

ТЕХНОЛОГІЯ ОСНОВНОГО ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ.

Промисловий органічний синтез, його значення і розвиток

Промисловість основного органічного синтезу є однією з найважливіших галузей хімічної промисловості і вданий час розвивається особливо інтенсивно. Важливе значення сучасної промисловості основного органічного синтезу обумовлене тим, що вона виробляє хімічні продукти, необхідні для виробництва пластичних мас, гуми, хімічних волокон, барвників, сільськогосподарських отрутохімікатів і інших речовин і матеріалів, без яких неможливий розвиток і прогрес багатьох галузей народного господарства.

Ще до середини позаминулого віку органічні речовини одержували головним чином з рослинної і тваринної сировини. Зараз різноманітні органічні продукти виготовляються головним чином з поширеного карбонвмісної сировини (природні і попутні нафтові гази, гази нафтопереробки, коксовий газ, генераторні гази, ацетилен, вугілля, нафта, деревина і ін.).

Органічні продукти, які одержуються синтетичними методами є не тільки повноцінними заміниками природних матеріалів, але в багатьох випадках володіють більш цінними властивостями ніж у природних речовин, або у продуктів одержаних старими способами.

Серед продуктів, які раніше вироблялися з менш доступної і більш дорогої рослинної і тваринної сировини, а тепер одержуються синтетичними методами можна назвати етиловий спирт, оцтову кислоту, різні види синтетичних канчуків, гліцерин, жирні кислоти і ін.

Прикладами синтетичних речовин, які переважають природні продукти по ряду цінних специфічних властивостей, можуть служити, органічне скло, яке одержують з метилметакрилату і яке не б'ється, велика кількість синтетичних барвників з різноманітними відтінками забарвлення, що відсутні у природних барвників, лікарські речовини з новими фармакологічними властивостями і т.д.

На початковій стадії розвитку промисловості органічного синтезу видатну роль зіграли роботи М.М.Зініна, О.М.Бутлерова, В.В.Марковнікова, М.Г.Кучерова, А.Байера, Е.Фішера і др..

В 60-х роках XIX століття в Німеччині, у зв'язку з розвитком текстильної промисловості і недостатньою кількістю природних барвників, виникають перші виробничі установки для синтезу барвників з ароматичних вуглеводнів кам'яновугільної смоли. Поряд з промисловим синтезом барвників стало розвиватися виробництво синтетичних лікарських речовин на основі ароматичних сполук, одержаних з продуктів коксохімічної промисловості (похідні аніліну, саліцилової і бензойної кислот і ін.), а також виробництво вибухових нітросполук (тринітрофенол, або мелініт, тринітротолуол, або тротил і ін.).

В 90-х роках виникло виробництво синтетичних продуктів аліфатичного ряду – чотирьох хлористого вуглецю (негорючий розчинник) із сірководню, мурашиної кислоти (для часткової заміни оцтової кислоти) на основі карбон(II) оксиду. На початку XX ст. почалося виробництво синтетичної оцтової кислоти і етилового спирту з ацетилену.

Під час першої світової війни, багато хімічних продуктів, що раніше завозилися з Німеччини, стали дефіцитними в країнах анти німецької коаліції. У зв'язку з цим у Росії, Англії, Франції і США були побудовані заводи по виробництву лікарських речовин, барвників, вибухових і інших продуктів. В подальшому більшість з воєнно-хімічних виробництв були пристосовані для виробництва різноманітних органічних речовин (так звана асиміляція воєнної промисловості).

Швидкому росту світової промисловості органічного синтезу у 20-30-х роках XX ст. сприяли велика кількість науково-технічних досягнень. Особливо велике значення мав розвиток процесів крекінгу і піролізу нафти, переробки природних газів, виробництво кальцій карбїду і електролізу натрій хлориду, що дозволило забезпечити промисловість органічного синтезу

вуглеводневою сировиною – нижчими олефінами і ацетиленом, а також хлором (для одержання хлорорганічних продуктів).

Велику роль у виникненні нових методів синтезу зіграло широке використання каталітичних процесів, дякуючи чому стало можливим прискорення і спрощення багатьох раніше застосовуваних багатоступневих методів. Велике значення для промисловості органічного синтезу мав також розвиток теорії дистиляції і сорбції, що дало можливість розробити методи чіткого розділення різноманітних сумішей органічних сполук. Дуже плідним виявився накопичений в промисловості синтетичного аміаку досвід використання високих тисків і каталізу в газо фазних процесах з рециркуляцією реагентів. Досягнення в області хімічної переробки парафінових вуглеводнів дозволили розширити сировинну базу органічного синтезу.

З розвитком техніки не тільки виникла потреба в продуктах органічного синтезу, але і появилася необхідність виробництва нових синтетичних матеріалів.

Так з розвитком авто- і авіатранспорту значно збільшився попит на каучук для виготовлення шин, що стимулювало створення виробництва синтетичних каучуків. Поява двигунів нового типу викликало необхідність організації виробництва високооктанового рідкого палива – бензинів, які містили ізооктан, кумол і інші вуглеводні з підвищеним октановим числом, а також виробництво антидетонаторів – тетраетилсвинцю і ін. З розвитком літакобудування зросла потреба в без осколочному склі. Це послужило стимулом для створення методів синтезу акрилових ефірів – вихідних сполук для одержання органічного скла. У зв'язку зі збільшенням виробництва лако-фарбових матеріалів створилась велика потреба у синтетичних розчинниках і плівкоутворюючих речовинах. Швидкий розвиток виробництва пластичних мас і штучних волокон вимагало великої кількості напівпродуктів для одержання різноманітних синтетичних смол. Дефіцитність природних жирів, що застосовувалися у миловарінні, викликала необхідність створення

виробництва синтетичних миючих засобів. Дуже великі успіхи досягнуті у області синтезу нових цінних лікарських речовин і інсектофунгіцидів.

Зараз світова промисловість органічного синтезу виросла у крупну галузь індустрії і досягла великого розвитку як по різноманітності (асортименту), так і по об'єму виробництва.

СИРОВИННА БАЗА І ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ

В початковий період розвитку промисловості органічного синтезу для одержання вихідних карбонвмісних речовин застосовувались сполуки, які виділялися з кам'яновугільної смоли (бензол, толуол, нафталін, фенол і ін.), а також одержувані з рослинної і тваринної сировини, наприклад продукти бродіння цукристих речовин (етилловий спирт, масляна кислота і ін.), продукти сухої перегонки, або хімічної обробки деревини (оцтова кислота, метиловий спирт, ацетон, целюлоза), продукти розщеплення жирів (гліцерин і жирні кислоти). Потім в якості вихідних речовин стали застосовувати також карбід кальцію (для одержання ацетилену і ціанаміду кальцію), сірковуглець, генераторні гази, що містять карбон(II) оксид, - одну з найважливіших вихідних речовин для ряду синтезів.

В останні десятиліття сировинна база промисловості основного органічного синтезу значно розширилася за рахунок використання в якості вихідних речовин вуглеводневих газів (попутні нафтові і природні гази, гази крекінгу нафти, гідрогенізації вугілля і т.д.) з яких виділяють індивідуальні вуглеводні парафінового, олефінового, циклопарафінового і ароматичного рядів, а також одержують суміші гомологів парафінового ряду, що не потребують подальшого розділення.

Аналіз літератури показує що вихідні речовини для основного органічного синтезу раніше являлися побічними продуктами процесів одержання кам'яновугільного коксу, крекінг-бензину і т.д. Тепер більшість вихідних речовин стали цільовими продуктами переробки горючих копалин.

ВИРОБНИЦТВО НЕНАСИЧЕНИХ ОЛЕФІНІВ

Короткий огляд виробництва етилену, пропілену, ізобутилену і стиролу

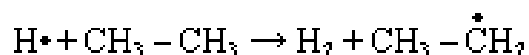
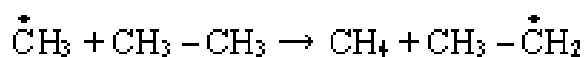
Етилен і пропілен, які широко використовуються в численних процесі і синтезах, є крупнотонажними продуктами. В даний час їх виробляють піролізом нафтової сировини. В якості побічних продуктів їх одержують при термokatалітичних процесах.

Найбільший вихід нижчих олефінів дає піроліз парафінових вуглеводнів нормальної будови. При піролізі етан майже повністю перетворюється в етилен. Мало побічних продуктів утворюється і при піролізі пропану і бутану. Зі збільшенням маси сировини вихід етилену падає, а вихід олефінів >C₄ росте; зменшується співвідношення етилену і пропілену. Ізопарафіни піролізуються важче і дають менший вихід олефінів. Зі збільшенням маси сировини не тільки знижується вихід етилену, але і збільшується вихід коксу. Для зниження коксоутворення вводять водяну пару: 0,6 кг на 1 кг бензину і 0,2 – 0,3 кг на 1 кг етану і пропану. Час контакту при піролізі складає 0,5 с; при більшому часі контакту вихід етилену знижується.

