефинов серной кислотой, при действии на них олеума или SO_3 происходит сульфирование с образованием связи C-S. Электрофильные свойства SO_3 обуславливают возникновение первичного биполярного комплекса, способного к изомеризации с миграцией гидрид-иона и к образованию смеси алкенсульфокислот и сультонов (внутренние эфиры гидроксисульфокислот):



Алкенсульфокислоты при нейтрализации щелочью превращаются в соответствующие соли, а 1,2-сультон — в соль α -гидроксисульфокислоты; 1,3- и 1,4-сультоны более стойки к гидролизу, но при повышенной температуре они также дают гидроксисульфокислоты, которые при 130...150 °С отщепляют воду и образуют алкенсульфонаты натрия:

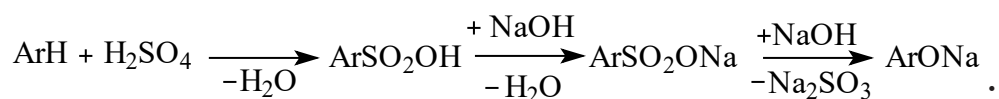


В промышленности применяют способ сульфирования олефинов парами SO_3 , разбавленными воздухом. Этот способ по высокой экзотермичности и скорости, а также по другим характеристикам и по условиям реакции аналогичен сульфатированию спиртов при помощи SO_3 . Применяются те же типы реакторов (см. рис. 12.2б,в,г), а технологическая схема отличается от приведенной на рис. 12.3. только тем, что после нейтрализации реакционной массы имеется дополнительный узел дегидратации, состоящий из подогревателя и реактора-гидролизера, работающего при 150 °С

Этим путем получают новый тип ПАВ — α -алкенсульфонаты. Их синтезируют из SO_3 и α -олефинов, получаемых термическим крекингом парафина или алюминийорганическим синтезом.

12.2.2. Сульфирование ароматических соединений

Таким путем получают фенолы (β -нафтол, резорцин, крезолы и даже небольшую часть фенола), для чего соли сульфокислот подвергают щелочному плавлению:



Сульфокислоты являются также промежуточными веществами при синтезе некоторых красителей; их применяют как дубители и катализаторы. Сульфированием сшитых полимеров и сополимеров (особенно стирола с дивинилбензолом) получают наиболее распространенный тип ионообменных смол (сульфокатио-

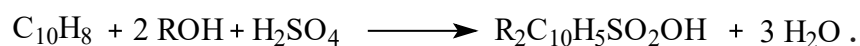
ниты), используемых для извлечения катионов редких металлов, для обессоливания, в качестве катализаторов и т.д. Однако в наиболее крупных масштабах процесс сульфирования применяют для производства ПАВ типа алкиларенсульфонатов $R\text{ArSO}_2\text{ONa}$.

ПАВ типа алкиларенсульфонатов имеют алкильную группу, связанную с ароматическим ядром (гидрофобная часть), и гидрофильную сульфонатную группу SO_2ONa . Их подразделяют на два вида: 1) нефтяные сульфонаты, получаемые сульфированием нефтяных фракций, содержащих алкилароматические углеводороды; 2) синтетические сульфонаты.

Нефтяные алкиларенсульфонаты получают при обработке различных нефтяных фракций олеумом. Нередко они образуются попутно при деароматизации смазочных масел олеумом. Алкилароматические углеводороды, содержащиеся в нефтяных маслах, разнообразны по строению (по длине и числу алкильных групп и наличию конденсированных ядер), поэтому полученные из них сульфонаты являются сложной смесью веществ. В зависимости от средней молекулярной массы исходного масла сульфокислоты могут быть водо- или маслорастворимыми.

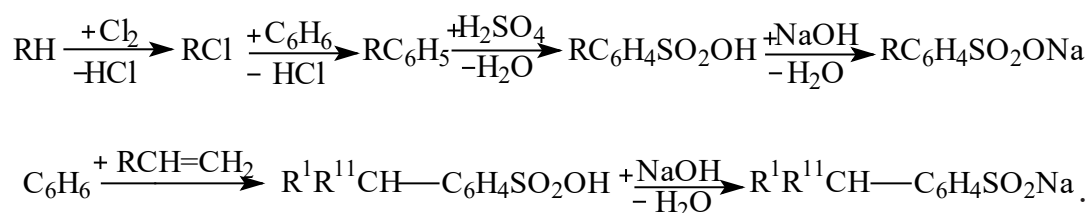
Нефтяные сульфонаты имеют более низкую поверхностную активность, чем синтетические, но зато дешевле последних. Они обладают запахом (от примеси масел) и окрашены (иногда вплоть до черного цвета). Поэтому их применение для приготовления моющих средств ограничено, но они широко используются как вязкостные присадки к маслам, как эмульгаторы и деэмульгаторы в нефтяной промышленности, как флотационные агенты и т.д.

Синтетические алкиларенсульфонаты (сульфонолы) являются основными синтетическими моющими веществами, составляющими около 50 % их общей продукции. Первый известный продукт этого рода — некаль — получали, обрабатывая нафталин изопропанолом (или изобутанолом) и серной кислотой. Серная кислота выполняет одновременно роль и катализатора алкилирования и сульфлирующего агента, причем в ядро вводится в среднем две алкильные группы:



Ввиду низкой поверхностной активности продуктов типа некалей были исследованы возможности синтеза поверхностно-активных веществ из бензола путем его алкилирования и сульфирования. Оказалось, что поверхностно-активные свойства полученных алкиларенсульфонатов существенно зависят от строения алкильной цепи. Так, при 1-положении фенилсульфонатной группы в прямой алкильной цепи максимальные моющие свойства наблюдаются при 11 — 14 углеродных атомах в алкильной группе. Имеет значение и положение фенилсульфонатной группы в алифатической углеродной цепи. Например, из додецилбензолсульфонатов с прямой цепью углеродных атомов в алкильной группе лучшие моющие свойства имеют 2- и особенно 3-изомеры, а при удалении заместителя к середине цепи качество их снижается. Разветвление алкильной группы при одинаковой ее длине ведет к снижению поверхностно-активных свойств, такое же влияние оказывает наличие двух алкильных групп в ядре.

Исходя из этих данных, для синтеза алкиларенсульфонатов применяют алкилбензолы с алкильной группой $C_{10}-C_{16}$, лучше всего $C_{11}-C_{14}$. Из-за проблемы биохимической разлагаемости алкильная группа должна быть минимально разветвленной, а применение додецилбензолсульфонатов, получаемых из тетрамера пропилена, в большинстве стран уже запрещено. В настоящее время в качестве источника алкильной группы наиболее перспективно использовать узкую керосиновую фракцию парафинистых нефтей, мягкий парафин, выделенный из фракций с помощью карбамида или цеолитов, а также *n*-олефины с концевым (α -олефины) или внутренним положением двойной связи, полученные крекингом твердого парафина, алюминийорганическим синтезом или дегидрированием мягкого парафина. При использовании парафинов весь процесс складывается из хлорирования, алкилирования бензола алкилхлоридом и сульфирования с последующей нейтрализацией; в случае применения олефинов процесс состоит из алкилирования, сульфирования и нейтрализации:

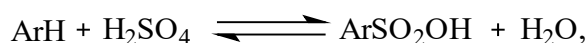


Полученный продукт представляет собой смесь сульфонатов, имеющих алкильные группы разной длины. Кроме того, из-за изомеризирующего влияния AlCl_3 при алкилировании образуется смесь веществ, в которых фенилсульфонатная группа связана с различными вторичными атомами углерода алкильной группы.

Алкиларенсульфонаты — твердые кристаллические вещества. Когда алкильная цепь разветвлена, они хорошо растворяются в воде; спрямление и удлинение алкильной цепи ведет к снижению растворимости в воде и спиртах. Они почти бесцветны и не имеют запаха (последний появляется только у некоторых продуктов, не отделенных полностью от керосиновых фракций). Их применяют при изготовлении моющих композиций для стирки одежды и тканей, для мойки посуды, различной тары и шерсти, для отбеливания химических волокон и др.

Химия и теоретические основы реакции. Для сульфирования ароматических соединений применяют главным образом серную кислоту, олеум и SO_3 .

Сульфирование серной кислотой является обратимой реакцией



протекающей с выделением значительного количества тепла, в том числе за счет разбавления кислоты образующейся водой. Вследствие этого тепловой эффект зависит от исходной концентрации кислоты и составляет ~ 146 кДж/моль. Равновесие реакции при обычных условиях сдвинуто вправо, но при повышенной температуре о одновременной отгонке углеводорода иногда проводят обратный процесс, используемый для разделения изомерных алкилбензолов.

Сульфирование относится к типичным реакциям электрофильного замещения в ароматическое ядро. Реакция тормозится водой, находившейся в исходной кислоте и образующейся при сульфировании. Образование побочных веществ при сульфировании серной кислотой незначительно и в основном определяется ее окисляющим действием.

Влияние заместителей при сульфировании аналогично другим реакциям электрофильного замещения в ароматическое ядро, причем для сульфирования характерна средняя селективность в отношении ориентации сульфогруппы и относительной реакционной способности. Так, толуол сульфуруется в пять раз бы-

стрее бензола, причем получается 75 % *пара*-, 20 % *орто*- и 5 % *мета*-толуол-сульфокислот. Электроотрицательная сульфогруппа значительно дезактивирует ароматическое ядро, вследствие чего не удастся ввести вторую сульфогруппу при действии серной кислоты. В отношении состава изомеров сульфирование имеет некоторые особенности, зависящие от обратимости реакций. При «мягких» условиях состав изомеров определяется относительной реакционной способностью различных положений ядра, при нагревании или при большой продолжительности реакции он зависит от термодинамической стабильности изомеров. Так, нафталин в первом случае дает главным образом 1-сульфокислоту, а во втором 2-изомер.

Ввиду обратимости сульфирования серной кислотой и сильного снижения активности кислоты при ее разбавлении образующейся водой реакция обычно прекращается по достижении определенной концентрации кислоты. Это явление характеризуют величиной π сульфирования. Она численно равна той концентрации SO_3 в отработанной кислоте, при которой сульфирование больше не идет (π сульфирования для бензола 64, для нафталина 56, для нитробензола 82). Зная π сульфирования и концентрацию SO_3 в исходной кислоте (a), рассчитывают количество кислоты, необходимое для сульфирования 1 моль ароматического соединения, по формуле

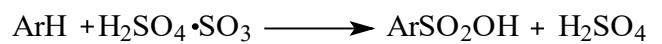
$$x = 80 \frac{100 - \pi}{a - \pi},$$

где 80 — молекулярная масса SO_3 . Приведенная формула показывает, что для снижения расхода H_2SO_4 и уменьшения количества отработанной кислоты нужно использовать возможно более концентрированную серную кислоту. Так, при сульфировании бензола ($\pi = 64$) купоросным маслом ($a = 75$) минимальное количество купоросного масла составляет 262 г, а для реакции со 100%-й серной кислотой ($a = 81,7$) только 162 г. При этом получается соответственно 182 г и 82 г отработанной кислоты.

Ввиду невысокой активности серной кислоты как сульфировющего агента обычно проводят процесс при повышенной температуре (80...100 °C и более).

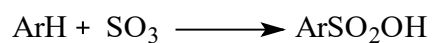
Реакционная масса состоит из двух фаз, причем сама химическая реакция протекает в кислотной фазе и уже при небольшом перемешивании лимитируется скоростью химического превращения без существенного влияния диффузионных факторов.

Сульфирование олеумом и SO₃. Реакции ароматических соединений с олеумом протекает в две стадии. Первая состоит в превращении избыточного триоксида серы:



Эта реакция необратима и высокоэкзотермична, причем ее тепловой эффект зависит от концентрации олеума, составляя 180 кДж/моль для 20%-го олеума. Во второй стадии в сульфировании начинает принимать участие серная кислота.

