

**Т.П. ДЬЯЧКОВА, В.С. ОРЕХОВ, К.В. БРЯНКИН, М.Ю. СУБО-  
ЧЕВА**

# **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОР- ГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

**Часть 2**

◆ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ ◆

УДК 661(075)  
ББК Л61я73  
Х463

Р е ц е н з е н т ы:

Кандидат химических наук, доцент Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина  
*Г.Г. Бердникова*

Кандидат технических наук, доцент Тамбовского государственного технического университета  
*О.В. Зюзина*

Х463 Химическая технология органических веществ : учебное пособие / Т.П. Дьячкова, В.С. Орехов, К.В. Брянкин, М.Ю. Субочева. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – Ч. 2. – 100 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-0728-5.

Составлено в соответствии с программой по курсу "Химия и технология органических веществ" на основании рекомендаций Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования рег. № 220 тех/дс. Рассмотрены теоретические и практические аспекты процессов алкилирования, сульфирования, сульфатирования и нитрования при реализации химико-технологических систем синтеза органических продуктов. Приведены задачи для самостоятельного выполнения.

Предназначено для студентов специальности 240401 всех форм обучения.

УДК 661(075)  
ББК Л61я73

ISBN 978-5-8265-0728-5

© ГОУ ВПО "Тамбовский государственный  
технический университет" (ТГТУ), 2008  
Министерство образования и науки Российской Федерации  
ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

Т.П. Дьячкова, В.С. Орехов, К.В. Брянкин, М.Ю. Субочева

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Часть 2

*Утверждено Ученым советом университета в качестве учебного пособия для студентов специальности 240401 всех форм обучения*



---

Тамбов  
◆ Издательство ТГТУ ◆  
2008

Учебное издание

ДЬЯЧКОВА Татьяна Петровна,  
ОРЕХОВ Владимир Святославович, БРЯНКИН Константин Вячеславович,  
СУБОЧЕВА Мария Юрьевна

## **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

### **Часть 2**

Учебное пособие

Редактор З.Г. Чернова  
Инженер по компьютерному макетированию М.Н. Рыжкова

Подписано в печать 12.09.2008  
Формат 60 × 84/16. 5,81 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 384

Издательско-полиграфический центр ТГТУ  
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

# 1. ПРОЦЕССЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Алкилированием называют процессы введения алкильных групп в молекулы органических и некоторых неорганических веществ. Эти реакции имеют очень большое практическое значение для синтеза алкилированных в ядро ароматических соединений, изопарафинов, меркаптанов и сульфидов, аминов, продуктов переработки  $\alpha$ -оксидов и ацетилен. Процессы алкилирования часто являются промежуточными стадиями в производстве мономеров, моющих веществ и т.д.

## 1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ

**Классификация реакций алкилирования.** Наиболее рациональная классификация процессов алкилирования основана на типе вновь образующейся связи:

- алкилирование по атому углерода (С-алкилирование) состоит в замещении на алкильную группу атома водорода, находящегося при атоме углерода. К этому замещению способны парафины, но наиболее характерно алкилирование для ароматических соединений (реакция Фриделя–Крафтса);
- алкилирование по атомам кислорода и серы (О- и S-алкилирование) представляет собой реакцию, в результате которой алкильная группа связывается с атомом кислорода или серы;
- алкилирование по атому азота (N-алкилирование) состоит в замещении атомов водорода в аммиаке или в аминах на алкильные группы;
- алкилирование по атомам других элементов (Si-, Pb-, Al-алкилирование) представляет собой важнейший путь получения элемент- и металлоорганических соединений, когда алкильная группа непосредственно связывается с гетероатомом.

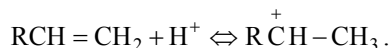
Другая классификация реакций алкилирования основана на различиях в строении алкильной группы, вводимой в органическое или неорганическое соединение. Она может быть насыщенной алифатической (например, этильной и изопропильной) или циклической. В последнем случае реакцию иногда называют циклоалкилированием. При введении фенильной или вообще арильной группы образуется непосредственная связь с углеродным атомом ароматического ядра. В алкильную группу может входить ароматическое ядро или двойная связь, и, если последняя достаточно удалена от реакционного центра, реакция мало отличается от обычных процессов алкилирования. Введение винильной группы (винилирование) занимает особое место и осуществляется главным образом при помощи ацетилен. Наконец, алкильные группы могут содержать различные заместители, например атомы хлора, гидроксигруппы, карбоксигруппы, сульфокислотные группы. Важнейшей из реакций введения замещенных алкильных групп является процесс  $\beta$ -оксиалкилирования (в частном случае оксиэтилирование), охватывающий широкий круг реакций оксидов олефинов.

**Алкилирующие агенты и катализаторы.** Все алкилирующие агенты по типу связи, разрывающейся в них при алкилировании, можно разделить на следующие группы:

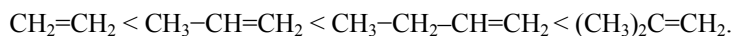
- 1) ненасыщенные соединения (олефины и ацетилен), у которых происходит разрыв  $\pi$ -электронной связи между атомами углерода;
- 2) хлорпроизводные с достаточно подвижным атомом хлора, способным замещаться под влиянием различных агентов;
- 3) спирты, простые и сложные эфиры, в частности оксиды олефинов, у которых при алкилировании разрывается углерод-кислородная связь.

**Олефины** (этилен, пропилен, бутены и высшие) имеют первостепенное значение в качестве алкилирующих агентов. Ввиду дешевизны ими стараются пользоваться во всех случаях, где это возможно. Главное применение они нашли для С-алкилирования парафинов и ароматических соединений. Они не применимы для N-алкилирования и не всегда эффективны при S- и O-алкилировании и синтезе металлоорганических соединений.

Алкилирование олефинами в большинстве случаев протекает по ионному механизму через промежуточное образование карбокатионов и катализируется протонными и апротонными кислотами. Реакционная способность олефинов при реакциях такого типа определяется их склонностью к образованию карбокатионов:



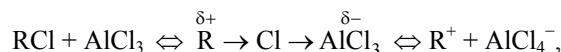
Это означает, что удлинение и разветвление цепи углеродных атомов в олефине значительно повышает его способность к алкилированию:



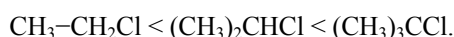
В ряде случаев алкилирование олефинами протекает под влиянием инициаторов радикально-цепных реакций, освещения или высокой температуры. Здесь промежуточными активными частицами являются свободные радикалы. Реакционная способность разных олефинов при таких реакциях значительно сближается.

**Хлорпроизводные** являются алкилирующими агентами наиболее широкого диапазона действия. Они пригодны для С-, О-, S- и N-алкилирования и для синтеза большинства элемент- и металлоорганических соединений. Применение хлорпроизводных рационально для тех процессов, в которых их невозможно заменить олефинами или когда хлорпроизводные дешевле и доступны олефинов.

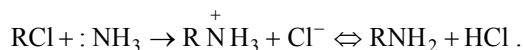
Алкилирующее действие хлорпроизводных проявляется в трех различных типах взаимодействий: в электрофильных реакциях, при нуклеофильном замещении и в свободно-радикальных процессах. Механизм электрофильного замещения характерен, главным образом, для алкилирования по атому углерода, но, в отличие от олефинов, реакции катализируются только апротонными кислотами (хлориды алюминия, железа). В предельном случае процесс идет с промежуточным образованием карбокатиона



в связи с чем реакционная способность алкилхлоридов зависит от поляризации связи C–Cl или от стабильности карбокатионов и повышается при удлинении и разветвлении алкильной группы:



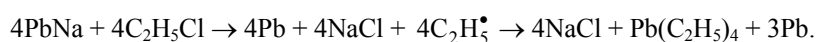
При другом типе реакций, характерном для алкилирования по атомам кислорода, серы и азота, процесс состоит в нуклеофильном замещении атома хлора. Механизм аналогичен гидролизу хлорпроизводных, причем реакция, как правило, протекает в отсутствие катализаторов:



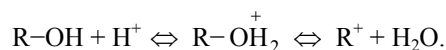
Реакционная способность хлорпроизводных изменяется в данных процессах таким же образом, как при гидролизе, а именно:



Целый ряд процессов алкилирования хлорпроизводными протекает по свободно радикальному механизму. Это особенно характерно для синтезов элементо- и металлоорганических соединений, когда свободные радикалы образуются за счет взаимодействия с металлами:



*Спирты и простые эфиры* способны к реакциям C-, O-, N- и S-алкилирования. К простым эфирам можно отнести и оксиды олефинов, являющиеся внутренними эфирами гликолей, причем из всех простых эфиров только оксиды олефинов практически используют в качестве алкилирующих агентов. Спирты применяют для O- и N-алкилирования в тех случаях, когда они дешевле и доступнее хлорпроизводных. Для разрыва их алкил-кислородной связи требуются катализаторы кислотного типа:



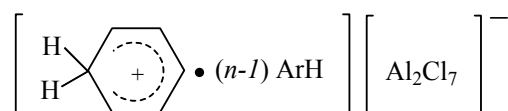
## 1.2. АЛКИЛИРОВАНИЕ ПО АТОМУ УГЛЕРОДА

К процессам этого типа принадлежат очень важные в практическом отношении реакции алкилирования ароматических соединений в ядро и реакции алкилирования парафинов. В общем плане их можно разделить на процессы алкилирования по ароматическому и насыщенному атому углерода.

### 1.2.1. Химия и теоретические основы алкилирования ароматических соединений

**Катализаторы.** При алкилировании ароматических углеводородов (бензол, толуол и др.) хлорпроизводными в промышленности в качестве катализатора используют только хлорид алюминия, отличающийся наибольшей активностью из всех доступных апротонных кислот. Он же применяется при алкилировании углеводородов олефинами, но в этом случае пригодны и другие катализаторы кислотного типа ( $H_2SO_4$ , безводный HF,  $BF_3$ , фосфорная кислота на носителях, алюмосиликаты, цеолиты). Процесс с  $H_2SO_4$  и HF проводят в жидкой фазе при 10...40 °C и 0,1...1,0 МПа, с  $H_3PO_4$  – в газовой фазе при 225...275 °C и 2...6 МПа, с алюмосиликатами и цеолитами – в жидкой или газовой фазе при 200...400 °C и 2...6 МПа.

Хлорид алюминия в твердом виде практически не растворим в углеводородах и слабо катализирует реакцию. Однако по мере выделения HCl хлорид алюминия начинает превращаться в темное жидкое вещество, также не растворимое в избытке углеводорода (комплекс Густавсона), которое обладает высокой каталитической активностью, и реакция постепенно ускоряется. Его можно приготовить, пропуская HCl при нагревании через суспензию  $AlCl_3$  в ароматическом углеводороде. Комплекс представляет собой соединение  $AlCl_3$  и HCl с 1-6 молекулами ароматического углеводорода, одна из которых находится в особом структурном состоянии положительно заряженного иона ( $\sigma$ -комплекс), а остальные образуют сольватную оболочку

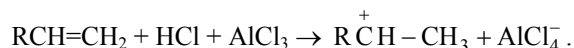


Во избежание медленного катализа твердым хлоридом алюминия этот активный каталитический комплекс целесообразно готовить предварительно и потом подавать на реакцию. Кроме HCl его образованию способствуют небольшие добавки воды или соответствующего хлорпроизводного, роль которых состоит в генерации HCl. Более приемлемо использовать HCl или RCl, так как вода дезактивирует часть катализатора, разлагая его. По этой же причине необходимо хорошо осушать реагенты и следить, чтобы в реакционную смесь не попадала вода, способная вызвать бурное разложение комплекса. Другими катализаторными ядами являются многие соединения серы и аммиак, в меньшей степени – диены и ацетилен.

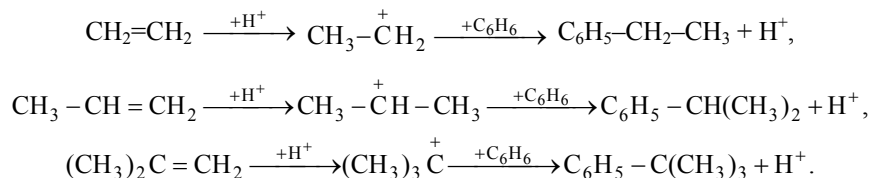
**Механизм реакции.** В качестве алкилирующих агентов в промышленности применяют, главным образом, хлорпроизводные и олефины. Использование спиртов менее эффективно, потому что при алкилировании спиртами хлорид алюминия разлагается, а протонные кислоты разбавляются образующейся водой. В обоих случаях происходит дезактивирование катализатора.

лизатора, что обуславливает его большой расход.

При реакции с хлорпроизводными или олефинами  $AlCl_3$  расходуется только в каталитических количествах. В первом случае он активирован атомом хлора, образуя сильно поляризованный комплекс или карбокатион, что с олефинами происходит только в присутствии сокатализатора –  $HCl$ :

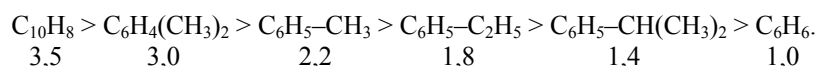


Строение алкильной группы в полученном продукте определяется правилом о промежуточном образовании наиболее стабильного карбокатиона (*трет-* > *втор-* > *перв-*). Поэтому в случае низших олефинов только из этилена образуется первичный алкилбензол (этилбензол), из пропилена – вторичный (изопропилбензол), а из изобутена – третбутилбензол:



Однако при алкировании высшими олефинами и хлорпроизводными наблюдается изомеризация алкильных групп, которая происходит перед алкированием, поскольку алкилбензолы к ней уже не способны. Эта изомеризация протекает в направлении промежуточного образования наиболее стабильного карбокатиона, но без нарушения углеродного скелета алкильной группы, а лишь с перемещением реакционного центра. Вследствие этого из хлорпроизводных и олефинов с прямой цепью атомов углерода получается смесь *втор-*алкилбензолов, а из соединений с разветвленной цепью – преимущественно *трет-*алкилбензолы.

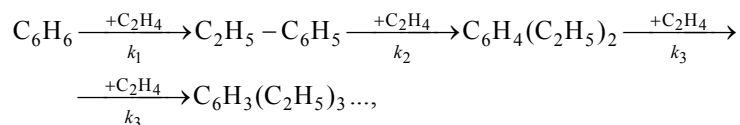
Влияние строения ароматического соединения при реакциях алкирования в общем такое же, как при других процессах электрофильного замещения в ароматическое ядро, но имеет свои особенности. Реакция алкирования отличается сравнительно малой чувствительностью к электронодонорным заместителям в ядре. Так, активирующее влияние алкильных групп и конденсированных ядер при катализе реакции  $AlCl_3$  изменяется следующим образом (для бензола величина принята за 1,0):



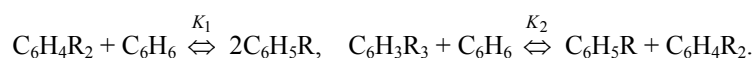
Электроакцепторные заместители сильно дезактивируют ароматическое ядро. Хлорбензол алкируется примерно в 10 раз медленнее бензола, а карбонильные, карбокси-, циано- и нитрогруппы приводят к полному дезактивированию ароматического ядра, вследствие чего соответствующие производные вообще не способны к алкированию. Этим реакция алкирования значительно отличается от других процессов замещения в ароматическое ядро, например от хлорирования и сульфирования.

Правила ориентации при алкировании в общем подобны другим реакциям электрофильного замещения в ароматическое ядро, но строение продукта может существенно изменяться в зависимости от катализаторов и условий реакции. Так, электронодонорные заместители и атомы галогена направляют дальнейшее замещение преимущественно в *пара-* и *орто-*положения, однако в более жестких условиях и особенно при катализе хлоридом алюминия происходит изомеризация гомологов бензола с внутримолекулярной миграцией алкильных групп и образованием равновесных смесей, в которых преобладают термодинамически более стабильные изомеры. При алкировании нафталина это позволяет в мягких условиях получать 1-алкил-, а в более жестких – 2-алкилнафталин.

**Последовательное алкирование.** При алкировании ароматических соединений в присутствии любых катализаторов происходит последовательное замещение атомов водорода с образованием смеси продуктов разной степени алкирования. Например, метилирование и этилирование бензола идет вплоть до получения гексаалкилбензолов



пропилирование – до получения тетраизопропилбензола и т.д. Каждая из реакций при умеренной температуре является практически необратимой. Однако при катализе  $AlCl_3$  и достаточно жестких условиях катализа алюмосиликатами и цеолитами происходит обратимая реакция переалкилирования (диспропорционирование) с межмолекулярной миграцией алкильных групп:



С теми же катализаторами протекает и рассмотренная выше обратимая изомеризация с внутримолекулярной миграцией алкильных групп, в результате которой среди диалкилбензолов преобладает *мета-*изомер, среди триалкилбензолов 1,3,5-изомер и т.д.

Способность алкильных групп к миграции изменяется в такой последовательности:



причем с активным комплексом хлорида алюминия эти реакции довольно быстро идут уже при комнатной температуре, в то время как для метилбензолов требуется длительное нагревание.

**Побочные реакции.** Кроме рассмотренного ранее образования полиалкилбензолов при алкилировании нежелательны смолообразование, деструкция алкильных групп и полимеризация олефинов.

**Смолообразование** состоит в получении конденсированных ароматических соединений с высокой температурой кипения. Из подобных продуктов при алкилировании бензола обнаружены диарилалканы, диарилолефины и др. При алкилировании нафталина получается больше смолы, и в ней найдены динафтил и другие вещества с конденсированными циклами. Смолообразование становится особенно существенным при повышении температуры.

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

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

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

Обе реакции замедляются при постепенном дезактивировании катализатора, но особенно сильно падает скорость переалкилирования. В результате в реакционной смеси будет накапливаться значительное количество полиалкилбензолов, не успевающих вступить в реакцию переалкилирования.

Во избежание этого приходится ограничивать подачу реагентов, и возможность интенсификации процесса лимитируется медленной реакцией переалкилирования.

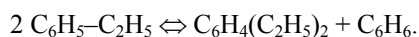
На дезактивирование катализатора влияет, кроме примесей реагентов, накопление некоторых побочных продуктов алкилирования, способных прочно связывать  $AlCl_3$  или образовывать стабильные  $\sigma$ -комплексы, с трудом отдающие свой протон молекуле олефина. Такими веществами при низкой температуре, когда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

### 1.2.2. Технология алкилирования ароматических углеводородов

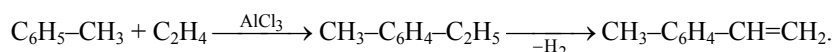
К наиболее многотоннажным продуктам, вырабатываемым алкилированием ароматических соединений, относятся этил- и изопропилбензол.

**Этилбензол**  $C_6H_5-C_2H_5$  – бесцветная жидкость, кипящая при 136 °C. Его практическое значение состоит почти исключительно в дальнейшем превращении в стирол  $C_6H_5-CH=CH_2$ , являющийся одним из важнейших мономеров для выработки пластических масс и синтетического каучука. Наиболее дешевый этил-бензол получают, выделяя его из ксилольной фракции продуктов риформинга или пиролиза, где он содержится в количестве 10...15 %; основная же масса этилбензола производится алкилированием бензола этиленом.

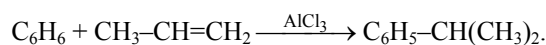
**Диэтилбензол**  $C_6H_4(C_2H_5)_2$ , побочно образующийся при этой реакции и представляющий собой смесь *мета*- и *пара*-изомеров, приобрел значение для получения дивинилбензола  $C_6H_4(CH=CH_2)_2$  – ценного мономера для выработки ионообменных смол. Диэтилбензол лучшего качества получается, однако, переалкилированием этилбензола с  $AlCl_3$ :



Аналогично этилбензолу, алкилированием толуола производят *этилтолуол*, а из него дегидрированием – винилтолуол:



**Изопропилбензол**  $C_6H_5-CH(CH_3)_2$ , иначе называемый кумолом, представляет собой бесцветную жидкость ( $t_{кип} = 152,5$  °C). Его получают алкилированием бензола пропиленом:



Первоначально изопропилбензол применяли в качестве высокооктановой добавки к моторным топливам, а в настоящее время основным его потребителем является химическая промышленность. Изопропилбензол перерабатывают в  $\alpha$ -метилстирол  $C_6H_5-C(CH_3)=CH_2$ , являющийся мономером для синтетического каучука, и в изопропилфенилгидропероксид  $C_6H_5-C(CH_3)_2-OOH$ , из которого получают фенол и ацетон.

Алкилбензолы с достаточно длинной алкильной группой являются промежуточными продуктами для выработки по-

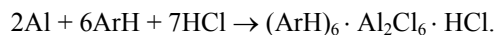


верхностно-активных и моющих веществ типа сульфонов  $RC_6H_4SO_2ONa$ , которые получают при дальнейшем сульфировании алкилбензолов и нейтрализации.

**Исходные вещества.** Технический бензол или другой ароматический углеводород, применяемый для алкилирования, нужно предварительно осушать, для чего используют отгонку воды в виде азеотропной смеси с ароматическим углеводородом (бензол или толуол). При такой азеотропной осушке содержание влаги снижается до 0,002...0,005 %. Фракции низших олефинов поступают с газоразделительных установок пиролиза или крекинга достаточно сухими, но нередко содержат различные примеси, ведущие к повышенному расходу реагентов и катализатора, а также к образованию побочных веществ, от которых иногда трудно очистить целевой продукт ( $C_2H_2$  или его гомологи, бутadiен-1,3, другие олефины). Нередко очистку фракций от этих веществ не проводят, допуская наличие 2...3 % (об.) указанных примесей. Более тонкая очистка фракций от ненасыщенных веществ для алкилирования не требуется, что в еще большей степени относится к примесям парафинов. Оптимальная степень очистки фракций должна определяться экономическими расчетами.

Хлорид алюминия поступает на реакцию в виде жидкого каталитического комплекса, который готовят в аппарате с мешалкой при небольшом нагревании из технического  $AlCl_3$ , диэтилбензола или примерно равных количеств бензола и диалкилбензола (только из бензола комплекс не получается) с небольшой добавкой хлорпроизводного (например,  $C_2H_5Cl$ ) или, иногда, воды. При наличии на предприятии безводного  $HCl$  его тоже можно использовать для получения комплекса.

Можно готовить комплекс из отходов металлического алюминия, ароматических углеводородов и безводного  $HCl$ :

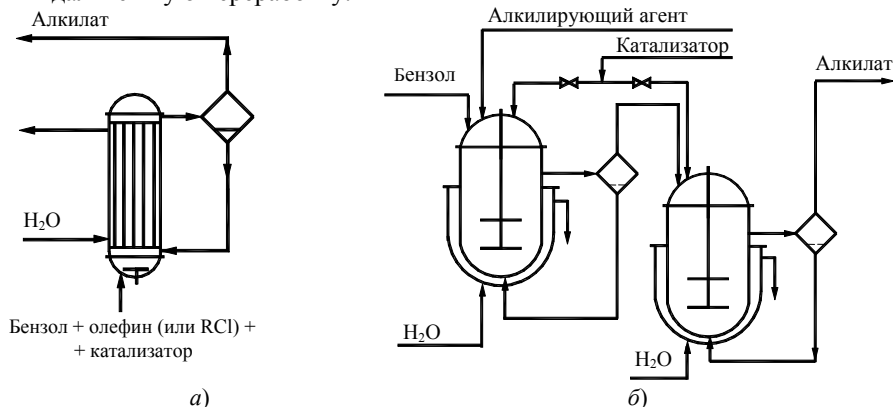


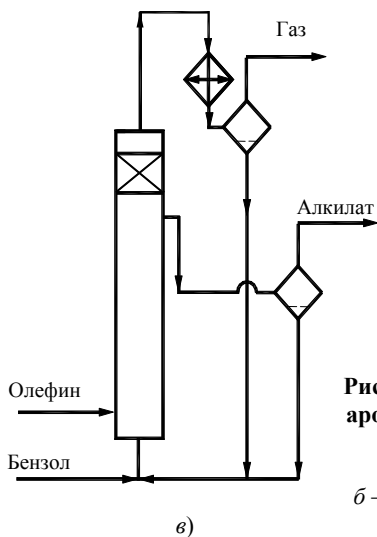
**Реакционный узел.** Периодический процесс проводят в реакторе с мешалкой и охлаждающей рубашкой, а иногда – со змеевиком. В реактор загружают бензол и  $AlCl_3$  или каталитический комплекс (10...20 % от объема реакционной массы), после чего при перемешивании добавляют жидкий олефин или хлорпроизводное, поддерживая заданную температуру. Переход к непрерывному процессу в случае жидких алкилирующих агентов осуществляется двумя основными способами.

При первом из них используют трубчатый реактор (рис. 1, а), в нижней части которого имеется мощная мешалка, эмульгирующая реакционную массу. Исходные реагенты и отстоявшийся в сепараторе каталитический комплекс поступают в нижнюю часть реактора, а образующаяся эмульсия поднимается вверх по трубам и охлаждается водой, проходящей в межтрубном пространстве. В сепараторе углеводородный слой отделяют от каталитического комплекса и затем направляют на переработку. Время пребывания смеси в аппарате должно обеспечивать завершение реакции.

Другой способ непрерывного проведения процесса для жидких алкилирующих агентов состоит в применении каскада из двух – четырех реакторов с мешалками (рис. 1, б). В первый аппарат подают исходные реагенты, а реакционная масса через боковой перелив перетекает в следующий реактор, проходя предварительно сепаратор; в нем каталитический комплекс отделяется и возвращается обратно в реактор. Устройство каскада обусловлено тем, что в единичном реакторе смешения трудно избежать потерь алкилирующего агента с готовым продуктом. Время пребывания реакционной массы в каскаде при температуре реакции 40...60 °С составляет  $\approx 50$  мин, причем оно определяется условиями отвода тепла и стремлением приблизиться к равновесию, благоприятному для получения моноалкилированных соединений.

Алкилирование ароматических углеводородов газообразными олефинами проводят в барботажных колоннах (рис. 1, в), внутренняя поверхность которых защищена от коррозии кислотостойкими плитками. Жидкая реакционная масса, заполняющая колонну до бокового перелива, состоит из каталитического комплекса  $AlCl_3$  (20...40 % (об.)) и нерастворимой в нем смеси ароматических углеводородов. В нижнюю часть колонны подают сухой бензол и олефиновую фракцию, которая барботирует через жидкость, интенсивно ее перемешивая. Жидкая реакционная масса стекает через боковой перелив в сепаратор, где отстаивается более тяжелый каталитический комплекс, возвращаемый в низ алкилятора, а алкилат поступает на дальнейшую переработку.