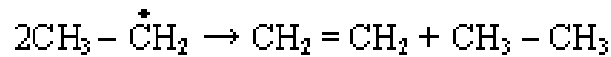
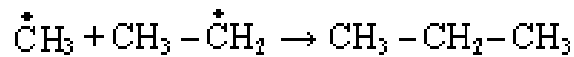
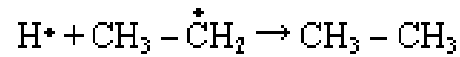
Піроліз протікає по радикально-ланцюговому механізму. Представити первинні реакції утворення етилену на прикладі піролізу етану можна наступним чином. Перша стадія – ініціювання ланцюга через утворення метильних радикалів при високій температурі:



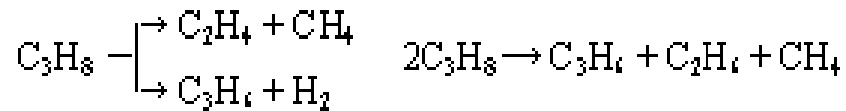
Друга стадія – розвиток ланцюгового процесу



Третя стадія – обрив ланцюга за рахунок рекомбінації радикалів або диспропорціонування:



Для піролізу пропану сукупність первинних реакцій можна зобразити схемою:



В промисловості найбільше поширення одержав піроліз в трубних печах. Принципова схема технологічної установки приведена на рис. 1

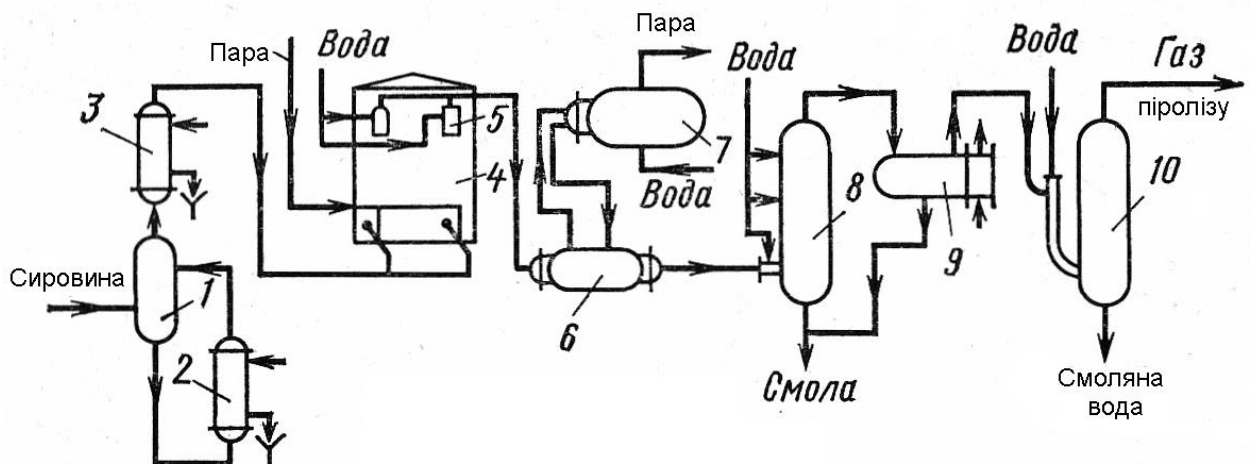


Рис.1. Технологічна схема піролізу рідкої сировини

- 1-сепаратор; 2-випарювач; 3-перегрівач; 4-піч; 5-"гартувальний" апарат;
6-котел-утилізатор; 7-конденсатор; 8-пінний апарат; 9-холодильник;
10-промивний апарат

Рідка сировина поступає в сепаратор 1, а звідти у випарювач 2. Паро-рідинна суміш знову повертається у сепаратор; пари сировини через перегрівач 3 поступають в трубчасту піч 4. На вході в піч до сировини додають водяну пару. Сировина в печі нагрівається до 550-600°C в конвективній секції і до 750-850°C в радіантній секції. На виході з печі газ піролізу піддають "загартуванню" в апараті 5 шляхом вприскування води; при цьому знижується температура газу (до 700°C, якщо тепло газу використовують для одержання водяної пари, і до 200°C, якщо на установці

немає котлів-утилізаторів). Із апарату 5 газ поступає в котел-утилізатор 6, де охолоджується до 350°C , віддаючи тепло дитолілметану, який кипить при 300°C . Дитолілметан конденсується в конденсаторі 7, віддаючи тепло воді; при цьому в конденсаторі утворюється пара з тиском 1,2 МПа. Подальше охолодження газу до $100\text{-}150^{\circ}\text{C}$ відбувається в пінному апараті 8, який зрошується циркулюючою водою; одночасно відбуваються відмивка газу від сажі і коксу, конденсація парів важких вуглеводнів смоли і водяної пари. Після пінного апарату газ в холодильнику 9 охолоджується до 40°C , а кінцеве охолодження до 20°C і відмивка від частинок коксу здійснюється у промивнім апараті 10.

Газ виводять на компримирування, а водно-смоляні конденсати і смоляну воду направляють у відстійники. Легку і важку смолу після відстоювання роздільно відправляють на склад, а воду повертають в "гартувальний", пінний і промивний апарати. Надлишок водного конденсату поступає на очистку (флотація і відпарювання вуглеводнів), після чого його скидають в каналізацію.

В печах застосовують труби з жаростійких сталей, які містять до 25% хрому і 20% нікелю. Температура зовнішніх стінок труб у радіантній секції досягає 1150°C . Є установки піролізу у присутності теплоносія; установки окислювального піролізу (коли кисень вводять разом з сировиною в зону реакції) і установки гомогенного піролізу (коли в якості теплоносія використовують перегріту до 900°C і вище водяну пару).

Одержання ізобутану

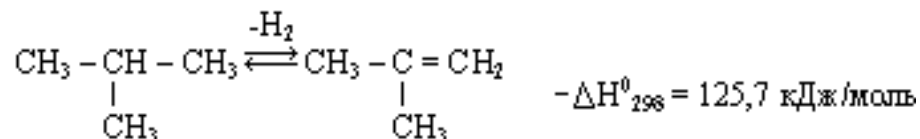
Ізобутан застосовується в промисловості синтетичного каучука для одержання ізобутиленового каучука і бутилкаучука.

Ізобутан $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$ (2-метилпропен) – безбарвний газ з специфічним запахом ($t_{\text{кип.}} = -7^{\circ}\text{C}$).

Ізобутан одержують наступними методами: 1) дегідруванням ізобутану; 2) виділенням з газів крекінгу і піролізу нафти; 3) ізомеризацією н-бутану і

н-бутенів, що містяться в газах крекінгу і піролізу нафти; 4) дегідратацією ізобутилового спирту.

В якості сировини для одержання ізобутану дегідруванням ізобутану використовують гази каталітичного крекінгу. Дегідрування протікає за реакцією



аналогічній реакції дегідрування н-бутану. На рівновагу реакції впливає температура, тиск, каталізатор і т.д. Реакція протікає в псевдо рідкому шарі алюмохромового каталізатора. Умови процесу такі:

Температура, °С

дегідрування 560-600

регенерації каталізатора 600

Об'ємна швидкість подачі ізобутану, год⁻¹ 300

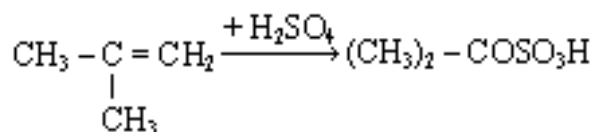
Вихід ізобутану, %:

на пропущений ізобутан 42-48

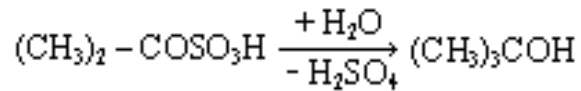
на розкладений ізобутан 82-88

Технологія дегідрування ізобутану у псевдо рідкому шарі каталізатора не відрізняється від технології дегідрування н-бутану. Виділення ізобутану із бутан-бутенової фракції газів крекінгу, яка містить до 12% ізобутану, економічно більш вигідно. З цієї фракції ізобутан витягають сульфатною кислотою або проводять його рідко фазну гідратацію в ізобутиловий спирт на іоннообмінних смолах.

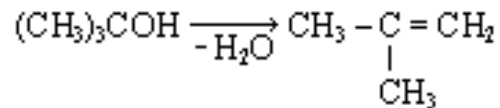
Витяг сульфатною кислотою побудований на взаємодії ізобутану з 55-60%-ною сульфатною кислотою при 35-50°C і утворенням ізобутилсульфату:



Ізобутилсульфат при розбавленні водою легко гідролізується в трет-бутиловий спирт:

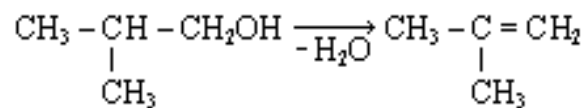


Діючи на триметилкарбінол 15-40%-ною сульфатною кислотою при 65-80°C, одержують 99,93%-ний ізобутилен:



Недоліками даного процесу є необхідність розбавлення сульфатної кислоти і висока корозійна агресивність середовища.

Більш прогресивний процес виділення ізобутану з фракції C₅ на іоннообмінних смолах. Метод заснований на здатності ізобутану реагувати з водою в присутності сульфокатіонітів з утворенням ізобутилового спирту. Послідуною дегідратацією ізобутилового спирту при 350-370°C і 4-5 МПа у присутності алюміній(III) оксиду (каталізатор) одержують ізобутан:



Однак в промисловому масштабі ізобутилен виділяють цим методом тільки у невеликих кількостях.

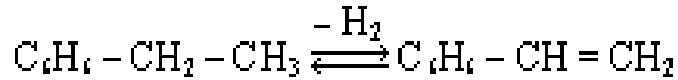
Одержання стиролу

Стирол C₆H₅ – CH = CH₂ (вінілбензол) є важливою вихідною сировиною у виробництві синтетичних канчуків і пластичних мас. Він також використовується у фармацевтичній і лакофарбовій промисловості. Потреба в стиролі з розвитком вказаних галузей весь час зростає.

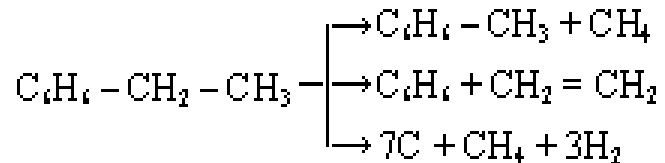
Стирол представляє собою безбарвну прозору рідину з солодкуватим запахом (t_{кип.} = 146°C; t_{пл.} = -30,6°C; d₄²⁰ = 0,906).

Стирол добре розчиняється в органічних розчинниках і обмежено – у воді. На повітрі стирол окислюється з утворенням альдегідів і кетонів, які надають йому неприємний запах. Важлива властивість стиролу – його здатність до полімеризації. Для попередження співполімеризації до нього добавляють інгібітори (гідрохінон і ін.).