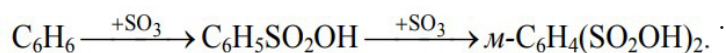
Сульфирование свободным триоксидом серы:



Также протекает необратимо и относится к одной из самых экзотермических реакций органического синтеза ($\Delta H_{298}^0 = -217$ кДж/моль).

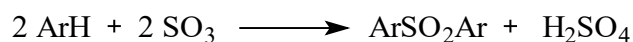
Реакция протекает практически моментально. Вследствие этого при гетерофазном процессе скорость зависит от диффузионных факторов и в значительной степени от интенсивности перемешивания и отвода большого количества выделившегося тепла.

При использовании олеума и SO₃, в отличие от сульфирования серной кислотой, протекает значительное число побочных реакций. Высокая активность этих агентов делает возможным вступление в ароматическое ядро второй сульфогруппы по типичной схеме последовательных превращений:

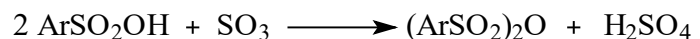


Это используют при целевом синтезе м-бензолдисульфокислоты и из нее резорцина, когда первую стадию ведут с помощью H₂SO₄, а вторую под действием олеума.

При сульфировании олеумом и SO₃ образуется некоторое количество сульфонов:



Эта реакция особенно заметна при сульфировании бензола, но для алкилбензолов она наблюдается в незначительной степени. Другая побочная реакция состоит в образовании ангидридов сульфокислот, выход которых растет при избытке SO_3 :



При действии небольшого количества воды можно превратить ангидриды в целевые сульфокислоты.

Описанные побочные реакции, а также окислительные превращения и деструкцию алкильных групп под действием SO_3 ограничивают оптимальным соотношением реагентов, способом их смешения и главным образом температурой, которая при сульфировании олеумом и SO_3 обычно изменяется от минус 10 до 40...60 °C.

Технология процесса. При сульфировании ароматических соединений одной из основных проблем является более полное использование сульфлирующего агента с устранением его отходов в виде разбавленной кислоты или солей. Наличие последних в сульфомассе, кроме того, усложняет технологию, требуя отделения целевого продукта.

При сульфировании серной кислотой эта проблема наиболее просто решается для достаточно летучих ароматических углеводородов, когда образующуюся воду можно отгонять в виде азеотропной смеси с непревращенным углеводородом. Этот метод, получивший название сульфирования «в парах», особенно широко применяется для сульфирования бензола и толуола. Он рекомендуется и для сульфирования высококипящих соединений, но с введением третьего агента, с которым вода уходит в виде азеотропной смеси. Иногда вода удаляется и без такого агента — если процесс ведут при достаточно высокой температуре или в вакууме.

Сульфирование серной кислотой «в парах» обычно проводится при более высокой температуре (160...180 °C), необходимой для эффективного удаления воды. Этот процесс можно осуществлять периодическим или непрерывным методом. Схема реакционного узла для непрерывного сульфирования бензола «в парах» приведено на рис. 12.4.

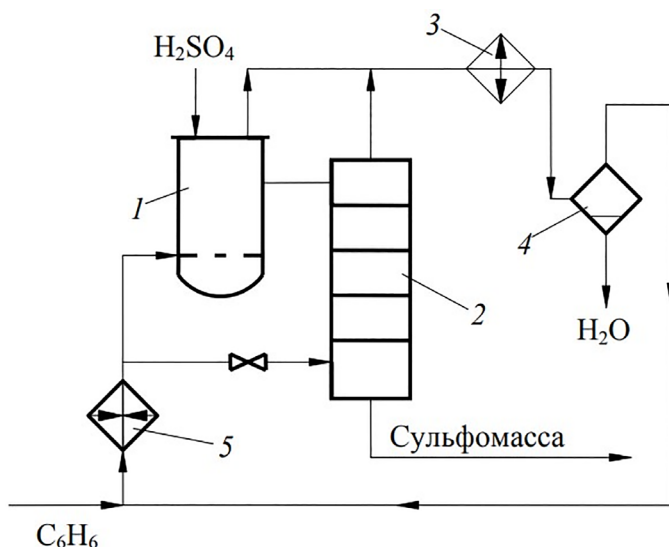


Рис.12.4. Схема сульфирования бензола «в парах»: 1, 2 — реакторы; 3 — холодильник-конденсатор; 4 — сепаратор; 5 — испаритель

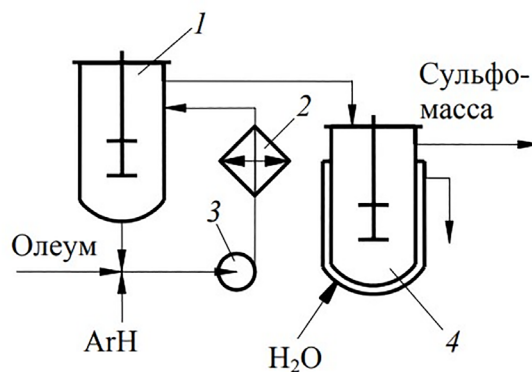


Рис.12.5. Реакционный узел для сульфирования олеумом: 1, 4 — реакторы; 2 — выносной холодильник; 3 — насос

Свежий и оборотный бензол испаряют и перегревают в аппарате 5 и подают в реактор 1 через барботер. Серная кислота (в виде купоросного масла с 90...93 % H_2SO_4) непрерывно поступает в тот же реактор. Он не имеет ни поверхностей теплообмена, ни мешалки (их функции выполняют барботирующие через реакционную массу пары бензола, подаваемые в 4-6- кратном избытке). Жидкость из реактора 1 перетекает в реактор 2, в низ которого также поступают пары бензола, движущиеся противотоком к жидкости. Колонна имеет колпачковые тарелки, на которых в слое реакционной массы происходит сульфирование. Состав сульфомассы при движении ее сверху вниз изменяется: она все более обогащается бензолсульфокислотой и обедняется серной кислотой. Из куба реактора 2 сульфомасса направляется на дальнейшую переработку. Пары бензола из аппарата 1 и 2 вместе с захваченными ими парами воды, конденсируются в холодильнике-конденсаторе 3, а конденсат разделяется в сепараторе 4 на водный и бензольный слои. Бензольный слой после предварительной нейтрализации (на схеме не показана) возвращают в процесс.

Другой способ более полного использования SO_3 состоит в применении олеума для сульфирования ароматических соединений. Олеум имеет высокое

начальное содержание SO_3 , а его расход на сульфирование и образование отхода H_2SO_4 на единицу количества продукта ниже, чем при использовании серной кислоты.

Сульфирование олеумом нередко проводят периодическим способом, постепенно добавляя к олеуму ароматический углеводород при перемешивании и охлаждении, но завершая реакцию при повышенной температуре. Непрерывный процесс сульфирования олеумом при синтезе ПАВ (рис. 12.5) осуществляют в каскаде из трех-четырех реакторов с мешалками (на схеме изображены только два). В первом реакторе, снабженном выносным рассольным холодильником 2, ведут первую, наиболее экзотермичную стадию почти полного исчерпывания избыточного SO_3 , причем олеум и охлажденную реакционную массу смешивают на всасывающей линии насоса 3. Остальные реакторы работают при охлаждении водой, но при постепенно повышающейся температуре, чтобы полнее использовать серную кислоту.

Вопрос экономии сульфлирующего агента наиболее радикально решается при использовании SO_3 . Существуют два варианта сульфирования ароматических соединений SO_3 . Первый применим для малолетучих веществ и заключается в сульфировании парами SO_3 , разбавленными воздухом. По условиям реакции и типу реакторов (см. рис. 12.2б,в,г) процесс аналогичен сульфированию спиртов и олефинов этим же агентом. Второй вариант состоит в проведении реакции в жидком диоксиде, в котором растворимы как SO_3 , так и ароматический углеводород.

При температуре кипения жидкого диоксида серы, равной минус 10°C , процесс протекает в мягких гомогенных условиях, причем тепло реакции снимают за счет испарения SO_2 , этим обеспечивается отсутствие перегревов и снижается число побочных реакций. При таком способе сульфирования применяют такой же реактор, как для сульфатирования спиртов хлорсульфоновой кислотой (см. рис. 12.2а). Неполная схема процесса изображена на рис. 12.6. Это производство обычно комбинируют с частичным окислением SO_2 в SO_3 техническим кислородом в блоке 1. Продукты после охлаждения

и конденсации в холодильнике 2 собирают в сборнике 3 в виде 10...15 %-го раствора SO_3 в жидком SO_2 . Этот раствор, а также раствор алкилароматического углеводорода в жидком SO_2 вводят на тарелку (стакан) реактора 4, он перетекает на стенку корпуса, и там в стекающей пленке реакция завершается. Жидкость, выходящая из реактора, еще содержит 5...7 % SO_2 , и для удаления последнего ее подогревают и направляют в вакуумный испаритель 5, после чего она стекает в сборник 7 и поступает на дальнейшие стадии переработки (нейтрализация, смешение, сушка, расфасовка), которые выполняют так же, как показано на рис. 12.3. Газообразный SO_2 с верха реактора и испарителя возвращают в блок 1.

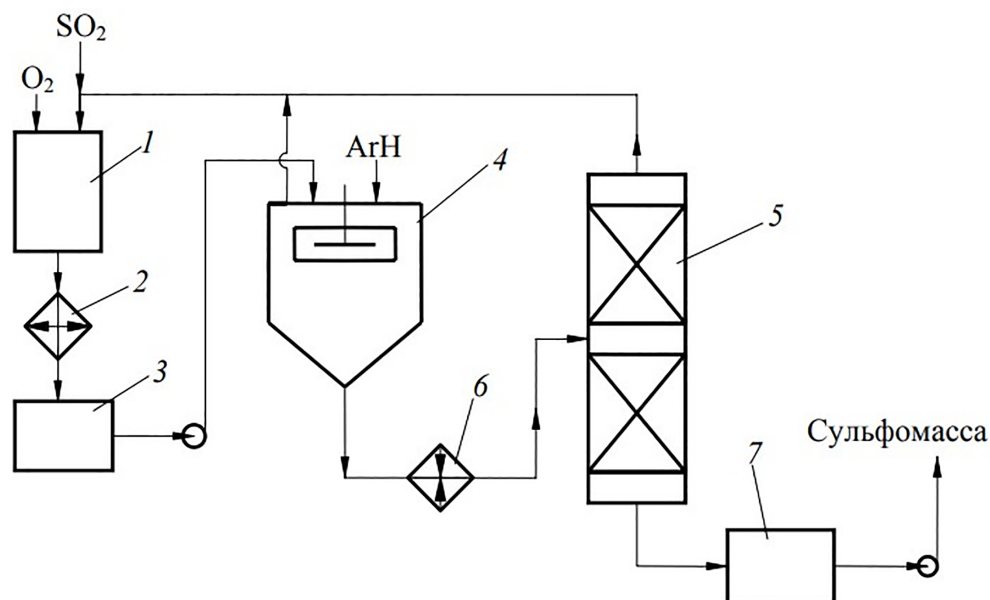
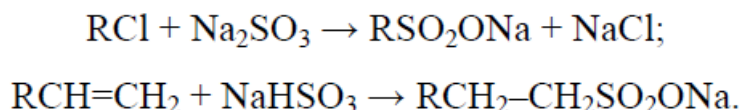


Рис.12.6. Схема сульфирования в растворе жидкого диоксида серы: 1 — блок окисления SO_2 в SO_3 ; 2 — холодильник; 3, 7 — сборники; 4 — реактор; 5 — испаритель; 6 — подогреватель

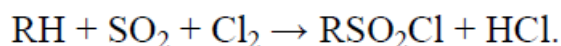
12.3. Сульфохлорирование и сульфоокисление

Серная кислота и ее производные не реагируют с парафинами, в отличие от олефинов и ароматических соединений. Поэтому для получения алкансульфокислот и их солей использовали другие реакции, например, взаимодействие алкилхлоридов с сульфитом натрия, радикально-цепное присоединение гидросульфита натрия к олефинам, окисление меркаптанов и др.:

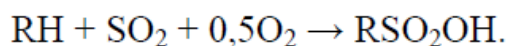


К 1940 г. были открыты две важные реакции насыщенных углеводородов — сульфохлорирование и сульфоокисление, имеющие для углеводородов этого класса такое же значение, как действие серной кислоты и ее производных на ароматические соединения.