**Рис. 1. Реакционные узлы для алкилирования ароматических углеводородов в присутствии хлорида алюминия:**

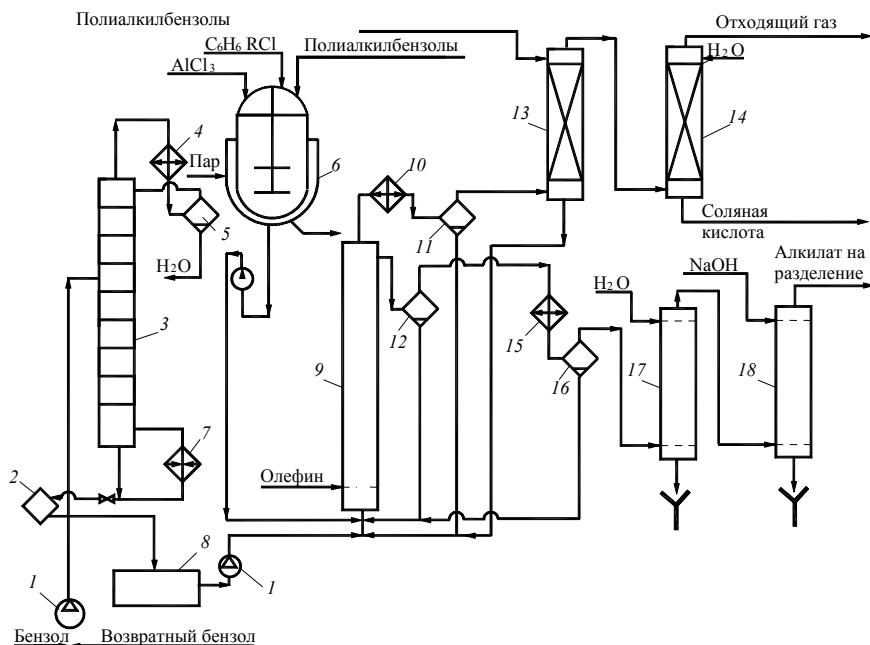
*a* – трубчатый реактор;  
*б* – каскад реакторов с мешалками;  
*в* – реактор колонного типа

Тепло реакции отводится практически только за счет нагревания реагентов и испарения бензола. Пары бензола вместе с отходящими газами попадают в обратный холодильник, где бензол конденсируется и возвращается в алкилятор, а отходящие газы поступают на дальнейшую переработку. Следовательно, в алкиляторе устанавливается автотермический режим, и температура в нем зависит от применяемого давления и количества отходящих газов (или от концентрации исходной олефиновой фракции).

При работе на разбавленных фракциях олефинов нередко применяют давление до 0,5...0,6 МПа, чтобы облегчить последующее улавливание бензола из отходящих газов. Температура в алкиляторе достигает 130...140 °С, что ведет к повышенному смолообразованию и дезактивированию катализатора. Целесообразно поэтому снижать давление до 0,15...0,20 МПа при наличии умеренного количества отходящих газов, когда температура сохраняется на оптимальном уровне – примерно 100 °С.

**Технологическая схема производства.** На рисунке 2 изображена технологическая схема производства этил- или изопропилбензола алкилированием бензола газообразным олефином в присутствии  $AlCl_3$ .

Свежий бензол вместе с бензолом, возвращенным со стадии разделения, поступает в колонну 3, предназначенную для осушки бензола азеотропной ректификацией. Низкокипящая азеотропная смесь бензола с водой конденсируется в конденсаторе 4 и разделяется в сепараторе 5 на два слоя. Воду с растворенным в ней бензолом отводят (ее можно использовать для промывки реакционной массы), а бензольный слой стекает на верхнюю тарелку колонны 3, создавая орошение. Осушенный бензол из куба колонны 3 в теплообменнике 2 подогревает бензол, идущий на осушку, и попадает в сборник 8, откуда насосом непрерывно закачивается в алкилятор 9.



**Рис. 2. Технологическая схема производства этил- или изопропилбензола:**

1 – насос; 2 – теплообменник; 3 – колонна осушки бензола; 4, 10 – конденсаторы;  
 5 – сепаратор; 6 – аппарат для получения каталитического комплекса;  
 7 – кипятильник; 8 – сборник; 9 – алкилятор; 11 – газоотделитель;  
 12, 16 – сепараторы; 13 – абсорбер; 14 – водяной скруббер; 15 – холодильник;  
 17, 18 – промывные колонны

Каталитический комплекс готовят в аппарате 6 с мешалкой и рубашкой для обогрева паром. В него загружают полиал-

килбензолы (ПАБ) или смесь бензола и полиалкилбензола (примерно в отношении 1:1) и хлорид алюминия (1 моль на 2,5...3,0 моль ароматических углеводородов), после чего при нагревании и перемешивании подают хлорпроизводное. Приготовленный комплекс периодически вводят в алкилатор.

Реакция проводится в колонне-алкилаторе 9 с горячим сепаратором 12 для отделения каталитического комплекса и обратным конденсатором 10 для возвращения испарившегося бензола и отвода тепла. Олефин поступает в низ колонны, предварительно проходя расходомер. Бензол из емкости 8 поступает в низ алкилятора, как и конденсат из конденсатора 10.

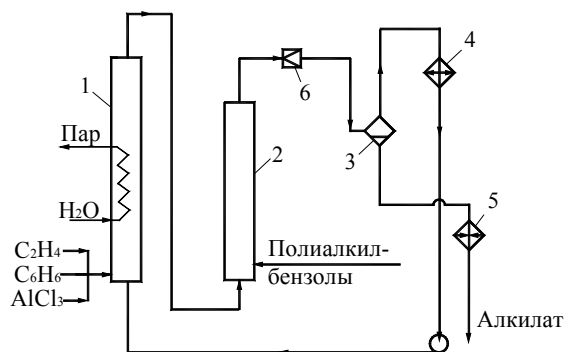
Газы, отходящие после конденсатора 10, содержат значительное количество паров легколетучего бензола (особенно при использовании разбавленных фракций олефинов). Для улавливания бензола эти газы направляют в абсорбер 13, который орошается полиалкилбензолами, выделенными из реакционной массы на стадии разделения. Собирающийся в нижней части абсорбера раствор бензола в полиалкилбензолах поступает в реакционный аппарат 9 для переалкилирования. Газы после абсорбера 13 промывают водой в скруббере 14 для удаления HCl и выводят в атмосферу или используют в качестве топочного газа.

Углеводородный слой, отбираемый после сепаратора 12, состоит из бензола, моно- и полиалкилбензолов. В нем присутствуют также в небольшом количестве другие гомологи бензола, получившиеся за счет примесей олефинов в исходной фракции или путем частичной деструкции алкильной группы под действием  $AlCl_3$ . При синтезе этил- и изопропилбензолов реакционная масса содержит 45...55 % бензола, 35...40 % моноалкилбензола, 8...12 % диалкилбензола и до 3 % более высокоалкилированных соединений, побочных продуктов и смол. Вся эта смесь проходит водяной холодильник 15 и дополнительно отстаивается в холодном сепараторе 16, откуда каталитический комплекс периодически возвращают в алкилатор. Алкилат направляют после этого на очистку от растворенного хлорида водорода и хлорида алюминия. С этой целью смесь промывают в системе противоточных колонн 17 и 18 вначале водой, а затем – водной щелочью. Нейтрализованная смесь углеводородов (алкилат) поступает на ректификацию.

Продукты реакции разделяют в нескольких непрерывно действующих ректификационных колоннах (на рисунке не показаны). В первой отгоняют бензол и воду, растворившуюся в углеводородах на стадии промывки. В следующей колонне в вакууме отгоняют фракцию, содержащую главным образом целевой продукт, но с примесью ближайших гомологов бензола. Ее подвергают затем дополнительной ректификации с выделением технического этил- или изопропилбензолов. Кубовая жидкость второй колонны содержит полиалкилбензолы с примесью продуктов осмоления, которые образуются под действием  $AlCl_3$ . Полиалкилбензолы отгоняют в вакууме от смол и используют для абсорбции бензола из отходящих газов и приготовления каталитического комплекса. Через эти промежуточные операции полиалкилбензолы снова возвращают в аппарат 9, где их подвергают деалкилированию. Выход целевого продукта с учетом всех потерь достигает 94...95 % при расходе 5...10 кг  $AlCl_3$  на 1 т моноалкилбензола.

Рассмотренная технология алкилирования имеет ряд недостатков и непрерывно совершенствуется. Так, образование большого объема сточных вод можно устранить, разлагая кислотный алкилат небольшим количеством воды; при этом получается концентрированный раствор гексагидрата  $AlCl_3$ , находящий разнообразное применение. Предлагалось проводить неодинаковые по скорости процессы алкилирования бензола и переалкилирования полиалкилбензолов в разных аппаратах, что снижает количество рециркулята и энергетические затраты и позволяет работать при меньшем избытке бензола по отношению к олефину.

Один из вариантов усовершенствованного процесса алкилирования состоит в применении небольшого количества каталитического комплекса, растворяющегося в алкилате (гомогенное алкилирование). В этом случае, ввиду отсутствия больших масс катализатора, проводят реакцию при 160...200 °C и соответствующем давлении, необходимом для поддержания смеси в жидком состоянии. В алкилатор 1 (рис. 3) подают этилен, бензол и небольшое количество каталитического комплекса, снимая выделяющееся тепло кипящим водным конденсатором и генерируя технологический пар (при обычной технологии это тепло не утилизируется). Полученный алкилат поступает в переалкилатор 2, куда подают полиалкилбензолы (ПАБ) со стадии разделения; они дают с бензолом дополнительное количество целевого продукта. Алкилат из аппарата 2 дросселируют до атмосферного дав-



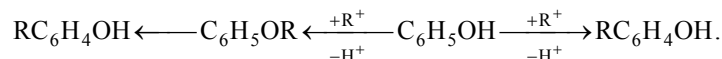
**Рис. 3. Схема гомогенного алкилирования бензола:**

1 – алкилатор; 2 – переалкилатор; 3 – сепаратор; 4 – конденсатор;  
5 – холодильник; 6 – дроссельный вентиль

ления, причем выделяющуюся энергию полезно утилизируют для испарения части бензола, который конденсируют и возвращают на алкилирование. Жидкий алкилат из сепаратора охлаждают и направляют на нейтрализацию и последующее разделение.

### 1.2.3. Алкилирование фенолов

Фенолы образуют с  $\text{AlCl}_3$  неактивные соли  $\text{ArOAlCl}_2$ , поэтому для алкилирования фенолов в качестве катализаторов применяют протонные кислоты или металлоксидные катализаторы кислотного типа. Это позволяет использовать в качестве алкилирующих агентов только спирты и олефины. Наряду с продуктами замещения в ядро получается немного простых эфиров фенола, которые легко перегруппировываются в алкилфенолы:



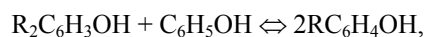
Установлено, однако, что алкилфенолы преимущественно образуются путем прямого алкилирования в ядро. Механизм этой реакции аналогичен рассмотренному ранее для ароматических углеводородов, причем ОН-группа фенолов сильно активирует в особенности 4- и 2-положения при почти полном отсутствии в продуктах *мета*-изомеров.

Алкилирование протекает последовательно с образованием моно-, ди- и триалкилфенолов, но одновременно происходит катализируемая кислотами перегруппировка с миграцией *орто*-алкильных групп с образованием *пара*-изомеров, которые в данном случае являются термодинамически наиболее стабильными.

Из моноалкилфенолов при катализе протонными кислотами всегда преобладает *пара*-изомер; при повышении активности катализатора, температуры и продолжительности реакции доля этого изомера среди монозамещенных может возрастать от 60...80 до 95 % и более в связи с изомеризацией *орто*-изомера.

Из дизамещенных всегда значительно преобладает 2,4-диалкилфенол, доля которого еще больше растет при указанных выше условиях.

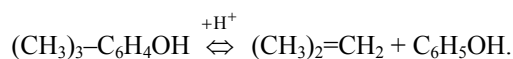
При последовательном введении алкильных групп, в отличие от алкилирования ароматических углеводородов, первая стадия протекает быстрее второй, а вторая, в свою очередь, быстрее третьей. На состав продуктов последовательного замещения влияет, кроме того, обратимая реакция переалкилирования



равновесие которой значительно сдвинуто вправо. Поэтому при повышении активности катализатора, температуры и продолжительности реакции в получаемой смеси может значительно возрасти содержание моноалкилфенола.

Кроме эфиров фенолов и полиалкилзамещенных фенолов побочными продуктами алкилирования являются полиолефины и образующиеся из них алкилфенолы с более длинной цепью атомов углерода. Наоборот, при реакции с высшими, особенно с разветвленными олефинами наблюдается их деполимеризация с получением алкилфенолов, имеющих более короткую алкильную группу. Общий метод подавления этих побочных реакций – понижение температуры, поскольку алкилирование имеет самую низкую энергию активации ( $\approx 20$  кДж/моль). Во избежание полимеризации олефина необходимо также снижать его концентрацию в жидкости, что достигается постепенным введением олефина в реакционную массу.

Реакции фенолов с изоолефинами в заметной степени обратимы, и нагревание соответствующих алкилфенолов с кислотным катализатором ведет к выделению олефина:



Изомеризация и переалкилирование частично протекают за счет этой реакции.

В качестве катализаторов – протонных кислот – в промышленности чаще всего применяют серную кислоту. Она является наиболее активной среди других доступных и дешевых кислот, но в то же время сильнее катализирует и побочные реакции, приводя дополнительно к сульфированию фенола и сульфатированию олефина и образуя фенолсульфокислоты  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OH}$  и моноалкисульфаты  $\text{ROSO}_2\text{OH}$ , которые также участвуют в катализе процесса. С серной кислотой алкилирование *n*-олефинами (кроме этилена) происходит при 100...120 °С, а с более реакционноспособными изоолефинами и стиролом – уже при 50 °С, однако для ускорения процесса и в последнем случае алкилирование проводят при  $\approx 100$  °С, применяя  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в количестве 3...10 %.

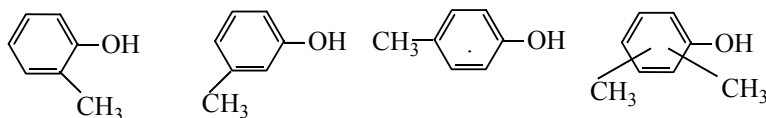
Другим катализатором, не вызывающим побочных реакций сульфирования и более мягким по своему действию, является *n*-толуолсульфо- кислота. Однако она имеет меньшую активность и большую стоимость, чем серная кислота. С этими катализаторами алкилирование фенола протекает как гомогенная реакция.

Общим их недостатком является необходимость в отмывке кислотного катализатора, вследствие чего образуется значительное количество токсичных сточных вод. Поэтому широкое распространение получили гетерогенные катализаторы, особенно катионообменные смолы, которые отделяются от реакционной массы простым фильтрованием.

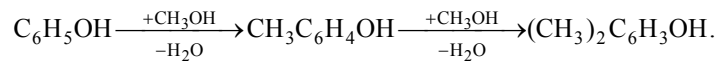
*Орто*-алкилирование фенолов осуществляют при катализе фенолятами алюминия  $(\text{ArO})_3\text{Al}$ . В этом случае даже при незанятом *пара*-положении алкильная группа преимущественно направляется в *орто*-положение с последовательным образованием моно- и диалкилфенолов.

Газофазный процесс алкилирования применим только для метилирования фенола метанолом. Его осуществляют с гетерогенным катализатором кислотного типа (оксид алюминия, алюмосиликаты и др.).

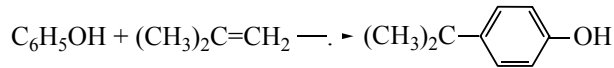
**Получаемые продукты.** Простейшие гомологи фенола: *о*-, *м*-, и *п*-крезолы и изомерные ксиленолы:



Один из путей их синтеза состоит в газофазном метилировании фенола метанолом над гетерогенным катализатором:



Из моноалкилфенолов представляет практический интерес *n*-трет-бутилфенол, получаемый из фенола и изобутена:



Моноалкилфенолы с алкильной группой из 5 – 8 атомов углерода являются сильными бактерицидными средствами, а при ее удлинении до 8 – 12 атомов С оказываются ценными промежуточными продуктами для синтеза неионогенных поверхностно-активных веществ.

**Технология процесса.** Для алкилирования фенолов часто применяют периодический процесс. При алкилировании высококипящими жидкими олефинами проводят реакцию в аппарате с мешалкой и рубашкой для обогрева паром или охлаждения водой. В него загружают фенол и катализатор, нагревают их до 90 °С, после чего при перемешивании и охлаждении подают жидкий олефин (диизобутен, тример или тетрамер пропилена, стирол). Во второй половине реакции, наоборот, необходимо подогревать реакционную массу. Общая продолжительность операции составляет 2...4 ч. После этого реакционную массу нейтрализуют в смесителе (5 % щелочью, взятой в эквивалентном количестве к кислоте-катализатору), нагревая смесь острым паром. При этом отгоняется непрореагировавший олефин, который после конденсации паров отделяется в сепараторе от воды и может повторно использоваться для алкилирования. Нейтрализованный органический слой сырых алкилфенолов отделяют от водного раствора солей и направляют на вакуум-перегонку, при которой отгоняются вода, остатки олефина и непревращенный фенол.

В процессах получения алкилфенолов из газообразных олефинов целесообразно использовать не реактор с мешалкой, а пустотелую колонну, в которой реакционная масса перемешивается за счет барботирования олефина. Тепло реакции можно отводить с помощью внутренних или выносных холодильников. Для перехода на непрерывный процесс в целях его интенсификации и улучшения состава реакционной массы, как и при других необратимых последовательно-параллельных реакциях, выгоднее применять каскад таких реакторов.

В процессе алкилирования фенола в присутствии ионообменных смол катализатор суспензирован в жидкости, находящейся в реакционной колонне. В низ колонны непрерывно подаются фенол и олефин. Реакционная масса отфильтровывается от частиц катализатора и поступает на перегонку. Расход катализатора составляет 0,4 % от массы полученных алкилфенолов.

#### 1.2.4. Алкилирование парафинов

Алкилирование парафинов олефинами является равновесным экзотермическим процессом, обратным крекингу углеводородов:

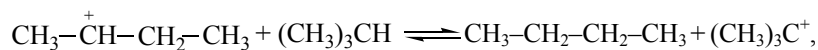


Равновесие смещается вправо при понижении температуры, причем уже при 100 °С и ниже можно считать ее практически необратимой. Именно в таких условиях процесс каталитического алкилирования изопарафинов и осуществляют в промышленности.

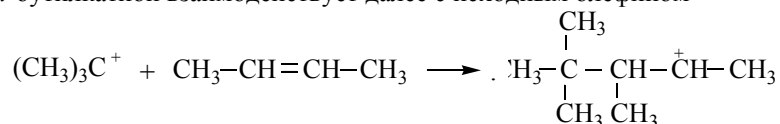
Катализаторами алкилирования парафинов олефинами могут служить те же вещества кислотного типа, что и для алкилирования ароматических соединений, – хлорид алюминия, безводный фторид водорода, серная кислота (последнюю используют чаще всего).

Из парафинов к каталитическому алкилированию способны только изопарафины, имеющие третичный атом углерода. Олефины могут быть различными (даже этилен), но обычно применяют *n*-бутены, алкилирующие изобутан с образованием углеводородов C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>.

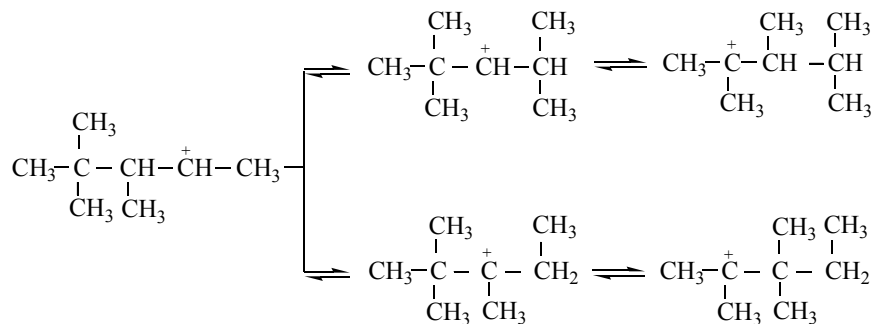
Строение продуктов, образующихся при каталитическом алкилировании изопарафинов, обычно не соответствует ожидаемому из структуры исходных веществ. Так, при взаимодействии *n*-бутилена с изобутаном получается смесь 2,2,4-, 2,3,4- и 2,3,3-триметилпентанов. Причина несоответствия строения продуктов состоит в особенностях механизма реакции, осложненной процессами изомеризации. Вторичный карбокатион, образовавшийся из *n*-олефина, менее стабилен, чем третичный, вследствие чего происходит быстрый обмен гидрид-иона с изопарафином



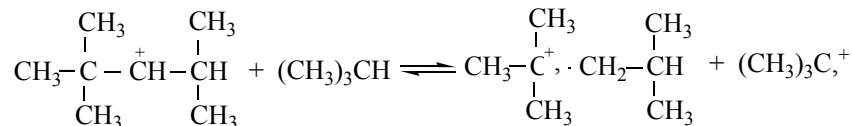
причем образующийся *трет*-бутилкатион взаимодействует далее с исходным олефином



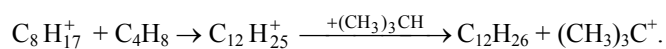
Получившийся карбокатион склонен к внутримолекулярным перегруппировкам, сопровождающимся миграцией водорода и метильных групп:



Эти карбокатионы взаимодействуют с изобутаном, в результате чего получаются углеводород  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  и третбутилкатион



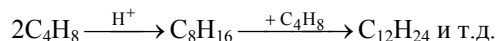
обеспечивающий протекание ионно-цепного процесса. Состав изомеров зависит как от стабильности промежуточных карбокатионов, так и от скорости их обменной реакции с изобутаном. Промежуточно образующиеся изооктилкатионы также способны к реакции с олефинами:



Так происходят последовательно-параллельные реакции алкилирования, причем, чтобы подавить образование высших углеводородов, необходим избыток изопарафина по отношению к олефину.

В получаемых алкилатах обнаружены низшие и высшие парафины с числом атомов углерода, не кратным их числу в исходных реагентах. Так, при алкилировании изобутана бутенами алкилат содержит 6...10 % углеводородов  $\text{C}_5$ – $\text{C}_7$  и 5...10 % углеводородов  $\text{C}_9$  и высших. Очевидно, они могут появиться только в результате деструктивных процессов, которым способствует повышение температуры.

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



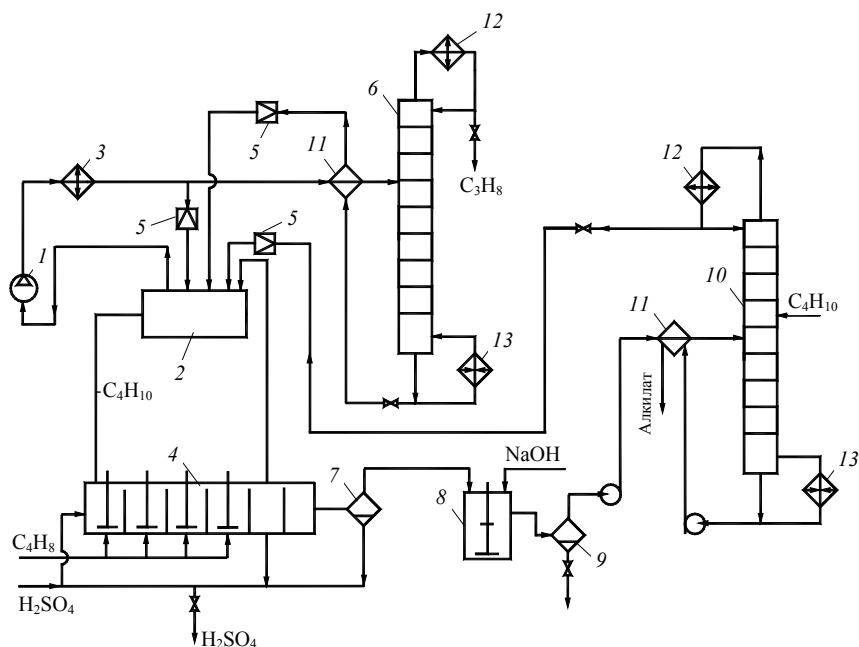
Применение избытка изопарафина подавляет все побочные реакции и положительно влияет на выход алкилата, содержание в нем целевой фракции, ее октановое число и расход катализатора. Чрезмерный избыток изопарафина ведет к повышению экономических затрат на его регенерацию. Оптимальным оказался избыток, соответствующий мольному отношению *изопарафин : олефин* в исходной смеси от 4:1 до 6:1.

Температуру алкилирования выбирают такой, чтобы максимально подавлялись побочные реакции деструкции и полимеризации, но сохранялась достаточно высокая скорость процесса. При катализе серной кислотой проводят реакцию при 0...10 °С, а с безводным фторидом водорода – при 20...30 °С под некоторым давлением. Алкилирование изобутана этиленом в присутствии  $\text{AlCl}_3$  проводят под давлением при 50...60 °С.

**Технология процесса.** В промышленности алкилированию чаще всего подвергают изобутан и, значительно реже, – изопентан. Из олефинов наибольшее применение как алкилирующие агенты нашли *n*-бутены, которые с изобутаном дают алкилат, богатый углеводородами  $\text{C}_8$  и часто называемый просто изооктаном. Нередко в качестве сырья берут бутан-бутеновую фракцию крекинг-газов, содержащую все необходимые реагенты и очищенную от бутадиена-1,3.

Реакционная масса представляет собой двухфазную систему, которую эмульгируют с помощью мешалок или питающих насосов. При использовании серной кислоты существенное значение имеет ее концентрация. Лучшие результаты получают с кислотой 98...100 %, но она постепенно разбавляется влагой, присутствующей в исходных реагентах. Минимально допустимой считается концентрация 88...90 %, поэтому часть кислоты приходится все время отводить из системы и добавлять свежую. Расход серной кислоты составляет обычно 5...7 кг на 100 л алкилата. В самом реакторе объемное отношение кислоты и углеводородов составляет примерно 1:1 и даже доходит до 70 % (об.) кислоты. Избыточный катализатор отделяют от углеводородов в сепараторе и возвращают на реакцию.

Для процесса применяют аппараты двух типов, различающиеся способом отвода выделяющегося тепла: при помощи внутреннего охлаждения жидким аммиаком (или пропаном) или за счет испарения избыточного изобутана. В первом случае в алкиляторе, снабженном мощной мешалкой, имеются охлаждающие трубы, в которых теплоноситель испаряется (см. рис. 1, а). Его пары направляют затем на холодильную установку, где они снова превращаются в жидкость.



**Рис. 4. Технологическая схема алкилирования изобутана *n*-бутеном:**  
 1 – компрессор; 2 – емкость; 3 – конденсатор; 4 – реактор; 5 – дроссельные вентили;  
 6 – депропанизатор; 7, 9 – сепараторы, 8 – нейтрализатор; 10 – дебутанизатор;  
 11 – теплообменники; 12 – конденсаторы-дефлегматоры; 13 – кипятильники

Более эффективен метод теплоотвода за счет испарения избыточного изобутана, что облегчает регулирование температуры. Один из типов алкилаторов, работающих по этому принципу, изображен на рис. 4 (аппарат 4). В нем реакционное пространство разделено перегородками на несколько секций с мешалками (каскады). Бутен подводится отдельно в каждую секцию, вследствие чего концентрация олефина в секциях очень мала, и это позволяет подавить побочную реакцию полимеризации. Серная кислота и изобутан поступают в первую секцию слева, и эмульсия перетекает через вертикальные перегородки из одной секции в другую. Вторая справа секция служит сепаратором, в котором кислота отделяется от углеводородов и возвращается на алкилирование. Через последнюю перегородку перетекает смесь углеводородов, поступающая на дальнейшую переработку.