Основним способом одержання стиролу є дегідрування етилбензолу. Дегідрування етилбензолу протікає згідно рівняння:



Крім основних реакцій йдуть побічні: утворення толуолу, метану, бензолу, етилену і ін.



Для одержання максимального виходу стиролу процес проводять при високій температурі, пониженому парціальному тиску, у присутності каталізатора. Понижений парціальний тиск етилбензолу створюють, змішуючи його з перегрітою водяною парою, яка є теплоносієм і до того ж вступає в реакцію з карбоном, який відкладається на поверхні каталізатора. В якості промислового каталізатора типу К-22 на основі серум оксиду, який є практично саморегенеруючим і може працювати біля двох років.

На рис. 2 приведена технологічна схема дегідрування етилбензолу.

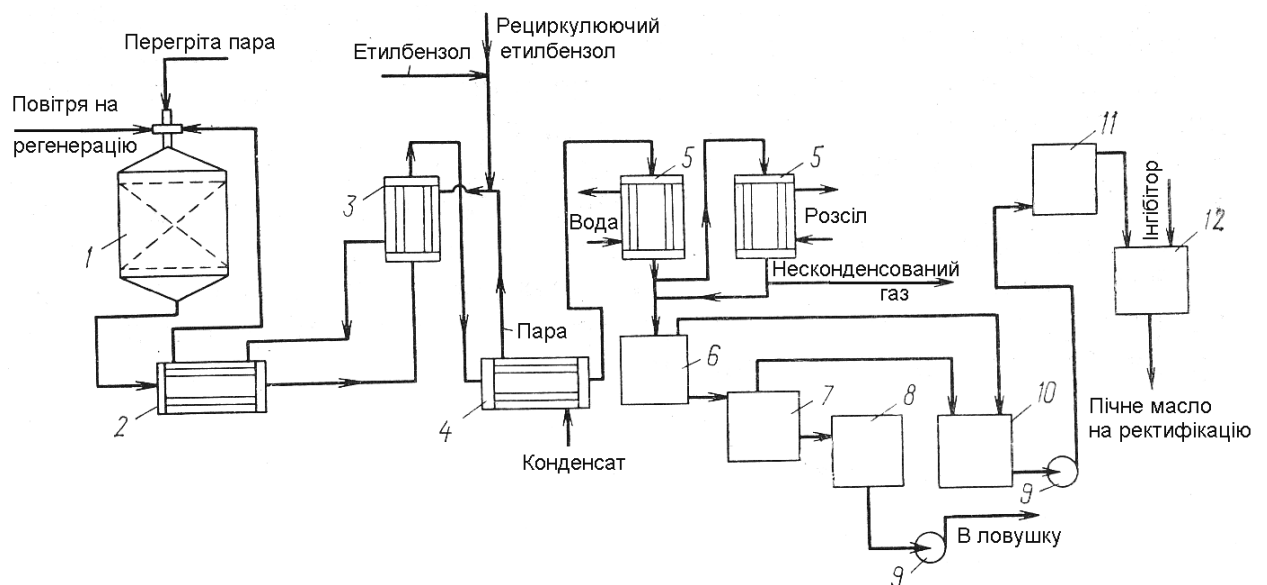


Рис.2. Технологічна схема дегідрування етилбензолу

1-реактор; 2-перегрівач; 3-випарювач; 4-котел-утилізатор; 5-конденсатор;
6, 7, 11-відстійники; 8, 10, 12-ємності

Суміш свіжого і рециркулюючого етилбензолу (шихта) розбавляють водяною парою у масовому співвідношенні 1,0:0,5 і подають у випарювач 3. З випарювача етилбензольну шихту з температурою 130⁰С поступає у перегрівач 2, де перегрівається до 560⁰С. Далі шихту подають у змішувальну камеру реактора 1, в якому вона змішується з перегрітою до 725-750⁰С водяною парою (масове співвідношення пара:етилбензол =2,6:1). Потім парогазова суміш, яка має температуру 640⁰С, поступає на контактування з каталізатором. Реакційні гази проходять зверху вниз через шар каталізатора і виходять з нижньої частини реактора при 590⁰С. Тепло контактного газу використовується в перегрівачі 2 і котлі утилізаторі 4. Далі контактний газ конденсується в системі конденсаторів 5, які охолоджуються водою і розсоллом.

Несконденсований газ, який складається з водню і метану, направляють в паливну сітку, а конденсат розшаровують у відстійниках 6 і 7. Нижній (водний) шар збирають у ємність 8, а верхній (вуглеводневий)-у ємність 10. Водний шар відкачують у відстійну ловушку, а вуглеводневий-у відстійник 11. Там відбувається подальше відділення води і вуглеводневий шар поступає в апарат 12, де до нього добавляють інгібітор полімеризації-гідрохінон. Вуглеводневий шар – так зване пічне масло – нагрівають і направляють на ректифікацію.

В промисловості дегідрування етилбензолу проводять в реакторах двох типів – ізотермічних (трубчастих) і адіабатичних (шахтних).

Ізотермічний реактор представляє собою вертикальний циліндричний апарат, всередині якого розміщені труби (реторти), заповнені каталізатором. Апарат футерований вогнетривкою цеглою. В реакторах цього типу процес дегідрування проводиться при температурі 625-650⁰С, що забезпечує найбільший вихід стиролу.

Адіабатичний реактор представляє собою циліндричний апарат з вуглецевої сталі діаметром приблизно 4 м і висотою 7,5 м. В нижній частині апарату знаходиться решітка, на якій розміщені насадка (два шари) і

каталізатор (шар висотою 1,5-1,8 м). Адіабатичні реактори є більш перспективними, так як дозволяють проводити процес дегідрування в агрегатах більшої одиничної потужності, це пояснюється тим, що тепло, необхідне для реакції, підводиться з перегрітою парою, яка береться у більшій кількості, ніж у випадку ізотермічних реакторів.

ВИРОБНИЦТВО АЦЕТИЛЕНУ

Ацетилен – безбарвний газ, який володіє слабим ефірним запахом. Ацетилен добре розчиняється у багатьох органічних і неорганічних рідинах, що дозволяє виділяти концентрований ацетилен з реакційних газів.. Дякуючи високій розчинності ацетилену в ацетоні (при 20⁰С в 1 об'ємі ацетону розчиняється 23 об'єми ацетилену) його можна зберігати і транспортувати в стиснутому стані в балонах, в яких є насадка з вугілля або пемзи, просочених ацетоном. Ацетилен дуже добре розчиняється у воді: в 1 об'ємі води при 0⁰С розчиняється приблизно 1,73 об'єму ацетилену, при 20⁰С – 1,03 об'єму.

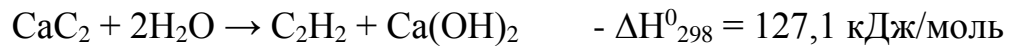
При зіткненні з поверхнями нагрітими до 365-440⁰С, ацетилен спалахує і вибухає; з повітрям і киснем утворює вибухонебезпечні суміші: з повітрям межі вибуховості при 0⁰С складають 2,53-100% (об.) C₂H₂, з киснем – 2,8-78% (об.) C₂H₂. Вибухонебезпечність газоподібного ацетилену можна знизити додаючи до нього газу - розбавлювачі (водень, аміак, азот, інертні газу, водяну пару і ін). Цим часто користуються для безпечного транспортування ацетилену.

Ацетилен володіє високою реакційною здатністю і є одним з найважливіших вихідних речовин в промисловості органічного синтезу. Його застосовують для одержання хлоропренового каучуку, вінілхлориду, ацетальдегіду, оцтового ангідриду, акрилонітрилу, трихлоретилену і ін. Однак приблизно 50% всього виробленого ацетилену витрачається на зварку і різку металів.

Існує два методи виробництва ацетилену – карбідний і з вуглеводнів.

Одержання ацетилену з карбіду кальцію.

Розклад карбіду кальцію водою – сильно екзотермічна реакція



Теоретично для розкладу 1 кг хімічно чистого карбїду кальцію необхідно затратити 0,562 кг води; при цьому вихід ацетилену складе 380 л. Практично вихід ацетилену з хімічно чистого карбїду кальцію складає 230-300 л/кг, так як у карбїді кальцію міститься приблизно 30% різних домішок.

Швидкість розкладу карбїду кальцію залежить від його чистоти, розміру кусків, тривалості реакції і температури. Спочатку розклад відбувається дуже бурхливо, а потім поступово згасає із-за появи кірки вапна на кусках карбїду, що перешкоджає вільному доступу води. Для подальшого протікання реакції цю кірку необхідно видаляти, наприклад перемішуванням. Для прискорення розкладу куски карбїду кальцію попередньо подрїбнюють.

Одержання ацетилену з карбїду кальцію проводять в ацетиленових генераторах трьох систем.

1. Генератори системи "карбїд у воду" (апарати безперервної дії). В них розклад карбїду кальцію відбувається у великому надлишку води (10-20 л/кг). Тепло, що виділяється, відводять за рахунок нагрівання води до 50-60°C. Утворений при реакції кальцій гідроксид видаляється разом з водою у вигляді вапняного молока. Це так звані генератори "мокрого типу". До переваг генераторів системи "карбїд у воду" можна віднести одержання більш чистого ацетилену ніж в генераторах інших систем і більшу безпечність роботи (так як з генератора виходить охолоджений газ). Недоліками цих генераторів є велика кількість вапняного молока, яке має обмежене застосування і великий розхід води.
2. Генератори системи "вода на карбїд" (генератори "сухого типу"). В цих генераторах вода в невеликих кількостях (1л/кг) поступає на куски карбїду кальцію, що безперервно рухаються. Тепло, що виділяється витрачається на випарювання води. Кальцій гідроксид одержується у сухому вигляді (вапно-пушонка). У цих генераторах ацетилен містить значну кількість водяної пари, внаслідок чого зменшується його вибухонебезпечність. Одержуваний сухий кальцій гідроксид – хороший будівельний матеріал,

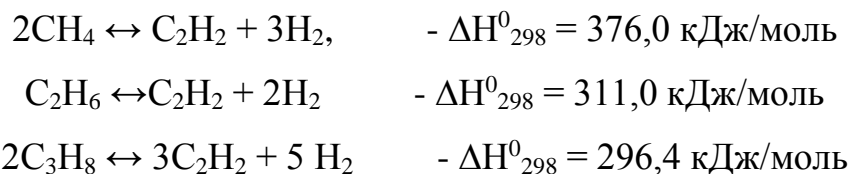
зручний при транспортуванні. Генератори системи "вода на карбід" знаходять широке застосування в промисловості.