Сульфохлорирование состоит во взаимодействии диоксида серы и хлора с парафинами при облучении:



Диоксид серы и кислород при облучении или в присутствии инициаторов радикально-цепных реакций образуют с парафинами сульфоокислоты (реакция сульфоокисления):

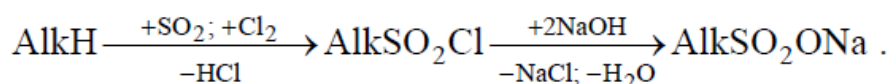


Благодаря этим процессам стало возможным получать сульфоокислоты алифатического ряда путем замещения атомов водорода в парафинах.

Моющие вещества получают при нейтрализации соответственно сульфохлорида и сульфоокислоты щелочью. Полученные алкансульфонаты по своим поверхностно-активным и моющим свойствам уступают алкилсульфатам и сульфонолам, особенно при их применении в жесткой воде. Чем ближе находится сульфонатная группа к концу углеродной цепи, тем лучше свойства продукта. Максимальной поверхностной активностью обладают сульфонаты с прямой цепью из 14-16 углеродных атомов, чем определяется выбор сырья (керосиновая фракция парафинистой нефти или мягкие парафины, выделенные при помощи цеолитов или карбамида). Вследствие клейкости и слабой кристалличности алкансульфонаты используют главным образом в виде водных растворов в качестве эмульгаторов, вспомогательных средств, жидких мыл и добавок к другим моющим веществам.

12.3.1. Сульфохлорирование парафинов

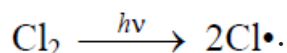
Реакцией сульфохлорирования, открытой в 1936 г. Ридом и Хопфом, получают поверхностно-активные вещества типа алкансульфонатов. Для этого сульфохлориды действием щелочи переводят в соли сульфоокислот:



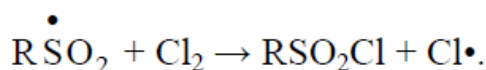
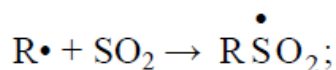
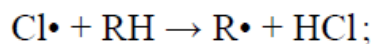
Алифатические сульфохлориды — весьма реакционноспособные вещества, пригодные для синтеза ряда ценных продуктов. Они реагируют со спиртами, фенолами, аминами и образуют сложные эфиры и амиды ($\text{RSO}_2\text{OR}'$, $\text{RSO}_2\text{NHR}'$), которые находят применение в качестве пластификаторов и промежуточных продуктов. Сульфохлорирование полиэтилена приводит к образованию каучукоподобного полимера, легко вулканизуемого диаминами.

Основные закономерности реакции. Сульфохлорирование является сильно экзотермическим и необратимым процессом; его осуществляют путем барботирования газообразных диоксида серы и хлора через исходный реагент при облучении ультрафиолетовым светом. Аналогично хлорированию парафинов, реакция протекает по следующему механизму:

- Зарождение цепи:



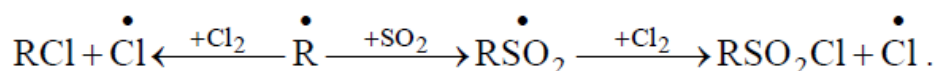
- Развитие цепи:



По имеющимся данным квантовый выход достигает 2000.

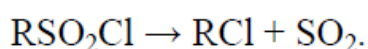
Чтобы избежать ингибирования реакции кислородом, при сульфохлорировании необходимо пользоваться газом, полученным испарением жидкого хлора. Кроме того, предъявляются дополнительные требования к качеству органического сырья: оно не должно содержать серасодержащих и других примесей, оказывающих ингибирующее действие.

Одной из побочных реакций при сульфохлорировании является параллельное фотохимическое хлорирование реагентов с образованием хлорпроизводных:



Очевидно, что подавлению хлорирования способствует избыток диоксида серы по отношению к хлору. В случае углеводородов с прямой цепью уже при мольном отношении $\text{SO}_2 : \text{Cl}_2 = 1,1 : 1$ доля реакции хлорирования составляет 3...5 %, что вполне приемлемо для промышленной практики. Олефины и ароматические углеводороды при сульфохлорировании преимущественно хлорируются. Поэтому их примеси в исходном сырье недопустимы, и сырье нужно подвергать соответствующей очистке.

Некоторая часть хлорпроизводных получается также за счет десульфирования сульфонилхлоридов с выделением диоксида серы:

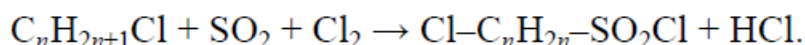


Этому разложению способствует повышенная температура, вследствие чего при сульфохлорировании ее ограничивают величиной 30...35 °С.

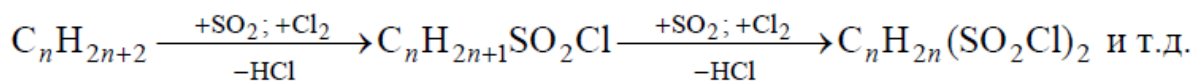
Относительная реакционная способность различных атомов водорода при сульфохлорировании иная, чем при хлорировании, из-за пространственных затруднений при подходе молекулы диоксида к третичному алкильному радикалу: *втор- > перв- > трет-*.

Это приводит к тому, что при сульфохлорировании изопарафинов доля побочной реакции хлорирования значительно повышается. В случае *n*-парафинов C_{12} - C_{18} получаются преимущественно вторичные сульфонилхлориды, в которых ClSO_2 -группа находится при любом из вторичных атомов углерода.

Образующиеся хлорпроизводные также могут сульфохлорироваться. Вследствие этого при сульфохлорировании углеводородов, особенно с их рециркуляцией, когда постепенно накапливаются хлорпроизводные, побочно появляются хлорсульфонилхлориды:



Сульфохлорирование, как и хлорирование парафинов, принадлежит к типу последовательно-параллельных процессов. Образовавшийся вначале моносulfонилхлорид подвергается дальнейшему замещению, при котором получается дисульфонилхлорид и т.д.:



Вторая стадия протекает медленнее первой, так как хлорсульфонильная группа снижает способность к дальнейшему замещению. Вследствие этого максимальное содержание моносulфонилхлорида в реакционной массе довольно высоко и достигает 50 % (мол.). При этом состав продуктов зависит, как и в других аналогичных случаях, от соотношения исходных реагентов, то есть от отношения SO_2 (или Cl_2) к RH , или, другими словами, от относительных количеств хлорсульфонильных групп и исходных молекул углеводорода в реакционной массе. Следовательно, для получения моносulфонилхлорида нужен избыток углеводорода, а в реакционной массе допускается накопление только ограниченного количества sulфонилхлоридов. Непрореагировавший углеводород после его отделения от продуктов реакции возвращают на sulfoxлорирование. Необходимость такой процедуры вызвана малой поверхностной активностью дисульфонов и экономией в расходе сырья. В промышленной практике реакцию чаще всего ведут до накопления 30 % (масс.) sulфонилхлоридов с рециркуляцией 70 % (масс.) нейтрального масла. При этом sulfoxлориды содержат около 94 % (масс.) моно- и 6 % (масс.) дизамещенных соединений.

Технология получения алкансульфонов. По технологии у реакции sulfoxлорирования имеется много сходства с жидкофазным радикально-цепным хлорированием парафинов. Процесс осуществляют главным образом фотохимическим способом в колонных аппаратах, снабженных по всей высоте устройствами для облучения смеси ртутно-кварцевыми лампами. Проверен и радиационно-химический метод с γ -облучением источником ^{60}Co . При непрерывном производстве часто применяют единичную барботажную колонну, хотя из-за развития обратного перемешивания при барботировании газа в таком аппарате несколько ухудшается состав реакционной смеси. Предложено проводить процесс и в каскаде барботажных аппаратов или в секционированной колонне с тарелками.

Технологическая схема производства алкансульфонатов способом фотохимического сульфохлорирования изображена на рис. 12.7. Хлор, полученный испарением жидкого хлора, и газообразный SO_2 в 5 %-м избытке по отношению к Cl_2 подают в низ сульфохлоратора 1 через распределительные трубы; они барботируют через слой жидкости, заполняющей колонну. Туда же вводят свежую парафиновую фракцию и непревращенный углеводород, отделенный от продукта. Тепло реакции снимается в выносном холодильнике 2, через который реакционную смесь прокачивают насосом 3. Отходящие из колонны газы состоят из HCl и непревращенного SO_2 . Они поступают в блок очистки 4, выполненный так же, как в процессах хлорирования (см. Часть 1); в нем HCl поглощают водой с получением концентрированной соляной кислоты и затем осуществляют санитарную очистку газа в щелочном скруббере.

Рис.12.7. Технологическая схема производства алкансульфонатов фотохимическим сульфохлорированием: 1 — сульфохлоратор; 2, 9 — холодильники; 3,8 — насосы ; 4 — блок улавливания HCl и очистки отходящих газов; 5 — отдувочный аппарат; 6 — нейтрализатор; 7, 10 — сепараторы; 11 — смеситель; 12 — колонна отбеливания

Полученная смесь из сульфохлоратора через боковой перелив поступает в отдувочный аппарат 5, где из нее током воздуха удаляют растворившиеся HCl и SO_2 . Затем смесь нейтрализуют водным раствором щелочи при $\sim 100^\circ\text{C}$ в ней-

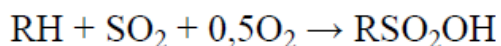
трализаторе 6 и отстаивают в сепараторе 7. Верхний слой содержит непревращенные углеводороды и небольшое количество алкилхлоридов, которые насосом 8 возвращают на сульфохлорирование.

Водный раствор, собирающийся в нижней части сепаратора 7, охлаждают в холодильнике 9 до 5...10 °С и отстаивают в сепараторе 10. При указанной температуре и определенном количестве воды в смеси происходит «высаливание» алкансульфонатов из раствора, и они собираются вверху в виде клейстера. Нижний слой водного раствора поваренной соли (рассола) еще содержит до 20 % алкансульфонатов, которые приходится экстрагировать спиртом.

Клейстер алкансульфонатов из сепаратора 10 разбавляют водой 20%-й концентрации в смесителе 11 и отбеливают хлором в колонне 12. Раствор поступает затем на вакуум-выпаривание, при котором получают готовый продукт в виде 50...60 %-го раствора алкансульфонатов в воде.

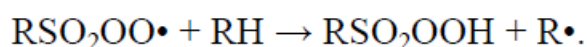
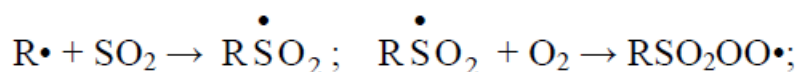
12.3.2. Сульфоокисление парафинов

Основные закономерности реакции. Реакция сульфоокисления, открытая в 1940 г. Платцем, протекает по уравнению:



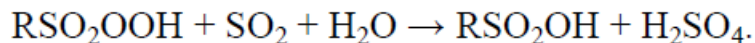
и является необратимой и сильно экзотермичной. Она ускоряется под влиянием облучения или инициаторов радикально-цепных процессов, что определенно указывает на ее свободно-радикальный механизм. В этом отношении имеется много сходства с реакциями сульфохлорированием и окисления.