**Алкилирование изобутана *n*-бутеном** (рис. 4). В алкилатор 4 (в первую секцию слева) поступают жидкий изобутан, обратная и свежая серная кислота; в каждую секцию подают жидкий *n*-бутен. За счет выделяющегося тепла часть избыточного изобутана испаряется; его пары попадают в емкость 2, служащую одновременно ресивером и сепаратором. Газ из этой емкости непрерывно забирается компрессором 1, сжимается до 0,6 МПа и при этом давлении конденсируется в водяном холодильнике 3. В дроссельном вентиле 5 давление снижается до рабочего ( $\approx 0,2$  МПа), причем часть изобутана при дросселировании испаряется и разделяется в емкости 2. Оттуда жидкий изобутан снова направляется в алкилатор, завершая холодильный цикл. При непрерывной работе установки в изобутане накапливается пропан, образующийся в результате деструкции углеводородов и присутствующий в небольшом количестве в исходных углеводородных фракциях. Поэтому в изобутановый холодильный цикл включен депропанизатор – ректификационная колонна 6. В нее отводят часть циркулирующего изобутана после холодильника 3, а изобутан, очищенный от пропана, возвращают после дросселирования в емкость 2.

Смесь, выходящая из последней секции алкилатора 4, содержит избыточный изобутан, октаны, углеводороды  $C_5-C_7$  и высшие. Ее подают в сепаратор 7 для отделения остатков серной кислоты. Кислоту возвращают в алкилатор, но часть ее отводят из системы и вместо нее подают свежую. Углеводородный слой из сепаратора 7 нейтрализуют раствором щелочи (10 %) в аппарате 8 и разделяют полученную эмульсию в сепараторе 9. Нейтрализованная смесь углеводородов направляется на отгонку избыточного изобутана в ректификационную колонну 10. Чтобы для конденсации изобутана можно было использовать дешевый хладагент – воду, в колонне поддерживают давление  $\approx 0,6$  МПа. В нее же подают свежую изобутановую фракцию. Часть изобутана возвращается на орошение колонны 10, а остальное количество после дросселирования поступает в емкость 2 и оттуда снова на реакцию. Таким образом совершается циркуляция изобутана. Из куба колонны 10 отбирают товарный алкилат.

### 1.3. АЛКИЛИРОВАНИЕ ПО АТОМАМ КИСЛОРОДА, СЕРЫ И АЗОТА

Алкилирование по атомам O, S и N представляет собой основной метод синтеза соединений с простой эфирной связью, меркаптанов и аминов.

#### 1.3.1. O-алкилирование

Из процессов O-алкилирования практическое значение приобрели два:

- 1) алкилирование спиртов и фенолов хлорпроизводными;
- 2) алкилирование спиртов олефинами.

**O-алкилирование хлорпроизводными.** Взаимодействие хлорпроизводных со спиртами является обратимым и весьма

медленным процессом, поэтому его проводят в присутствии щелочей, которые переводят спирты или фенолы в более реакционноспособные алкоголяты или феноляты:

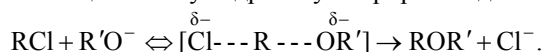


Равновесие реакции тем больше сдвинуто вправо, чем выше кислотность гидроксипроизводного (фенолы > гликоли > одноатомные спирты) и чем меньше концентрация воды в смеси. Поскольку наличие OH-ионов ведет к развитию побочного процесса гидролиза хлорпроизводного



для повышения селективности необходимо иметь избыток исходного гидроксисоединения по отношению к щелочи и ограничить количество воды, чтобы сдвинуть равновесие протолитического обмена вправо.

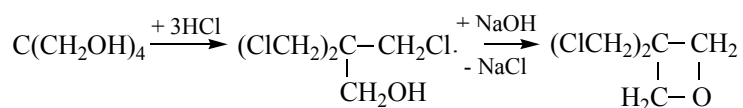
По механизму этот процесс аналогичен щелочному гидролизу хлорпроизводных:



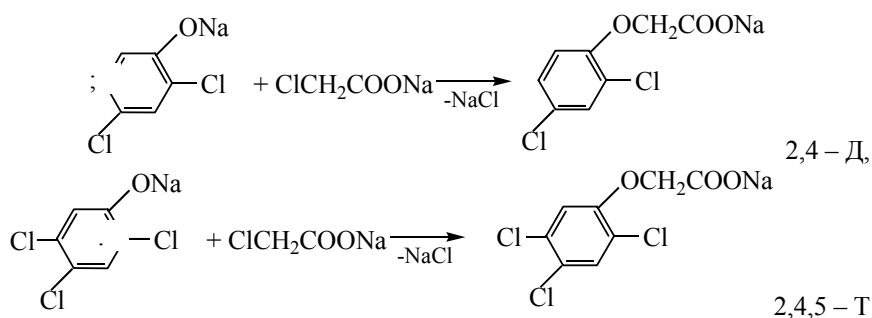
Он также может сопровождаться параллельной реакцией дегидрохлорирования, когда это позволяет строение хлорпроизводного.

В промышленности O-алкилирование в небольших масштабах применяют для получения этил- и бензилцеллюлозы из соответствующих хлорпроизводных и целлюлозы, предварительно обработанной водной щелочью.

На реакции O-алкилирования основаны методы синтеза несимметричных простых эфиров и некоторых циклических соединений, например мономера *бис(хлорметил)оксациклобутана*:



O-алкилирование используют для синтеза класса соединений с простой эфирной связью – *солей хлорфеноксиуксусных кислот*, являющихся гербицидами. Все они получаются взаимодействием соответствующих фенолятов с монохлорацетатом натрия в водном растворе. Наибольшее значение имеют соли 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (препарат 2,4-Д) и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты (препарат 2,4,5-Т):

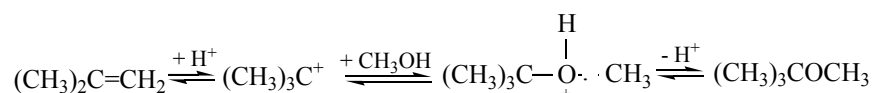


Аналогичные реакции с менее реакционноспособным хлорбензолом (арилирование) протекают в относительно мягких условиях (200...250 °С) лишь при катализе медью или ее солями.

Этим путем получают дифениловый эфир, а также полифениловые эфиры  $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{OC}_6\text{H}_4)_n\text{-H}$ , служащие теплоносителями, смазочными материалами и т.п.

По технологии эти процессы во многом подобны реакциям гидролиза хлорпроизводных с замещением атомов хлора. В случае не растворимых в воде хлорпроизводных реакционная масса является гетерофазной, поэтому большое значение имеет ее эмульгирование путем перемешивания. При получении солей феноксиуксусных кислот протекает гомогенный процесс, так как все реагенты растворимы в воде. В зависимости от реакционной способности хлорпроизводного синтез осуществляют в интервале 60...250 °С, а для поддержания реакционной массы в жидком состоянии иногда требуется повышенное давление. При периодическом методе процесс проводится в обычном автоклаве с мешалкой и рубашкой для нагревания и охлаждения.

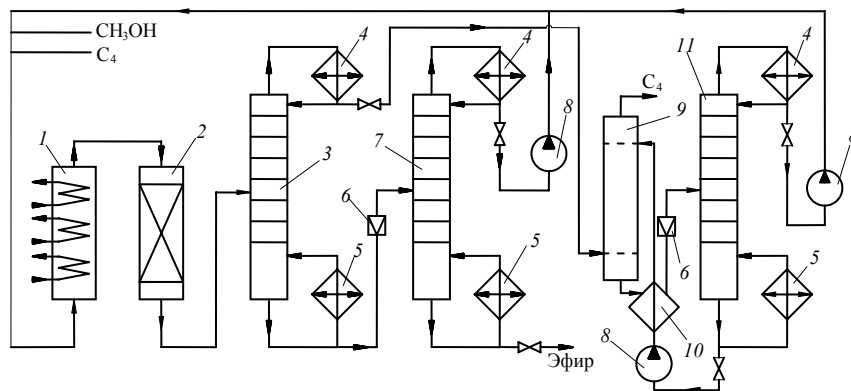
**O-алкилирование олефинами** имеет важное значение для синтеза *третбутилметилового эфира* – высокооктанового компонента моторных топлив. Его получают из метанола и изобутена при кислотном катализе реакции:



Реакция протекает с выделением тепла, а ее равновесие смещается вправо при повышении давления и снижении температуры. Наиболее эффективными катализаторами являются катионообменные смолы при 50...100 °С. При этом в качестве сырья можно использовать бутеновые фракции, освобожденные только от бутадиена-1,3, поскольку в описанных условиях *n*-бутены не способны к реакции с метанолом.

Технологическая схема производства *трет*-бутилметилового эфира представлена на рис. 5. Бутеновую фракцию, очищенную от бутадиена-1,3, свежий метанол и его рецикл подают в систему, состоящую из двух последовательных колонных реакторов 1 и 2. В первом имеется подвижный слой катализатора (катионита) и производится охлаждение водой, во втором реакция протекает без охлаждения со стационарным слоем катионита. Реакционная масса поступает в ректификационную колонну 3, снабженную дефлегматором 4 и кипятильником 5. В ней отделяется легкая фракция (углеводороды  $\text{C}_4$  с небольшим количеством метанола) от более тяжелой (*трет*-бутилметилвый эфир с основной частью метанола).





**Рис. 5. Технологическая схема производства *трет*-бутилметилового эфира:**  
 1, 2 – реакторы; 3 – колонна первичного разделения; 4 – дефлегматор;  
 5 – кипятильник; 6 – дроссельный клапан; 7, 11 – ректификационные колонны;  
 8 – насос; 9 – экстракционная колонна; 10 – теплообменник

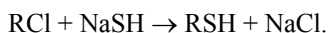
Тяжелую фракцию подают в ректификационную колонну 7, из куба которой выходит товарный *трет*-бутилметилвый эфир, а метанол с верха колонны возвращается на реакцию. Легкая фракция после колонны 3 промывается водой в экстракционной колонне 9, где из углеводородов  $C_4$  удаляются остатки метанола. Во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

Экстракт метанола с низа колонны 9 подогревается в теплообменнике 10, в колонне 11 из него отгоняют метанол, возвращаемый на синтез. Вода с низа колонны 11 охлаждается в теплообменнике 10 за счет холодного экстракта колонны 9 и подается в верхнюю часть последней на экстракцию метанола.

Синтез ведут при некотором избытке метанола по отношению к изобутену, чтобы получить фракцию  $C_4$ , содержащую бутаны и *n*-бутены с минимальной примесью изобутена.

### 1.3.2. S-алкилирование

**S-алкилирование хлорпроизводными.** Хлорпроизводные при взаимодействии с гидросульфидом натрия NaHS образуют меркаптаны:



Реакция необратима и очень сходна с щелочным гидролизом хлорпроизводных, но с тем отличием, что ион  $HS^-$ , будучи более слабым основанием, является активным нуклеофильным агентом, не вызывающим побочных реакций дегидрохлорирования. По механизму она принадлежит к реакциям бимолекулярного нуклеофильного замещения:



Образующиеся меркаптаны обладают кислотными свойствами, хотя и более слабыми, чем сероводород. Вследствие этого они вступают с гидросульфидом в обменную реакцию:



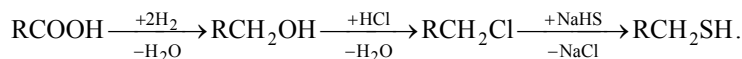
Ион  $RS^-$ , реагируя с хлорпроизводными, дает диалкилсульфид, являющийся основным побочным продуктом:



Для снижения побочного образования диалкилсульфида необходимо подавать избыток гидросульфида натрия по отношению к хлорпроизводному (на практике избыток гидросульфида берут почти двукратным). С целью гомогенизации реакционной массы проводят процесс в среде метанола или этанола, либо в водно-спиртовых растворах, в которых растворимы оба реагента. Температура реакции 60...160 °С, что требует иногда повышения давления с целью поддержания реакционной массы в жидком состоянии. Процесс проводится периодическим способом в автоклаве с мешалкой. В отдельных случаях его осуществляют с водным раствором NaSH в гетерофазной среде.

*Этилмеркаптан*, получаемый из этилхлорида, и *пентилмеркаптан*, получаемый из хлорпентанов, применяют в качестве одорантов бытового газа.

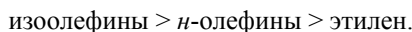
Высшие первичные меркаптаны ( $C_{10}$ – $C_{15}$ ) интересны как промежуточные продукты при синтезе неионогенных моющих веществ на основе оксида этилена. Они применяются также в качестве регуляторов полимеризации в производстве синтетических каучуков. Их получают исходя из первичных спиртов, вырабатываемых гидрированием соответствующих карбоновых кислот или другими методами. Спирт превращается в хлорпроизводное и затем в меркаптан:



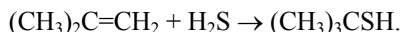
**Синтез меркаптанов из олефинов и сероводорода.** Реакция олефинов с сероводородом сходна с процессом прямой гидратации олефинов и также является обратимой:



Имеются два метода осуществления этого процесса: каталитический и радикально-цепной. При *каталитическом* способе используют различные катализаторы кислотного типа (протонные кислоты, алюмосиликаты, оксид алюминия и др.). Например, с  $Al_2O_3$  на силикагеле процесс проводят при 100...150 °С и  $\approx 7$  МПа в жидкой фазе. При этом параметры зависят от реакционной способности олефинов, которая изменяется в обычном порядке:



Присоединение протекает по правилу Марковникова, в связи с чем из изоолефинов получают трет-алкилмеркаптаны:



Меркаптаны, в свою очередь, способны присоединяться по двойной связи олефина, за счет чего возникает система последовательно-параллельных реакций, приводящая к сульфидам:



Образование сульфидов нежелательно, поэтому синтез меркаптанов проводят в избытке сероводорода по отношению к олефину (мольное отношение 1,5:1,0). Таким путем получают *трет*-алкилмеркаптаны из изобутена или низкомолекулярных полимеров пропилена или изобутена.

*Радикально-цепное* присоединение сероводорода к олефинам протекает в жидкой фазе при обычной или пониженной температуре и облучении ультрафиолетовым светом. При этом  $H_2S$  присоединяется не по правилу Марковникова, что типично для свободно-радикальных реакций. Так, из пропилена образуются *n*-пропилмеркаптан и ди-*n*-пропилсульфид:



Выход продуктов составляет  $\approx 90$  % при времени реакции 5 мин.

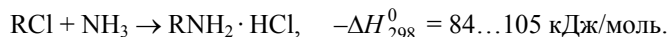
### 1.3.3. N-алкилирование

Для алкилирования аммиака или аминов по атому азота в качестве алкилирующих агентов чаще всего применяют хлорпроизводные и спирты. В отличие от многих реакций алкилирования, использование для этой цели олефинов ведет лишь к незначительному образованию аминов, а главными продуктами являются нитрилы.

#### 1.3.3.1. Синтез аминов из хлорпроизводных

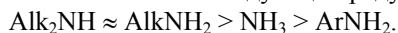
Реакции хлорпроизводных с аммиаком и аминами в газообразном состоянии (без учета взаимодействия хлорида водорода с этими реагентами) протекают с очень незначительным тепловым эффектом, причем термодинамические расчеты указывают на их обратимость.

Реакция в жидкой фазе является практически необратимой благодаря образованию соли:



По механизму реакция принадлежит к типичным процессам нуклеофильного замещения, протекающим путем синхронного разрыва прежней связи и образования новой.

Реакционная способность аммиака и аминов изменяется в следующем ряду:



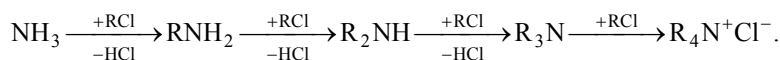
Реакционная способность хлорпроизводных при взаимодействии с аммиаком или аминами изменяется в обычном порядке:



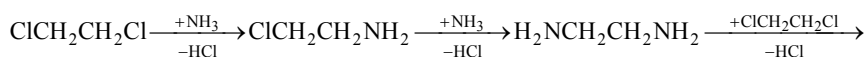
Алифатические хлорпроизводные реагируют с аммиаком и аминами в отсутствие катализаторов. Для успешного осуществления реакции с хлорбензолом при умеренной температуре применяют катализаторы (чаще всего это соли одновалентной меди  $Cu_2Cl_2$  в виде аммиачных комплексов).

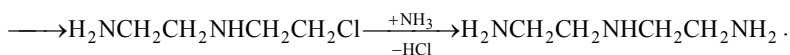
Взаимодействие хлорпроизводных с аммиаком и аминами обычно осуществляется в водных растворах, имеющих щелочную реакцию, поэтому побочно происходит гидролиз хлорпроизводных с образованием спиртов или фенолов. Для уменьшения доли параллельной реакции гидролиза и, следовательно, повышения выхода аминов необходимо работать с более концентрированными водными растворами аммиака (25...30 %), однако даже в этом случае получается около 5 % гидроксисоединений.

Процесс N-алкилирования аммиака и аминов хлорпроизводными имеет последовательно-параллельный характер, обусловленный тем, что образовавшийся вначале амин, в свою очередь, способен реагировать с хлорпроизводным. В результате последовательно получают первичный, вторичный и третичный амины, а последний при дальнейшей обработке хлорпроизводным дает соль четырехзамещенного аммония:



В случае дихлорпроизводных (например, 1,2-дихлорэтана) происходит замещение обоих атомов хлора, что ведет к постепенному удлинению цепи:





Как и для других необратимых последовательно-параллельных реакций, состав продуктов зависит от соотношения исходных реагентов. При промышленном синтезе первичных аминов молярное отношение аммиака к хлорпроизводному поддерживают в пределах от 10:1 до 30:1. При реакции аммиака с ароматическими хлорпроизводными первая стадия протекает быстрее второй, что гораздо более благоприятно для образования первичного амина. Последний содержится в реакционной массе в значительном количестве, и для его получения с небольшой примесью вторичного амина достаточен сравнительно небольшой избыток аммиака. Так, при производстве анилина из хлорбензола молярное отношение аммиака к хлорбензолу составляет всего 5:1.

Система последовательно-параллельных реакций при синтезе аминов из хлорпроизводных имеет одну необычную особенность. Образующийся хлорид водорода связывается с аммиаком и аминами в соли, не способные к взаимодействию с хлорпроизводными. Распределение HCl зависит от основности аминов, причем устанавливается следующее равновесие:

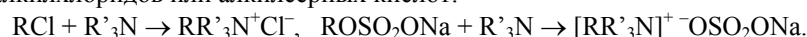


Высокая основность алифатических аминов обуславливает смещение равновесия вправо, но избыток аммиака препятствует этому. В результате значительная часть амина все же переходит в неактивное состояние и не участвует в образовании остальных продуктов. Это повышает выход первичного амина, причем добавка хлорида аммония к реакционной массе еще более увеличивает эффект. Такое же влияние оказывает диоксид углерода, связывающий амины в виде карбонатов. При проведении синтеза в присутствии хлорида или карбоната аммония хороший выход первичного амина достигается уже при 2-4-кратном избытке аммиака по отношению к хлорпроизводному. Очевидно, что при синтезе ароматических аминов – менее слабых оснований, чем аммиак, эти же факторы будут действовать в обратном направлении.

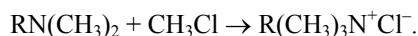
**Получаемые продукты.** При получении аминов из хлорпроизводных безвозвратно теряется хлор и образуются отходы в виде солей. Тем не менее, этот процесс применяют для синтеза тех аминов, которые нельзя получить другими путями.

Так, из 1,2-дихлорэтана и аммиака производят *этилендиамин*  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , применяемый как ингибитор коррозии и для получения этилендиаминтетрауксусной кислоты. Многие другие амины также являются ингибиторами коррозии.

**Катионоактивные вещества** (в которых поверхностно-активными свойствами обладает катион) обычно являются солями четырехзамещенного аммония. Один из путей их синтеза состоит во взаимодействии третичных аминов (триметил-, триэтиламины) и высших алкилхлоридов или алкилсерных кислот:

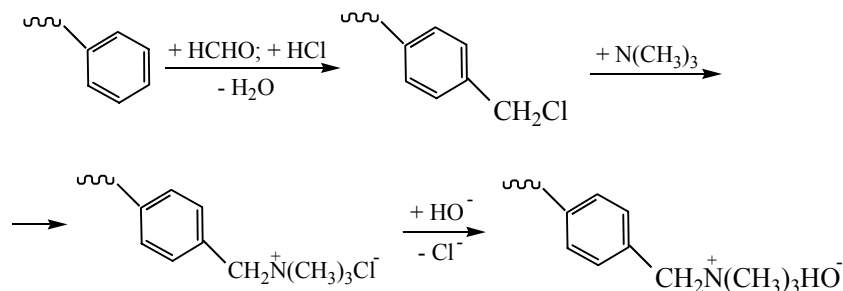


Такая же реакция происходит между третичным амином с одной длинной алкильной группой и метил- или этилхлоридом:



Катионоактивные вещества являются ингибиторами коррозии и обладают бактерицидными, фунгицидными и консервирующими свойствами. Их применяют в пищевой и медицинской промышленности обычно в виде смесей с моющими веществами и добавками солей.

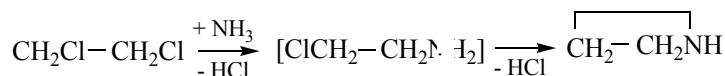
Алкилированием по атому азота получают также один из видов ионообменных смол – *анионообменные смолы*, содержащие катион четырехзамещенного аммония. Для этого, например, структурированный сополимер стирола с бутадиеном-1,3 или дивинилбензолом хлорметируют и затем обрабатывают третичным амином:



Анионообменные смолы применяют для извлечения ценных металлов, находящихся в виде комплексных анионов, для очистки растворов и в качестве катализаторов – оснований.

*Этиленимин* (очень токсичная жидкость;  $t_{\text{кип}} 56^\circ\text{C}$ ) благодаря наличию реакционноспособного трехчленного цикла взаимодействует с разнообразными веществами, содержащими подвижные атомы водорода (аминоэтилирование) и полимеризуется с образованием полиэтилениминов.

Замыкание этилениминного цикла происходит в одну стадию при действии аммиака на 1,2-дихлорэтан в присутствии оксида кальция, связывающего хлорид водорода:



Этот метод является наиболее простым, применяется в промышленности.

**Технология процесса.** Реакцию хлорпроизводных с аммиаком и аминами можно осуществить как в жидкой фазе, применяя водные растворы аммиака, так и в газовой – с безводным аммиаком. В подавляющем большинстве случаев используется жидкофазный процесс.

Температура, необходимая для достижения достаточной скорости процесса, сильно зависит от реакционной способности хлорпроизводного. Обычно она составляет  $50 \dots 150^\circ\text{C}$  для алифатических хлорпроизводных и  $200 \dots 210^\circ\text{C}$  для хлорбен-

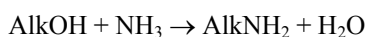
зола. Чтобы сохранить реакционную массу в жидком состоянии, требуется повышенное давление, которое еще более увеличивается за счет высокого давления паров аммиака над его водными концентрированными растворами при этих температурах. Для разных процессов давление изменяется в пределах 0,5...6,0 МПа. Большинство хлорпроизводных не растворяется в водных растворах аммиака, и реакция протекает в гетерофазной среде. В связи с этим для интенсификации процесса большое значение имеет эмульгирование реакционной массы путем перемешивания или турбулизации жидкости. Для той же цели рекомендованы применение поверхностно-активных веществ или гомогенизация смеси за счет использования водно-спиртовых растворов аммиака.

Периодические процессы синтеза аминов из хлорпроизводных проводят в автоклавах с мешалкой и рубашкой для подогрева реакционной массы паром (или высокотемпературными теплоносителями) и охлаждения водой. Непрерывные процессы осуществляют в трубчатых реакторах с трубами малого диаметра, что позволяет уменьшить толщину стенок и турбулизовать режим движения жидкости. Ввиду выделения HCl материал для реактора нужно выбирать кислотостойким или защищать его от коррозии. Однако для синтезов некоторых алифатических аминов можно применять обычную сталь благодаря ингибированию аминами кислотной коррозии.

По окончании реакции, прежде всего, снижают давление. При этом избыточный аммиак испаряется и направляется в систему регенерации. Реакционную жидкость охлаждают и нейтрализуют водной щелочью. Дальнейшая переработка нейтральной массы после отгонки избыточного аммиака зависит от физических свойств амина и чаще всего осуществляется путем экстракции и ректификации.

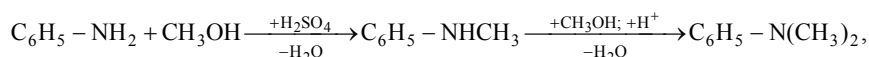
### 1.3.3.2. Синтез аминов из спиртов

Взаимодействие спиртов с аммиаком и аминами по реакции



является экзотермическим и практически необратимым процессом.

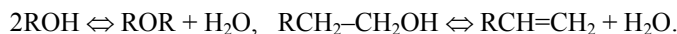
В подавляющем большинстве случаев спирты реагируют с аммиаком и аминами только в присутствии катализаторов. Для получения метиланилинов из анилина и метанола используется серная кислота:



но при реакции с высшими спиртами образуется слишком много побочных продуктов – простых эфиров и олефинов.

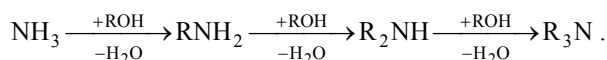
Наибольшее значение в промышленной практике получили гетерогенные катализаторы кислотного типа, в присутствии которых процесс проводится в газовой фазе при 350...450 °С. Чаще всего применяют оксид алюминия, алюмосиликаты, фосфаты алюминия, фосфат аммония.

Эти же катализаторы вызывают дегидратацию спиртов, приводящую к простым эфирам и олефинам:

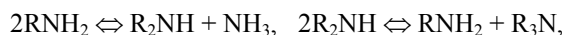


Простой эфир также способен алкилировать аммиак и амины, но образование олефина является нежелательным побочным процессом. Его можно в значительной степени подавить, применяя избыток аммиака; при этом ускоряется основная реакция алкилирования и снижается скорость дегидратации. Таким путем удастся успешно синтезировать амины даже из высших первичных спиртов, еще более склонных к дегидратации.

Реакция аммиака со спиртами, как и взаимодействие его с хлорпроизводными, является последовательно-параллельным процессом, сопровождающимся замещением одного за другим всех атомов водорода при азоте и образованием смеси первичных, вторичных и третичных аминов:



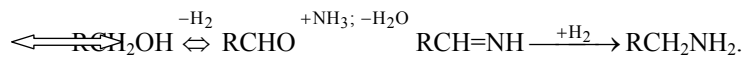
В этом случае соотношение констант скоростей последовательных стадий реакции неблагоприятно для получения первичного амина, так как аммиак является более слабым основанием и нуклеофильным реагентом. Те же катализаторы кислотного типа вызывают межмолекулярную миграцию алкильных групп, аналогичную ранее встречавшейся реакции переалкилирования ароматических соединений под влиянием AlCl<sub>3</sub>. Например, метиламин диспропорционируется в смесь, содержащую ≈ 33 % NH<sub>3</sub>, 31 % CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, 32 % (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH и 4 % (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N. Таким образом, происходят обратимые реакции переалкилирования аминов



сильно влияющие на состав продуктов алкилирования.