3. Контактні генератори. В них взаємодія карбіду кальцію з водою здійснюється періодично, по мірі витрачання одержуваного ацетилену. Зазвичай такі генератори мають малу продуктивність.

Ацетилен одержуваний з карбіду кальцію, має чистоту 99,5% (об.) і містить домішки NH_3 , PH_3 , H_2S , CH_4 і ін. Вміст домішок залежить головним чином від якості вихідного карбіду кальцію і способу його розкладу. Неочищений ацетилен-сирець неможна використовувати для хімічної переробки. Для видалення найбільш шкідливих домішок застосовують очисні композиції і промивають ацетилен водою і лужними розчинами.

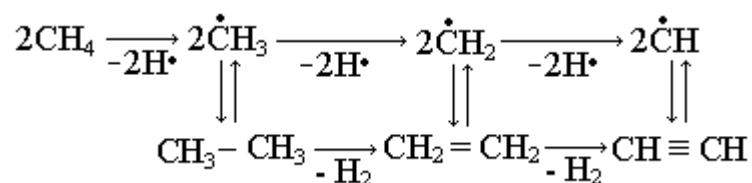
Одержання ацетилену з вуглеводнів.

Для одержання ацетилену в основному використовують природний газ, а також етан, вищі парафіни і бензин. Ацетилен утворюється за наступними зворотними ендотермічними реакціями:



Склад сировини визначає температуру і тиск процесу: чим вища молекулярна маса вуглеводнів, тим нижча оптимальна температура. Так, для метану оптимальна температура складає 1400-1500⁰С, для етану – 1100-1200⁰С, для пропану, бутану і більш тяжких парафінів – 1000-1100⁰С.

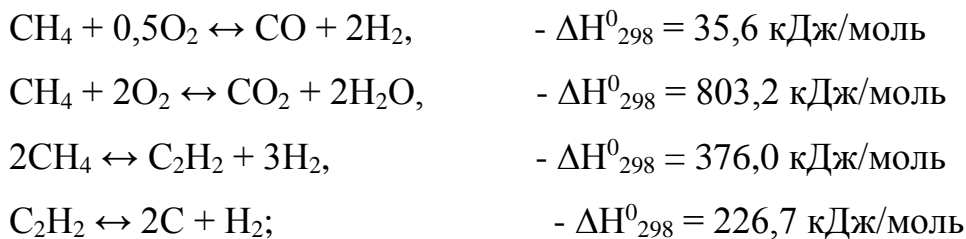
При розкладі вуглеводневої сировини протікають радикально-ланцюгові і молекулярні реакції. Механізм розкладу можна представити так:



В одержанім газі крім ацетилену містяться також нижчі парафіни і олефіни, невелика кількість бензолу і гомологів ацетилену – метилацетилену $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C}$, вінілацетилену $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$ і ін. Час перебування метану в реакторі повинен бути дуже невеликим (0,02-0,0005 с); більш тривале перебування приводить до розкладу утвореного ацетилену. Для попередження цього розкладу слід охолоджувати реакційний газ зразу ж після виходу із зони високої температури ("загартовування").

Існує три способи одержання ацетилену із вуглеводневої сировини: окислювальний піроліз, піроліз і електрокрекінг.

Окислювальний піроліз має найбільше застосування у порівнянні з іншими методами одержання ацетилену. Процес протікає в середовищі чистого кисню і складається з трьох етапів—горіння метану, утворення ацетилену і розклад ацетилену



В результаті спалювання частини вихідної сировини одержується тепло, необхідне для проведення ендотермічної реакції утворення ацетилену. При окислювальному піролізі суттєву роль грає правильний підбір співвідношення $\text{O}_2 : \text{CH}_4$ – від нього залежить температура процесу, яка визначає вихід ацетилену. Оптимальна кількість ацетилену утворюється при співвідношенні $\text{O}_2 : \text{CH}_4 = 0,55 : 0,65$; при цьому співвідношенні окислювальний піроліз протікає авто термічно. Кисень і метан роздільно нагрівають до 500°C , змішують і направляють метанокисневу суміш у реактор. Там у спеціальному пальнику відбувається неповне згорання метану з утворенням ацетилену.

Швидкість витікання газу через сопло пальника повинна бути більшою швидкості поширення полум'я, щоби попередити поширення полум'я в зворотному напрямку. Температура реакції рівна $1500-1800^\circ\text{C}$, час перебування газів у реакційній зоні складає 0,03-0,008 с. Після виходу із зони

горіння газу швидко охолоджують водою. Для проведення окислювального піролізу застосовують одно- і багатоканальні реактори.

Технологічна схема окислювального піролізу природного газу приведена на рис. 3.

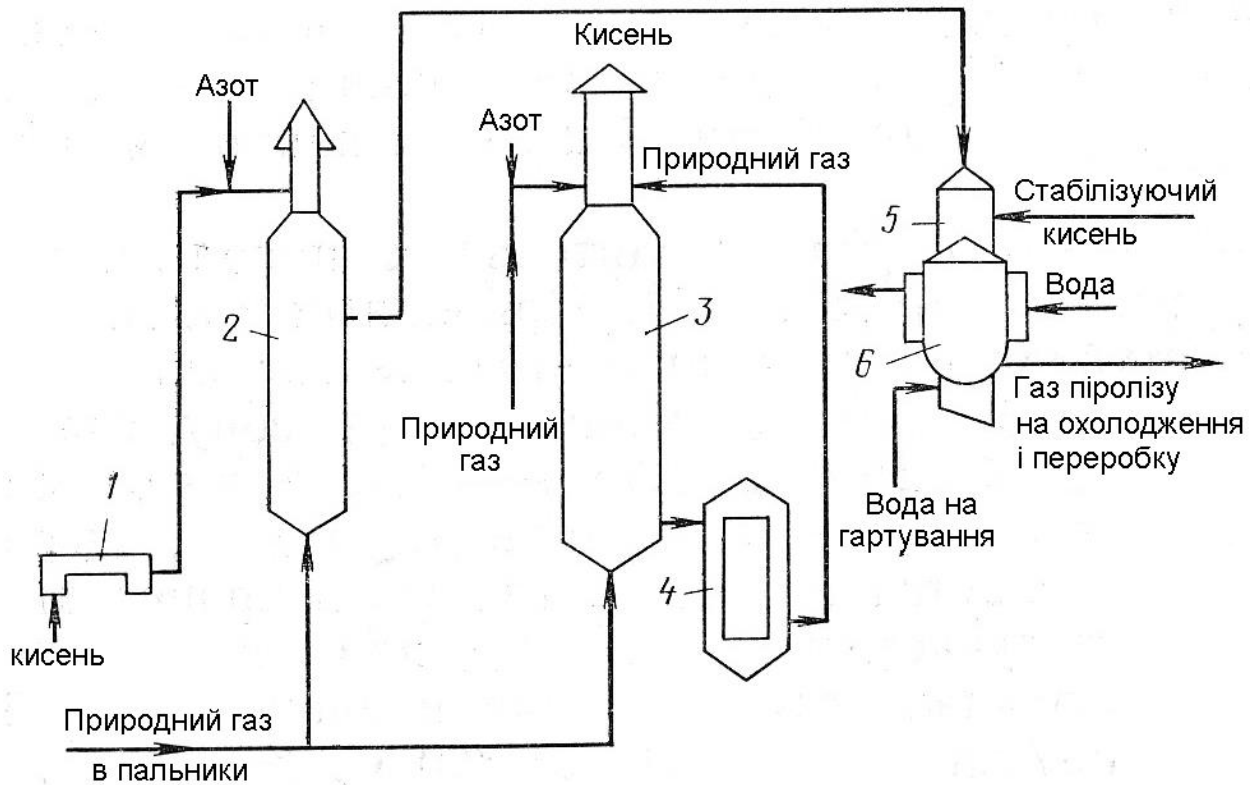


Рис.3. Технологічна схема окислювального піролізу природного газу:

1-турбогазовування; 2-підігрівач кисню; 3-радіаційно-конвективний підігрівач природного газу; 4-фільтр; 5-змішувач; 6-реактор

Природний газ з мережі при тиску 0,2 МПа поступає в радіаційно - конвективний підігрівач 3. Спочатку газ проходить конвективну зону, де нагрівається до 350-400⁰С, потім фільтр 4 для очистки від механічних домішок і поступає в радіаційну зону, де температура газу підвищується до 650⁰С. Підігрів відбувається димовими газами, одержаними при спалюванні природного газу. Димові газу охолоджуються в радіаційній зоні з 1200 до 800⁰С, а в конвективній – з 800 до 300⁰С. Кисень, стиснутий турбогазовуванняю 1 до 0,15 МПа, в підігрівачі 2 нагрівають до 650⁰С. Природний газ і кисень змішуються у змішувачі 5; звідти суміш поступає в кільцевий палик

реактора 6. На виході з пальника суміш загорається за рахунок авто - стабілізації. Для стабілізації горіння в реактор додатково подають кисень (5-6% від основного потоку).

Піроліз вуглеводневої сировини. В залежності від подачі тепла в реакційну зону існує 4 способи проведення піролізу.