Свободный радикал, образовавшийся при зарождении цепи, начинает последовательность превращений, состоящую из следующих элементарных стадий:

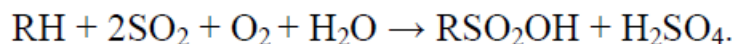


При этом промежуточно образуются алкилпероксидный радикал и алкилсульфогидропероксид. Последний достаточно стабилен при температуре

реакции и без введения посторонних веществ является ее конечным продуктом. При введении в реакционную смесь воды (водно-световой метод) алкилсульфогидропероксид окисляет SO_2 в серную кислоту, сам превращаясь в сульфокислоту:

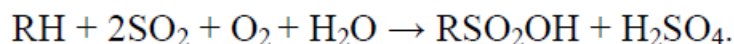


Следовательно, суммарное уравнение реакции имеет вид:

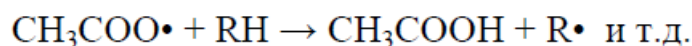
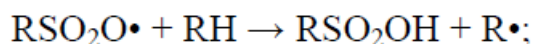
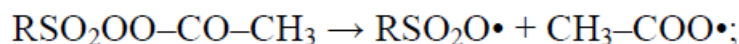


Реакция с высшими парафинами отличается малой длиной цепи (5...10) в отличие от сульфохлорирования, где длина цепи достигает нескольких тысяч. Это требует значительных затрат на облучение.

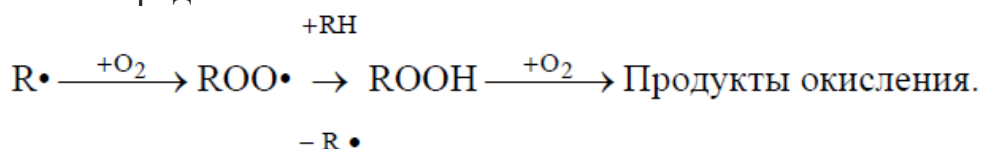
Другой метод проведения сульфоокисления был разработан с целью снижения расхода диоксида серы и использования пероксидных соединений для инициирования реакции. Весь процесс разделяется на две стадии. На первом сульфоокисление проводят при облучении в безводной среде, но в присутствии уксусного ангидрида, связывающего алкилсульфогидропероксид в довольно стабильный к разложению ацетилсульфопероксид:



Вторая стадия идет без облучения и при более высокой температуре, при которой ацетилсульфопероксид становится способным инициировать радикально-цепной процесс сульфоокисления:



При любом из указанных методов протекает побочная реакция окисления, поскольку свободный радикал может взаимодействовать не только с диоксидом серы, но и с кислородом:



Для углеводородов с прямой цепью доля побочного процесса окисления незначительна, но у изопарафинов и ароматических соединения с боковыми цепями она возрастает. Это объясняется тем, что реакционная способность различных атомов водорода при сульфоокислении изменяется так же, как для сульфохлорирования (*втор- > перв- > трет-*), а окисление, наоборот, быстрее всего происходит при третичном атоме углерода. Поэтому изопарафины, а также олефины и ароматические углеводороды, препятствуют сульфоокислению. В случае *n*-парафинов C_{12} - C_{18} , как при сульфохлорировании, образуется смесь с равновероятным расположением сульфогруппы при всех вторичных атомах углерода.

Технология процессов сульфоокисления. При водно-световом методе процесс ведут в одну стадию при 25...30 °С, непрерывно облучая реакционную массу ультрафиолетовым светом и экстрагируя серную кислоту и сульфокислоту водой. Реактор представляет собой пустотелую колонну, снабженную устройствами для облучения и выносным холодильником. В низ через барботер подают диоксид серы и кислород, а в верхнюю часть непрерывно поступают исходное сырье и вода. Эмульсию разделяют на два слоя в сепараторе, откуда углеводород снова поступает на реакцию, а водный раствор серной и сульфокислот — на дальнейшую переработку. Сульфокислоты C_{12} - C_{20} не растворяются в водном растворе серной кислоты, и их можно разделить отстаиванием. После этого жидкие сульфокислоты подают на нейтрализацию и упаривают водный раствор их солей до получения примерно 5%-й пастообразной смеси алкансульфоната с водой.

При двухстадийном процессе с участием уксусного ангидрида реакцию ведут в двух разных аппаратах (рис.12.8). В первом используют фотохимическое инициирование, причем в реакционную массу вводят уксусный ангидрид и поддерживают температуру 40 °С, при которой образуется ацетилсульфопероксид. Второй этап осуществляют при 60 °С в другом аппарате, куда поступают реакционная масса из первого реактора и смесь диоксида серы с кислородом.

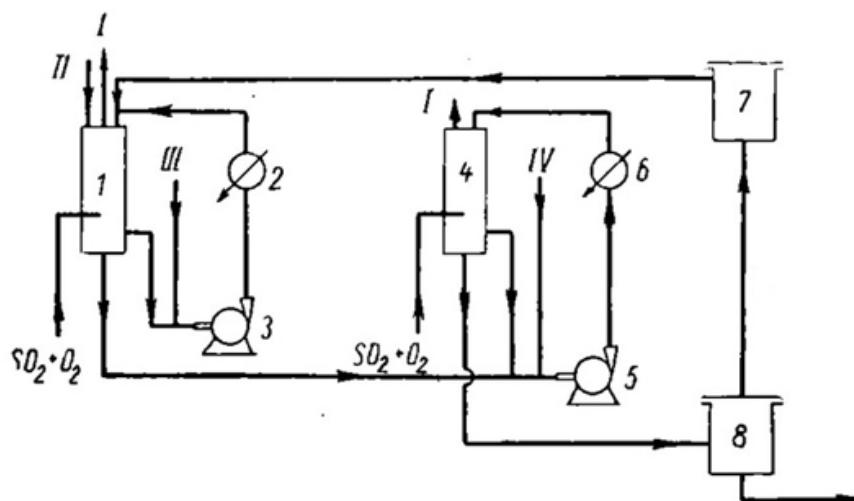


Рис.12.8. Схема двухстадийного сульфокисления углеводородов. 1, 4 — колонны;
2, 6 — теплообменники; 3, 5 — насосы;
7 — аппарат для очистки; 8 — нейтрализатор.

I — отходящий газ; II — углеводороды; III — ангидрид; IV — уксусная кислота

Оба метода получения алкансульфонатов (реакциями сульфохлорирования и сульфокисления) имеют свои достоинства и недостатки. При первом расходуется много щелочи и хлора, который теряется в виде трудно используемых отходов. В этом отношении сульфокисление более выгодно, но зато при нем растет потребление диоксида серы и побочно образуется серная кислота, а при двухстадийном процессе требуется дополнительно уксусный ангидрид (~90 кг на 1 т сульфоната).

Все вышеизложенное привело к тому, что процессы сульфохлорирования и сульфокисления получили примерно одинаковое распространение в промышленности. Из-за отмеченных недостатков и пониженных моющих свойств получаемых алкансульфонатов оба метода имеют сравнительно небольшое значение — на них приходится лишь 3...5 % от общего производства анионоактивных ПАВ.

ГЛАВА 13. ПОЛУЧЕНИЕ ДРУГИХ СЕРАСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ

13.1. Получение тиафена и 2-метилтиафена

Тиафен и его гомологи благодаря своей высокой реакционной способности являются потенциальным сырьем для получения самых разнообразных соедине-

ний как алифатического, так и ациклического рядов. Они могут быть использованы в качестве лекарственных препаратов, таких как цефалотин, тивидин, обладающих антисептическими и антигельминтными свойствами, инсектицидов, фунгицидов и гербицидов, избирательных адсорбентов, антиоксидантов и ускорителей вулканизации каучуков. Полиметилтиосилоксановые жидкости (ПМТС) нашли применение в качестве низкотемпературных масел для холодильных установок, высоко-температурных смазок и смазок высокого давления. Потенциальными средствами защиты против ионизирующего излучения могут служить аминосульфиды ряда тиофена.

Тиофен высокой степени чистоты (не менее 99 %) используется в аналитической практике на производстве бензола для оценки качества товарной продукции.

2-Метилтиофен применяется в сельском хозяйстве как стимулятор роста шерсти у овец и в качестве лекарственных препаратов в фармакологии и ветеринарии для борьбы с эктопаразитами.

Выявленная потребность в тиофене и 2-метилтиофене составляет десятки тысяч тонн в год. Однако получение их в промышленности затруднено из-за отсутствия экономически целесообразной технологии производства тиофена и его гомологов, несмотря на значительное количество известных препаративных способов синтеза тиофена. В настоящее время в нашей стране тиофен получают из бензольной фракции каменноугольной смолы, однако этот источник не может даже частично удовлетворить возрастающие потребности народного хозяйства в этом продукте. 2-Метилтиофен в РФ не производится.

Тиофен и 2-метилтиофен — прозрачные бесцветные или светло-желтые жидкости со специфическим запахом, не смешивающиеся с водой, смешивающиеся с эфиром, спиртами, бензолом и другими углеводородами.

Таблица 13.1 — Физико-химические свойства тиофена и 2-метилтиофена.

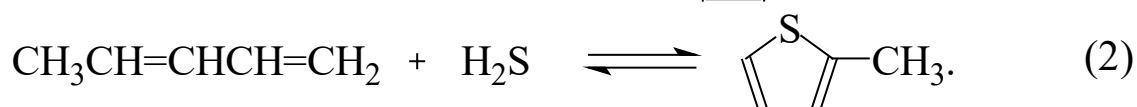
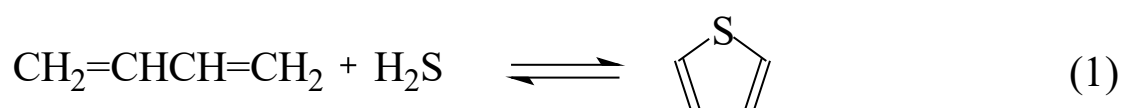
Вещество	Тиофен	2-метилтиофен
Плотность, d_4^{20}	1.0617...1.0644	1.0194
Температура плавления, °C	−37.1... −38.3	−63.5 ... −65
Температура кипения, °C	84.12	112.5

Синтез тиафена и его гомологов обычно проводят с помощью реакций замыкания кольца, которые можно разделить на следующие группы:

1. Основанные на дегидратации и циклизации содержащих кислород 1,4- бифункциональных соединений под действием сульфида фосфора.
2. Каталитические превращения органических соединений, содержащих кислород и серу.
3. Реакций, при которых углеводороды с числом атомов углерода не менее четырех присоединяются к атому серы.

Наиболее рациональным методом получения тиафенов с точки зрения практической реализации является циклизация углеводородов C_4-C_5 с сероводородом, в особенности диеновых углеводородов — дивинила (бутадиена-1,3) и пиперилена (пентадиена). В качестве эффективных катализаторов данного процесса используют промотированные оксидами элементов I и III групп Периодической системы оксиды алюминия и хрома. Перспективность такого процесса определяется и тем, что он базируется на сероводороде — отходе нефтеперерабатывающей, химической, металлургической и целлюлозно-бумажной промышленности.

Процесс образования тиафенов из углеводородов C_4-C_5 и сероводорода может быть представлен схемой:



Наряду с основными реакциями (1) и (2) на катализаторе протекают и реакции крекинга, диспропорционирования, конденсации и полимеризации, что приводит к образованию значительного количества побочных продуктов и отложению на нем кокса.

Процесс синтеза 2-метилтиафена из пиперилена и сероводорода проведен на пилотной установке. Оптимальный режим процесса: температура 360...510 °С, молярное отношение углеводород: сероводород, 1:(3÷4), массовая скорость

подачи углеводорода на катализатор $0,3 \dots 0,7 \text{ ч}^{-1}$, продолжительность стадии синтеза $0,3 \dots 0,5 \text{ ч}$, начальная активность катализатора $38 \dots 40 \%$, после 8–10 регенераций активность катализатора снижается до $20 \dots 22 \%$, селективность процесса по тиофенам составляет $45 \dots 55 \%$; выход отложившегося на катализаторе кокса $0,8 \dots 1,6 \%$ в расчете на исходное сырье.