Хотя в практических условиях равновесие полностью не достигается, можно все же применять сравнительно небольшой избыток аммиака, что уменьшает затраты на его регенерацию. Более того, если целевым продуктом процесса является, например, вторичный амин, то, возвращая на реакцию первичный и третичный амины, можно вообще исключить их образование, направив процесс только в желаемую сторону. При этом в реакционной массе устанавливаются стационарные концентрации побочных продуктов, соответствующие условиям равенства скоростей их образования и расходования.

Для осуществления реакции между аммиаком и спиртами можно применять и дегидрирующие катализаторы (медь, никель, кобальт, нанесенные, например, на оксид алюминия). В этом случае механизм реакции совершенно иной – вначале происходит дегидрирование спирта в альдегид, а затем конденсация альдегида с аммиаком и гидрирование образующегося имина:

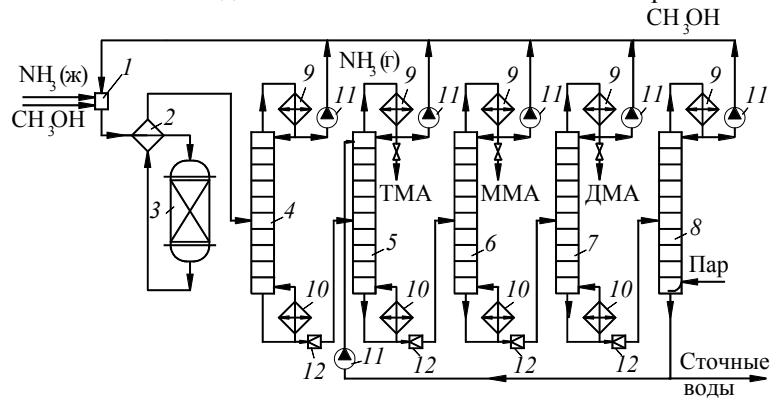


**Технология процесса.** Алкилирование аммиака спиртами в значительных масштабах применяют для синтеза низших алифатических аминов.

**Метиламин**  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  ( $t_{\text{конд}} = -6,8^\circ\text{C}$ ), **диметиламин**  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  ( $t_{\text{конд}} = 7,4^\circ\text{C}$ ) и **триметиламин**  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  ( $t_{\text{конд}} = 3,5^\circ\text{C}$ ) при обычных условиях являются газообразными веществами. **Этиламин**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  ( $t_{\text{кип}} = 16,5^\circ\text{C}$ ), **диэтиламин**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  ( $t_{\text{кип}} = 55,9^\circ\text{C}$ ) и **триэтиламин**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  ( $t_{\text{кип}} = 89,5^\circ\text{C}$ ) представляют собой жидкости. Все эти соединения в любых отношениях смешиваются с водой, образуют с воздухом взрывоопасные смеси и являются, как и большинство других аминов, весьма токсичными веществами. Метил- и этиламины производят в промышленности из спиртов и аммиака. Они применяются в качестве топлива для жидкостных ракетных двигателей и как промежуточные продукты органического синтеза.

Синтез аминов проводят в газовой фазе при  $380 \dots 450^\circ\text{C}$  и  $2 \dots 5$  МПа. Давление требуется для повышения производительности установки, уменьшения габаритов аппаратуры и подавления побочной дегидратации спирта. Катализатором служит активный оксид алюминия или алюмосиликат, иногда с добавками промоторов. В этом оформлении реакция является типичным гетерогенно-каталитическим процессом, а ее небольшой тепловой эффект позволяет использовать адиабатические реакторы со сплошным слоем стационарного катализатора. Мольное отношение аммиака и спирта (метанол или этанол) составляет  $\approx 4:1$ , причем первичные, вторичные и третичные амины можно получать в любом соотношении, возвращая на реакцию ту или иную часть каждого амина (чаще всего триметиламина). Осуществляется и рециркуляция избыточного аммиака, непревращенного спирта и простого эфира.

Технологическая схема производства метиламинов представлена на рис. 6. Свежие метанол, аммиак и рециркулят смешивают при давлении  $2 \dots 5$  МПа в смесителе 1 и подают в теплообменник 2, где они испаряются и подогреваются горячими реакционными газами. В реакторе 3 протекают описанные выше реакции и образуются амины при почти полной конверсии метанола. Горячие газы отдают свое тепло исходной смеси в теплообменнике 2 и направляются на дальнейшую переработку.



**Рис. 6. Технологическая схема получения метиламинов:**

1 – смеситель; 2 – теплообменник; 3 – реактор; 4–8 – ректификационные колонны; 9 – дефлегматор; 10 – кипятильник; 11 – насос; 12 – дроссельный клапан

Получаемые продукты разделяют многоступенчатой ректификацией; на каждой стадии создают давление, обеспечивающее получение флегмы путем охлаждения водой. В первую очередь в колонне 4 отгоняют наиболее летучий аммиак, который идет на рециркуляцию. Кубовая жидкость поступает в колонну 5 экстрактивной дистилляции с водой (в присутствии воды относительная летучесть триметиламина становится наиболее высокой по сравнению с другими метиламинами). Отгоняющийся при этом триметиламин (ТМА) можно частично отбирать в виде товарного продукта, но основное его количество направляют на рециркуляцию. У двух остальных аминов температуры кипения различаются больше ( $-6,8$  и  $7,4^\circ\text{C}$ ), и их можно разделить обычной ректификацией в колоннах 6 (монометиламин, MMA) и 7 (диметиламин, DMA). Каждый из них с верха колонны можно отбирать как товарный продукт или же частично (либо полностью) направлять на рециркуляцию. В заключение в колонне 8 от сточных вод отгоняется непревращенный метанол, возвращаемый на реакцию. Суммарный выход аминов с учетом всех потерь достигает 95 %.

## 1.4. ПРОЦЕССЫ ОКСИАЛКИЛИРОВАНИЯ И ДРУГИЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ $\alpha$ -ОКСИДОВ

### 1.4.1. Химия и теоретические основы процессов

Важными реакциями  $\alpha$ -оксидов являются реакции присоединения веществ, имеющих достаточно подвижные атомы водорода ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{AgOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{RCOOH}$ ). Они могут протекать без катализаторов, при кислотном и основном (нуклеофильном) катализе. В последнем случае катализатором является основание, сопряженное кислоте-реагенту (т.е.  $\text{HO}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{AgO}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{RCOO}^-$ ).

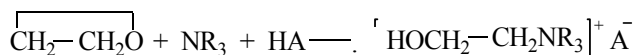
Некаталитическая реакция протекает достаточно медленно (необходимая ее скорость достигается при  $180 \dots 220^\circ\text{C}$ , в отличие от  $100 \dots 150^\circ\text{C}$  при нуклеофильном катализе).

Кислотный катализ тех же реакций протонными кислотами эффективен только в сильно полярных средах (вода, низшие спирты).

В малополярной среде протонные кислоты быстро присоединяются к  $\alpha$ -оксидам и становятся неактивными. В этих условиях очень эффективен катализ апротонными кислотами ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ), а иногда – некоторыми гетерогенными контактами кислотного типа (например, оксид алюминия, обработанный HF). Реакции кислотного катализа протекают при температуре

от 20...40 до 100...150 °С.

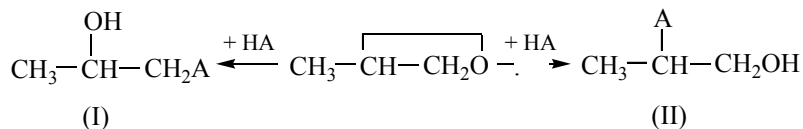
Ряд реакций  $\alpha$ -оксидов эффективно катализируется третичными аминами, что объясняется образованием соединений четырехзамещенного аммония:



Ввиду большого размера катиона и лучшей растворимости такие соединения в малополярных средах являются активными катализаторами.

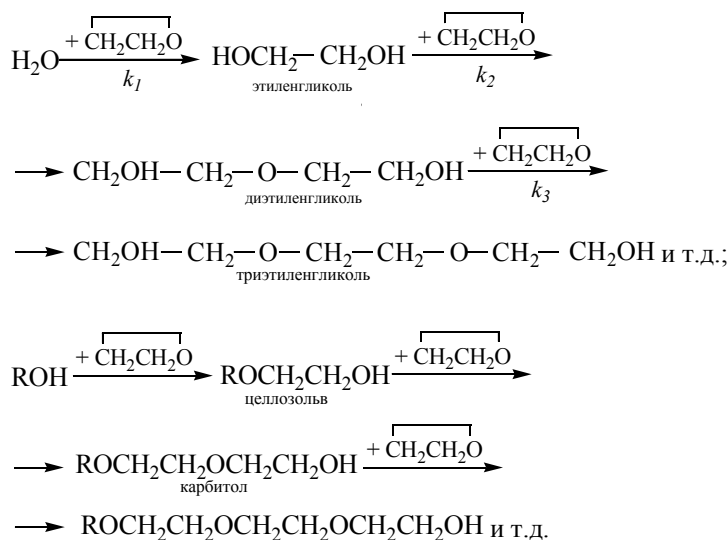
В активировании цикла принимает участие и образующийся продукт, также обладающий кислотными свойствами. Вследствие этого нередко обнаруживается автокатализ, особенно заметный при реакциях с меркаптанами и аминами.

В случае несимметричных  $\alpha$ -оксидов присоединение может протекать в двух направлениях (I и II):

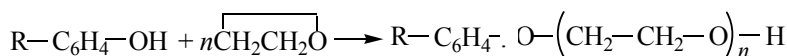


При электронодонорных заместителях и слабом кислотном активировании оксидного цикла (нуклеофильный катализ и некаталитическая реакция с водой, спиртами и т.п.) реакционная способность замещенных оксидов снижается и образуется 95...99 % продукта "нормального" замещения (I). При реакции с более кислыми веществами и особенно при кислотном катализе реакционная способность изменяется в обратном направлении и образуется значительное количество "аномального" изомера (II), что в еще большей мере относится к  $\alpha$ -оксидам, имеющим электроноакцепторные заместители.

**Закономерности последовательного оксиэтилирования.** Во многих реакциях оксиэтилирования получаемые продукты содержат группировки, способные к дальнейшему присоединению  $\alpha$ -оксидов. В результате происходят последовательно-параллельные реакции с образованием продуктов все более высокой степени оксиэтилирования:

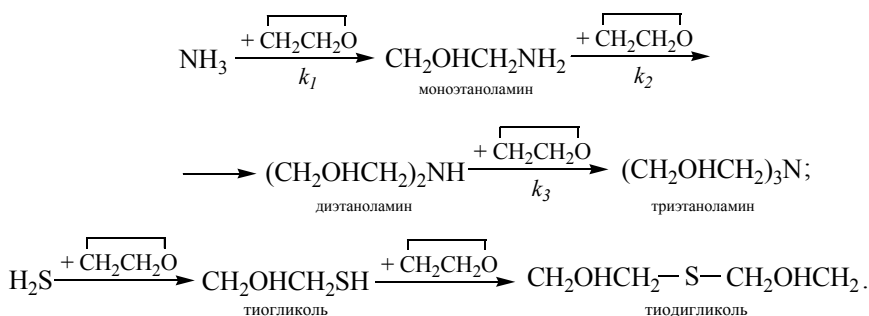


Эти процессы иногда нежелательны (например, при производстве этиленгликоля или этилцеллозольва), но в других случаях их, наоборот, используют для получения диэтиленгликоля, карбитолов и неионогенных поверхностно-активных веществ с длинной цепочкой оксиэтильных групп:



При дальнейшем развитии последовательно-параллельных процессов образуются полимеры  $\alpha$ -оксидов высокой молекулярной массы.

Взаимодействие  $\alpha$ -оксидов с аммиаком, аминами, амидами и сероводородом также сопровождается последовательным присоединением молекул  $\alpha$ -оксида, но, в первую очередь, за счет замещения атомов водорода, связанных с азотом или серой:



Состав образующихся продуктов и селективность процесса по целевому продукту зависят от отношения констант скорости последовательных стадий реакции и от соотношения реагентов. Первый из этих факторов определяется, в свою очередь, свойствами исходных веществ и продуктов, а также выбранным типом реакций  $\alpha$ -оксидов.

При реакциях  $\alpha$ -оксидов с водой одноатомными спиртами и аммиаком первая стадия присоединения всегда протекает значительно медленнее второй, но последующие имеют примерно такую же скорость, как вторая.

Иные закономерности наблюдаются при взаимодействии  $\alpha$ -оксидов с веществами, обладающими более сильными кислотными свойствами (карбоновыми кислотами, фенолами, синильной кислотой, меркаптанами), в условиях основного катализа, который обычно применяют для этих реакций. Здесь первая стадия присоединения четко отделена от последующих, первый промежуточный продукт удается получить с выходом, близким к 100 %, и только после исчерпания исходного вещества образуются последующие продукты присоединения  $\alpha$ -оксидов.

Для достижения высокого выхода целевого продукта в каждом случае нужно выбирать оптимальное соотношение исходных реагентов с учетом экономических затрат на отгонку и рециркуляцию избыточного реагента. Так, при производстве этилен- и пропиленгликолей или целлозольвов (т.е. при введении одной оксиэтильной группы) реакция всегда проводится при недостатке этиленоксида (мольное отношение от 1:7 до 1:15).

Для получения монооксиэтилированных производных карбоновых кислот, фенолов, меркаптанов и других веществ с кислотными свойствами мольное отношение исходных реагентов может быть близким к единице, причем уже небольшой избыток непревращенного кислотного реагента обеспечивает образование монооксиэтильного производного с выходом, близким к 100 %. В отличие от этого, при синтезе полиоксиэтилированных соединений (полигликоли, неионогенные моющие вещества) необходим избыток  $\alpha$ -оксида, соответствующий желаемой длине цепи.

#### 1.4.2. Технология синтезов из $\alpha$ -оксидов

Из этих процессов главное практическое значение имеют синтезы из этиленоксида и, в меньшей степени, из пропиленоксида. Это летучие жидкости ( $t_{\text{кип}}$  соответственно 10,6 и 33,9 °С), обладают заметной токсичностью и дают с воздухом взрывоопасные смеси.

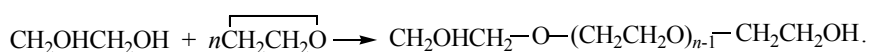
**Гликоли и их простые эфиры.** Наибольшее количество  $\alpha$ -оксидов расходуется на получение гликолей и их простых эфиров.

**Этиленгликоль**  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$  – довольно вязкая бесцветная жидкость ( $t_{\text{кип}} = 197$  °С), полностью смешивающаяся с водой. В больших количествах расходуется в производстве антифризов – смесей с водой, не замерзающих при низких температурах и используемых для охлаждения двигателей в зимних условиях. Этиленгликоль применяют также в синтезе полимерных материалов – полиэтилентерефталата (лавсан), ненасыщенных полиэфиров, полиуретанов, алкидных полимеров и т.д.

Практически наиболее важный метод промышленного синтеза этиленгликоля состоит в гидратации этиленоксида, обычно проводимой без катализаторов при 170...200 °С и 15-кратном избытке воды.

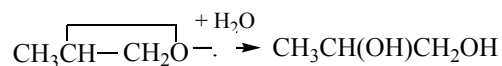
**Диэтиленгликоль**  $\text{OHCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  представляет собой бесцветную, смешивающуюся с водой жидкость ( $t_{\text{кип}} = 245$  °С). Как и этиленгликоль, его применяют для синтеза полиэфиров. Сложные эфиры диэтиленгликоля с монокарбоновыми кислотами  $\text{C}_7-\text{C}_{10}$  служат пластификаторами и смазочными маслами. Значительные количества диэтиленгликоля расходуются на производство взрывчатого вещества – диэтиленгликольдинитрата. Диэтиленгликоль широко используют в нефтеперерабатывающей промышленности для осушки газов и экстракции ароматических углеводородов. Диэтиленгликоль – второй продукт оксиэтилирования воды, и его получают при мольном избытке воды (от 4:1 до 5:1), возвращая промежуточный этиленгликоль на реакцию.

Побочными продуктами в производстве этилен- и диэтиленгликолей являются триэтиленгликоль и полигликоли – густые, смешивающиеся с водой жидкости. **Триэтиленгликоль** применяют для синтеза некоторых полиэфиров. Три- и **полиэтиленгликоли** в виде их сложных эфиров с карбоновыми кислотами  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$  используют как пластификаторы и смазочные масла. Полигликоли получают оксиэтилированием этиленгликоля в присутствии щелочи при 100...130 °С:



Полигликоли, имеющие молекулярную массу менее 600, являются вязкими жидкостями, а более высокомолекулярные соединения (с молекулярной массой 4000...6000) – твердыми воскоподобными веществами ("карбовакс") с низкой температурой размягчения (40...60 °С). Полигликоли имеют значение в качестве смазок, высокотемпературных теплоносителей, пеногасителей, смягчителей.

**Пропиленгликоль**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  может во многих областях заменять этиленгликоль. Его получают гидратацией пропиленоксида аналогично гидратации этиленоксида:



Образующиеся побочно ди- и пропиленгликоли можно использовать для приготовления полиэфиров, пластификаторов и смазочных масел.

Целлозольвы – простые моноэфиры этиленгликоля общей формулы  $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Они получили свое название благодаря хорошим растворяющим свойствам по отношению к эфирам целлюлозы. В качестве растворителей чаще всего используют **этилцеллозольв**, реже – **метилцеллозольв** и **бутилцеллозольв**:

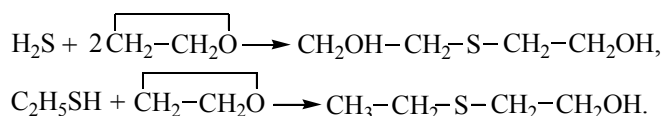


Бутилцеллозольв и **высшие целлозольвы** в виде их сложных эфиров с дикарбоновыми кислотами применяют в качестве пластификаторов. Все целлозольвы получают взаимодействием этиленоксида с соответствующими спиртами при температу-

ре  $\approx 200$  °С и мольном отношении спирта к  $\alpha$ -оксиду от 7:1 до 8:1.

Побочными продуктами являются *карбитолы* – простые моноэфиры диэтиленгликоля. Их применяют как растворители, а также в синтезах пластификаторов.

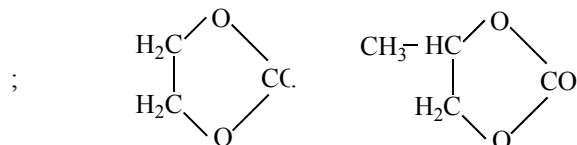
**Тиогликоли** образуются в результате взаимодействия этиленоксида с сероводородом или меркаптанами при повышенной температуре; реакция протекает даже в отсутствие катализатора. При стехиометрических соотношениях сероводород дает *тиодигликоль*, а меркаптаны – *тиоэфиры*, например, гидроксидиэтилсульфид:



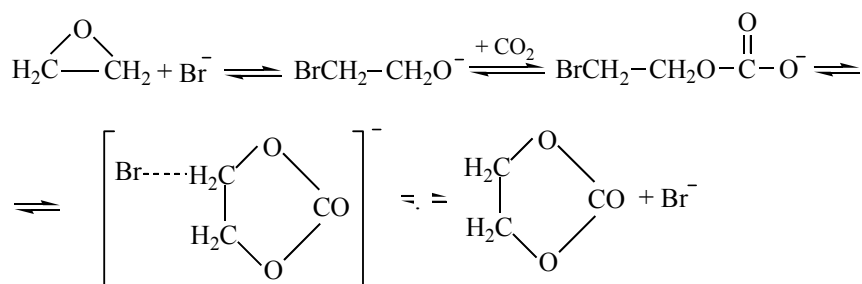
Последний служит промежуточным продуктом в производстве пестицида меркаптофоса.

Синтез тиогликолей часто осуществляют в среде продуктов реакции, барботируя через них этиленоксид и сероводород или меркаптан. Для интенсификации процесса добавляют щелочь в качестве катализатора, но при этом, во избежание побочной реакции присоединения  $\alpha$ -оксида по ОН-группам, необходим избыток соединения серы.

**Сложные эфиры гликолей.** В качестве растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью, а также как промежуточные продукты органического синтеза используют *этиленкарбонат* и *пропиленкарбонат*:

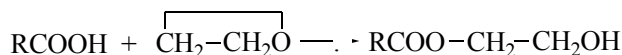


$\alpha$ -оксиды реагируют с диоксидом углерода с расширением цикла и образованием циклических карбонатов 1,2-гликолей. Реакция катализируется бромидом и протекает по механизму:



Реакция протекает под давлением, при  $\approx 150$  °С в среде соответствующего алкиленкарбоната и, в отличие от других превращений  $\alpha$ -оксидов, является обратимой.

Моноэфиры можно получать прямым синтезом из этиленоксида и карбоновой кислоты:



Этим путем получают *моноакрилат* и *монометакрилат этиленгликоля* (мономеры), а также *монотерефталат этиленгликоля*, который можно непосредственно превращать в полимер поликонденсацией. Наиболее эффективные катализаторы реакций  $\alpha$ -оксидов с карбоновыми кислотами – третичные амины, функционирующие в виде солей четырехзамещенного аммония.

**Этаноламины.** *Моноэтаноламин*  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ( $t_{\text{кип}} = 172,2$  °С), *диэтаноламин*  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  ( $t_{\text{кип}} = 268$  °С) и *триэтаноламин*  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$  ( $t_{\text{кип}} = 360$  °С) являются вязкими жидкостями, смешивающимися с водой и обладающими сильными основными свойствами. Главное их применение – очистка газов от кислотных примесей ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ). Для этой цели используют смеси этаноламинов с добавкой воды, снижающей их вязкость. При низкой температуре они образуют с кислотными примесями соли, которые при нагревании разлагаются с регенерацией этаноламинов:



Соли этаноламинов  $\text{RCOO}^- \text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$  и этаноламиды высших карбоновых кислот  $\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  обладают поверхностно-активными и пенообразующими свойствами и могут использоваться как компоненты моющих и смачивающих средств. Из этаноламинов синтезируют также морфолин, этиленимин и некоторые взрывчатые вещества.

Этаноламины получают реакцией этиленоксида с аммиаком. Процесс проводят с водным раствором  $\text{NH}_3$  при  $40 \dots 60$  °С, что связано с необходимостью отгонки больших количеств воды при выделении этаноламинов. Ввиду основных свойств аммиака и этаноламинов, а также из-за побочного образования гидроксида четырехзамещенного аммония, катализирующих гидратацию  $\alpha$ -оксида, побочно образуется этиленгликоль. Для увеличения селективности в реакционную смесь добавляют  $\text{CO}_2$ , нейтрализующий ОН-ионы.

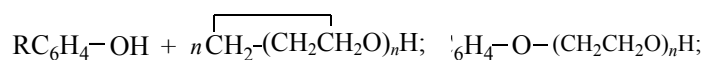
По другой технологии этаноламины получают из аммиака и этиленоксида только с небольшой добавкой воды, катализирующей начальную стадию реакции. При  $100 \dots 130$  °С требуется давление  $7 \dots 10$  МПа, чтобы сохранить реакционную смесь в жидком состоянии. При мольном отношении аммиака к оксиду, равном 15:1, получается смесь из 80 % моно-, 16 % ди- и 4 % триэтаноламина, причем побочного образования гликоля не наблюдается. Способ отличается высокой эффективностью и заметным снижением затрат на отгонку и рециркуляцию воды.

**Неионогенные поверхностно-активные вещества.** В качестве исходного вещества, составляющего гидрофобную

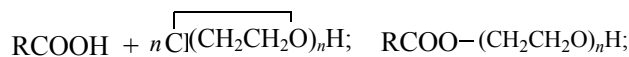


часть молекулы, можно использовать разнообразные соединения, способные реагировать с этиленоксидом и содержащие достаточно длинные цепи углеродных атомов (высшие спирты, карбоновые кислоты, алкилфенолы). В зависимости от этого неионогенные поверхностно-активные вещества классифицируют на следующие основные группы:

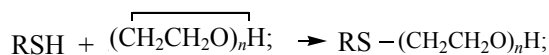
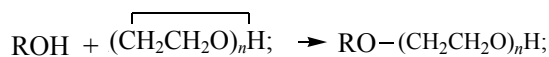
1) полиоксиэтилированные алкилфенолы (изооктил-, нонил-, додецилфенолы), называемые ОП, с цифрой, отвечающей числу введенных этиленоксидных групп (ОП-7, ОП-10):



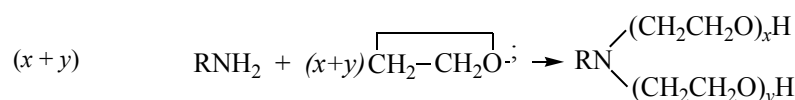
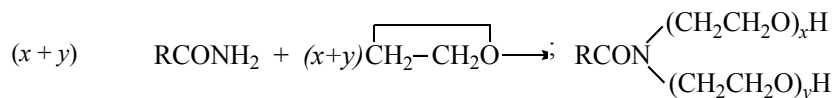
2) продукты полиоксиэтилирования высших карбоновых кислот (стеариновой, олеиновой или смесей высших жирных кислот, получаемых окислением парафина):



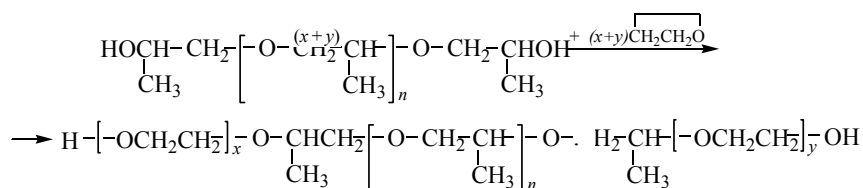
3) продукты полиоксиэтилирования высших спиртов (олеилового, стеарилового, спиртов оксосинтеза или гидрирования высших жирных кислот, полученных окислением парафина) и соответствующих меркаптанов:



4) продукты полиоксиэтилирования амидов высших кислот, сульфамидов и аминов:



5) полимерные неионогенные моющие вещества, где гидрофобной группировкой служат полипропиленгликоли, которые при молекулярной массе от 800 до нескольких тысяч в результате наличия метильных групп обладают достаточным гидрофобным действием. При их оксиэтилировании по концевым ОН-группам получают моющие вещества



Все эти продукты являются вязкими жидкостями, пастами или воскообразными веществами, растворимыми в воде. Их физические и технические свойства можно изменять в широких пределах, выбирая гидрофобную часть молекулы и число этиленоксидных групп в гидрофильной цепочке. По химическому составу они неоднородны: при постепенном росте этой цепи образуется смесь продуктов с различным числом этиленоксидных групп. В этой последовательно-параллельной реакции скорости отдельных стадий довольно близки друг к другу. Обычно моющие вещества характеризуют средним числом таких звеньев (например, ОП-7, ОП-10, стеарокс-6).

Пенообразующая способность неионогенных моющих веществ, как правило, меньше, чем у ионогенных (например, у алкиларенсульфонатов), и зависит от природы гидрофобной части и длины оксиэтилированной цепочки.

Моющая способность неионогенных поверхностно-активных веществ является высокой даже без добавок фосфатов или карбоксиметилцеллюлозы. Они сохраняют моющие свойства в жесткой воде и отличаются от ионогенных веществ способностью препятствовать обратному оседанию загрязнений на ткань и совместимостью с большинством красителей и прочих реагентов, используемых в текстильной промышленности.