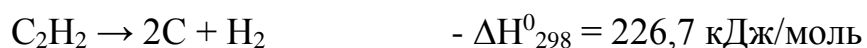
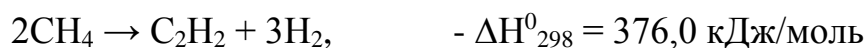
1. Піроліз в регенеративних печах протікає при високих температурах (1100-1300⁰C) і тиску (0,04-0,05 МПа). Для зниження парціального тиску вихідну сировину розбавляють водяною парою. Процес здійснюється в горизонтальній регенеративній печі, футерованій вогнетривкою цеглою, яка складається з двох камер-регенераторів, розділених топкою. Кожна камера має вогнетривку насадку у вигляді плоских прямокутних пластин з поздовжніми канавками. Робота печі має циклічний характер: насадка в період нагріву печі поглинає тепло, а в період робочого циклу віддає його. В період розігріву насадки в печі спалюють газоподібне паливо. При досягненні необхідної температури в піч подають вуглеводневу сировину. Стикаючись з розжареною насадкою вуглеводні розкладаються. При піролізі на насадці відкладається кокс, який видаляють шляхом випалювання. Цей спосіб обмежено застосовується в промисловості.
2. Піроліз в трубчастих печах проводять в апаратах з безполум'яними панельними пальниками. Піч складається з двох секцій – нагрівної і реакційної. В трубчастих печах теплообмін здійснюється через стінку. Для попередження місцевих перегрівів необхідно слідкувати за рівно - мірністю обігріву труб. Труби виготовляють з жаростійких і надміцних матеріалів. Процес відбувається безперервно, концентрація ацетилену в одержуваних газах висока.
3. Гомогенний піроліз полягає в розкладі вуглеводневої сировини в потоці високотемпературного теплоносія. В якості теплоносія використовують гази, що одержуються при згоранні паливного газу в атмосфері повітря або кисню. Реактор для проведення гомогенного піролізу складається з

реакційної камери, зони "загартовування" і пальника. Паливний газ і парокиснева суміш згорають в безполум'яному двохканальному кисневому пальнику, димові гази, які мають температуру 1700⁰С, поступають в реакційну камеру на змішування з вуглеводневою сировиною, де відбувається піроліз. Час контакту складає від 0,001 до 0,02 с. Утворений газ має температуру 900-1300⁰С. Його охолоджують в "гартувальнім" пристрої, вприскуючи воду.

4. Піроліз з зануреним горінням. В цьому випадку здійснюється безпосередній контакт вуглеводневої сировини (нафта) з продуктами її згорання, що утворюються в полум'ї кисневого пальника. Стиснений кисень попередньо підігривають до 600⁰С і змішують у пальнику з вуглеводневою сировиною. Одержану суміш через сопло випускають в реактор зі швидкістю більше 1000 м/с. В нижній частині реактора моментально виникає полум'я, температура якого рівна 1500⁰С. При цій температурі відбувається піроліз нафти з утворенням ацетилену.

Електрокрекінг вуглеводневої сировини. Цей процес проводять двома способами: при допомозі електричної дуги і в плазмовім струмені.

Електрокрекінг при допомозі електричної дуги полягає в швидкому пропусканні вуглеводневої сировини через електричну дугу, температура якої досягає 3000⁰С. При цій температурі відбуваються реакції розщеплення і перетворення вуглеводнів. При електрокрекінгу метану протікають наступні реакції:



Для процесу характерний великий розхід електроенергії – при електрокрекінгу метану 10 000 кВт·год. на 1 т ацетилену. Спосіб має обмежене застосування в промисловості.

При електрокрекінгу в плазмовім струмені вуглеводневу сировину вводять в струмінь низькотемпературної плазми, яка використовується в

якості теплоносія. Плазма представляє собою електронейтральний іонізований газ (аргон, водень), який утворюється в електродуговому розряді. Під впливом високих температур і іонізованого газу відбувається розщеплення вуглеводнів.

Способи виділення ацетилену.

Концентрація ацетилену в реакційних газах в залежності від способу одержання коливається від 8 до 30% (об.). Крім ацетилену в газах міститься водень, оксид і двооксид карбону, метан, етилен і невеликі кількості ацетиленових і інших ненасичених вуглеводнів.

Для виділення і очистки ацетилену використовують його здатність розчинятися в різних рідинах. В промисловості знайшли застосування різні сорбційні методи: абсорбція водою, селективними розчинниками (диметилформамід, N-метилпірролідон), метанолом, аміаком, гасом або ацетоном при низьких температурах, а також адсорбція активним вугіллям і ін.

В даний час для виділення ацетилену найбільш широко застосовуються селективні розчинники. Вони повинні володіти високою вибірковою здатністю по відношенню до ацетилену і хорошою поглинальною здатністю, бути малотоксичними і доступними.

ВИРОБНИЦТВО ДІСНОВИХ ВУГЛЕВОДНІВ

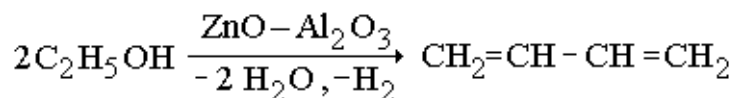
Серед діолефінів важливе значення мають бутадієн і ізопрен, які можуть одержуватися каталітичним дегідруванням вуглеводів C_4 і C_5 .

Бутадієн-1,3 ($CH_2 = CH - CH = CH_2$) є найбільш багатотоннажним ізомером, який використовується для синтезу каучуків.

При звичайних умовах бутадієн-1,3 – безбарвний газ з характерним запахом ($t_{кип} = -4,5^0C$, $d_4^{20} = 2,435$). Бутадієн-1,3 добре розчиняється в бензолі і діетиловім ефірі, хлороформі, тетрахлориді карбону; погано розчиняється у воді, метиловому і етиловому спиртах.

Існує декілька способів одержання бутадієну-1,3.

Метод Лебедева. Реакцію утворення бутадієну можна представити загальним рівнянням:



Процес відбувається при температурі 370⁰С і тиску 0,1 МПа. Оксидний каталізатор володіє дегідратуючими і дегідруючими функціями. Його регенерацію проводять при температурі 450-490⁰С.

Фактично процес перетворення етилового спирту складається з наступних стадій:

а) дегідрування спирту в ацетальдегід



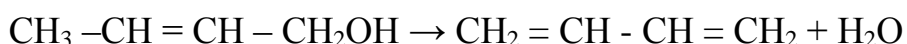
б) конденсація ацетальдегіду з виділенням води і утворенням кротонового альдегіду



в) відновлення карбонільної групи кротонового альдегіду воднем, який виділяється на I стадії і утворення кротилового спирту



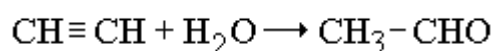
г) дегідрування кротилового спирту в бутадієн



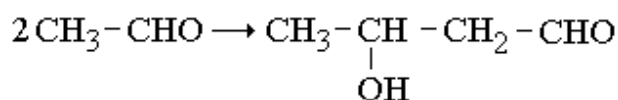
Крім бутадієну утворюється велика кількість побічних речовин – етилен, ацетальдегід, ефіри, кетони, продукти конденсації і вторинних реакцій. Після розділення реакційної суміші одержують 90 – 93%-ний бутадієн.

Метод Кучерова – Остромисленського. Процес одержання бутадієну з ацетилену складається з наступних стадій:

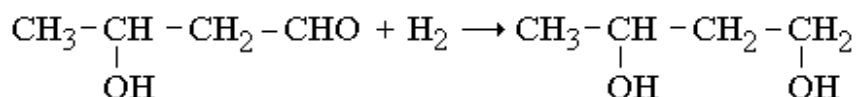
а) гідратація ацетилену в ацетальдегід при температурі 92-97⁰С і тиску 0,1 МПа (реакція Кучерова) в присутності каталізатора – гідраргіум сульфату



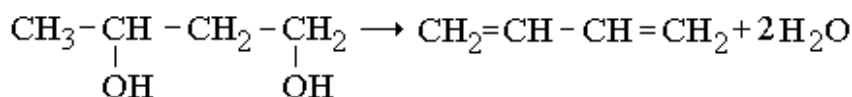
б) альдольна конденсація ацетальдегіду при 20⁰С в присутності калій гідроксиду



- в) гідрування ацетальдоля в бутіленгліколь-1,3 при температурі 55-70⁰С і тиску 30 МПа в присутності каталізатора (Ni, Co, Cu)



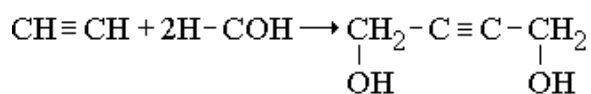
- г) дегідратація бутіленгліколя-1,3 при температурі 270-280⁰С і тиску 0,1 МПа в бутадієн-1,3 в присутності каталізатора – фосфорної кислоти, нанесеної на невеликі кусочки коксу



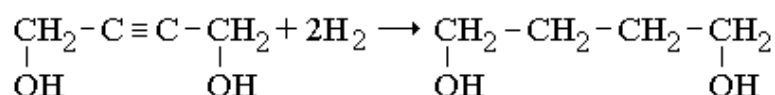
Вихід бутадієну-1,3 складає 80% від теоретичного. Доля бутадієну, який одержується з етилового спирту і ацетилену, складає менше 10% і вданий час ці способи не представляють промислового інтересу.