В ходе пилотных испытаний было установлено, что принятая для исследования технологическая схема процесса получения 2-метилтиофена применима и для синтеза тиофена из дивинила и сероводорода (необходимо только незначительно изменить систему дозирования сырья в реактор). Процесс получения тиофенов из углеводородов C_4-C_5 и сероводорода подготовлен к промышленному внедрению. Технологическая схема этого процесса приведена на рис. 13.1. Углеводороды (дивинил или пиперилен) предварительно испаряются и нагреваются в теплообменнике 2 и печи 3 и поступают в верхнюю часть реактора 4. туда же подается предварительно осушенный и нагретый в змеевике печи 3 до температуры $480 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$ сероводород. Углеводороды и сероводород смешиваются непосредственно в слое инертной насадки реактора 4 и поступают в неподвижный слой катализатора. Реактор 4 представляет собой трубчатый аппарат с внутренним диаметром трубок не более 50 мм, обеспечивающим достаточный отвод реакционного тепла (реакция экзотермическая).

Продукты реакции после выхода из реактора 4 поступают в теплообменник 5, где они охлаждаются и конденсируются. Парожидкостная смесь из теплообменника 5 поступает в сепаратор 6, откуда жидкие продукты периодически сливают в емкость 7 для щелочной обработки и отмывки, а газовый поток — в холодильник 8, где охлаждается хладагентом до $-25 \text{ }^\circ\text{C}$. Сконденсировавшиеся продукты самотеком стекают в сепаратор 6, а несконденсировавшиеся вместе с остаточным сероводородом направляются на моноэтаноламинную очистку или на сжигание.

Катализат, промытый водой в емкости 7 до нейтральной реакции, откачивают на узел ректификации, состоящий из колонн 9, 10, 11. В колонне 9 осуществляется дегазация от остаточного дивинила или пиперилена и отгонка легких продук-

тов реакции. На второй колонне 10 верхним погоном отделяется целевой продукт — тиофены, а снизу выводится кубовый остаток на сжигание. Для получения тиофенов высокой степени чистоты верхний поток колонны 10 дополнительно разделяется на высокоэффективной роторной колонне 11, где сверху отбираются тиофены (тиофен или 2-метилтиофен) высокой степени чистоты (не менее 99.7 %), а кубовый продукт направляется в колонну 9 в качестве рециркулята.

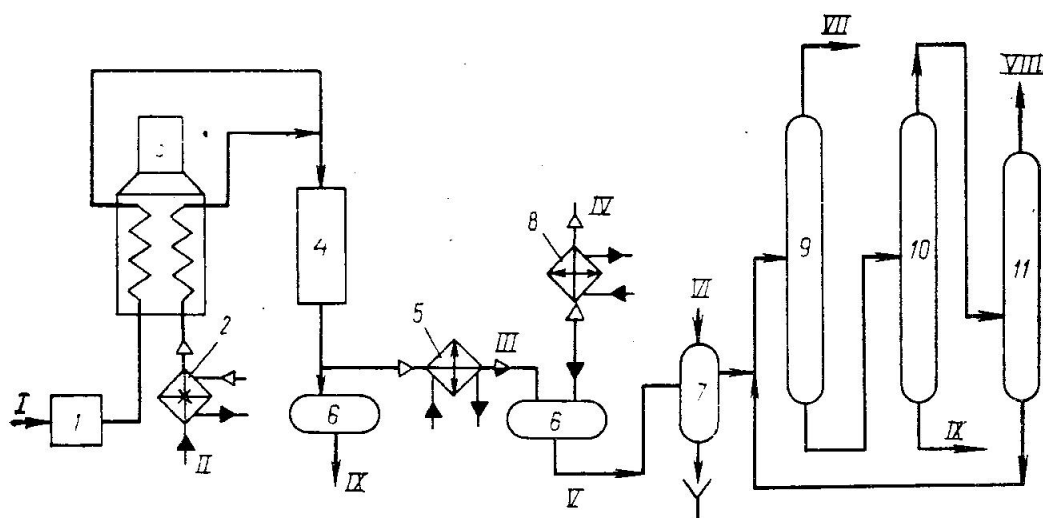


Рис. 13.1. Технологическая схема получения тиофенов:

- 1 — блок осушки и компримирования сероводорода; 2, 5 — теплообменники; 3 — печь; 4 — реактор; 6 — сепаратор; 7 — емкость; 8 — холодильник; 9, 10, 11 — ректификационные колонны;
- I — сероводород; II — углеводороды C4–C5; III — катализатор; IV — отходящие газы; V — жидкие продукты реакции; VI — 10%-й раствор щелочи; VII — легкие углеводороды; VIII — тиофен (или 2-метилтиофен); IX — смолы

13.2. Получение концентрата сульфонов из нефтяного сырья

Использование концентрата сульфонов из нефтяного сырья обусловлено их высокой биологической активностью. Установлена высокая эффективность нефтяных сульфонов при лечении микроспории и трихофитии животных. Они прошли широкие испытания в ветлечебницах страны и внедрены в лечебную практику. Выявлено также, что нефтяные сульфоны обладают сильным акарицидным действием и могут быть использованы при лечении псороптоза крупно-

го рогатого скота и кроликов. Особый интерес представляет большая репеллентная активность сульфонов в отношении кровососущих двукрылых насекомых. Нефтяные сульфоны малотоксичны и обладают 100%-м длительным отпугивающим действием и по эффективности превосходят все применяемые репелленты. Препарат используется для защиты коров, лошадей и оленей от гнуса и оводов.

Исходным сырьем для получения нефтяных сульфонов служит фракция высокосернистой нефти, выкипающая в пределах 265...360 °С. Выход товарных сульфонов составляет 6,2...7,4 % от исходного сырья.

Получение концентрата сульфонов из нефтяного сырья осуществляют двумя способами. Первый заключается в окислении сераорганических соединений, содержащихся в нефтяной фракции, продукты окисления затем извлекают методом жидкостной экстракции. Второй — в окислении концентрата сульфоксидов. Этот способ наиболее технологичен и экономичен из-за разбивки процесса окисления на две стадии (окисление сульфидов до сульфоксидов и окисление сульфоксидов до сультонов), что позволяет заменить наиболее трудную стадию выделения сульфонов из оксидата значительно более простой и хорошо разработанной стадией выделения сульфоксидов.

На рис. 13.2 приведена технологическая схема процесса получения концентрата сульфонов из нефтяного сырья этим способом. Реактор 6 изготовлен из стали с внутренним эмалированным покрытием и состоит из трех окислительных секций, которые снабжены рубашками для подогрева. Между секциями вмонтированы перфорированные сетчатые тарелки. Верхняя часть реактора имеет сепарационную зону 7. Пероксид водорода и серную кислоту смешивают в емкости 1. Полученную смесь и сульфоксиды с уксусной кислотой (из емкости 4) подают в нижнюю часть реактора 6 насосами 3 и 5. Одновременно в реактор подают воздух для перевода реагентов в пенно-эмульсионное состояние. Вспененная реакционная масса по мере подачи исходного сырья переходит из нижней секции последовательно в среднюю и верхнюю через беспровальные сетчатые тарелки, что обеспечивает работу реактора в режиме полного вытеснения, а окислительных секций — в режиме полного смешения за счет интенсивной турбулизации

смеси. Реакционную смесь из реактора 6 сливают в отстойник-разделитель 10 через холодильник 9, где ее охлаждают до 40 °С. В отстойник стекает также конденсат из холодильника 8. В аппарате 10 происходит разделение фаз, которые непрерывно сливают в емкость 11 (водная фаза) и 12 (концентрат сульфонов). Водную фазу нейтрализуют и выводят с установки. В качестве сырья используют сульфоксиды высокой чистоты, поэтому сульфоны не нуждаются в дополнительной очистке и их направляют в парк готовой продукции.

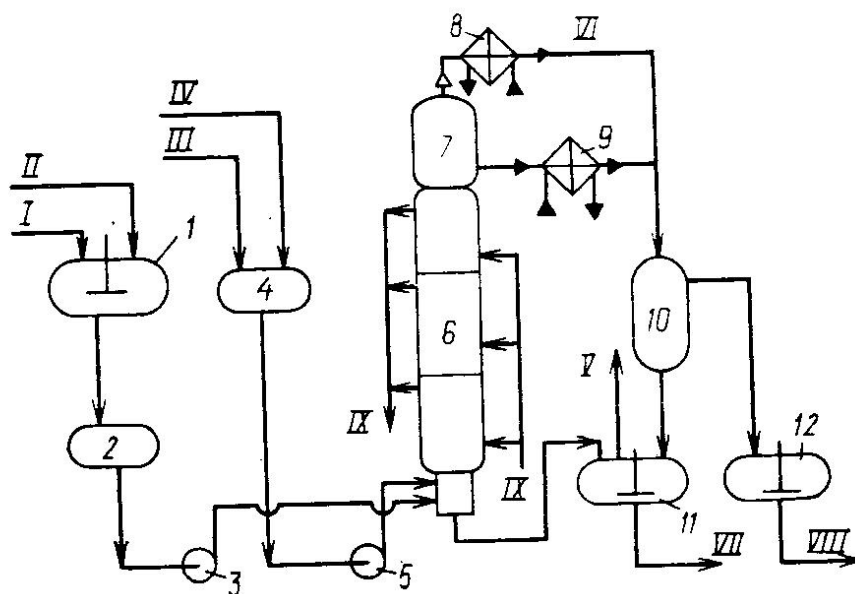


Рис.13.2. Технологическая схема получения концентрата сульфонов из нефтяного сырья:

1, 2, 4, 11, 12 — емкости; 3, 5 — насосы; 6 — реактор; 7 — сепаратор; 8, 9 — холодильники; 10 — отстойник-разделитель;

I — пероксид водорода; II — серная кислота; III — сульфоксиды;

IV — уксусная кислота; V — отходящие газы; VI — реакционная вода;

VII — сульфоны; VIII — концентрат сульфонов; IX — воздух

Производство концентрата сульфонов в мировой практике отсутствует. Процесс впервые разработан в СССР.

13.3. Получение анионных поверхностно-активных веществ

Применение анионных ПАВ (АПАВ) широкого ассортимента многочисленных отраслях повышает эффективность производства, способствует экономии

сырья, материалов, энергии, улучшению качества выпускаемой продукции. В этой связи были проведены исследования и опытно-промышленные испытания с целью создания эффективных технологических процессов и систем управления производств основных крупнотоннажных ПАВ: алкилбензолсульфонатов, алкилсульфатов, эфиросульфатов, олефинсульфонатов, синтетических и нефтяных сульфонатов, сульфатоалкилоламидов высших жирных кислот и их оксиалкиленовых эфиров.

В последние годы приоритетное развитие получила технология сульфирования органических продуктов газообразным триоксидом серы с использованием многотрубных пленочных реакторов.

Пленочные реакторы позволяют эффективно проводить «быстрые» реакции, идущие с большим выделением тепла, когда расходы газа и жидкости очень велики при достаточно малом времени пребывания жидкости в зоне контакта; развитая гидродинамическая структура, высокие значения коэффициентов тепломассообмена позволяют избежать практически значимых локальных градиентов температур и концентраций в зоне контакта реагентов, создать относительно равномерные температурные поля в пленке жидкости. Все это способствует получению в таких реакторах продукции высокого качества с минимальным количеством побочных продуктов и окрашенных примесей. Одновременно в них достигается полная хемосорбция триоксида серы в относительно небольшом реакционном объеме и снижение его концентрации в газах, отходящих на узел очистки.

Все технологические узлы схемы крупнотоннажного производства ПАВ разработаны как элементы типовой комплексной автоматизированной и управляемой ЭВМ установки определенной единичной мощности. Выбор масштаба и технологического оснащения типовой установки определяется техноко-экономическим прогнозом производства ПАВ, состоянием и тенденцией развития сырьевой базы, ограничениями в рамках унифицированного подхода к инженерному оформлению процесса.

Такой подход позволяет проектировать гибкие технологические схемы с последовательным и оперативным переходом производства с одного вида продукции на другой при общей высокой эксплуатационной надежности системы.

Технологическая схема (рис.13.3) процесса сульфирования состоит из узлов компримирования и осушки воздуха, приготовления сульфировующего агента, сульфирования (пленочный реактор) нейтрализации сульфомассы и очистки отходящих газов от вредных примесей.