Все неионогенные моющие вещества на основе этиленоксида получают при 150...250 °С в присутствии оснований в качестве катализаторов (NaOH или метилат натрия) при атмосферном или повышенном давлении (до 2 МПа). Сходство условий синтеза обусловлено тем, что основная стадия наращивания этиленоксидной цепочки всегда одна и та же: последовательное присоединение этиленоксида к спиртовым группам первичного оксиэтилированного продукта. Однако стадия присоединения первой молекулы этиленоксида к карбоновым кислотам, алкилфенолам и меркаптанам (и двух молекул этиленоксида к аминам и амидам) специфична для каждого типа исходного вещества и отличается от последующих стадий оксиэтилирования.

При получении неионогенных веществ из высших карбоновых кислот необходимо учитывать одну существенную особенность. Сложные эфиры склонны к реакциям алкоголиза и переэтерификации, особенно при катализе алкоголятом, образующимся из щелочи. В результате этого продукты реакции представляют собой равновесную смесь полигликолей и их моно- и диэфиров, в то время как при синтезе других неионогенных ПАВ (кроме полимерных) образование полигликолей незначительно.

**Технология процесса.** Все производства на основе этилен- и пропиленоксида по технологическим признакам можно классифицировать на три типа.

1. Реакции, осуществляемые при большом избытке второго реагента (т.е. при недостатке α-оксида), – производство этилен- и пропиленгликолей, диэтиленгликоля, целлозольвов. Теплота реакции воспринимается избыточным реагентом, за

счет чего температура реакционной массы повышается всего на 40...50 °С. Это дает возможность осуществлять процесс с заранее приготовленным раствором  $\alpha$ -оксида в воде или спирте. Для поддержания реакционной массы в жидком состоянии при 150...200 °С необходимо давление  $\approx$ 2 МПа.

Для таких процессов используют непрерывно действующие реакционные колонны, не имеющие поверхностей теплообмена (рис. 7, а). Исходная смесь, предварительно подогретая паром, подается сверху и поступает в низ колонны по центральной трубе, в которой она подогревается реакционной массой. Продукты реакции выводят сверху. Время контакта при получении гликолей и целлозольвов в отсутствие катализаторов составляет 20...30 мин, что определяет наличие в аппаратах значительного продольного перемешивания, снижающего селективность.

Для непрерывного осуществления указанных реакций, но в более интенсифицированном режиме (синтез гликолей при катализе фосфорной кислотой, получение этаноламинов под давлением) наиболее подходят кожухотрубные реакторы (рис. 7, б). В них обратное перемешивание незначительно, и процесс протекает с более высокой селективностью.

2. Реакции, в которых мольное отношение  $\alpha$ -оксида к другому реагенту поддерживают от 1:(4–5) до (2–3):1, – синтез оксиэтилированных аминов, тиогликолей и тиоэфиров, алкилен-карбонатов. В этих случаях

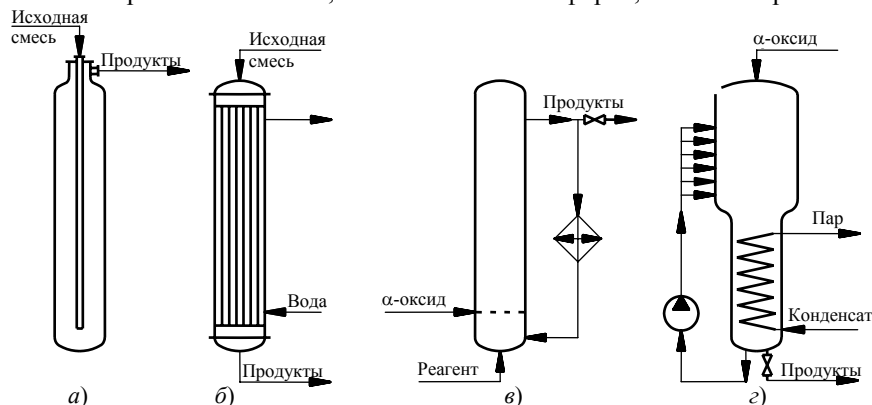


Рис. 7. Реакционные узлы для процессов оксиалкилирования:

а – адиабатический реактор; б – кожухотрубный реактор; в – реактор с циркуляцией жидкости через выносной холодильник; г – периодический аппарат с разбрызгиванием жидкости (для синтеза неионогенных ПАВ)

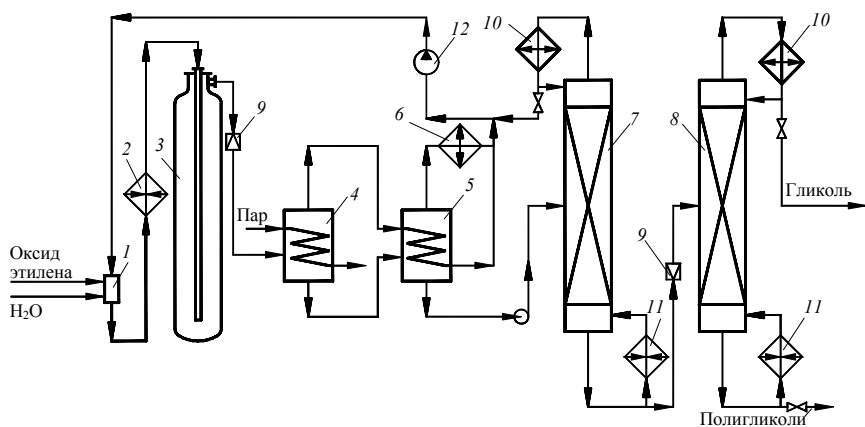
выделяется большое количество тепла, и в отсутствие охлаждения неизбежен перегрев реакционной массы. Наиболее типичными реакторами для таких процессов являются кожухотрубный аппарат с достаточно узкими трубками (рис. 7, б), или колонна с выносным охлаждением (рис. 7, в). Первый из них должен работать под давлением, обеспечивающим нахождение смеси в жидком состоянии. Во втором происходит интенсивная циркуляция; этот аппарат применим только для тех реакций, в которых последовательные превращения не играют существенной роли (получение алкиленкарбонатов, тиоспиртов и тиоэфиров). Здесь средой часто является продукт реакции, в который под давлением барботируют газообразные реагенты (например, этиленоксид и  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{S}$ ). В зависимости от температуры реакции выделяющееся тепло отводят водой или кипящим конденсатом; в последнем случае генерируется технологический пар.

3. Реакции, в которых мольное отношение этиленоксида к второму реагенту превышает 3:1 (синтез полигликолей и неионогенных ПАВ). В этом случае тепловой эффект настолько велик, что проблема теплоотвода приобретает первостепенное значение, особенно ввиду ограничений в допустимых температурах, вызываемых ухудшением качества продукта. Долгое время такие процессы проводили поэтому периодическим способом, барботируя  $\alpha$ -оксид через жидкую реакционную массу, например в периодическом реакторе (рис. 7, в) или в реакторе с мешалкой и внутренним охлаждением. Ввиду загустевания массы при последовательном введении в молекулу алкиленоксидных групп эффективность барботирования слаба, скорость реакции невелика и длительность процесса составляет 8...15 ч.

В периодическом процессе (рис. 7, г) с использованием диспергирования жидкой реакционной массы в атмосфере газообразного  $\alpha$ -оксида существенно увеличена поверхность контакта фаз, что позволяет завершить реакцию за 1,5...3 ч. Жидкость в кубе, охлаждаемую подходящим теплоносителем (с генерированием технологического пара), непрерывно прокачивают через специальные форсунки и впрыскивают в газовое пространство реактора, куда вводят  $\alpha$ -оксид, причем капли вновь оседают в жидкую фазу.

**Схема производства гликолей.** На рис. 8 представлена технологическая схема получения этиленгликоля. Процесс проводят без катализаторов при температуре 160...200 °С под давлением, обеспечивающим сохранение смеси в жидком состоянии. Исходную шихту готовят из свежего и обратного водного конденсата и этиленоксида, причем концентрация оксида составляет 12...14 %, что соответствует примерно 15-кратному мольному избытку воды по отношению к  $\alpha$ -оксиду.

Этиленоксид, свежий и обратный конденсат подают под давлением в смеситель 1, затем – в паровой подогреватель 2, где шихта нагревается до температуры 130...150 °С и поступает в реактор 3. Смесь проходит вначале по центральной трубе аппарата и дополнительно подогревается горячей реакционной массой, находящейся в объеме реактора, где и образуются продукты. Кроме этиленгликоля, ди- и триэтиленгликоля, побочно получают ацетальдегид (за счет изомеризации этиленоксида) и продукты его уплотнения. После выхода из реактора жидкость, нагретую до 200 °С, дросселируют до атмосферного давления, причем часть воды испаряется, а жидкость охлаждается до 105...110 °С.



**Рис. 8. Технологическая схема синтеза этиленгликоля:**

1 – смеситель; 2 – паровой подогреватель; 3 – реактор; 4, 5 – выпарные аппараты; 6 – конденсатор; 7, 8 – ректификационные колонны; 9 – редукционный клапан; 10 – дефлегматор; 11 – кипятильник; 12 – насос

Смесь поступает в аппарат 4, являющийся первой ступенью многокорпусной выпарной установки; следующие ступени ее работают при все более глубоком вакууме и обогриваются за счет сокового пара с предыдущей стадии (на схеме показаны только первая (аппарат 4) и последняя (аппарат 5) ступени выпаривания). Выходящую из аппарата 5 кубовую жидкость для отделения остатков воды подвергают ректификации в вакуумной колонне 7, причем все водные конденсаты объединяют и возвращают на приготовление исходной шихты и затем на реакцию. Смесь гликолей из колонны 7 поступает в вакуумную колонну 8, где отгоняется достаточно чистый этиленгликоль, а в кубе остается смесь ди- и триэтиленгликоля. Эти продукты также представляют большую ценность, и их разделяют на дополнительной вакуум-ректификационной установке.

При синтезе целлозольвов осуществляют рециркуляцию спирта, взятого в избытке. Поскольку различие в летучести спирта и целлозольва не столь велико, при разделении смесей применяют не выпаривание, а ректификацию. При синтезе этаноламинов рециркулируют аммиак и воду, а этаноламины разделяют вакуум-ректификацией.

Во всех случаях большая рециркуляция избыточного реагента ведет к значительным затратам энергии. Когда последние продукты оксиэтирования представляют самостоятельную ценность, целесообразно не получать их на специальных установках, а осуществлять совместный синтез этилен- и диэтиленгликоля, целлозольва и карбитола, моно- и диэтаноламина при пониженном избытке второго реагента. При синтезе полигликолей и неионогенных ПАВ обработка реакционной массы состоит лишь в отдувке этиленоксида и нейтрализации щелочного катализатора органической кислотой.

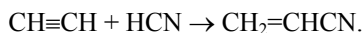
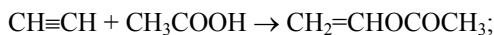
## 1.5. ВИНИЛИРОВАНИЕ

Винилирование, т.е. введение винильной группы в различные соединения, может достигаться косвенными и прямыми методами. Последний состоит в прямом взаимодействии веществ с ацетиленом, которое можно разделить на две группы:

- 1) винилирование, катализируемое солями переходных металлов (прежде всего, Zn и Cu);
- 2) винилирование, катализируемое щелочами.

### 1.5.1. Винилирование, катализируемое солями переходных металлов

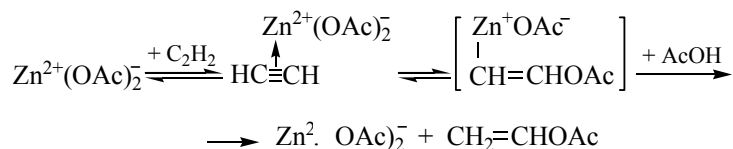
Эта группа процессов винилирования родственна процессам гидратации и гидрохлорирования ацетилена с получением соответственно ацетальдегида и винилхлорида. Таким путем в промышленности производят винилацетат, винилацетилен и акрилонитрил:



Существуют и другие, более экономичные пути получения соответствующих веществ из олефинов вместо дорогостоящего ацетилена, и методы винилирования постепенно теряют свое значение.

**Синтез винилацетата.** Винилацетат  $\text{CH}_2=\text{CHOCOC}_2\text{H}_5$  представляет собой жидкость ( $t_{\text{кип}} = 72^\circ\text{C}$ ), дающую с воздухом взрывоопасные смеси. Он является одним из важнейших мономеров и дает при полимеризации поливинилацетат. Широко применяют также сополимеры винилацетата с винилхлоридом и другими мономерами.

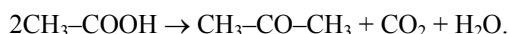
Получение винилацетата методом винилирования состоит во взаимодействии ацетилена с уксусной кислотой. В качестве катализатора используют ацетат цинка, нанесенный на активный уголь. Гетерогенно-каталитическое взаимодействие ацетилена с уксусной кислотой проводят в газовой фазе при  $170 \dots 220^\circ\text{C}$ . Механизм реакции состоит в хемосорбции ацетилена с образованием  $\pi$ -комплекса с ионом цинка, внутрикомплексной атаке активированной молекулы ацетилена ацетат-ионом и заключительном взаимодействии с уксусной кислотой:



Винилацетат способен к дальнейшему присоединению уксусной кислоты с образованием этилидендиацетата, вследствие чего возникает система последовательно-параллельных реакций:



Первая стадия протекает значительно быстрее второй, но чтобы подавить образование этилидендиацетата, необходим избыток ацетилену по отношению к уксусной кислоте. Другими побочными продуктами являются ацетальдегид, образующийся за счет гидролиза ацетилену водой, в небольшом количестве находящейся в реакционной массе, и ацетон, получаемый за счет кетонизации кислоты:



Кроме того, небольшое количество веществ полимеризуется, образуя смолистые соединения. Во избежание чрезмерного развития побочных реакций и для повышения производительности реактора полезно поддерживать сравнительно невысокую степень конверсии уксусной кислоты ( $\approx 60\%$ ). В этих условиях выход винилацетата достигает  $95\text{--}98\%$  по уксусной кислоте и  $92\text{--}95\%$  по ацетилену.

При промышленном синтезе винилацетата используют мольное отношение ацетилену к уксусной кислоте от 3,5:1 до 5:1. Катализатор готовят пропиткой активного угля ацетатом цинка с последующей сушкой. Свежий катализатор содержит  $30\%$  ацетата цинка и обладает высокой активностью уже при  $170\text{--}180^\circ\text{C}$ . При работе он постепенно дезактивируется из-за отложений полимера и смол, что требует постепенного повышения температуры до  $210\text{--}220^\circ\text{C}$ .

Синтез проводят при атмосферном давлении в трубчатом реакторе, охлаждаемом кипящим водным конденсатом; при этом генерируется технологический пар, используемый на других стадиях производства. Возможно применение реактора с псевдооживленным слоем катализатора.

Упрощенная схема этого процесса представлена на рис. 9. Парогазовую смесь исходных веществ подогревают в теплообменнике 1 горячими реакционными газами и подают в реактор 2. Выходящая из него смесь последовательно охлаждается в теплообменнике 1 и системе водяных и рассольных холодильников 3, где конденсируются все жидкие вещества. Непрореагировавший ацетилен возвращают на приготовление исходной смеси, а жидкость направляют на разделение в систему ректификационных колонн 5, где отгоняются легкая фракция, винилацетат, уксусная кислота (возвращаемая на синтез) и этилидендиацетат. Тяжелый остаток идет на сжигание.

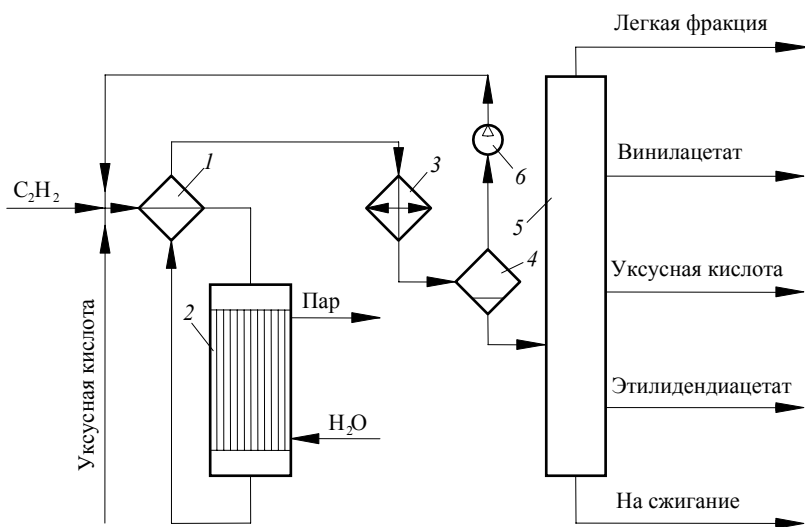
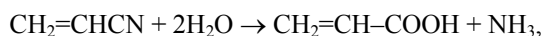
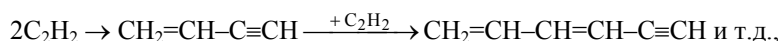


Рис. 9. Схема синтеза винилацетата из ацетилену:

1 – теплообменник; 2 – реактор; 3 – система холодильников-конденсаторов;  
4 – сепаратор; 5 – блок ректификации; 6 – компрессор

**Синтез акрилонитрила и винилацетилену.** Способ их получения из ацетилену основан на использовании каталитической системы Ньюленда, являющейся одним из первых металлокомплексных катализаторов. Она представляет собой концентрированный ( $35\text{--}40\%$ -ный) водный раствор  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с добавками  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ , подкисленный до pH  $1,0\text{--}1,5$ . В этой системе образуются ассоциированные медноаммиачные комплексы, способные к образованию координационных комплексов с ацетиленом и к обмену лигандами.

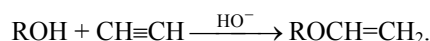
Процесс сопровождается последовательными превращениями – образованием тримера и полимеров ацетилену при синтезе винилацетилену и гидролизом акрилонитрила



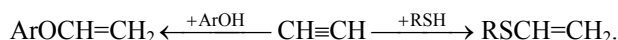
а также образованием других продуктов. Поэтому очень важно удалять из каталитического раствора целевые вещества избытком барботирующего через раствор ацетилену, который затем возвращают на реакцию. Оба процесса проводят в барботажных колоннах, защищенных от коррозии кислотоупорными плитками; ацетилен или смесь ацетилену с синильной кислотой барботирует через каталитический раствор. Тепло реакции отводится за счет нагревания реагентов и испарения продуктов.

### 1.5.2. Винилирование, катализируемое щелочами

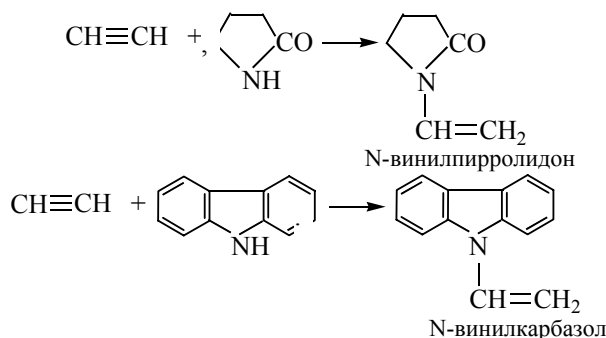
Винилирование спиртов в присутствии щелочей представляет собой очень удобный путь синтеза простых виниловых эфиров:



Кроме спиртов к аналогичной реакции в присутствии щелочей способны фенолы и меркаптаны:



Винилирование ацетиленом может протекать и по атому азота в аминах или амидах, обладающих слабокислотными свойствами вследствие сопряжения аминогруппы с соседними ненасыщенными связями или ароматическими системами, как, например, в  $\alpha$ -пирролидоне или карбазоле:



Реакционная способность спиртов при винилировании уменьшается с повышением их кислотности. Поэтому из насыщенных одноатомных спиртов медленнее всех реагирует метанол, для винилирования которого приходится поддерживать температуру 160...170 °С (для высших спиртов 130...140 °С). С фенолом требуются еще более жесткие условия – до 200 °С.

В качестве катализаторов реакции ацетилена со спиртами можно использовать алкоголяты, с фенолом – феноляты и т.д., но чаще всего применяют гидроксиды щелочных металлов. Лучшие результаты дает КОН.

Скорость процесса зависит от нуклеофильной активности реагентов, чем и объясняется отмеченная выше связь реакционной способности со строением.

Большинство простых виниловых эфиров является бесцветными жидкостями: винилэтиловый эфир  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}=\text{CH}_2$  ( $t_{\text{кип}} = 37$  °С), винилизобутиловый эфир  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$  ( $t_{\text{кип}} = 81$  °С).

Большой практический интерес представляют N-винилированные соединения азота, получаемые из ацетилена и соответствующего амина или амида в присутствии щелочи. Так, N-винилпирролидон при полимеризации дает поливинилпирролидон, используемый в медицине как заменитель плазмы крови и в парфюмерной промышленности в качестве диспергирующего агента и загустителя косметических препаратов.

N-винилкарбазол (кристаллическое вещество;  $t_{\text{кип}} = 67$  °С) при полимеризации дает поливинилкарбазол. Он обладает высокими механическими и диэлектрическими показателями и значительной теплостойкостью. Его применяют как теплоустойчивый диэлектрик (заменитель слюды или асбеста) и изолятор в телевизионных и радиоустановках.

**Технология процесса.** Все рассмотренные реакции винилирования проводятся только в жидкой фазе при барботировании ацетилена через реакционную массу, содержащую 10...20 % КОН, растворенного в реагенте. Ввиду высокой температуры лишь реакции с высшими спиртами или вообще с высококипящими соединениями можно проводить при давлении, близком к атмосферному. В процессах винилирования низших спиртов для поддержания реакционной массы в жидком состоянии требуется давление от 0,5 до 2,0...2,5 МПа. Повышенное давление ацетилена способствует, кроме того, ускорению реакции, вследствие чего при повышенном давлении иногда проводят винилирование и высококипящих соединений (например, синтез N-винилкарбазола).

Из-за взрывчатых свойств ацетилена в процессах под давлением его разбавляют азотом в таком отношении, чтобы эта смесь оказалась взрывобезопасной. Так, при получении винилизобутилового эфира ( $\approx 0,5$  МПа) достаточно разбавить ацетилен 35 % (об.) азота, а при синтезе винилметилового эфира ( $\approx 2,5$  МПа) требуется 55 % (об.) азота. Для реакций, идущих под давлением, близким к атмосферному, можно пользоваться концентрированным ацетиленом. Наиболее выгодно разбавлять ацетилен парами самого реагента, если он достаточно летуч при температуре реакции.

Реакционным аппаратом во всех случаях является пустотелая барботажная колонна. Ацетилен (+ азот) вводят в низ колонны и барботируют через жидкую реакционную массу. Непоглощенный ацетилен выводят сверху и после отделения от унесенных им летучих продуктов возвращают циркуляционным компрессором на реакцию. Тепло отводится большей частью за счет испарения некоторого количества реакционной смеси, пары которой конденсируются в обратном холодильнике, а конденсат возвращается в реактор. Это позволяет упростить конструкцию реактора и поддерживать в нем автотермический режим.

Когда синтезируемый виниловый эфир более летуч, чем исходный реагент (что справедливо для низших спиртов), его непрерывно выводят из реакционного аппарата вместе с остаточным ацетиленом, выделяют конденсацией или абсорбцией и очищают от захваченного спирта ректификацией. При синтезе высококипящих веществ (например, N-винилкарбазола) для отвода тепла предусмотрены специальные теплообменные устройства. Продукт реакции остается в жидкой реакционной массе и выделяется из нее методом, зависящим от свойств компонентов. При производстве N-винилкарбазола применяют углеводородный растворитель – метил- или диметилциклогексан, добавляемый к карбазолу в количестве 100 %. Он растворяет N-винилкарбазол и извлекает его из реакционной массы, предотвращая дальнейшие превращения под действием щело-

чи и ацетилен. Растворитель затем отгоняют, и после ректификации в вакууме получают достаточно чистый N-винилкарбазол.

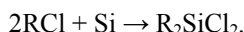
## 1.6. АЛКИЛИРОВАНИЕ ПО АТОМАМ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

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.

### 1.6.1. 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 пиролизических 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  $R_2SiCl_2$ , получаются моноалкилтрихлорсиланы  $RSiCl_3$ , триалкилмонохлорсиланы  $R_3SiCl$ , тетрахлорид кремния  $SiCl_4$ , гидридхлорсиланы ( $RSiHCl_2$ ,  $R_2SiHCl$ ), а также продукты разложения – водород, метан, этилен, этан и др. Механизм этих реакций является свободнорадикальным.

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 %) удается 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. Протivotоком 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. 10). 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.

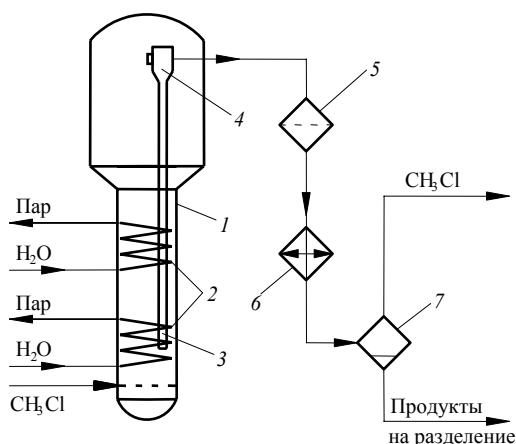


Рис. 10. Реакционный узел для прямого синтеза алкилхлорсиланов:

1 – реактор; 2 – охлаждающие трубы; 3 – труба для стекания частиц кремнемедного контакта; 4 – циклон; 5 – фильтр; 6 – холодильный конденсатор; 7 – сепаратор

Наибольшее значение метод прямого синтеза имеет для получения метилхлорсиланов. Основным целевым продуктом

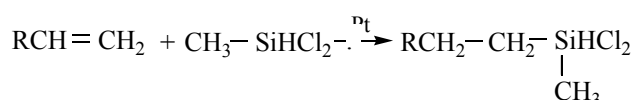
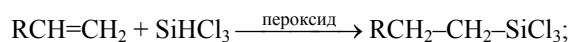
является *диметилдихлорсилан*  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ , но выход его составляет только 50...60 %; в качестве побочного продукта получается метилтрихлорсилан  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  (10...20 %). Диметилдихлорсилан представляет собой бесцветную, дымящую на воздухе жидкость ( $t_{\text{кип}} = 70^\circ\text{C}$ ). Метилтрихлорсилан кипит при  $65^\circ\text{C}$ . 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 *дихлордиэтилсилан*  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$  кипит при  $129^\circ\text{C}$ . 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 содержание меди в контакте до 30 %. Продукты реакции состоят главным образом из фенилтрихлорсилана  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$  и в меньшем количестве из дифенилдихлорсилана  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ .

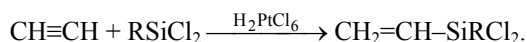
**Другие реакции алкилирования по атому кремния.** Прямой синтез алкилхлорсиланов дает успешные результаты только для немногих веществ (метил-, этил-, аллилхлорсиланы). Для получения других кремнийорганических соединений используют методы, основанные на реакциях алкилирования по атому кремния (или, наоборот,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

Исходными кремнийсодержащими соединениями для этих процессов являются гидридхлорсиланы  $\text{SiHCl}_3$ , получаемые из хлорида водорода на кремнемедном контакте, и особенно алкилгидридхлорсиланы  $\text{RSiHCl}_2$ , 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 гидридхлорсиланами 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  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ):



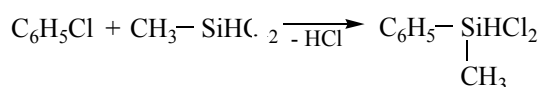
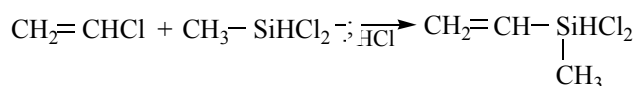
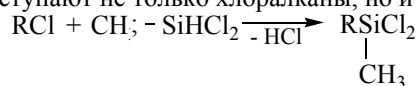
Присоединение гидридхлорсиланов протекает таким образом, что кремнийсодержащая группа направляется к наиболее гидрированному атому углерода.