Метод Ренке. Одержання бутадієну з ацетилену через бутін-2-діол-1,4 складається з чотирьох стадій:

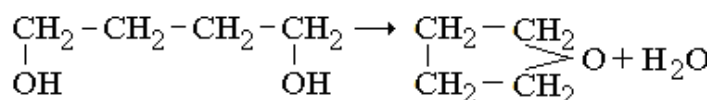
- а) конденсація ацетилену з формальдегідом з утворенням бутіндіола-1,4, яка протікає при температурі 100⁰С і тиску 0,5 МПа в присутності купрум ацетиленіда в якості каталізатора



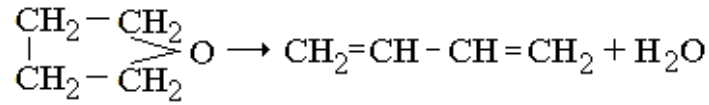
- б) гідрування бутіндіола-1,4 в бутандіол-1,4 при температурі 180-200⁰С і тиску 28 МПа в присутності каталізатора – суміші Cu, Ni і Cr, нанесеній на силікагель



- в) дегідратація бутандіолу-1,4 в тетрагідрофуран при температурі 260⁰С і тиску 7 МПа в присутності каталізатора (фосфорної кислоти)



г) дегідратація тетрагідрофурану в бутадієн-1,3 при температурі 260-270°C і тиску 0,2 МПа в присутності натрій фосфату



Широкого розповсюдження метод Репке не знайшов із-за складності технології.

В даний час широке застосування в промисловості одержали наступні способи виробництва бутадієну:

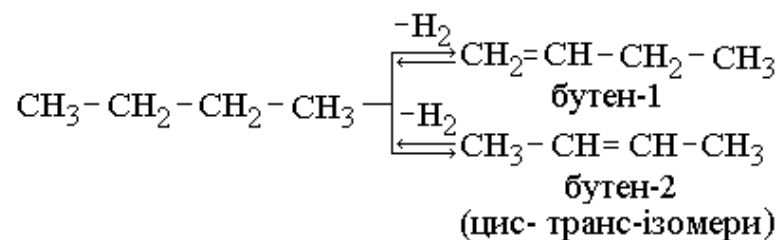
- двохстадійне дегідрування н-бутану;
- одностадійне дегідрування н-бутану у вакуумі;
- окислювальне дегідрування н-бутану;
- виділення бутадієну з піролізних фракцій C₄.

Виробництво бутадієну-1,3

Одержання бутадієну-1,3 двохстадійним дегідруванням н-бутану

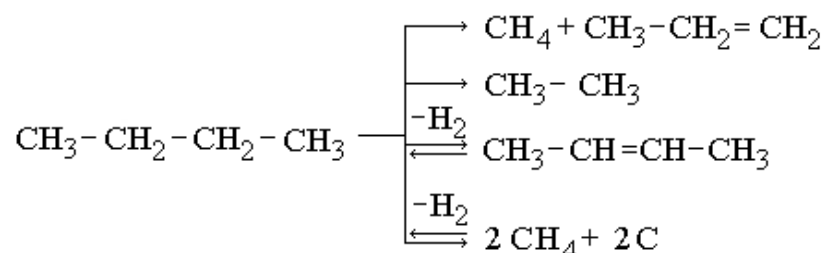
I стадія – одержання бутенів.

При каталітичному дегідруванні н-бутану утворюється суміш ізомерів: бутен-1, цис- і транс-бутен-2. Реакція протікає по схемі:



Приблизний склад одержуваної суміші (в %): бутена-1 – 34; бутенів-2 – 66

Крім цієї основної реакції протікають ізомеризація, полімеризація і крекінг з утворенням метану, етану, пропану, етилену, пропілену і коксу.



В промисловості дегідрування н-бутану в присутності каталізаторів здійснюється при температурі 570-600⁰С і тиску 0,15 МПа. В якості каталізаторів використовують хром(III) оксид на активному алюміній(III) оксиді (алюмохромовий каталізатор). Співвідношення хрому і алюмінію коливається в широких межах. Найбільш розповсюджені каталізатори, які містять 12-18% Cr₂O₃ з добавкою промоторів оксидів калію і берилію.

В результаті протікання побічних реакцій утворюється кокс, який відкладається на поверхні каталізатора і дезактивує його. Для відновлення активності каталізатор регенерують випалюючи кокс. Каталізатор при цьому акумулює тепло і повертаючись у реактор, служить теплоносієм. При попаданні вологи або сірки каталізатор також втрачає активність, тому вихідну сировину попередньо очищають від органічних сполук сірки і осушують. В залежності від способу виготовлення і умов експлуатації строк служби каталізатора складає від 4 місяців до року і більше.

Промислове дегідрування н-бутану в н-бутени здійснюють в реакторах періодичної дії на нерухомому шарі каталізатора або в реакторах безперервної дії з псевдорідким шаром каталізатора.

Технологічна схема дегідрування н-бутану представлена на рис.4.

Свіжий і циркулюючий н-бутан попередньо змішують. Ця шихта в апараті 1 заповненім кальцій хлоридом, осушується до залишкового вмісту вологи 0,01-0,0001%. Осушена рідка шихта проходить випарювач 2, перегрівач 3 і "гартувальні" змійовики 7 реактора 8, після чого пари шихти поступають в змійовики печі 4. Перегріті пари при температурі 550⁰С поступають в реактор під розподільчу решітку, створюючи псевдо рідкий шар каталізатора, в якому відбувається ендотермічна реакція дегідрування н-бутану. Процес здійснюється при температурі 570-600⁰С, тиску 1,5 МПа і об'ємній швидкості подачі сировини 90 год.⁻¹ Степень перетворення н-бутану складає 46%, а сумарний вихід бутенів або бутадієну складає 30-34% при селективності 74-79%.

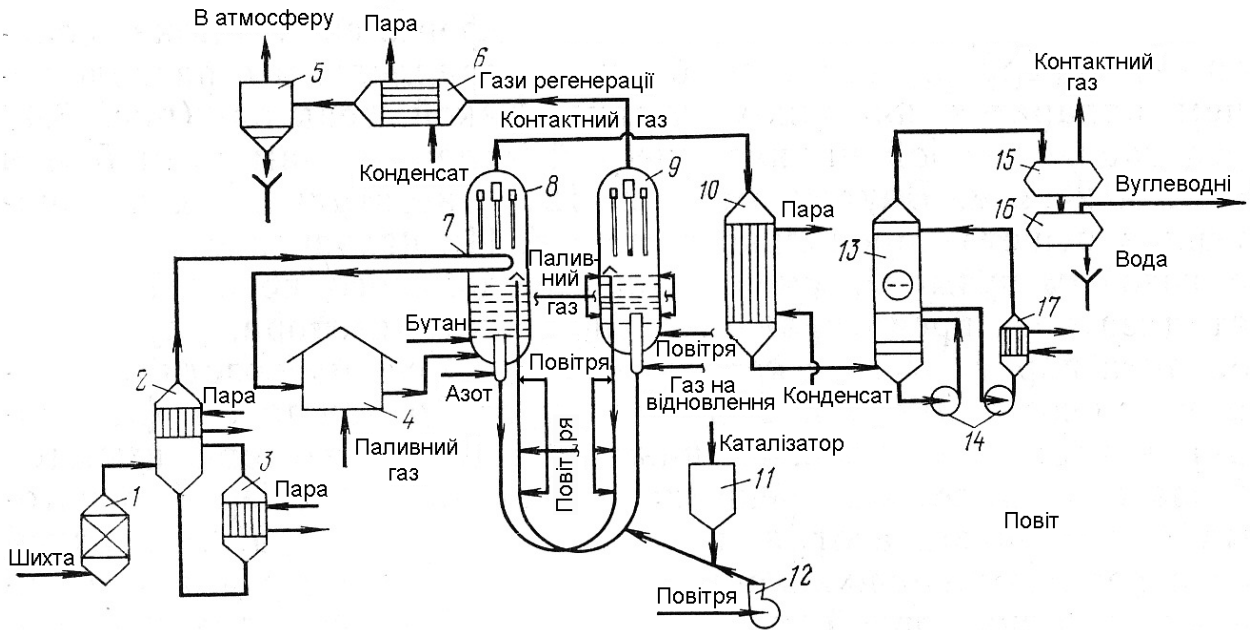


Рис.4. Технологічна схема дегідрування н-бутану:

1-осушувач; 2-випарювач; 3-перегрівач; 4-піч; 5-електрофільтр; 6, 10-котли-утилізатори; 7-"гартувальні" змійовики; 8-реактор; 9-регенератор; 11-бункер; 12-повітрעדувка; 13-скруббер; 14-насос; 15-сепаратор; 16-відстійник; 17-холодильник

Необхідне тепло підводиться з потоком нагрітого до 650°C регенованого каталізатора. Реактор 8 і регенератор 9 з'єднані двома u-подібними трубопроводами: по одному виводять завуглецьований каталізатор із реактора, а по другому вертають регенований каталізатор в реактор. Каталізатор подають в регенератор потоком повітря, а в реактор – потоком азоту. Відроблений каталізатор поступає в регенератор, в зону, розміщену над псевдо рідким шаром. В нижню частину регенератора через розподільчу решітку подають повітря, а в середню – паливний газ. Температура регенерації 660°C ; тривалість відновлення каталізатора 5-6 хв.; Час перебування каталізатора в зоні регенерації приблизно 30 хв.

Окислений і звільнений від коксу каталізатор піддають додатковій обробці в нижній частині регенератора (стакані) для відновлення активності. Газ для відновлення каталізатора подають під решітку регенератора. Потім каталізатор азотом транспортують в зону над псевдо рідким шаром. Газ

регенерації пройшовши циклони регенератора, направляють в котел-утилізатор 6. Потім вони охолоджуються, звожуються (за рахунок впорскування в трубопровід парового конденсату) і поступають в електрофільтр 5. Очищені від пилу газу виходять в атмосферу. Для поповнення втрат і підтримки активності до циркулюючого каталізатора додають свіжий в кількості 0,8-1% від маси пропущеної сировини в добу.