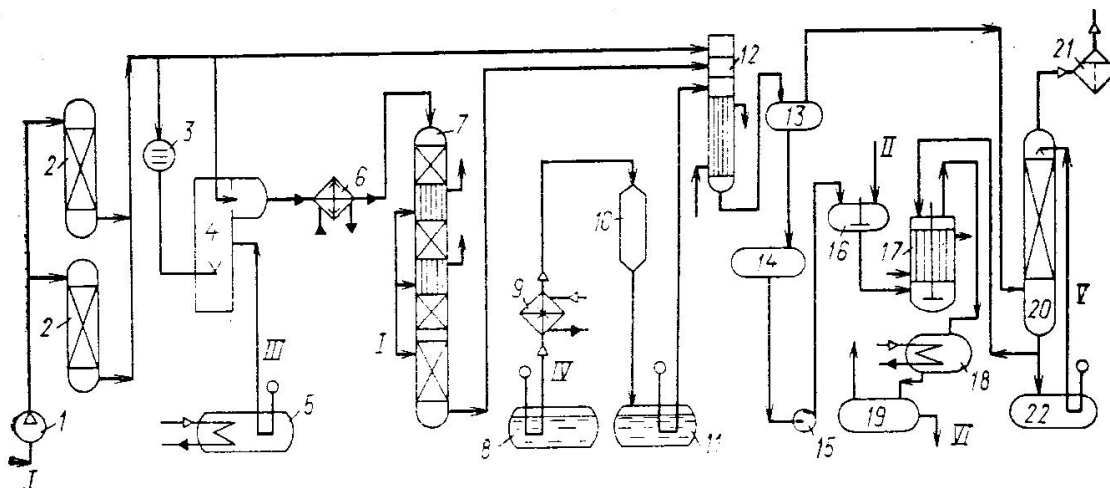


Рис.13.3. Технологическая схема получения анионных ПАВ сульфированием газообразным триоксидом серы:

- 1 — компрессор; 2 — адсорбер; 3 — электрокалорифер; 4 — печь сжигания серы;
 5 — ванна плавления серы; 6 — холодильник; 7 — контактный аппарат;
 8, 11, 14, 19, 22 — емкости; 9 — подогреватель; 10 — вакуум-осушитель;
 12 — сульфуратор; 13 — сепаратор; 15 — насос; 16, 18 — гидролизер;
 17 — нейтрализатор; 20 — абсорбер; 21 — фильтр-туманоуловитель;
 I — воздух; II — вода; III — сера; IV — сульфлируемый продукт; V — щелочь;
 VI — готовый продукт

Воздух компрессором 1 подают в установку осушки воздуха, основным элементом которой являются адсорберы, заполненные цеолитом и работающие попеременно в условиях адсорбции и регенерации. Осушенный воздух затем делится на несколько потоков, предназначенных для сжигания серы, каталитического окисления диоксида серы и ввода в реактор-сульфуратор.

Серу загружают в ванну плавления 5, которая обогревается паром 0,6 МПа. Расплавленную серу насосом подают в печь сжигания 4, в которой она частично испаряется в барботирующий поток воздуха, подогретый в электрокалорифере 3. Смесь воздуха с серой загорается, причем горение происходит при добавлении воздуха в таком количестве, чтобы на выходе из печи концентрация диоксида серы в печном газе была

7...8 % (об.). Температура газа при этом составляет 650...700 °С, понижение ее до 450 °С, которое осуществляется в холодильнике 6, необходимо для оптимального ведения дальнейшего процесса окисления диоксида серы в три-оксид. Многослойный контактный аппарат 7 заполнен ванадиевым катализатором (типа СВД, СВС, СВНТ) и имеет промежуточные теплообменники для отвода реакционного тепла. Перед последними слоями катализатора обычно добавляется свежий холодный воздух. Конверсия диоксида серы составляет 98 %. После этого контактный газ, являющийся сульфорирующим агентом, охлаждается и подается в пленочный сульфуратор 12.

Сульфорируемая жидкость проходит вакуум-осушитель 10, после чего из барометрической емкости 11 с помощью насоса направляется в сульфуратор 12, в который может подаваться воздух из узла осушки для создания необходимой концентрации реагентов внутри реакционных труб. Отработанный газ, содержащий остатки диоксида и триоксида серы и дисперсию сульфомассы, отделяют от жидкости в сепараторе 13, направляют в щелочной абсорбер 20 и далее — в фильтр-туманоуловитель 21. Абсорбер 20, в котором полностью улавливается диоксид серы и частично триоксид, орошается щелочью из емкости 22. Остатки триоксида серы при контакте с влагой могут образовывать туман, осаждаемый в специально разработанном фильтре с рукавами из иглопробивного синтетического войлока.

Сульфомасса из сепаратора 13 собирается в промежуточной емкости 14, откуда насосом 15 перекачивается сразу на нейтрализацию при сульфировании олефинов, спиртов, этоксилатов или на предварительное разложение водой оксидов в реактор гидролиза 16 при сульфировании алкилбензолов. В нейтрализатор 17 подается щелочь после использования ее в системе очистки отходящих газов. Таким образом удастся ликвидировать отходы производства. Наибольшие количества сульфит-сульфатной смеси в конечном продукте (до 2 %) обычно не влияют на его потребительские свойства.

Нейтрализованный продукт в процессе сульфирования олефинов проходит стадию гидролиза сультонов в гидролизере 18 путем нагрева паром 0,3 — 0,5 МПа в течение 40 — 60 мин. В этом случае в нейтрализатор щелочь подается с избытком из расчета ее расходования на расщепление сультонов.

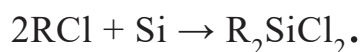
ГЛАВА 14. СИНТЕЗ КРЕМНИЙ- И АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Алкилирование по атомам кремния, алюминия и других элементов представляет собой главный путь синтеза простейших элемент- и металлоорганических соединений, из которых затем получают различными способами широкий ассортимент их производных.

14.1. Синтез кремнийорганических соединений

Прямой синтез органохлорсиланов основан на реакции хлорпроизводных с металлическим кремнием или с контактной массой, содержащей не только кремний, но и медь. Добавки меди позволяют снизить температуру реакции и избежать развития пиролитических процессов, снижающих выход целевых продуктов. Кремнемедный контакт готовят сплавлением кремния с медью, спеканием их порошков в атмосфере водорода или химическим осаждением меди на кремнии. Контакт обычно содержит 80...95 % кремния и 5...20 % меди.

При взаимодействии хлоралканов с металлическим кремнием в присутствии меди при 300...450 °С происходит Si-алкилирование с образованием сложной смеси продуктов:



Наряду с главным из них — диалкилдихлорсиланом R_2SiCl_2 , получают моноалкилтрихлорсиланы RSiCl_3 , триалкилмоноклорсиланы R_3SiCl , тетрахлорид кремния SiCl_4 , гидридхлорсиланы (RSiHCl_2 , R_2SiHCl), а также продукты разложения — водород, метан, этилен, этан и др. Механизм этих реакций является свободно-радикальным.

К прямой реакции с кремнемедным контактом способны в основном простейшие хлоралканы (хлорметан и хлорэтан), аллилхлорид и хлорбензол. Высшие хлоралканы подвергаются глубокому разложению, а винилхлорид дает малый выход целевого продукта ввиду своей низкой реакционной способности. В случае хлорметана и хлорэтана реакция протекает при 300...370 °С,

но для реакции с хлорбензолом требуется повышение температуры иногда до 500...600 °С.

Степень конверсии и выход целевого продукта зависят не только от температуры, но и от времени реакции, степени измельчения кремнемедного контакта, добавки к нему промоторов, отсутствия местных перегревов, интенсивности перемешивания, наличия посторонних газов и т.д. Так, при разбавлении реакционной массы азотом (25...50 %) удастся лучше регулировать температуру и повысить выход целевого продукта. При перемешивании контактной массы увеличивается степень конверсии хлорпроизводных и улучшается состав продуктов.

В промышленности нашли применение два способа аппаратного оформления процесса. В первом из них используют горизонтальные вращающиеся реакторы, когда с одной стороны вводят хлорпроизводное, а с другой выводят продукты реакции. Противотоком к реакционным газам перемещается контактная масса, которая в отработанном виде направляется на регенерацию. Отвод тепла реакции можно осуществить, разбавляя хлорпроизводное азотом или используя охлаждающие устройства. Степень конверсии хлорпроизводного в таком реакторе превышает 90 %.

По другому способу аппаратного оформления процесс ведут в реакторе с псевдоожиженным слоем кремнемедного контакта (рис. 14.1). Аппарат представляет собой колонну, в которую снизу вводится хлорметан. Поток газа поддерживает мелкие частицы контактной массы в псевдоожиженном состоянии, обеспечивающем хорошее перемешивание. Для регулирования температуры в реакционном пространстве по трубам 2 циркулирует вода. В верхней, расширенной части аппарата от газообразных продуктов реакции отделяются твердые частицы. Газообразные продукты дополнительно очищаются от наиболее мелких частиц в циклоне 4 и фильтре 5, охлаждаются и конденсируются. Полученный конденсат направляется на дальнейшую переработку. В таких реакторах степень конверсии хлоралкана меньше, чем в трубчатых, и достигает только 60 %, поэтому непрореагировавший хлорметан (газ, оставшийся после отделения конденсата) возвращают на реакцию.

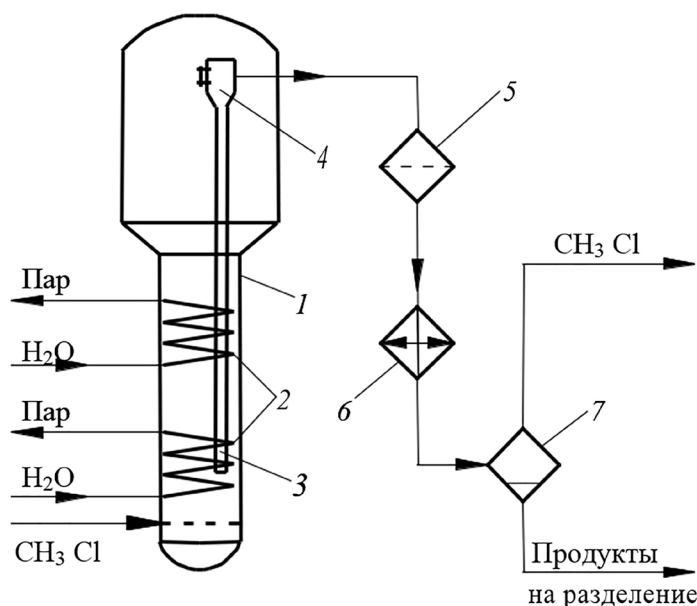


Рис.14.1. Реакционный узел для прямого синтеза алкилхлорсиланов:
 1 –реактор; 2 –охлаждающие трубы;3 –труба для стекания частиц кремне-
 медного контакта;4 –циклон; 5 –фильтр; 6 –холодильник-конденсатор; 7 —
 сепаратор

Наибольшее значение метод прямого синтеза имеет для получения метилхлорсиланов. Основным целевым продуктом является диметил-дихлорсилан $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, но выход его составляет только 50...60 %; в качестве побочного продукта получается метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3 (10...20 %). Диметилдихлорсилан представляет собой бесцветную, дымящую на воздухе жидкость (т.кип. 70 °С). Метилтрихлорсилан кипит при 65 °С. Остальные побочные продукты также имеют близкие температуры кипения, поэтому их приходится разделять многоступенчатой ректификацией.