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 ( $600...700^\circ\text{C}$ ), но для ряда синтезов рекомендованы упомянутые ранее катализаторы. В эту реакцию вступают не только хлоралканы, но и ненасыщенные и ароматические хлорпроизводные:

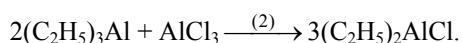
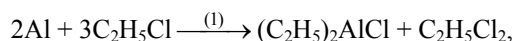


Таким образом, комбинацией прямого синтеза и реакций конденсации гидрид- и алкилгидридхлорсиланов с ненасыщенными углеводородами и хлорпроизводными можно получить многочисленные кремнийорганические соединения, содержащие, в частности, ароматические ядра и ненасыщенные связи, или смешанные диалкил- и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

### 1.6.2. Алюминийорганические соединения и синтезы на их основе

Алюминийорганические соединения используются как катализаторы полимеризации олефинов и в качестве промежуточных продуктов органического синтеза. Из них получают  $\alpha$ -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, 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  $50...60^\circ\text{C}$  в бензине (2):

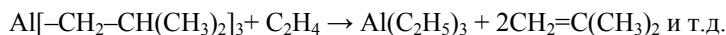


*Диэтилалюминийхлорид* представляет собой бесцветную жидкость с  $t_{\text{кип}} = 65 \dots 66 \text{ } ^\circ\text{C}$  при 1,6 кПа. Как и другие алюминийорганические соединения, он самовозгорается на воздухе и разлагается водой. Является главным компонентом катализаторов для полимеризации олефинов.

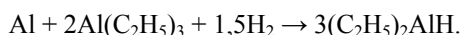
Прямой синтез алюминийалкилов из алюминия и олефинов был открыт Циглером в 1955 г. Реакция наиболее просто протекает с изобутином, который при  $140 \dots 150 \text{ } ^\circ\text{C}$  и  $4 \dots 6 \text{ МПа}$  в бензине дает *триизобутилалюминий*:



В отличие от изобутена проведение в тех же условиях реакции с этиленом приводит к значительному развитию побочной реакции роста алкильной цепи. В связи с этим был предложен двухстадийный процесс производства *триэтилалюминия*, состоящий в предварительном синтезе триизобутилалюминия и последующем взаимодействии его с этиленом:



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:



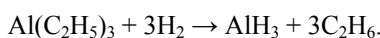
Реакция протекает при  $100 \dots 140 \text{ } ^\circ\text{C}$  и  $2 \dots 5 \text{ МПа}$ . На второй ступени диэтилалюминийгидрид реагирует с этиленом в мягких условиях ( $60 \dots 70 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\approx 2 \text{ МПа}$ ), когда рост цепи практически отсутствует:



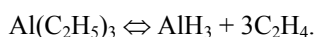
Следовательно, на каждый 1 моль вновь образующегося триэтилалюминия циркулирует 2 моль продукта, что составляет существенный недостаток двухступенчатого процесса.

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,  $\text{AlCl}_3$ ) 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  $\text{Al}(\text{OR})_3$ . Водород способен гидрировать алюминийалкилы, что ведет к образованию парафинов:



Алюминийалкилы при повышенной температуре способны к обратимому распаду:



Триэтилалюминий и триизобутилалюминий являются очень реакционноспособными 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 непрореагировавшего алюминия, перегонка с выделением целевого вещества.

Упрощенная технологическая схема процесса изображена на рис. 11. Исходную шихту готовят в смесителе 1, куда подают алюминийевую 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.

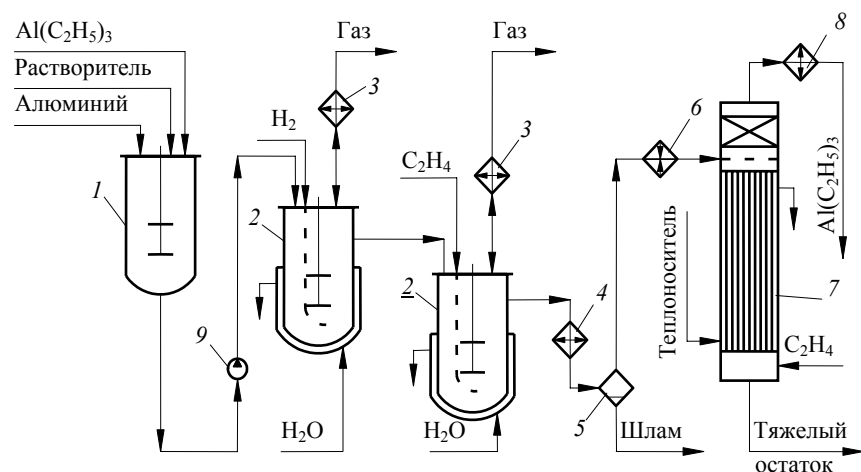


Рис. 11. Технологическая схема получения триэтилалюминия:



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  $\alpha$ -олефинов.** Линейные  $\alpha$ -олефины получают термическим крекингом парафина или олигомеризацией этилена с помощью алюминийорганических соединений. Олигомеризация этилена основана на реакциях алюминий-органических соединений: роста и вытеснения алкильных групп. Первая из них состоит во внедрении молекулы олефина по связи Al-C в алюминийтриалкилах.

В случае гомологов этилена внедрение происходит таким образом, что атом алюминия связывается с наиболее гидрированным атомом углерода.

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).

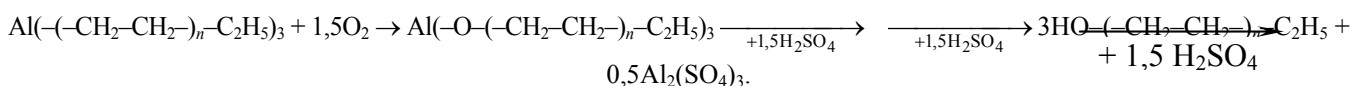
На раздельном осуществлении реакций роста и вытеснения алкильных групп основан двухстадийный метод алюминий-органического синтеза  $\alpha$ -олефинов. В первый реактор вводят триэтилалюминий и этилен, поддерживая температуру 100...130 °С и давление 9 МПа. Полученный продукт направляют во второй реактор, где в атмосфере этилена происходят регенерация триэтилалюминия и образование  $\alpha$ -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  $\alpha$ -олефинов основан на совмещении реакций роста и вытеснения, что осуществимо при температуре  $\approx 200$  °С, когда их скорости становятся сравнимыми по величине. В этом случае на 1 моль триэтилалюминия образуется до 250 моль  $\alpha$ -олефинов и, следовательно, триэтилалюминий можно брать в каталитических количествах, отказаться от его регенерации и проводить лишь очистку продукта от алюминийорганических соединений.

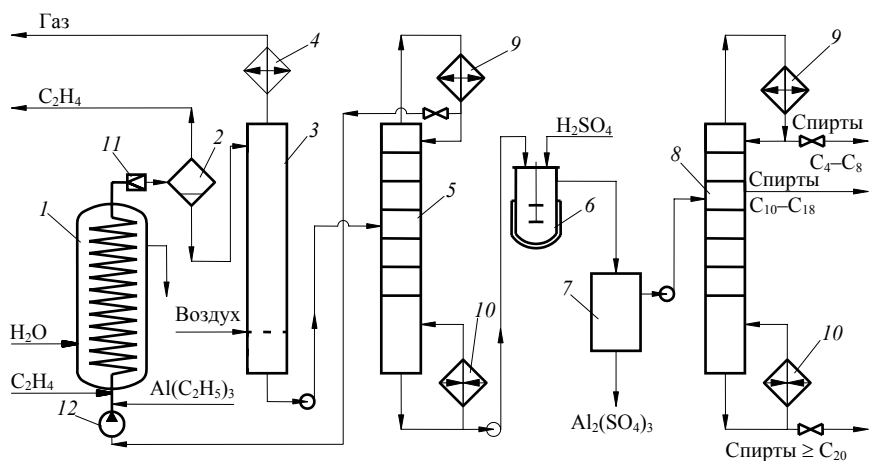
Получаемый продукт также состоит из смеси олефинов с разной длиной цепи. Средняя степень олигомеризации в этом случае зависит от соотношения скоростей роста и вытеснения цепи. Так, при повышении температуры и снижении давления этилена средняя степень олигомеризации падает, и наоборот.

Совмещение реакций роста и вытеснения ведет к побочному образованию разветвленных олефинов за счет участия в росте цепи не только этилена, но и постепенно накапливающихся  $\alpha$ -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 высокотемпературной 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 алкоколятов алюминия, а алкоколяты гидролизуют серной кислотой, получая смесь первичных спиртов линейного строения:



Упрощенная схема этого процесса изображена на рис. 12. 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.



**Рис. 12. 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

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 алкогольаты алюминия из куба колонны 3 поступают на отгонку растворителя в колонну 5 и затем – на гидролиз в аппарат 6 с мешалкой.

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.

### ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Серноокислотное алкилирование изобутана бутенами проводят в пятиступенчатом реакторе производительностью 15 000 кг алкилата в час. Сырьем является жидкая бутан-бутеновая фракция, массовая доля бутенов в которой равна 29 %, а плотность 605 кг/м<sup>3</sup>. В реактор подают серную кислоту из расчета 1 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> жидких углеводородов. Определить общий объемный расход сырья на входе в реактор, если массовое соотношение жидкого циркулирующего изобутана (плотность 604 кг/м<sup>3</sup>) и бутенов равно 5,5:1.

2. Реактор для алкилирования бензола в присутствии хлорида алюминия имеет внутренний диаметр 2,4 м. Производительность 1 м<sup>3</sup> реакционного объема достигает 130 кг этилбензола в час при выходе его 91 % в расчете на этилен. Определить объемный расход этиленовой фракции, объемная доля этилена в которой составляет 54 %. Штуцер для выхода жидкого алкилата расположен на высоте 8,4 м.

3. В каскадный реактор серноокислотного алкилирования изобутана поступает в час 23 700 кг жидкой бутан-бутеновой фракции, массовая доля бутенов в которой равна 29,5 %. Алкилирование осуществляют при мольном соотношении изобутан : бутены, равном 7:1. В этих условиях расход бутенов составляет 0,5 т на 1 т образующегося алкилата. Определить долю изобутана (в процентах от циркулирующего), необходимого для снятия реакционной теплоты (77 кДж на 1 моль алкилата в расчете на изооктан), если теплота испарения изобутана составляет 331 кДж/кг.

4. В реактор алкилирования изобутана в час подают 36 м<sup>3</sup> жидкой бутан-бутеновой фракции, в которой массовая доля бутенов равна 30 %, а плотность 605 кг/м<sup>3</sup>. Тепловой эффект реакции алкилирования изобутана бутенами равен 77 кДж на 1 моль бутенов, при чем на снятие выделяющейся теплоты расходуется 20 % циркуляционного изобутана. Определить массовое соотношение циркуляционного изобутана и жидкой бутан бутеновой фракции, если теплота испарения изобутан равна 330 кДж/кг.

5. Тепловой эффект реакции алкилирования бензола этиленом равен 106 кДж/моль. На снятие части (55 %) выделяемой теплоты расходуется 48 % бензола, подаваемого в реактор. Определить массовый расход бензола на установке производительностью 4,5 т этилбензола в час. Теплота испарения бензола равна 30,6 кДж/моль.

6. Рассчитать материальный баланс производства 300 кг этилендиамина из аммиака и 1,2-дихлорэтана в щелочной среде. Концентрация водного раствора аммиака 25 %. Избыток аммиака составляет 20:1 по сравнению со стехиометрически необходимым количеством для реакции с 1,2-дихлор-этаном. На 100 кг этилендиамина побочно образуется 3 кг этиленгликоля и 5 кг хлорида аммония. Остальные побочные реакции при расчете не учитывать.

7. Производительность установки по производству метилмеркаптана 5 т/ч. Определить затраты эфира и сероводорода, если степень конверсии эфира 71 %, мольное соотношение H<sub>2</sub>S:спирт равно 2:1, содержание CH<sub>3</sub>SH в продуктах реакции 98 вес.%, выход продуктов реакции 69,5 мол.%.

8. Определить массовый расход этиленоксида и аммиака на установке производительностью 1500 кг смеси этаноламинов в час. Состав смеси такой: моноэтаноламин 70 %, диэтаноламин 25 %, триэтаноламин 5 %. Мольное соотношение этиленоксида и аммиака в исходной смеси равно 1:10.

9. Определить состав и количества продуктов, образующихся при взаимодействии этиленоксида с водным раствором аммиака при температуре 50 °С. Смесь образующихся этаноламинов состоит из 80 % моно-, 15 % ди- и 5 % триэтаноламина. 500 кг этиленоксида расходуется на образование моноэтаноламина и этиленгликоля (из них на образование этиленоксида идет 6 %). Для нейтрализации ОН-ионов (с целью уменьшения количества побочно образующегося этиленгликоля) в реактор

подается 700 м<sup>3</sup> СО<sub>2</sub>. Мольное отношение аммиака к этиленоксиду составляет 10:1. Степень превращения этиленоксида 100 %. Степень превращения моноэтаноламина 20 %. Концентрация раствора аммиака 15 %.

10. Определить массу этаноламинов, образующихся при взаимодействии 400 кг этиленоксида с водным раствором аммиака при температуре 50 °С. Смесь образующихся этаноламинов состоит из 80 % моно-, 15 % ди- и 5 % триэтаноламина. Степень превращения этиленоксида 100 %. 6 % этиленоксида расходуется на побочное образование этиленгликоля.

11. Винацетат получают из ацетилен и уксусной кислоты в реакторе внутренним диаметром 3,2 м с псевдоожиженным слоем катализатора (высота слоя в стационарном состоянии 3,5 м). Ацетилено-кислотная смесь (мольное соотношение ацетилен : кислота = 2,7:1) поступает с объемной скоростью 113 ч<sup>-1</sup>; в этих условиях степень конверсии уксусной кислоты в винацетат за один проход через реактор составляет 44 %. Определить площадь поверхности теплообмена встроенного змеевика, если тепловой эффект процесса (1378 кДж на 1 кг винацетата) снимается за счет образования водяного пара в трубах змеевика. Коэффициент теплопередачи принять 149 Вт/(м<sup>2</sup>·К), средний температурный напор 78 К.

12. Винацетат получают окислительной этерификацией этилена в трубчатом реакторе. Часть выделяющейся теплоты (33 % от теплового эффекта процесса) снимают в межтрубном пространстве реактора за счет преобразования в час 980 кг конденсата в водяной пар (теплота парообразования 2021 кДж/кг). Определить, массовую производительность реактора по винацетату, если тепловой эффект процесса равен 4877 кДж на 1 кг прореагировавшей уксусной кислоты, а селективность по винацетату равна 91 %.

13. Винацетат получают окислительной этерификацией этилена в трубчатом реакторе. Число труб 3265, их рабочая длина 4 м (каждая), диаметр 30×2,5 мм. В реактор поступает в час 9250 кг сырьевой смеси, в которой мольное соотношение этилен : уксусная кислота : кислород равно 1:0,8:0,2. Определить производительность 1 м<sup>3</sup> катализатора, если степень конверсии этилена за один проход равна 20 %, а селективность по винацетату 95 %.

14. Винацетат получают газовой окислительной этерификацией этилена на установке производительностью по винацетату 4200 кг/ч. В трубах реактора размещен катализатор, производительность 1 м<sup>3</sup> которого равна 300 кг винацетата в час. В реактор поступает исходное сырье в мольном соотношении этилен : уксусная кислота : кислород, равном 1:0,4:0,2. Определить объемную скорость подачи сырьевой смеси, если степень конверсии этилена за один проход равна 15 %, а селективность по винацетату 90 %.

## 2. ПРОЦЕССЫ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ И СУЛЬФИРОВАНИЯ

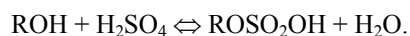
*Сульфатированием* называют реакции образования сложных эфиров серной кислоты – алкилсульфатов ROSO<sub>2</sub>OH. В отличие от этого, при *сульфировании* получаются сульфокислоты (RSO<sub>2</sub>OH или ArSO<sub>2</sub>OH), а также их производные, в которых атом серы непосредственно связан с атомом углерода.

### 2.1. СУЛЬФАТИРОВАНИЕ СПИРТОВ И ОЛЕФИНОВ

#### 2.1.1. 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 ≈ 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, мало растворимых в серной кислоте, заметно диффузионное торможение процесса, что требует интенсивного перемешивания.

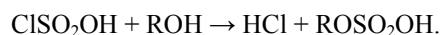
При сульфатировании получается ряд побочных продуктов. Так, за счет дегидратирующего действия серной кислоты образуются олефины, выход которых растет для вторичных и, особенно, для третичных спиртов. Из-за окисляющего влияния серной кислоты образуются альдегиды и кетоны, способные к дальнейшему осмолению 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:

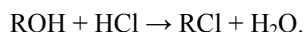


Сульфаминовая кислота как сульфатирующий агент мало активна и обладает "мягким" действием: реакция ее со спиртами протекает при 100...125 °С.

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:

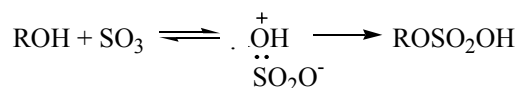


Несмотря на высокую активность, хлорсульфоновая кислота обладает "мягким" действием, и реакция протекает почти с теоретическим выходом. При повышении температуры и особенно при сульфатировании вторичных спиртов растет выход хлорпроизводных, образующихся по реакции



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

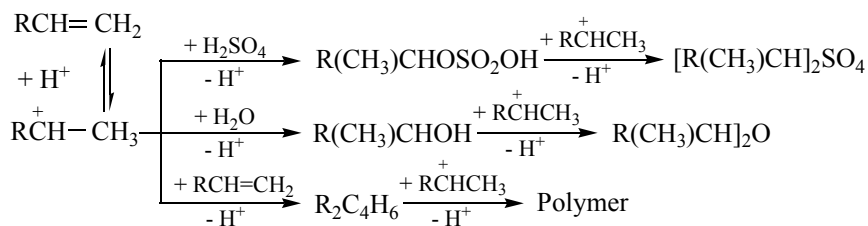
В качестве сульфатирующего агента может использоваться *триоксид серы*. Его электрофильные свойства обусловлены наличием вакантных орбиталей; за их счет он может связываться с кислородным атомом спирта, образуя комплекс, который превращается в алкилсерную кислоту:



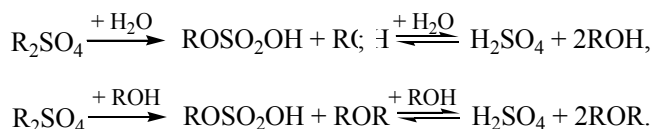
Сама химическая реакция протекает практически мгновенно и при взаимодействии с газообразным триоксидом серы лимитируется его диффузией, завершаясь в пограничной пленке жидкой фазы. Ввиду высокой экзотермичности реакции это способствует местным перегревам и образованию побочных продуктов (олефины, карбонильные 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 SO<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 молярное отношение олефина и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 алкилсульфаты. 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 сульфозэфирной группы.

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

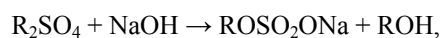
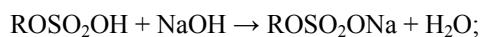
Скорость реакции растет с повышением кислотности среды, которая сильно зависит от концентрации серной кислоты. Олефины не растворимы в кислоте, поэтому большую роль играет диффузионное торможение процесса при переходе молекулы олефина из углеводородной в сернокислотную фазу, которое вместе с теплоотводом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

### 2.1.2. 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 и др.

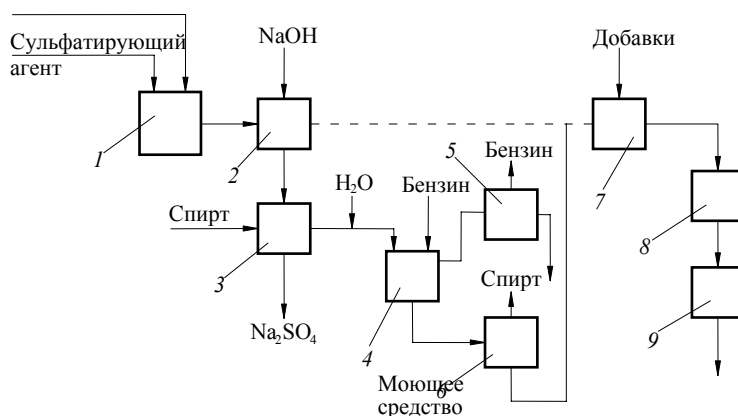
При сульфатировании спиртов полученная масса содержит в основном алкилсерную кислоту; имеются также непревращенная серная кислота и спирт. При сульфатировании олефинов в смеси, кроме того, присутствуют непревращенный олефин и небольшое количество диалкилсерной кислоты, простого эфира и полимеров. Блок-схема переработки этой массы изображена на рис. 13. Массу нейтрализуют концентрированной щелочью в блоке 2, не допуская повышения температуры выше 60 °С. При этом алкилсерная кислота переходит в соль, диалкилсульфат 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 отделяют 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 блок 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.

При упрощенной схеме выпуска низкокачественного моющего средства типа алкилсульфата блоки 3, 4, 5 и 6 отсутствуют, а нейтрализованная смесь прямо поступает на смешение и расфасовку или предварительно проходит не изображенный на схеме блок отгонки органических веществ с перегретым паром. В таком моющем средстве содержится много сульфата натрия.

ROH (олефин)



**Рис. 13. Схема основных процессов производства ПАВ типа алкилсульфатов:**

1 – сульфатирование; 2 – нейтрализация; 3 – отделение сульфата натрия;

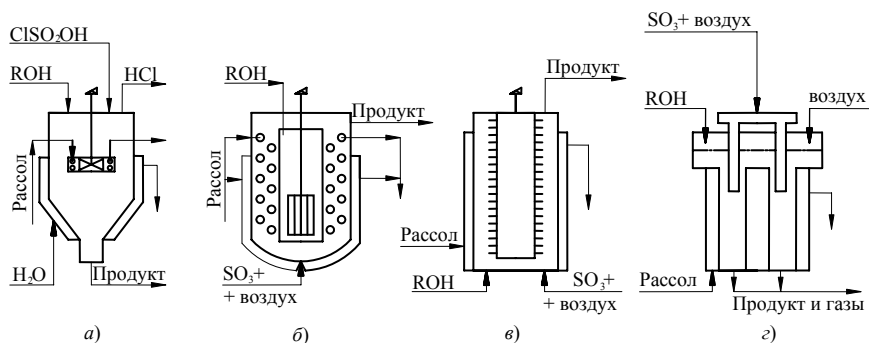
4 – экстракция; 5 – регенерация бензина и выделение непревращенного органического реагента; 6 – регенерация спирта-растворителя; 7 – смешение с другими компонентами МС; 8 – сушка; 9 – измельчение и расфасовка

Недостатками рассмотренного производства являются неполное использование реагентов, получение отхода или балласта  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 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 эквивалентного 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  $\text{HCl}$ ) можно утилизировать в виде 20...30%-ной 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  $\text{HCl}$ , 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  $\text{HCl}$ .

Схема одного из таких аппаратов изображена на рис. 14, а. 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  $\text{HCl}$ . Полученная масса поступает прямо на нейтрализацию щелочью, причем схема этого производства включает только блоки 1, 2, 7, 8 и 9 из рис. 13, а также дополнительный блок утилизации  $\text{HCl}$ .



**Рис. 14. Реакторы для процессов сульфатирования и сульфирования:**  
*a* – аппарат с реакционной тарелкой (стакан); *б* – реактор с турбинной мешалкой;  
*в* – аппарат с вращающимся внутренним барабаном; *г* – пленочный реактор

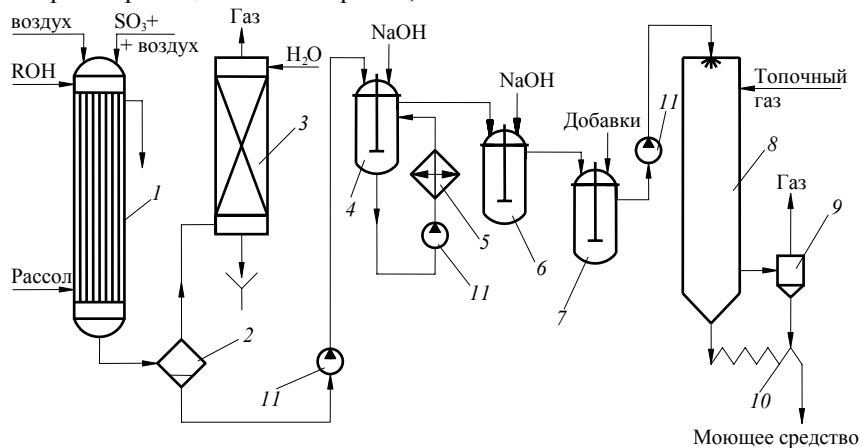
**Сульфатирование спиртов триоксидом серы** имеет те же преимущества, что и сульфатирование хлорсульфоновой кислотой. Кроме того, триоксид серы дешевле хлорсульфоновой кислоты, при сульфатировании  $SO_3$  не образуется  $HCl$  и, следовательно, не нужна стадия утилизации  $HCl$ .

Главные трудности в реализации сульфатирования спиртов триоксидом серы – очень высокая скорость и большая экзотермичность 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. 14, *б*, *в* и *г*. В одном из них применяют каскад из двух-трех реакторов с турбинными мешалками, охлаждающими змеевиками и рубашками (рис. 14, *б*). 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. 14, *в*) имеются кожух с охлаждающей рубашкой и внутренний вращающийся барабан; на его внешней поверхности есть штыри, способствующие лучше перемешиванию и турбулизации потока реагентов, движущихся снизу вверх в узком кольцевом пространстве между кожухом и барабаном. Эта конструкция достаточно сложная, и сейчас применяют главным образом пленочные реакторы. Они бывают (рис. 14, *г*) 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. 15. 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, имею-



**Рис. 15. 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

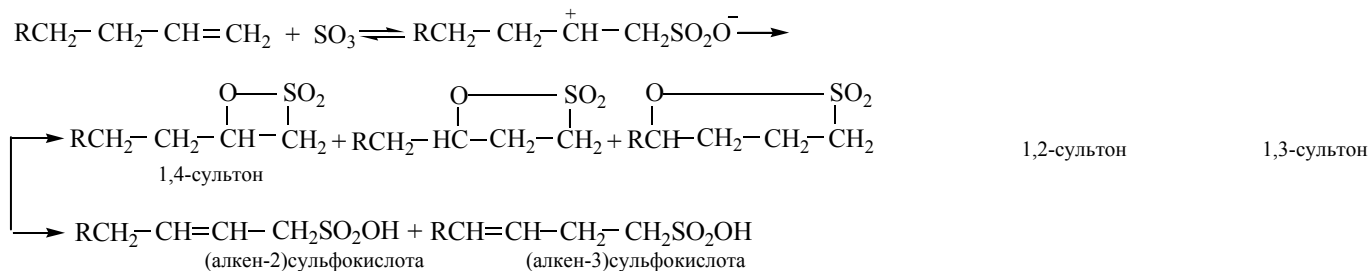
щим мешалку и выносной холодильник 5, через который жидкость прокачивается насосом. Температура при нейтрализации не должна превышать 60 °С. После этого в аппарате 6 с мешалкой проводится более точная нейтрализация смеси. Нейтрализованная масса, содержащая алкилсульфат и воду, поступает далее в смеситель 7, где к ней добавляют другие компоненты моющего средства (фосфаты или дифосфаты, сода, отбеливатели, карбокси-метилцеллюлоза). 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.