Одержаний контактний газ різко охолоджується в гартувальних змішувачах, попереджуючи цим розклад вуглеводнів C_4 , особливо бутенів, які розкладаються легше ніж бутен. Потім контактний газ проходить циклони для відділення пилу і при температурі $580^{\circ}C$ направляються для охолодження в котел-утилізатор 10. Там за рахунок тепла контактного газу випарюється паровий конденсат і одержується водяна пара. Далі контактний газ охолоджують в скрубєрі 13 до температури $45^{\circ}C$. Каталізаторний шлам виводять з системи. Газ, який виходить з скрубєра, направляють в сепаратор 15 для видалення захопленої води і сконденсованих вуглеводнів. Охолоджений і промитий контактний газ має наступний склад (%)

Метан-----	2,1	Бутадиєн-1,3-----	2,0
Вуглеводні C_2 -----	1,2	Вуглеводні C_5 -----	1,0
Вуглеводні C_3 -----	2,9	Водень-----	1,6
Н-Бутан-----	45,6	Карбон(II) оксид-----	0,9
Бутени-----	40,0	Карбон(IV) оксид-----	0,4
Ізобутан-----	1,1	Азот-----	1,2

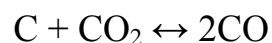
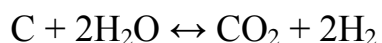
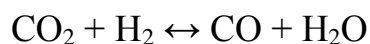
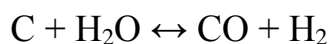
Цей газ направляють на виділення бутан-бутенової фракції.

II стадія – одержання бутадиєну-1,3 дегідруванням н-бутенів.

Бутадиєн-1,3 утворюється при дегідруванні всіх ізомерів бутенів. Побічними реакціями є полімеризація бутадиєну і крекінг бутадиєнів і бутенів.

Для досягнення максимального виходу бутадиєну процес потрібно проводити при високих температурах і низьких парціальних тисках. Для зниження парціальних тисків проводять велике розбавлення сировини

перегрітою водяною парою. При цьому пара грає роль не тільки теплоносія, але й реагенту, який взаємодіючи з карбоном, що відкладається на каталізаторі, регенерує його



Крім того, змінюючи співвідношення перегрітий пар: сировина можна регулювати тривалість контакту бутенів з каталізатором. Одна з вимог до каталізаторів – їх інертність до дії водяної пари. У вітчизняній промисловості знайшли застосування два типи каталізатора: Cr-Fe-Zn (К-16, К-16У) і Ca Ni фосфатні (ІМ-2204, ІМ-2206). Характеристики основних показників процесу представлені в табл.1.

Таблиця 1

Основні показники процесу одержання бутадієну-1,3 дегідруванням
н-бутенів

Показник	Марки каталізаторів			
	К-16	К-16У	ІМ-2204	ІМ-2206
Температура, °С	595-630	590-630	580-620	600-620
Об'ємна швидкість подачі сировини, год. ⁻¹	600	600-800	150-250	130-190
Мольне співвідношення сировина : водяна пара	1:11	1:11	1:20	1:(17-20)
Тривалість циклу дегідрування, год.	4-6	6-12	0,08-0,20	0,17-0,25
Тривалість циклу регенерації, год.	1	1-1,5	0,08-0,20	0,11-0,17
Вихід бутадієну, %	17-19	19-21	34	33-46
Селективність по бутадієну, %	85	72-77	85	85
Строк служби каталізатора, міс.	2-3	2-3	12	12-18

З приведеної таблиці видно, що використання каталізаторів ІМ-2204 і ІМ-2206 дозволяє збільшити вихід бутадієну у 1,5-2 рази, а застосування коротких циклів дегідрування і збільшення мольного співвідношення сировина : водяна пара суттєво збільшує їх строк служби.

Дегідрування бутенів проводять в адіабатичних реакторах зі стаціонарним шаром каталізатора.

Технологічна схема дегідрування н-бутенів на каталізаторі К-16У приведена на рис.5.

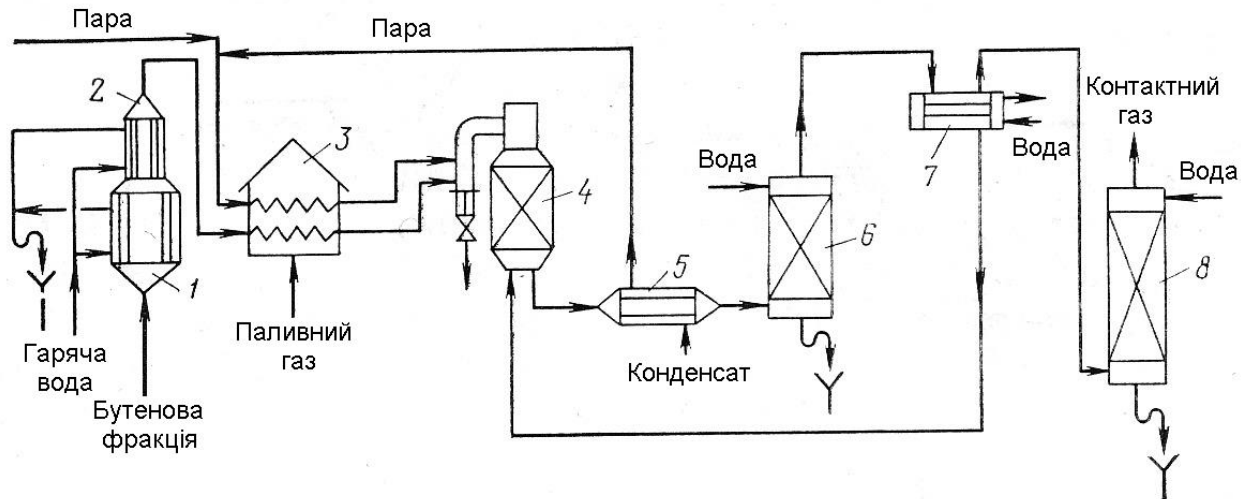


Рис. 5. Технологічна схема дегідрування н-бутенів на каталізаторі К-16У

1-випарювач; 2- перегрівач; 3-піч; 4-реактор; 5-котел-утилізатор;

6, 8-скрубери; 7-конденсатор

Сировина послідовно поступає у випарювач 1 і в перегрівач 2, в яких випарюється і підігрівається до температури 80°C . Нагріті пари проходять через піч 3, де їх температура зростає до $430-440^{\circ}\text{C}$ і поступають у верхню частину реактора 4. Із котла-утилізатора 5 в піч з поступає також водяна пара і перегрівается там до $750-780^{\circ}\text{C}$. Пари сировини змішуються з перегрітою парою у верхній частині реактора 4 в спеціальних змішувачах і при температурі 650°C проходять шар каталізатора висотою 1,8-2,2 м.

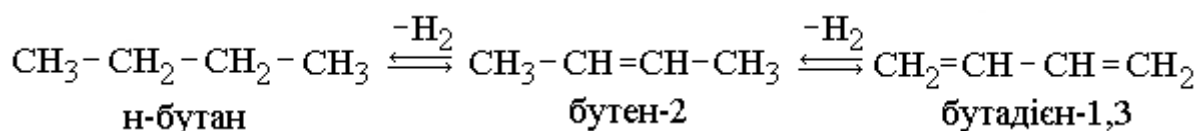
В результаті реакції дегідрування температура газу, який проходить через каталізатор, знижується на $30-40^{\circ}\text{C}$. Контактний газ перед виходом із реактора охолоджують до температури $540-550^{\circ}\text{C}$ вприскуючи водяний конденсат ("гартування") і направляють в котел-утилізатор 5, де його охолоджують до температури $250-260^{\circ}\text{C}$, використовуючи це тепло для одержання водяної пари з надлишковим тиском $0,5\text{ МПа}$. Потім газ поступає в тарілчастий скруббер 6 на водну промивку і в конденсатор 7, де конденсу-

ються водяні пари. Із конденсатора газ направляють у насадковий скруббер 8, який зрошується циркулюючою водою. В скруббері газ охолоджується до температури 45⁰С і направляється на виділення бутадієну-1,3. Вихід бутадієну-1,3 складає 80% на розкладені бутени і 20% на пропущені бутени. Якщо передбачається використання кальцій – нікель фосфатного катализатора ІМ-2204, то установку проектують з двох реакторів, які працюють циклічно: в одному апараті протікає дегідрування, а в другому в цей час проходить регенерація катализатора. Послідовність і тривалість операцій в одному реакторі наступна: дегідрування – 15 хв., продувка парою – 2 хв., регенерація катализатора – 11 хв., продувка парою після регенерації – 2хв. Загальний час циклу складає 30 хв.

Основним апаратом для дегідрування н-бутенів в бутадієн-1,3 є реактор з нерухомим шаром катализатора. В промисловості застосовують адіабатичні шароподібні або циліндричні реактори.

Одержання бутадієну-1,3 одностадійним дегідруванням н-бутану

Процес одностадійного дегідрування н-бутану проводять на нерухомому катализаторі з адіабатичним регенерованим циклом (процес Гудрі). При одностадійному процесі протікають послідовні реакції



Разом з бутадієном-1,3 утворюється значна кількість н-бутенів, які повертаються в процес. Щоб збільшити вміст бутадієну-1,3 в продуктах реакції, необхідно проводити процес у вакуумі і при підвищеній температурі, але не вище 600⁰С (температура розкладу н-бутану і н-бутену). Процес здійснюється в циліндричних горизонтальних реакторах діаметром 6 м і довжиною 12-14 м, виконаних з вуглецевої сталі і футерованих вогнетривкою цеглою, на алюмо - хромовому катализаторі (18-20% хром(III) оксиду, нанесеного на алюміній(III) оксид), розміщеному в реакторі на решітці шаром 0,9-1,2 м. Строк служби катализатора приблизно 2 роки. Катализатор

повинен володіти високою і стабільною активністю, підвищеною міцністю, легко регенеруватися.

Процес проводять циклічно в батареї з декількох (5-8 реакторів). В зв'язку з тим, що процес дегідрування є ендотермічним, для повернення втрат тепла випалюють кокс, який відкладається на каталізаторі (регенеративний принцип). Однак фактично тепла потрібно більше, ніж одержується при випаленні коксу. Тому приходится регулювати температуру сировини, температуру і кількість повітря, яке подається на регенерацію каталізатора.