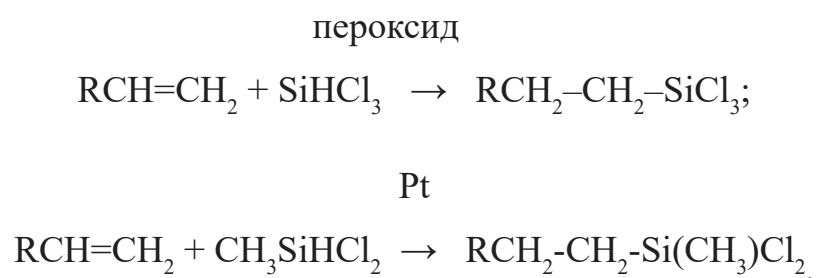
Смесь, образующаяся при реакции хлорэтана с кремнемедным контактом, состоит из 35...40 % $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, 20...30 % $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}_3$, 10...15 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ и меньшего количества других веществ. Целевой дихлор-диэтилсилан $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ кипит при 129 °С. В данном случае разница в давлении паров разных продуктов достаточно велика, что позволяет успешно разделять их ректификацией.

При взаимодействии обычного кремнемедного контакта с хлорбензолом степень конверсии незначительна, поэтому рекомендовано повышать содержа-

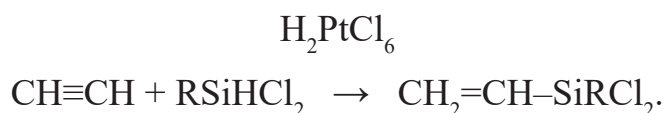
ние меди в контакте до 30 %. Продукты реакции состоят главным образом из фенилтрихлорсилана $C_6H_5SiCl_3$ и в меньшем количестве из дифенилдихлорсилана $(C_6H_5)_2SiCl_2$.

Другие реакции алкилирования по атому кремния. Прямой синтез алкилхлорсиланов дает успешные результаты только для немногих веществ (метил-, этил-, аллилхлорсиланы). Для получения других кремний-органических соединений используют методы, основанные на реакциях алкилирования по атому кремния (или, наоборот, силилирование органических соединений).

Исходными кремнийсодержащими соединениями для этих процессов являются гидридхлорсиланы $SiHCl_3$, получаемые из хлорида водорода на кремнемедном контакте, и особенно алкилгидридхлорсиланы $RSiHCl_2$, образующиеся как побочные продукты при прямом синтезе. Атомы водорода, связанные с кремнием, способны замещаться на различные алкильные группы под действием соответствующих алкилирующих (и арилирующих) агентов. Одна из реакций этого типа — взаимодействие олефинов с гидрид-хлорсиланами и алкилгидридхлорсиланами, протекающее под влиянием пероксидов и ультрафиолетового облучения, а также в присутствии галогенидов алюминия, бора или цинка и катализаторов на основе платины (платина на носителях или платинохлористоводородная кислота H_2PtCl_6):

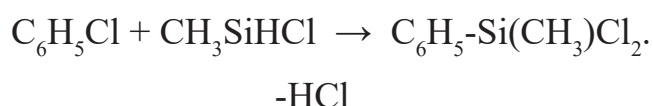
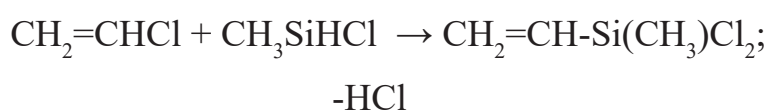
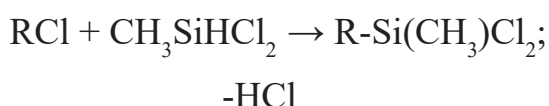


Присоединение гидридхлорсиланов протекает таким образом, что кремнийсодержащая группа направляется к наиболее гидрированному атому углерода. Подобно олефинам с гидрид- и алкилгидридхлорсиланами реагирует ацетилен, причем происходит винилирование по атому кремния:



Этим путем получают винильные кремнийорганические соединения, прямой синтез которых дает неудовлетворительные результаты.

Атом водорода, связанный с кремнием, может также замещаться при взаимодействии с хлорпроизводными. Реакция наиболее успешно протекает при высокой температуре (600...700 °C), но для ряда синтезов рекомендованы упомянутые ранее катализаторы. В эту реакцию вступают не только хлоралканы, но и ненасыщенные и ароматические хлорпроизводные:



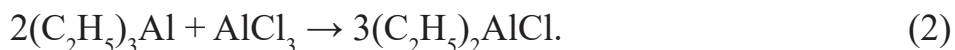
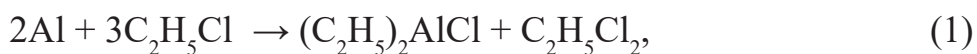
Таким образом, комбинацией прямого синтеза и реакций конденсации гидрид- и алкилгидридхлорсиланов с ненасыщенными углеводородами и хлорпроизводными можно получить многочисленные кремнийорганические соединения, содержащие, в частности, ароматические ядра и ненасыщенные связи, или смешанные диалкил- и алкиларилхлорсиланы, такие, как дихлорметилфенилсилан $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$.

14.2.Алюминийорганические соединения и синтезы на их основе

Алюминийорганические соединения используются как катализаторы полимеризации олефинов и в качестве промежуточных продуктов органического синтеза. Из них получают α -олефины и первичные спирты с прямой цепью атомов углерода, особенно пригодные для синтеза биоразлагаемых поверхностно-активных веществ.

Первоначально алюминийорганические соединения получали из хлорпроизводных путем магнийорганического синтеза. Хлоралканы и в настоящее время используют для производства так называемых сесквихлоридов этилалюминия, ко-

которые образуются из хлорэтана и активированного порошка алюминия в инертном растворителе (1). Другой способ их получения состоит в диспропорционировании безводного хлорида алюминия с триэтилалюминием при 50...60 °С в бензине (2):



Диэтилалюминийхлорид представляет собой бесцветную жидкость с $t_{\text{кип}} = 65...66$ °С при 1,6 кПа. Как и другие алюминийорганические соединения, он самовозгорается на воздухе и разлагается водой. Является главным компонентом катализаторов для полимеризации олефинов.

Прямой синтез алюминийалкилов из алюминия и олефинов был открыт Циглером в 1955 г. Реакция наиболее просто протекает с изобутином, который при 140...150 °С и 4...6 МПа в бензине дает триизобутилалюминий:



Большее распространение получил другой метод получения триэтилалюминия, в котором стадия синтеза триизобутилалюминия отсутствует, но зато осуществляется рециркуляция триэтилалюминия. Этот способ обычно также состоит из двух ступеней. На первой осуществляют взаимодействие алюминия с рециркулирующим триэтилалюминием и водородом, получая диэтилалюминийгидрид:



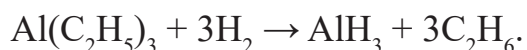
Реакция протекает при 100...140 °С и 2...5 МПа. На второй ступени диэтилалюминийгидрид реагирует с этиленом в мягких условиях (60...70 °С, ≈ 2 МПа), когда рост цепи практически отсутствует:



Следовательно, на каждый 1 моль вновь образующегося триэтилалюминия циркулирует 2 моль продукта, что составляет существенный недостаток двухступенчатого процесса.

Важным условием успешного осуществления всех этих гетерогенных процессов является высокая степень дисперсности алюминия и активирование его поверхности для удаления оксидной пленки при помощи химических реагентов (этилбромид, триэтилалюминий, AlCl_3) или путем измельчения в мельницах. Кроме того, с очень чистым алюминием реакция не идет, в то время как наличие в нем примесей переходных металлов (Ti и др.) существенно ускоряет процесс. Поэтому используют алюминий, легированный титаном (0,8...4,0 %), или добавляют в качестве катализатора гидрид титана.

При синтезе и переработке алюминийалкилов может протекать ряд реакций, ведущих к образованию побочных веществ. При этилировании за счет удлинения цепи получается немного диэтилбутилалюминия. Примесь кислорода в газах обуславливает наличие в продуктах алкоксидов алюминия, например Al(OR)_3 . Водород способен гидрировать алюминийалкилы, что ведет к образованию парафинов:



Алюминийалкилы при повышенной температуре способны к обратимому распаду:



Триэтилалюминий и триизобутилалюминий являются очень реакционно-способными веществами. Они бурно реагируют с водой и самовозгораются на воздухе. Поэтому все операции с ними необходимо выполнять в атмосфере сухого азота, освобожденного от кислорода.

Технология процесса. Синтез триэтилалюминия осуществляют периодическим или непрерывным методом, причем и в том, и в другом случае основными операциями являются: активирование алюминия и приготовление исходной шихты, синтез продукта, отделение непревращенного алюминия, перегонка с выделением целевого вещества.

Упрощенная технологическая схема процесса изображена на рис. 14.2. Исходную шихту готовят в смесителе 1, куда подают алюминиевую пудру, растворитель (бензин, гептан или толуол) и рециркулирующий триэтилалюминий.

Перед загрузкой продувают смеситель и другие аппараты азотом, при помощи которого осуществляется и транспортирование потоков. Из смесителя (при непрерывной схеме их требуется несколько) полученную суспензию подают в каскад реакторов 2, имеющих мешалки, рубашки для охлаждения и обратные конденсаторы 3.

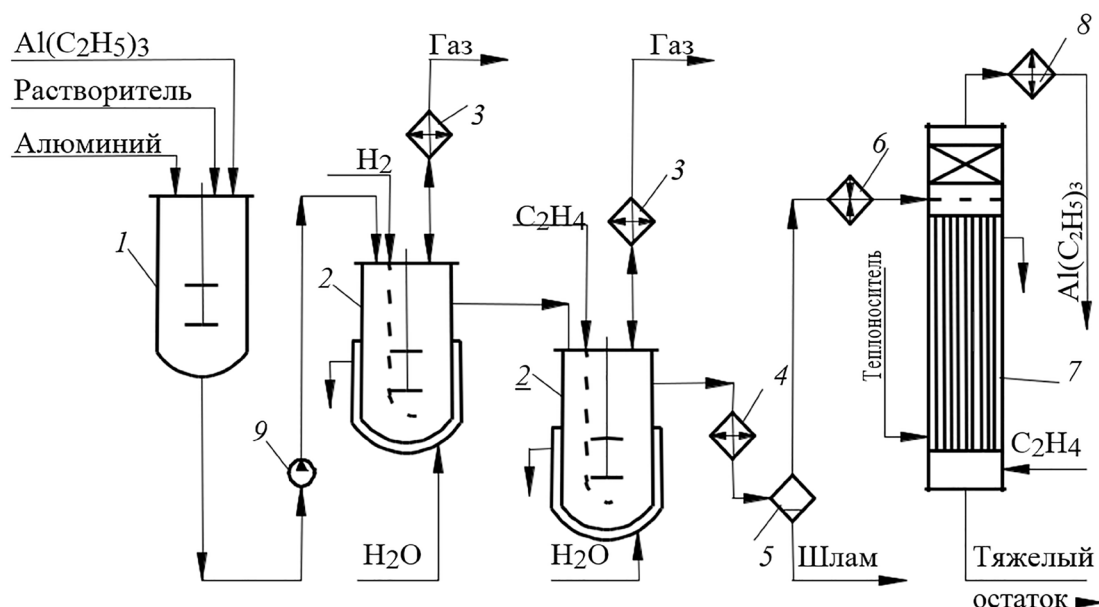


Рис.14.2. Технологическая схема получения триэтилалюминия:

- 1 — смеситель; 2 — реактор; 3 — обратный конденсатор;
 4 — холодильник; 5 — центрифуга; 6 — паровой подогреватель;
 7 — пленочный испаритель; 8 — конденсатор; 9 — насос

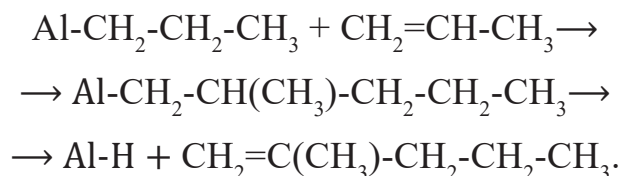
В первый реактор подают под давлением водород и синтезируют диэтилалюминийгидрид, который во втором реакторе под действием этилена под давлением превращается в триэтилалюминий. Реакционная масса из каждого реактора стекает в следующий аппарат через боковой перелив. После выхода из последнего реактора ее охлаждают в холодильнике 4 и отделяют от алюминиевого шлама на центрифуге 5, где промывают шлам растворителем, а затем смешивают с маслом и направляют на сжигание. Жидкость после центрифугирования отделяют от остатков шлама и менее летучих побочных веществ перегонкой; ее во избежание разложения продукта проводят в атмосфере этилена в пленочном аппарате 7, обогреваемом маслом (перегонка в пленке позволяет

сократить время пребывания веществ при высокой температуре и исключить перегревы). Пары охлаждают в холодильнике 8, конденсат отделяют от этилена (который возвращают на перегонку), а жидкость разделяют на два потока: часть рециркулируют на стадию приготовления исходной шихты, а остальное количество выводят в виде готового продукта.