## 2.2. ПРОЦЕССЫ СУЛЬФИРОВАНИЯ

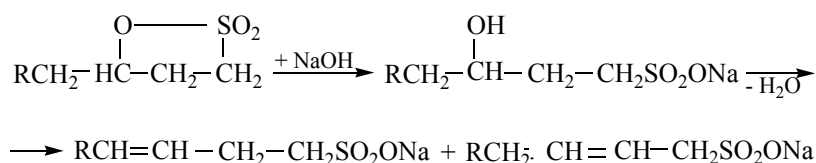
Реакция сульфирования типична для ароматических соединений, но она имеет практическое значение также для олефинов.

### 2.2.1. Сульфирование олефинов

В отличие от рассмотренного выше сульфатирования олефинов серной кислотой, при действии на них олеума или  $\text{SO}_3$  происходит сульфирование с образованием связи C-S. Электрофильные свойства  $\text{SO}_3$  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  $\alpha$ -гидроксисульфокислоты. 1,3- и 1,4-сультоны более стойки к гидролизу, но при повышенной температуре они также дают гидроксисульфокислоты, которые при 130...150 °C отщепляют воду и образуют алкенсульфонаты натрия:

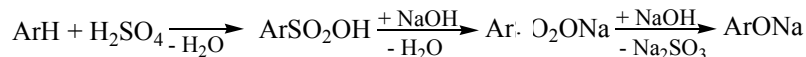


В промышленности применяют способ сульфирования олефинов парами  $\text{SO}_3$ , разбавленными воздухом. Этот способ по высокой экзотермичности и скорости, а также по другим характеристикам и по условиям реакции аналогичен сульфатированию спиртов при помощи  $\text{SO}_3$ . Применяются те же типы реакторов (рис. 14, б, в и з), а технологическая схема отличается от приведенной на рис. 15 только тем, что после нейтрализации реакционной массы имеется дополнительный узел дегидратации, состоящий из подогревателя и реактора-гидролизера, работающего при 150 °C.

Этим путем получают новый тип ПАВ –  $\alpha$ -алкенсульфонаты. Их синтезируют из  $\text{SO}_3$  и  $\alpha$ -олефинов, получаемых термическим крекингом парафина или алюминийорганическим синтезом.

### 2.2.2. Сульфирование ароматических соединений

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



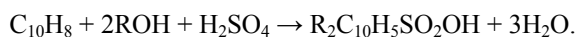
Сульфокислоты являются также промежуточными веществами при синтезе некоторых красителей; их применяют как дубители и катализаторы. Сульфированием сшитых полимеров и сополимеров (особенно стирола с дивинилбензолом) получают наиболее распространенный тип ионообменных смол (сульфокатиониты), используемых 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  $\text{RArSO}_2\text{ONa}$ .

ПАВ типа алкиларенсульфонатов имеют алкильную группу, связанную с ароматическим ядром (гидрофобная часть), и гидрофильную сульфонатную группу  $\text{SO}_2\text{ONa}$ . 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.

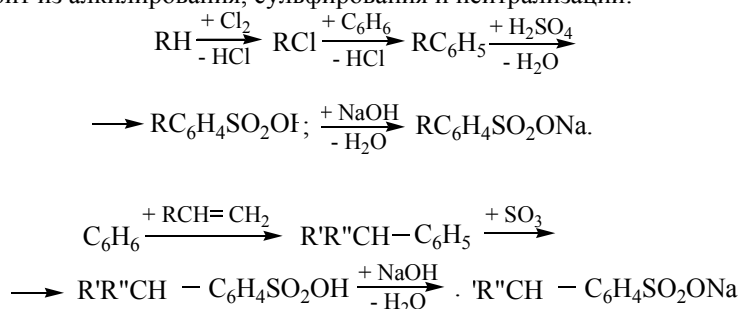
*Синтетические алкиларенсульфонаты* (сульфонолы) являются основными синтетическими моющими веществами, составляющими около 50 % их общей продукции. Первый известный продукт этого рода – *некаль* – получали, обрабатывая нафталин изопропанолом (или изобутанолом) и серной кислотой. Серная кислота выполняет одновременно роль и катализатора алкилирования и сульфорирующего агента, причем в ядро вводятся 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

ва полученных алкиларенсульфонатов существенно зависят от строения алкильной цепи. Так, при 1-положении фенилсульфонатной группы и 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<sub>10</sub>–C<sub>16</sub>, лучше всего C<sub>11</sub>–C<sub>14</sub>. 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 ( $\alpha$ -олефины) или внутренним положением двойной связи, полученные крекингом твердого парафина, алюминий-органическим 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:

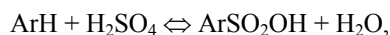


Полученный продукт представляет собой смесь сульфонов, имеющих алкильные группы разной длины. Кроме того, из-за изомеризирующего влияния AlCl<sub>3</sub> при алкилировании образуется смесь веществ, в которых фенилсульфонатная группа связана с различными вторичными атомами углерода алкильной группы.

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<sub>3</sub>.

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  $\approx 146$  кДж/моль. Равновесие реакции при обычных условиях сдвинуто вправо, но при повышенной температуре и 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 быстрее бензола, причем получается 75 % *para*-, 20 % *ortho*- и 5 % *meta*-толуолсульфокислот. Электроотрицательная сульфогруппа значительно дезактивирует ароматическое ядро, вследствие чего не удастся ввести вторую сульфогруппу при действии серной кислотой. 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  $\pi$  сульфирования. Она численно равна той концентрации SO<sub>3</sub> в отработанной кислоте, при которой сульфирование больше не идет ( $\pi$  сульфирования для бензола 64, для нафталина 56, для нитробензола 82). Зная  $\pi$  сульфирования и концентрацию SO<sub>3</sub> в исходной кислоте ( $a$ ), рассчитывают количество кислоты, необходимое для сульфирования 1 моль ароматического соединения, по формуле

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

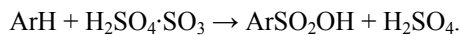
где 80 – молекулярная масса SO<sub>3</sub>. Приведенная формула показывает, что для снижения расхода H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и уменьшения количе-



ства 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 с 100 %-й серной кислотой ( $a = 81,7$ ) только 162 г. При этом получается соответственно 182 и 82 г отработанной кислоты.

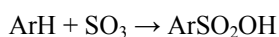
Ввиду невысокой активности серной кислоты как сульфлирующего агента обычно проводят процесс при повышенной температуре (80...100 °С и более). Реакционная масса состоит из двух фаз, причем сама химическая реакция протекает в кислотной фазе и уже при небольшом перемешивании лимитируется скоростью химического превращения без существенного влияния диффузионных факторов.

*Сульфирование олеумом и SO<sub>3</sub>.* Реакции ароматических соединений с олеумом протекают 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 %-ного олеума. Во второй стадии в сульфировании начинает принимать участие серная кислота.

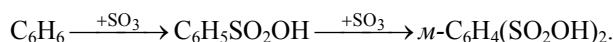
*Сульфирование свободным триоксидом серы*



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 выделяющегося тепла.

При использовании олеума и SO<sub>3</sub>, 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:

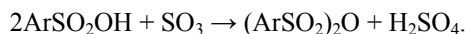


Это используют при целевом синтезе м-бензолдисульфокислоты и из нее резорцина, когда первую стадию ведут с помощью H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а вторую под действием олеума.

При сульфировании олеумом и SO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>:



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<sub>3</sub> ограничивают оптимальным соотношением реагентов, способом их смешения и главным образом температурой, которая при сульфировании олеумом и SO<sub>3</sub> обычно изменяется от -10 до 40...60 °С.

**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.

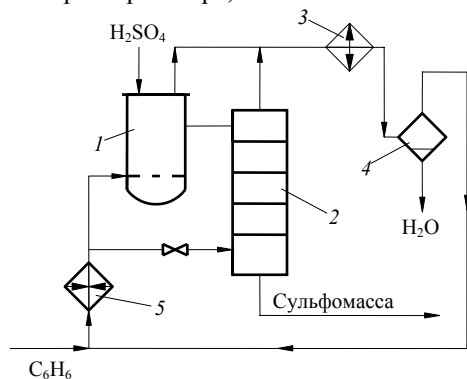
При сульфировании серной кислотой эта проблема наиболее просто решается для достаточно летучих ароматических углеводородов, когда образующуюся воду можно отгонять в виде азеотропной смеси с непревращенным углеводородом. Этот метод, получивший название *сульфирования "в парах"*, особенно широко применяется 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 °С), необходимой для эффективного удаления воды. Этот процесс можно осуществить периодическим или непрерывным методом. Схема реакционного узла для непрерывного сульфирования бензола "в парах" приведена на рис. 16.

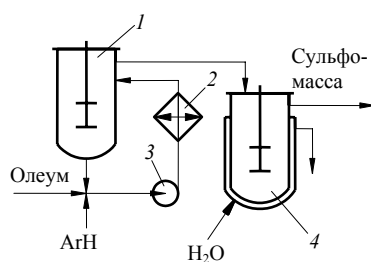
Свежий и оборотный бензол испаряют и перегревают в аппарате 5 и подают в реактор 1 через барботер. Серная кислота (в виде купоросного масла с 90...93 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) непрерывно поступает в тот же реактор. Он не имеет ни поверхностей теплообмена, ни мешалки (их функции выполняют барботирующие 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 аппаратов 1 и 2 вместе с захваченными ими парами воды конденсируются в холодильнике-конденсаторе 3, а конденсат разделяется в сепараторе 4 на водный и бензолный слой. Бензолный слой после предварительной нейтрализации (на схеме не показана) возвращают в процесс.

Другой способ более полного использования SO<sub>3</sub> состоит в применении олеума для сульфирования ароматических соединений. Олеум имеет высокое начальное содержание SO<sub>3</sub>, и его расход на сульфирование и образование отхода H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на единицу количества продукта ниже, чем при использовании серной кислоты.

Сульфирование олеумом нередко проводят периодическим способом, постепенно добавляя к олеуму при перемешивании и охлаждении ароматический углеводород, но завершая реакцию при повышенной температуре. Непрерывный процесс сульфирования олеумом при синтезе ПАВ (рис. 17) осуществляют в каскаде из трех-четырех реакторов с мешалками (на схеме изображены только два). В первом реакторе, снабженном выносным рас-



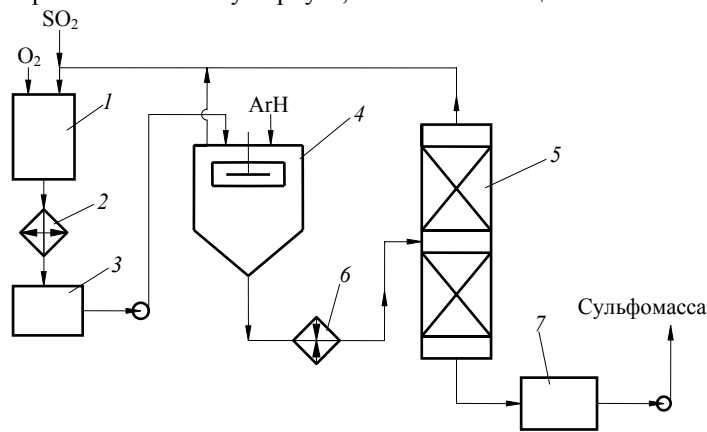
**Рис. 16. Схема сульфирования бензола "в парах":**  
1, 2 – реакторы; 3 – холодильник-конденсатор;  
4 – сепаратор; 5 – испаритель



**Рис. 17. Реакционный узел для сульфирования олеумом:**  
1, 4 – реакторы; 2 – выносной холодильник; 3 – насос

сольным холодильником 2, ведут первую, наиболее экзотермичную, стадию почти полного исчерпания избыточного  $\text{SO}_3$ , 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  $\text{SO}_3$ . Существуют два варианта сульфирования ароматических соединений  $\text{SO}_3$ . Первый применим для малолетучих веществ и заключается в сульфировании парами  $\text{SO}_3$ , разбавленными воздухом. По условиям реакции и типу реакторов (см. рис. 14, б, в и г) процесс аналогичен сульфированию спиртов и олефинов этим же агентом. Второй вариант состоит в проведении реакции в жидком диоксиде серы, в котором растворимы как  $\text{SO}_3$ , так и ароматический углеводород. При температуре кипения жидкого диоксида серы, равной  $-10^\circ\text{C}$ , процесс протекает в мягких гомогенных условиях, причем тепло реакции снимают за счет испарения  $\text{SO}_2$ ; этим обеспечивается отсутствие перегревов и снижается роль побочных реакций. При таком способе сульфирования применяют такой же реактор, как для сульфатирования спиртов хлорсульфоновой кислотой (см. рис. 14, а). Неполная схема процесса изображена на рис. 18. Это производство обычно комбинируют с частичным окислением  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  техническим кислородом в блоке 1. Продукты после охлаждения и конденсации в холодильнике 2 собирают в сборнике 3 в виде 10...15%-ного раствора  $\text{SO}_3$  в жидком  $\text{SO}_2$ . Этот раствор, а также раствор алкилароматического углеводорода в жидком  $\text{SO}_2$  вводят на тарелку (стакан) реактора 4; он перетекает на стенку корпуса, и там в стекающей вниз пленке реакция за-

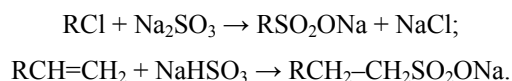


**Рис. 18. Схема сульфирования в растворе жидкого диоксида серы:**  
1 – блок окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ ; 2 – холодильник;  
3, 7 – сборники; 4 – реактор; 5 – испаритель; 6 – подогреватель

вершается. Жидкость, выходящая из реактора, еще содержит 5...7%  $\text{SO}_2$ , 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. 15. Газообразный  $\text{SO}_2$  с верха реактора и испарителя возвращают в блок 1.

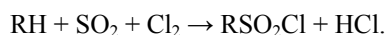
### 2.3. СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЕ И СУЛЬФООКИСЛЕНИЕ

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.:

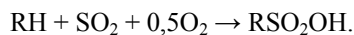


К 1940 г. были открыты две важные реакции насыщенных углеводородов – сульфохлорирование и сульфоокисление, занявшие для углеводородов этого класса такое же место, как действие серной кислоты и ее производных на ароматические соединения.

*Сульфохлорирование* состоит во взаимодействии диоксида серы и хлора с парафином при облучении



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

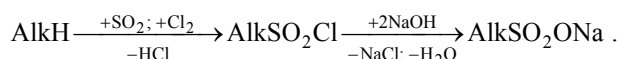


Благодаря этим процессам стало возможным получать сульфоокислоты алифатического ряда путем замещения атомов водорода в парафинах.

Моющие вещества получают при нейтрализации соответственно сульфонилхлорида 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 используются главным образом в виде водных растворов в качестве эмульгаторов, вспомогательных средств, жидких мыл и добавок к другим моющим веществам.

### 2.3.1. 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 сульфонилхлориды – весьма реакционноспособные вещества, пригодные для синтеза ряда ценных продуктов. Они реагируют со спиртами, фенолами, аминами и дают 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 дает каучукоподобный полимер, легко вулканизуемый диаминами.

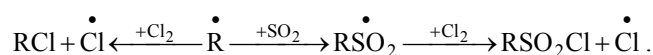
**Основные закономерности реакции.** Сульфохлорирование является сильно экзотермическим и необратимым процессом; его осуществляют путем барботирования газообразных диоксида серы и хлора через исходный реагент при облучении ультрафиолетовым светом. Аналогично хлорированию парафинов реакция протекает по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

- зарождение цепи:  $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cl}\cdot$ ;
- развитие цепи:  $\text{Cl}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{HCl}$ ;
- $\text{R}\cdot + \text{SO}_2 \rightarrow \text{R}\dot{\text{S}}\text{O}_2$ ;
- $\text{R}\dot{\text{S}}\text{O}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{RSO}_2\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$ .

По имеющимся данным квантовый выход достигает 2000.

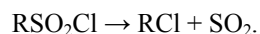
Чтобы избежать ингибирования реакции кислородом, при сульфохлорировании необходимо пользоваться газом, полученным испарением жидкого хлора. Кроме того, предъявляются дополнительные требования к качеству органического сырья: оно не должно содержать серосодержащих и других примесей, оказывающих ингибирующее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

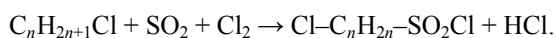
Относительная реакционная способность различных атомов водорода при сульфохлорировании иная, чем при хлориро-

вании, из-за пространственных затруднений при подходе молекулы диоксида серы к третичному алкильному радикалу:

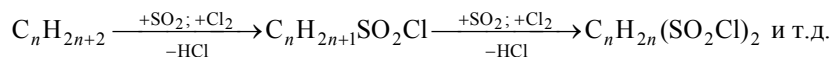
*втор- > перв- > трет-.*

Это приводит к тому, что при сульфохлорировании изопарафинов доля побочной реакции хлорирования значительно повышается. В случае *n*-парафинов  $C_{12}-C_{18}$  получают 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 хлорсульфонил-хлориды:



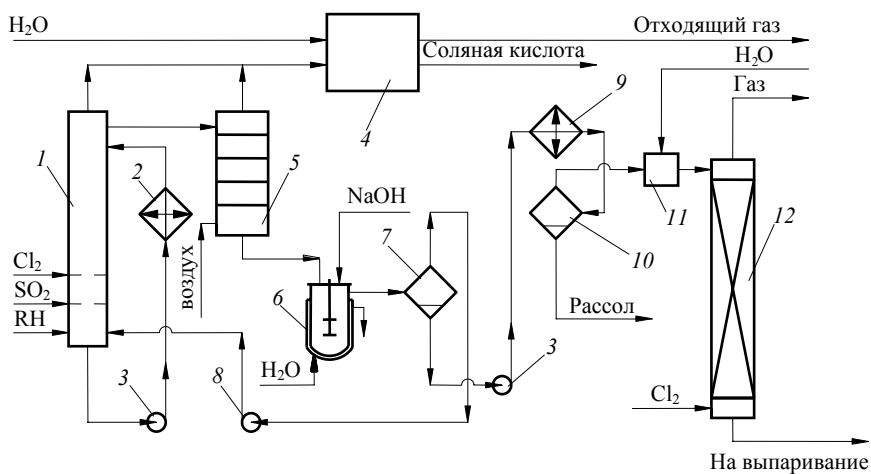
Сульфохлорирование, как и хлорирование парафинов, принадлежит к типу последовательно-параллельных процессов. Образовавшийся вначале моноссульфонилхлорид подвергается дальнейшему замещению, при котором получается дисульфонилхлорид и т.д.:



Вторая стадия протекает медленнее первой, так как хлорсульфонильная группа снижает способность к дальнейшему замещению. Вследствие этого максимальное содержание моноссульфонилхлорида в реакционной массе довольно высоко и достигает 50 % (мол.). При этом состав продуктов зависит, как и в других аналогичных случаях, от соотношения исходных реагентов, т.е. 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 моноссульфонилхлорида нужен избыток углеводорода, а в реакционной массе допускается накопление только ограниченного количества сульфонилхлоридов. Непрореагировавший углеводород после его отделения от продуктов реакции возвращают на сульфохлорирование. Необходимость такой процедуры вызвана малой поверхностной активностью дисульфонов и экономией в расходе сырья. В промышленной практике реакцию чаще всего ведут до накопления 30 % (масс.) сульфонилхлоридов с рециркуляцией 70 % (масс.) нейтрального масла. При этом сульфонилхлориды содержат около 94 % (масс.) моно- и 6 % (масс.) дизамещенных соединений.

**Технология получения алкансульфонатов.** По технологии у реакции сульфохлорирования 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  $\gamma$ -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. 19. Хлор, полученный испарением жидкого хлора, и газообразный  $SO_2$  в 5 %-ном 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; в нем  $HCl$  поглощают водой с получением концентрированной соляной кислоты, и затем осуществляют санитарную очистку газа в щелочном скруббере.



**Рис. 19. 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

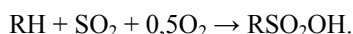
Полученная смесь из сульфохлоратора через боковой перелив поступает в отдувочный аппарат 5, где из нее током воздуха удаляют растворившиеся HCl и SO<sub>2</sub>. Затем смесь нейтрализуют водным раствором щелочи при ≈ 100 °С в нейтрализаторе 6 и отстаивают в сепараторе 7. Верхний слой содержит непревращенные 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 (рассол) еще содержит до 20 % алкансульфонатов, которые приходится экстрагировать спиртом.

Клейстер алкансульфонатов из сепаратора 10 разбавляют водой до 20 %-ной 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 %-ного раствора алкансульфонатов в воде.

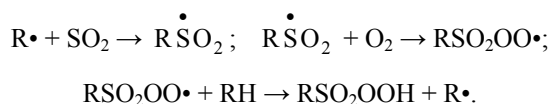
### 2.3.2. Сульфоокисление парафинов

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

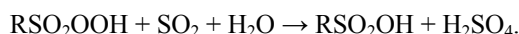


и является необратимой и сильно экзотермической. Она ускоряется под влиянием облучения или инициаторов радикально-цепных процессов, что определенно указывает на ее свободно-радикальный механизм. В этом отношении имеется много сходства с реакциями сульфохлорирования и окисления.

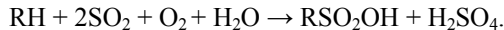
Свободный радикал, образовавшийся при зарождении цепи, начинает цепь превращений, состоящую из следующих элементарных стадий:



При этом промежуточно образуются алкилсульфопероксидный 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<sub>2</sub> в серную кислоту, сама превращаясь в сульфокислоту:



Следовательно, суммарное уравнение реакции таково:

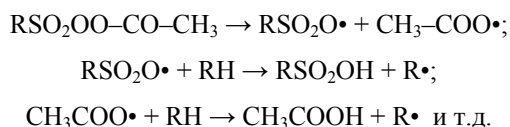


Реакция с высшими парафинами отличается малой длиной цепи (5...10) в отличие от сульфохлорирования, где длина цепи достигает нескольких тысяч. Это требует значительных затрат на облучение.

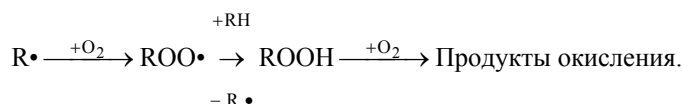
Другой метод проведения сульфоокисления был разработан с целью снижения расхода диоксида серы и использования пероксидных соединений для иницирования реакции. Весь процесс разделяется на две стадии. На первой сульфоокисление проводят при облучении в безводной среде, но в присутствии уксусного ангидрида, 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 соединений 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<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, 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. Вниз 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 идет 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 50 %-ной пастообразной смеси алкансульфоната с водой.

При двухстадийном процессе с участием уксусного ангидрида реакцию ведут в двух разных аппаратах. 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.

Оба метода получения алкансульфонатов (реакциями сульфохлорирования и сульфоокисления) имеют свои достоинства и недостатки. При первом расходуется много щелочи и хлора, который теряется в виде трудно используемых отходов. В этом отношении сульфоокисление более выгодно, но зато при нем растет потребление диоксида серы и побочно образуется серная кислота, а при двухстадийном процессе требуется дополнительно уксусный ангидрид ( $\approx 90$  кг на 1 т сульфоната). Все сказанное привело к тому, что процессы сульфохлорирования и сульфоокисления 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.

### ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Сульфирования нафталина ведут при 150...160 °С 800 кг серной кислоты ( $d = 1,831$ ). В цехе имеется серная кислота с  $d = 1,814$ . Сколько потребуется кислоты  $d = 1,814$  для сульфирования 670 кг нафталина? Какое количество серной кислоты в пересчете на 100 % перерасходовано по сравнению с сульфированием серной кислотой с  $d = 1,831$ ?

2. Сульфирование нафталина в 2-сульфокислоту ведут 96 %-ной серной кислотой, которую берут с 10 %-ным избытком против теоретического количества, при 160 °С в течение 3 часов. В сульфомассе содержится около 4 % 1-нафталинсульфокислоты и около 9 % не вступившего в реакцию нафталина. Рассчитать материальный баланс сульфуратора в производстве 2-сульфокислоты (1 т).

3. Рассчитать расход сырья при сульфатировании алкилбензола. Производительность установки сульфирования – 2779 кг/ч 100 %-ного алкилбензолсульфоната натрия (АБСН). Молекулярные массы: алкилбензолсульфоната натрия – 342, алкилбензола (АБ) – 240, алкилбензолсульфокислоты (АБСК) – 320. Содержание несulfированных соединений в АБ – 2 % (масс); глубина сульфирования – 98 %; содержание в газовой смеси триоксида серы – 4,4 % (об.); диоксида серы – 0,1 % (об.); концентрация товарного гидроксида натрия – 42 % (масс). 17 кг/т триоксида серы растворяется в АБСК, 2,9 кг/т триоксида серы уходит с отходящими газами.

4. Найти расход сырья при сульфатировании первичных синтетических жирных спиртов (СЖС). Производительность установки по получению алкилсульфатов – 2649 кг/ч 100 %-ного основного вещества; молекулярная масса алкилсульфата натрия – 317, первичных жирных спиртов – 215, алкилсульфоэфира – 295; содержание несulfированных соединений по отношению к основному веществу – 5 % (масс); глубина сульфатирования – 95 %; содержание триоксида серы в газовой смеси – 4,4 % (об.); содержание диоксида серы в газовой смеси – 0,1 % (об.); концентрация товарного гидроксида натрия – 42 % (масс). 1,8 кг/т триоксида серы растворяется в моноалкилсульфоэфире, 3,02 кг/т триоксида серы уходит с отработанными газами на очистку.

5. Состав моющего порошка [в % (масс.)]: алкилбензолсульфоната натрия – 20,0; неионогенных ПАВ – 2,0; натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) – 0,9; триполифосфата натрия – 40,0; сульфата натрия – 25,7; жидкого стекла – 1,0; отбеливателя оптического – 0,2; отдушки парфюмерной – 0,2; воды – 10,0. Состав исходного сырья [в % (масс.)]: алкилбензолсульфоната – 45,0; несulfированных соединений – 1,0; сульфата, сульфита и хлорида натрия – 10,0; воды – 44. Состав исходной КМЦ [в % (масс.)]: основного вещества в сухом продукте – 42,0; воды – 13,5. Свойства исходных веществ: массовая доля сухих веществ в жидком стекле – 0,394; влажность сульфата натрия – 0,3 % (масс). Потери сырья в производстве принимаем равными 2 % (масс). Определить расход сырья при приготовлении 1 т композиции универсального СМС.