Производство линейных α -олефинов. Линейные α -олефины получают термическим крекингом парафина или олигомеризацией этилена с помощью алюминийорганических соединений. Олигомеризация этилена основана на реакциях алюминийорганических соединений: роста и вытеснения алкильных групп.

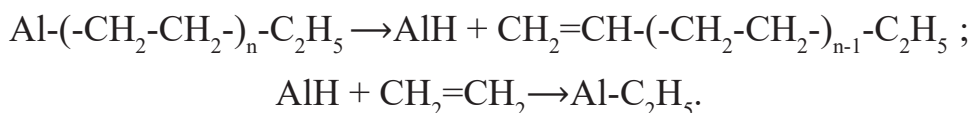
Первая из них состоит во внедрении молекулы олефина по связи Al-C в алюминийтриалкилах через промежуточное образование донорно-акцепторного комплекса.

В случае гомологов этилена внедрение происходит таким образом, что атом алюминия связывается с наиболее гидрированным атомом углерода. Поэтому из трипропилалюминия и пропилена получается в конечном счете 2-метилпентен-1.



Из триэтилалюминия и этилена образуются алюминийалкилы с разной длиной цепи, которая имеет линейное строение и содержит четное число атомов углерода. Среднюю степень олигомеризации при реакции роста цепи регулируют, изменяя мольное отношение превращенного этилена к взятому алюминийалкилу.

Вторая реакция (вытеснение алкильных групп) состоит в первичном расщеплении алюминийалкилов на олефин и алюминийгидрид; последний затем реагирует с олефином, при помощи которого проводят вытеснение:



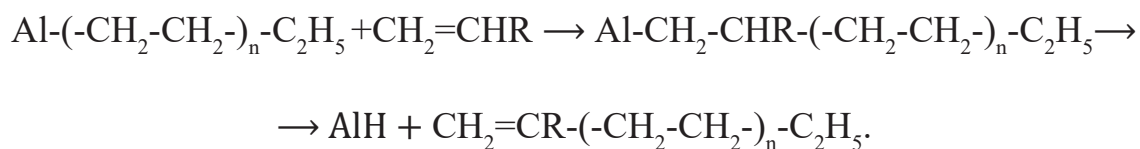
Эта реакция имеет более высокую энергию активации, чем реакция роста цепи, и ее осуществляют при более высокой температуре или в присутствии катализаторов (диспергированный никель или никель на носителях).

На раздельном осуществлении реакций роста и вытеснения алкильных групп основан двухстадийный метод алюминийорганического синтеза α -олефинов. В первый реактор вводят триэтилалюминий и этилен, поддерживая температуру 100...130 °С и давление 9 МПа. Полученный продукт направляют во второй реактор, где в атмосфере этилена происходят регенерация триэтилалюминия и образование α -олефинов. Этот процесс проводят термическим (при 280...300 °С) или каталитическим способом в присутствии никеля (диспергированный или на носителях). Недостатком процесса является рециркуляция большого количества триэтилалюминия (1 моль на 3 моль полученного олефина), трудность его отделения от фракций олефинов и многостадийность процесса.

Одностадийный синтез α -олефинов основан на совмещении реакций роста и вытеснения, что осуществимо при температуре ≈ 200 °С, когда их скорости становятся сравнимыми по величине. В этом случае на 1 моль триэтилалюминия образуется до 250 моль α -олефинов, и, следовательно, триэтилалюминий можно брать в каталитических количествах, отказаться от его регенерации и проводить лишь очистку продукта от алюминийорганических соединений.

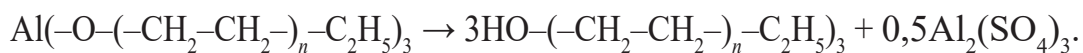
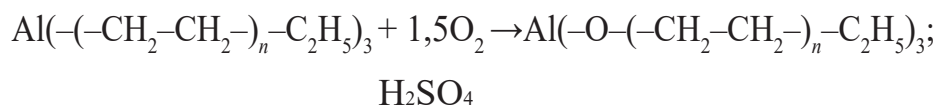
Получаемый продукт также состоит из смеси олефинов с разной длиной цепи. Средняя степень олигомеризации в этом случае зависит от соотношения скоростей роста и вытеснения цепи. Так, при повышении температуры и снижении давления этилена средняя степень олигомеризации падает, и наоборот.

Совмещение реакций роста и вытеснения ведет к побочному образованию разветвленных олефинов за счет участия в росте цепи не только этилена, но и постепенно накапливающихся α -олефинов:



Для подавления этой побочной реакции необходим избыток этилена, поэтому процесс ведут под давлением 20...30 МПа, а степень конверсии этилена ограничивают в пределах 60...70 %. Другой путь, способствующий снижению выхода разветвленных олефинов, — проведение высоко-температурной олигомеризации в аппарате, гидродинамический режим которого близок к модели идеального вытеснения. Лучше всего этому требованию удовлетворяют трубчатые реакторы, охлаждаемые кипящим водным конденсатом. При таких условиях содержание во фракциях разветвленных олефинов составляет 2...6 %, олефинов с внутренней двойной связью — 2...3 %.

Синтез линейных первичных спиртов. Алюминийорганический синтез высших первичных спиртов линейного строения включает стадии получения триэтилалюминия и высших алюминийалкилов. Последние окисляют воздухом с образованием алкоголятов алюминия, а алкоголяты гидролизуют серной кислотой, получая смесь первичных спиртов линейного строения:



Упрощенная схема этого процесса изображена на рис. 14.3. Стадию роста цепи осуществляют в змеевиковом реакторе 1, куда подают триэтилалюминий (в смеси с растворителем) и этилен под давлением 8...10 МПа. Чтобы избежать образования олефинов (за счет реакций вытеснения), строго поддерживают температуру на уровне 120...130 °С, охлаждая змеевики подходящим теплоносителем. Реакционную массу дросселируют до небольшого давления, и в сепараторе 2 отделяют жидкую фазу от не вступившего в реакцию этилена.

Алюминийтриалкилы вместе с растворителем направляют затем в барботажную колонну 3 для окисления; туда же вводят воздух, снимая тепло реакции за счет испарения растворителя. Пары его конденсируют в холодильнике 4, а конденсат возвращают в реактор. Отходящие газы, содержащие лишь небольшое количество непревращенного кислорода, выводят на улавливание паров растворителя или на сжигание. Полученные алкоголяты алюминия из куба ко-

лонны 3 поступают на отгонку растворителя в колонну 5 и затем — на гидролиз в аппарат 6 с мешалкой.

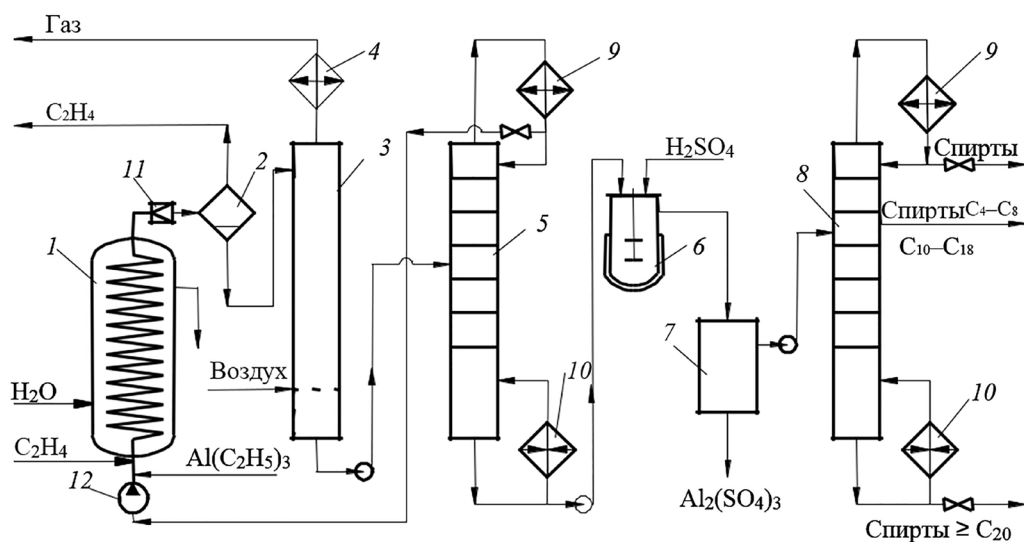


Рисунок 14.3- Технологическая схема получения первичных спиртов:

- 1 — реактор; 2 — сепаратор; 3 — колонна окисления; 4 — обратный конденсатор;
 5 — колонна отгонки растворителя; 6 — гидролизер; 7 — блок отделения квасцов;
 8 — ректификационная колонна; 9 — дефлегматор; 10 — кипятильник;
 11 — дроссельный клапан; 12 — насос

Гидролиз ведут концентрированной серной кислотой или водой при охлаждении, причем мягкие условия реакции создают за счет применения непрерывного реактора полного смешения. Полученная масса идет на разделение; вначале отделяют сульфат алюминия (квасцы), а затем ректифицируют спирты, получая фракции продуктов с разной длиной цепи.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза [Текст] / Н.Н.Лебедев. — М.: Химия, 1988. — 592 с.
- Паушкин, Я.М. Технология нефтехимического синтеза [Текст] / Я.М. Паушкин, С.В.Андельсон, Т.П. Вишнякова. — М.: Химия, 1985. — 327 с.
- Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики [Текст] /Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре. — М.: Высшая школа, 1984. — 463 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 10. ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ДЕГИДРАТАЦИИ	4
10.1. Гидратация олефинов	4
10.2. Процессы дегидратации	6
ГЛАВА 11. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА	8
11.1. Синтез спиртов из СО и Н ₂	8
11.2. Синтез карбоновых кислот на основе оксида углерода.....	12
ГЛАВА 12. ПРОЦЕССЫ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ, СУЛЬФИРОВАНИЯ, СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЯ, СУЛЬФООКИСЛЕНИЯ	15
12.1. Сульфатирование спиртов и олефинов	15
12.1.1. Химия и теоретические основы процесса	15
12.1.2. Технология сульфатирования.....	19
12.2. Процессы сульфирования	24
12.2.1. Сульфирование олефинов	24
12.2.2. Сульфирование ароматических соединений	25
12.3. Сульфохлорирование и сульфоокисление	34
12.3.1. Сульфохлорирование парафинов.....	35
12.3.2. Сульфоокисление парафинов.....	40
ГЛАВА 13. ПОЛУЧЕНИЕ ДРУГИХ СЕРАСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ	43
13.1. Получение тиофена и 2-метилтиофена.....	43
13.2. Получение концентрата сульфонов из нефтяного сырья	47
13.3. Получение анионных поверхностно-активных веществ.....	49
ГЛАВА 14. СИНТЕЗ КРЕМНИЙ- И АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	53
14.1. Синтез кремнийорганических соединений	53
14.2.Алюминийорганические соединения и синтезы на их основе.....	57
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	64

Редактор и корректор Н.П. Новикова
Технический редактор Л.Я. Титова

Компьютерная верстка Д.А. Романова

Темплан 2021 г., поз.19

Подписано к публикации 23.04. 2021. Электронное издание.
Изд. № 19. Уч.-изд. л. 4,0.

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.