6. Рассчитать расход щелочи на нейтрализацию алкилбензолсульфокислоты (АБСК) и омыление первичных синтетических жирных кислот (СЖК). Производительность установки по порошку СМС типа "Лотос" – 17 т/ч. В составе порошка в качестве ПАВ содержится только АБСН в количестве 12 % (масс.) 100 %-ного вещества. На установке нейтрализации необходимо получать 100 %-ный АБСН или 40 %-ного раствора АБСН. Молекулярные массы: АБСК – 320, АБСН – 342, СЖК – 274, мыла СЖК – 296.

### 3. НИТРОВАНИЕ

Нитрование состоит в синтезе нитросоединений ( $RNO_2$  или  $ArNO_2$ ), в которых атом азота связан непосредственно с углеродным атомом, а не через атом кислорода, как в нитроэфирах  $RONO_2$ .

Нитрогруппа может быть введена в органические соединения различными методами, зависящими от класса исходных углеводородов. В промышленности главное значение имеют следующие:

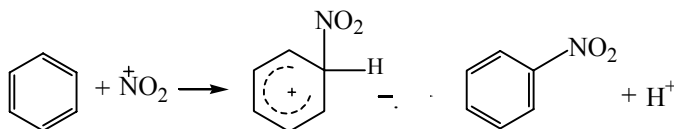
- 1) нитрование в ароматическое ядро;
- 2) нитрование насыщенных углеводородов.

### 3.1. НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Нитрование ароматических соединений чаще всего осуществляется смесью азотной и серной кислот. Последняя одновременно является катализатором, водоотнимающим средством и веществом, способствующим более полному использованию азотной кислоты, препятствующим окислительным процессам. В нитрующей смеси происходит кислотно-основное взаимодействие, которое ведет к образованию очень активного нитрующего агента-иона нитрония  $\text{NO}_2^+$



атакующего ароматическое ядро:



Влияние заместителей на реакционную способность ароматического ядра и ориентацию вступающей нитрогруппы такое же, как при других реакциях электрофильного замещения в ароматическое ядро. Ввиду значительного дезактивирующего влияния нитрогруппы каждая последующая стадия нитрования протекает значительно медленнее предыдущей. Поэтому реакцию можно осуществить с высоким выходом любого из продуктов последовательно-параллельного замещения (моно-, ди- или тринитропроизводных), подбирая силу нитрующего агента и температуру. Так, при нитровании толуола вначале в более мягких условиях ( $40^\circ\text{C}$ ) образуются моонитротолуолы (смесь 58...59 % *орто*-, 4...5 % *мета*- и 36...39 % *пара*-изомеров), которые затем в более жестких условиях ( $70...80^\circ\text{C}$ ) дают динитротолуолы (смесь в основном 2,4- и 2,6-изомеров) и в конце концов – тринитротолуол.

Условия реакции, определяемые в основном температурой процесса и нитрующей способностью серно-азотной смеси, зависят от реакционной способности ароматического соединения. Нитрующая способность исходной смеси кислот определяется концентрациями в ней серной кислоты  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , азотной кислоты  $C_{\text{HNO}_3}$  и воды. Для количественной оценки нитрующей способности исходной смеси кислот пользуются фактором нитрующей активности (*ф.н.а.*):

$$\text{ф.н.а.} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \frac{140}{140 - C_{\text{HNO}_3}}.$$

В формуле дробь характеризует разбавление кислоты выделяющейся водой, величина эта равна

$$\frac{140}{140 - C_{\text{HNO}_3}} = \frac{100}{100 - C_{\text{HNO}_3} + \frac{18}{63} C_{\text{HNO}_3}} = \frac{100}{100 - 0,714 C_{\text{HNO}_3}},$$

где 18 и 63 – молекулярная масса воды и азотной кислоты.

Следовательно, *ф.н.а.* численно равен концентрации отработанной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при условии полного использования  $\text{HNO}_3$ . При этом для нитрования каждого ароматического соединения имеется свое предельное значение *ф.н.а.*, тем более высокое, чем ниже реакционная способность этого соединения. В действительности берут некоторый избыток  $\text{HNO}_3$ , что вызвано стремлением к интенсификации процесса и более полному превращению ароматического соединения. Естественно, что степень использования азотной кислоты оказывается в таком случае ниже 100%. Так, в предыдущем примере нитрования толуола *ф.н.а.* на первой стадии должен быть равен 70, на второй 82, а для дальнейшего превращения в тринитротолуол даже 93. При указанных условиях степень использования азотной кислоты достигает соответственно 96, 90 и 50...60%. Аналогично этому бензол последовательно нитруется в нитробензол (*ф.н.а.* = 70;  $65...70^\circ\text{C}$ ), а последний – в *m*-динитробензол (*ф.н.а.* = 88 при  $80...90^\circ\text{C}$ ).

Нитрование ароматических соединений является необратимой и весьма экзотермической реакцией ( $\approx 151$  кДж на одну нитрогруппу). Как и при сульфировании, тепловой эффект возрастает из-за разбавления нитрующей смеси выделяющейся водой и меняется в зависимости от концентрации серной кислоты.

При нитровании углеводородов или хлорпроизводных реакционная масса состоит из двух несмешивающихся жидкостей. Во избежание местных перегревов и побочных реакций окисления необходимо интенсивное охлаждение и перемешивание, что одновременно способствует ускорению процесса. Его обычно проводят в каскаде реакторов с мешалками; после каждого аппарата установлен сепаратор для отделения органической фазы от нитрующей смеси. При этом свежую нитрующую смесь (или углеводород) подают в последний реактор, где необходимы наиболее жесткие условия для исчерпывающего нитрования исходного вещества. Отработанные кислоты из этого реактора отделяют и направляют в предыдущий аппарат и т.д.; так совершается противоток нитрующей смеси по отношению к органическому реагенту (рис. 20).

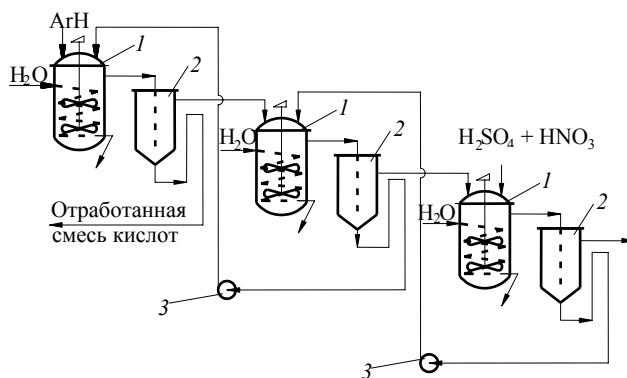


Рис. 20. Реакционный узел для нитрования ароматических соединений:  
1 – нитраторы; 2 – сепараторы; 3 – насосы

Ароматические нитросоединения играют важную роль как взрывчатые вещества и промежуточные продукты для получения главным образом аминов (анилин из нитробензола, толуидины из мононитротолуола, *m*-фенилендиамин и *m*-толуиленидиамин из динитробензола и динитротолуола). Нитрофенолы обычно получают через стадию сульфирования (сами фенолы легко окисляются азотной кислотой):



Нитрофенолы применяют для ряда синтезов, в том числе в производстве средств защиты растений, обладающих высокой инсектицидной активностью.

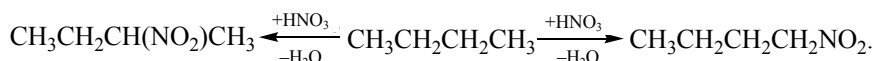
### 3.2. НИТРОВАНИЕ ПАРАФИНОВ

Нитрование парафинов было впервые осуществлено М.И. Коноваловым в конце XIX в. В дальнейшем практическое значение получили следующие методы нитрования парафинов:

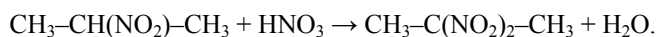
- 1) в газовой фазе при 350...500 °С с помощью HNO<sub>3</sub> 40...70 %;
- 2) в жидкой фазе при 100...200 °С с HNO<sub>3</sub> 50...70 %;
- 3) в жидкой или газовой фазе диоксидом азота.

При нитровании парафинов нитрогруппа вступает в любое положение в исходном углеводороде, замещая атомы водорода при различных углеродных атомах; их реакционная способность изменяется в том же порядке, что и при хлорировании парафинов: (*трет-* > *втор-* >> *перв-*).

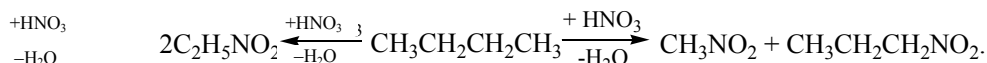
Повышение температуры ведет к выравниванию реакционной способности, но в любом случае (когда это возможно исходя из строения исходного углеводорода) образуется смесь изомерных нитропарафинов, причем изомеризации углеродного скелета не происходит:



Нитрогруппа сильно препятствует дальнейшему замещению, поэтому при газофазном нитровании, которое всегда осуществляют с избытком углеводорода (от 3:1 до 10:1), динитропроизводные не образуются. Однако в случае жидкофазного нитрования мононитросоединение растворяется в азотной кислоте значительно лучше, чем исходный углеводород, и наблюдается образование динитропроизводных. При этом вторая нитрогруппа вступает или в положения, удаленные от первой, или к тому же углеродному атому, у которого уже находится нитрогруппа. Следовательно, подобно хлорированию, дезактивируются главным образом атомы водорода у соседних углеродных атомов. Вследствие этого из 2-нитропропана можно с хорошим выходом получить 2,2-динитропропан:



В процессах высокотемпературного газофазного нитрования парафинов всегда получают также низшие нитропарафины, образующиеся в результате деструкции углеродной цепи. Состав их соответствует расщеплению любой C–C-связи в исходной молекуле:



Этот процесс можно назвать деструктивным нитрованием. Для разветвленных углеводородов он наблюдается в меньшей степени, чем для парафинов с прямой цепью, но удлинение цепи при прочих равных условиях способствует более значительной деструкции при нитровании. Так, в результате реакций парафинов с азотной кислотой при 420 °С получают следующие количества низших нитропарафинов из:

- *n*-бутана – 32 %;
- *n*-пентана – 42 %;
- изопентана – 38 %;
- 2,2-диметилпропана – 27 %.

Понижение температуры приводит к уменьшению доли деструктивного нитрования. Поэтому при жидкофазных реак-



циях низшие нитропарафины, как правило, не образуются. Например, нитрование пропана азотной кислотой дает следующие суммарные количества нитрометана и нитроэтана (в % от суммы нитропарафинов): 35 % при 430...450 °С, 39 % при 505...510 °С, 57 % при 590...595 °С.

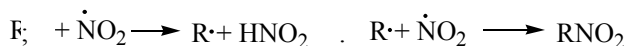
Главной нежелательной реакцией во всех процессах нитрования является окисление парафинов азотной кислотой или диоксидом азота. Вследствие этого выход по азотной кислоте довольно низкий – большей частью 50...80 %. В продуктах окисления обнаружены альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты, оксид и диоксид углерода и др. С другой стороны, за счет восстановления нитрующего агента получаются низшие оксиды азота и даже свободный азот. При нитровании циклопарафинов, например циклогексана, среди продуктов окисления получены также дикарбоновые кислоты, а именно адипиновая, глутаровая и янтарная, образовавшиеся за счет окислительной деструкции цикла. Окислительные процессы усиливаются с повышением температуры. Поэтому для каждого углеводорода имеется оптимальная температура нитрования, дающая лучший выход нитросоединений. При нитровании диоксидом азота эта температура ниже, чем при использовании азотной кислоты.

Сравнение азотной кислоты и диоксида азота как нитрующих агентов при соответствующих оптимальных температурах показывает, что в случае азотной кислоты выход нитропарафинов по азоту и образование олефинов, альдегидов и кетонов являются более высокими, чем с диоксидом азота, а выход нитропарафинов по исходному углеводороду и образование оксидов углерода – более низкими. При использовании HNO<sub>3</sub> снижается также время контакта, необходимое для достаточно полного завершения процесса.

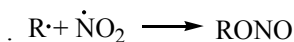
Реакция нитрования парафинов относится к свободно-радикальным процессам. Свободные радикалы возникают за счет гомолитического расщепления азотной кислоты и последующего взаимодействия образовавшихся частиц с углеводородом:



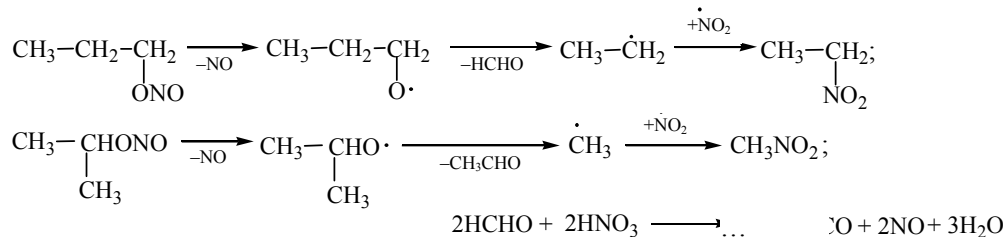
Диоксид азота, выделившийся при первой из реакций или тот, что используется в качестве нитрующего агента, также способен реагировать с углеводородом, отрывая от него атом водорода (это объясняется строением диоксида азота, имеющего неспаренный электрон). Основная реакция нитрования протекает путем взаимодействия свободных радикалов с диоксидом азота, что не позволяет развиваться цепному процессу:



Процессы деструктивного нитрования и окисления обусловлены образованием азотистой кислоты, а также образованием нитритов:



Дальнейшая цепь превращений при деструктивном нитровании пропана может быть изображена так:



**Технология нитрования.** Из реакций газофазного нитрования парафинов промышленное значение получил процесс нитрования пропана азотной кислотой 40...70 %. Оптимальная температура составляет 400...450 °С при давлении 0,5...1 МПа; мольное отношение пропана к азотной кислоте около 5:1. Смесь получаемых нитропарафинов содержит:

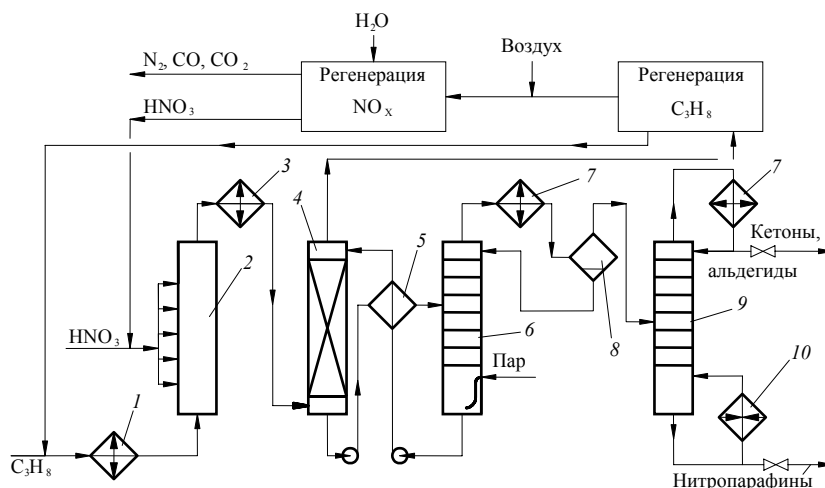
- 25 % нитрометана ( $t_{кип} = 101,2$  °С);
- 10 % нитроэтана ( $t_{кип} = 114$  °С);
- 25 % 1-нитропропана ( $t_{кип} = 131,6$  °С);
- 40 % 2-нитропропана ( $t_{кип} = 120,3$  °С).

Их можно разделить ректификацией.

Нитропарафины являются бесцветными жидкостями со слабым запахом. Они применяются в качестве растворителей и имеют большое значение как промежуточные продукты органического синтеза. Из них получают нитроспирты, аминоспирты, нитроолефины, взрывчатые вещества.

Технологическая схема газофазного нитрования пропана азотной кислотой изображена на рис. 21. Процесс осуществляется в цилиндрическом аппарате 2 адиабатического типа, не имеющем теплообменных устройств. Тепло реакции расходуется на нагревание исходного углеводорода и испарение азотной кислоты, которую впрыскивают в реакционное пространство через форсунки, расположенные в разных точках по высоте аппарата. Этим достигается большой избыток углеводорода по отношению к кислоте во всем объеме реактора, предотвращается возможность образования взрывоопасных смесей, перегревов и слишком глубокого окисления.

Подогретый пропан поступает в низ реактора. Продукты нитрования и окисления вместе с непрореагировавшим пропаном, который берет в значительном избытке, охлаждаются водой в холодильнике 3 и поступают в абсорбер 4 для улавливания продуктов окисления (альдегиды и кетоны) и конденсации нитросоединений. Абсорбер орошается водным раствором гидроксиламинхлорида, связывающего летучие карбонильные соединения в виде оксимов. Жидкость из куба абсорбера направляется в отпарную колонну 6, где нитропарафины, а также альдегиды и кетоны, образовавшиеся



**Рис. 21. Технологическая схема нитрования пропана:**

1 – подогреватель; 2 – реактор; 3 – холодильник; 4 – абсорбер; 5 – теплообменник;  
6 – отпарная колонна; 7 – конденсатор; 8 – сепаратор;  
9 – ректификационная колонна; 10 – кипятильник

при гидролизе оксимов, отгоняются от абсорбента, который после охлаждения в теплообменнике 5 возвращают в абсорбер. Пары из отпарной колонны 6 конденсируются в конденсаторе 7, а в сепараторе 8 разделяются на два слоя. Нижний, водный слой возвращают на верхнюю тарелку отпарной колонны, а верхний, органический слой направляют в ректификационную колонну 9. Там отгоняются легколетучие альдегиды и кетоны, а смесь нитропарафинов собирается в кубе колонны. Нитропарафины поступают на дальнейшую переработку, состоящую в их очистке и ректификации, при которой последовательно отгоняют воду, нитрометан, нитроэтан, 2-нитропропан и 1-нитропропан.

Экономичность процесса в значительной степени зависит от возможности регенерации пропана и оксидов азота, присутствующих в газах, уходящих из абсорбера. Эти газы содержат  $\approx 85\%$   $C_3H_8$  и  $10\%$   $NO$ . В системе регенерации пропан выделяют из смеси путем компримирования и охлаждения или абсорбции керосином, в котором нерастворимы другие компоненты ( $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ). К оставшемуся газу добавляют воздух, образовавшийся диоксид азота улавливают водой или разбавленной азотной кислотой. При этом оксиды азота превращают в азотную кислоту, а остаточный газ сбрасывают в атмосферу. Регенерированные пропан и азотную кислоту смешивают со свежими реагентами и возвращают в нитратор.

Производство нитропарафинов описанным методом является взрывоопасным. Кроме того, аппаратура подвергается действию сильноагрессивной азотной кислоты при высокой температуре, и для изготовления аппаратуры применяют легированную сталь, ферросилид, титан и тантал (последний стоек к действию азотной кислоты при любых условиях).

Самым эффективным методом жидкофазного нитрования парафинов  $>C_{10}$ , кипящих выше  $160...180^\circ C$ , является нитрование парами азотной кислоты. В этом случае жидкий углеводород в реакторе барботажного типа нитруют при  $130...220^\circ C$ . В змеевик, погруженный в реакционную массу, непрерывно подают жидкую кислоту. При нагревании и испарении кислота поглощает тепло, выделяющееся во время реакции. Пары кислоты попадают затем в распределительное устройство и барботируют через реакционную массу, осуществляя нитрование углеводорода. Преимуществом этого метода является наличие в реакционном объеме только незначительного количества паров азотной кислоты, благодаря чему процесс безопасен и легко контролируется.

Для нитрования более низкокипящих углеводородов ( $C_6-C_9$ ), дающих в газовой фазе слишком много продуктов расщепления, существует два жидкофазных метода. Оба они связаны с применением повышенного давления ( $0,2...1$  МПа), необходимого для поддержания реакционной массы в жидком состоянии. При одном из них реакция проводится при помощи жидкого диоксида азота, который в отличие от азотной кислоты способен растворяться в углеводородах. Смесь пропускают через охлаждаемый трубчатый аппарат при  $170...180^\circ C$  и времени контакта, измеряемом несколькими минутами. По другому методу нитрование осуществляют азотной кислотой  $50...70\%$  при  $120...180^\circ C$ . Ввиду высокой экзотермичности процесса и гетерофазности реакционной массы, способствующих возникновению местных перегревов, необходимо интенсивное перемешивание или циркуляция жидкости и ее эффективное охлаждение. Процесс ускоряется при добавке диоксида азота, играющего роль инициатора, генерирующего свободные радикалы.

### ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. На установку нитрования бензола до нитробензола подают бензол ( $1000$  кг/ч) и нитрующую смесь, массовая доля серной кислоты в которой равна  $46\%$ . Ф.н.а. смеси равен  $72$ ; азотную кислоту подают с избытком  $3\%$  от теоретического. Определить массовую долю азотной кислоты в нитрующей смеси, массовый расход смеси и производительность установки по нитробензолу, если выход нитробензола равен  $97\%$  от теоретического.

2. Производительность установки нитрования бензола  $5000$  кг нитробензола в час. Нитрующая смесь имеет следующий массовый состав:  $34\%$  азотной кислоты,  $55\%$  серной кислоты и  $11\%$  воды. Избыток азотной кислоты, подаваемой в процесс –  $2\%$  от теоретического; выход нитробензола  $96\%$  в расчете на исходный бензол. Определить фактор нитрующей активности смеси и массовые расходы бензола и нитрующей смеси.

3. Производительность установки нитрования пропана составляет  $600$  кг нитропропана в час. Мольное соотношение пропана и азотной кислоты равно  $5:1$ , выход нитропропана  $48\%$  в расчете на исходную кислоту. Определить массовый расход разбавленной азотной кислоты, массовая доля  $HNO_3$  в которой равна  $70\%$ , и объемный расход пропана.

4. Массовый расход азотной кислоты, массовая доля  $HNO_3$  в которой равна  $70\%$ , на установке нитрования пропана составляет  $1600$  кг/ч; пропан подают в мольном соотношении к кислоте  $6:1$ . Выход нитропропана  $45\%$  в расчете на исходную ки-

слоту; объем реактора  $0,5 \text{ м}^3$ . Определить производительность  $1 \text{ м}^3$  реакционного объема по нитропропану и время пребывания реакционной смеси в реакторе. Коэффициент увеличения объема газов 0,8.

5. При нитровании пропана получают смесь нитро-производных такого массового состава: 25 % нитрометана, 10 % нитроэтана, 65 % нитропропанов. Производительность установки по нитропропанам 550 кг/ч. В реактор подают в час 1300 кг разбавленной азотной кислоты, массовая доля  $\text{HNO}_3$  в которой равна 68 %. Определить степень использования азотной кислоты на процессы нитрования и селективность процесса по нитропропанам.

6. В трубчатый реактор газофазного нитрования пропана подают в час 1700 кг азотной кислоты, массовая доля  $\text{HNO}_3$  в которой равна 65 %, и пропан в мольном соотношении к кислоте 5:1. Процесс длится 1,5 с при  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  и 0,7 МПа. Определить объем реактора. Коэффициент увеличения объема газов 1,7.

7. Производительность установки нитрования бензола равна 5000 кг нитробензола в час. Выход нитробензола 97 % в расчете на исходный бензол; нитрующую смесь подают из расчета 4,5 кг смеси на 1 кг бензола; время пребывания смеси в реакторе 12 мин. Определить вместимость реактора, если коэффициент его заполнения равен 0,8. Плотность бензола  $880 \text{ кг/м}^3$ , плотность нитрующей смеси  $1600 \text{ кг/м}^3$ .

8. На установку нитрования толуола подают в час 3500 кг нитрующей смеси, массовая доля серной кислоты в которой равна 70 %; фактор нитрующей активности смеси равен 75. Азотную кислоту подают в 5 %-ном избытке от расчетного количества; выход нитросоединений 97 % в расчете на исходный толуол. В процессе нитрования (температура  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) выделяется теплота в количестве 151 кДж на 1 нитрогруппу; эту теплоту снимают, подавая в змеевики реактора рассол с температурой  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  (на входе) и  $+10 \text{ }^\circ\text{C}$  (на выходе). Определить необходимую площадь поверхности теплообмена, если коэффициент теплопередачи равен  $150 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{K)}$ .

9. Производительность нитратора по нитробензолу 3 т/ч. Выход нитробензола 98 % от теоретического. Состав нитрующей смеси [% (масс.)]:  $\text{HNO}_3 - 20$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 60$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 20$ . Расход нитрующей смеси составляет 4 кг на 1 кг бензола. Составить материальный баланс процесса.

10. Газофазное нитрование пропана осуществляют парами азотной кислоты (мольное соотношение парафина и кислоты 10 : 1) при  $350 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $0,1 \dots 1,5 \text{ МПа}$ . Выход нитропарафинов составляет 70 % в расчете на азотную кислоту. Определить производительность установки по нитропропану и количество парафина необходимого для проведения процесса, если в аппарат подают 1500 кг азотной кислоты, массовая доля  $\text{HNO}_3$  в которой равна 75 %.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>1. ПРОЦЕССЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ</b> .....	3
1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ	3
1.2. АЛКИЛИРОВАНИЕ ПО АТОМУ УГЛЕРОДА .....	6
1.2.1. Химия и теоретические основы алкилирования ароматических соединений .....	6
1.2.2. Технология алкилирования ароматических углеводородов	10
1.2.3. Алкилирование фенолов .....	17
1.2.4. Алкилирование парафинов .....	20
1.3. АЛКИЛИРОВАНИЕ ПО АТОМАМ КИСЛОРОДА, СЕРЫ И АЗОТА .....	24
1.3.1. О-алкилирование .....	24
1.3.2. S-алкилирование .....	27
1.3.3. N-алкилирование .....	29
1.3.3.1. Синтез аминов из хлорпроизводных .....	29
1.3.3.2. Синтез аминов из спиртов .....	33
1.4. ПРОЦЕССЫ ОКСИАЛКИЛИРОВАНИЯ И ДРУГИЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ $\alpha$ -ОКСИДОВ .....	36
1.4.1. Химия и теоретические основы процессов .....	36
1.4.2. Технология синтезов из $\alpha$ -оксидов .....	39
1.5. ВИНИЛИРОВАНИЕ .....	48
1.5.1. Винилирование, катализируемое солями переходных металлов .....	48
1.5.2. Винилирование, катализируемое щелочами .....	51
1.6. АЛКИЛИРОВАНИЕ ПО АТОМАМ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ .....	53
1.6.1. Синтез кремнийорганических соединений .....	53
1.6.2. Алюминийорганические соединения и синтезы на их основе	57

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ .....	62
<b>2. ПРОЦЕССЫ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ И СУЛЬФИРОВАНИЯ ....</b>	<b>65</b>
2.1. СУЛЬФАТИРОВАНИЕ СПИРТОВ И ОЛЕФИНОВ .....	65
2.1.1. Химия и теоретические основы процесса .....	65
2.1.2. Технология сульфатирования .....	68
2.2. ПРОЦЕССЫ СУЛЬФИРОВАНИЯ .....	72
2.2.1. Сульфирование олефинов .....	72
2.2.2. Сульфирование ароматических соединений .....	73
2.3. СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЕ И СУЛЬФООКИСЛЕНИЕ .....	80
2.3.1. Сульфохлорирование парафинов .....	81
2.3.2. Сульфоокисление парафинов .....	85
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ .....	87
<b>3. НИТРОВАНИЕ .....</b>	<b>89</b>
3.1. НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	89
3.2. НИТРОВАНИЕ ПАРАФИНОВ .....	91
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ .....	96