Вихід бутадієну суттєво залежить від часу циклу. При тривалості дегідрування 9 хв. температура контактної маси знижується на 30°C , а при 5 хв.—всього на $10-15^{\circ}\text{C}$. Тому щоб підвищити вихід бутадієну, процес здійснюють короткими циклами. Отже, при збільшенні тривалості циклу зменшується перепад температури і процес приближається до ізотермічного. Тривалість кожного циклу рівна 5-10 хв. Повний цикл роботи для батареї з 6 реакторів складає 20 хв. і розподіляється так: дегідрування 8 хв., продувка системи повітрям 2 хв., регенерація каталізатора 8 хв., продувка системи повітрям 2 хв.

Технологічна схема одностадійного дегідрування н-бутану представлена на рис. 6.

Бутанові фракція в суміші з рециркулюючою бутан-бутеновою фракцією випарюється і перегрівається в печі 1 до температури $600-620^{\circ}\text{C}$. Пари направляються в реактори 2 (їх є 5-8 штук), проходять зверху вниз шар каталізатора, де і відбувається дегідрування. Умови процесу: температура в реакторі $585-600^{\circ}\text{C}$, залишковий тиск 16,6-19,6 кПа, об'ємна швидкість подачі н-бутану $250-350 \text{ год.}^{-1}$. Для створення вакууму застосовують турбокомпресори.

Контактний газ з реакторів поступає в скруббер 7, де охолоджується до 40°C за рахунок безпосереднього контакту з циркулюючим маслом, а потім подається в турбокомпресор 10, який створює вакуум у батареї реакторів і

стискує газ від 0,08 до 1,2 МПа. Несконденсований газ направляють в абсорбер 11, де розділяють легку фракцію (метан, етан, водень), яка використовується потім в якості паливного газу. Абсорбентом служать вуглеводні C_5 і вище.

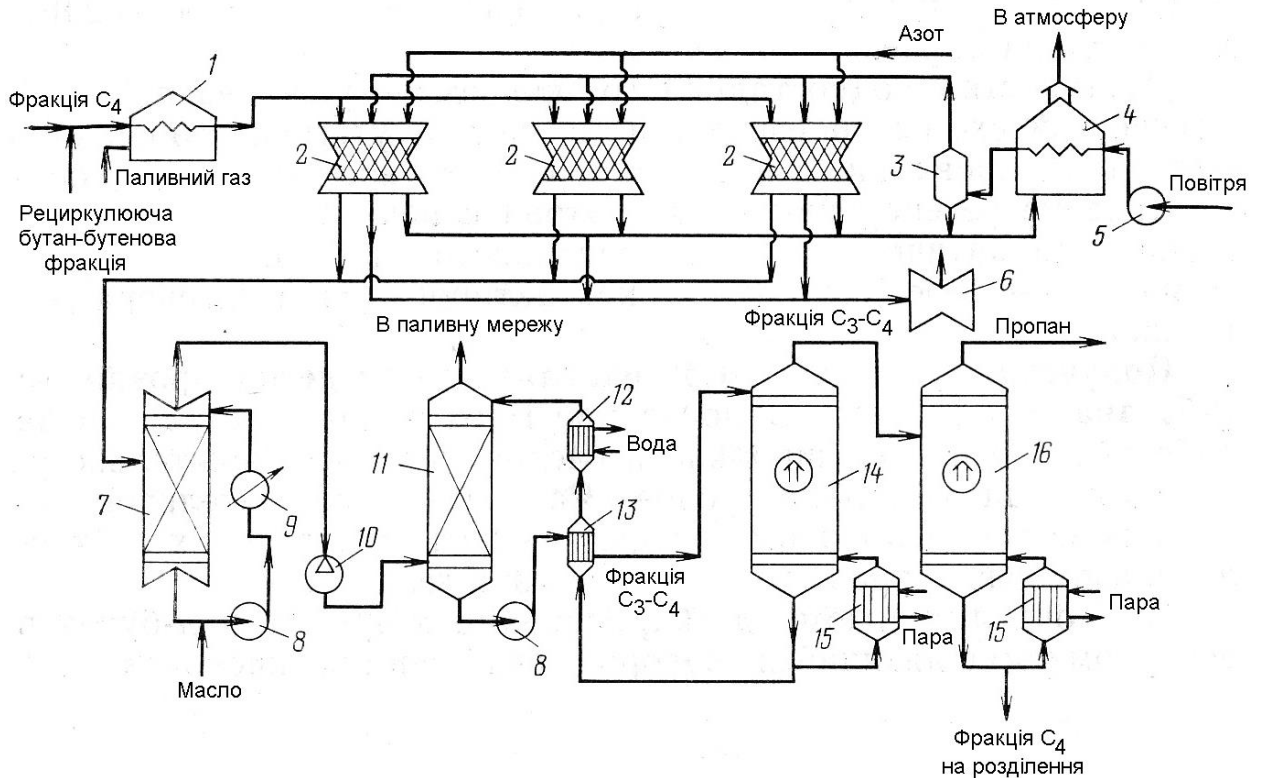


Рис. 6. Технологічна схема одно стадійного дегідрування н-бутану:

1, 4-піч; 2-реактори; 3-топка; 5-повітрעדувка; 6-ежектори; 7-скруббер; 8-насос;
9, 12, 13-теплообмінники; 10-турбокомпресоро; 11-абсорбер; 14-десорбер;
15-кипятильник; 16-депропанізатор

Насичений вуглеводнями C_3 і C_4 розчин з низу абсорбера через тепло - обмінник 13 подають в десорбер 14. Відгонку фракції C_3-C_4 здійснюють за рахунок нагрівання абсорбента в кип'ятильнику 15. Потім в депропанізаторі 16 з цієї фракції видаляють пропан. Одержану в результаті фракцію C_4 , яка містить 11-13% бутадієну-1,3, направляють на виділення бутадієну. Після стадії дегідрування реактор продувають нагрітим повітрям для витіснення вуглеводнів в лінію контактного газу. Потім слідує стадія регенерації каталізатора (на протязі 8 хв. при температурі $620-630^{\circ}C$ і тиску 0,15 МПа). Повітря нагрівають в топці 3 до температури $600-620^{\circ}C$ і подають в реактор

2. При випалюванні коксу з поверхні каталізатора утворюються димові гази з температурою 620-630⁰С. Їх тепло використовують для одержання вторинної водяної пари, а потім виводять у атмосферу. Після стадії регенерації слідує стадія переходу: реактор 2 підключають до ежектора 6 для евакуації повітря і створення потрібного вакууму. Потім в апарат подають малоцінний вуглеводневий газ для відновлення активності каталізатора і додаткової продувки (для видалення кисню).

Основні показники одностадійного дегідрування бутану: вміст бутадієну в контактній газі 11-13%; селективність по бутадієну 50-60% (в розрахунку на вихідний бутан); степінь конверсії н-бутану 9,9%; вихід коксу 2,8% в розрахунку на сировину.

Переваги одностадійного процесу – спрощення технологічної схеми виробництва за рахунок відсутності другої стадії дегідрування, скорочення витрати водяної пари, здійснення регенерації каталізатора з допомогою повітря, наявність адіабатичного регенеративного циклу. Недоліки процесу— короткі цикли контактування і регенерації, низький вихід бутадієну-1,3

Виробництво ізопрену

Ізопрен (2-метилбутадієн-1,3) $\text{CH}_2 = \underset{\substack{| \\ \text{CH}_3}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ є одним з важливіших

видів сировини для одержання синтетичних каучуків. Основна кількість ізопрену, що виготовляється, витрачається на одержання стереорегулярного ізопренового каучуку (СКІ), близького по властивостях до натурального, а деяку його кількість використовують для виробництва бутилкаучуку.

При звичайних умовах ізопрен – безбарвна рідина з характерним запахом ($d_4^{20} = 0,68$; $t_{\text{кип}} = 34,1^0\text{C}$; $t_{\text{пл}} = 146,8^0\text{C}$). Ізопрен добре розчиняється в етиловому спирті, діетиловім ефірі і інших органічних розчинниках і практично не розчиняється у воді.

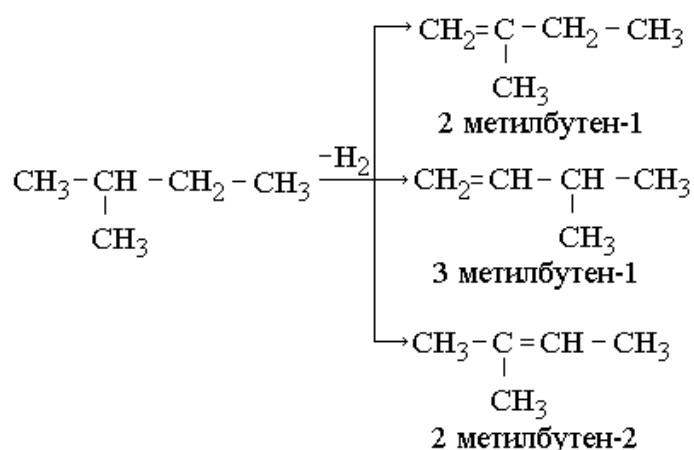
Із великої кількості способів одержання ізопрену в промисловості реалізовані наступні:

- дегідрування ізопентану;
- дегідрування ізопентенів;
- синтез із ізобутану і формальдегіду;
- синтез із пропілену;
- виділення із фракції C₅ продуктів піролізу рідких нафтових фракцій;
- синтез із ацетилену і ацетону.

Одержання ізопрену дегідруванням ізопентану

При дегідруванні ізопентану в якості сировини використовують н-пентанову або ізопентанову фракцію, які одержуються в процесі нафтопереробки. Процес дегідрування ізопентану може здійснюватися по двох - або одностадійній схемі.

При двохстадійному дегідруванні ізопентану I стадія дегідрування протікає по реакціях:



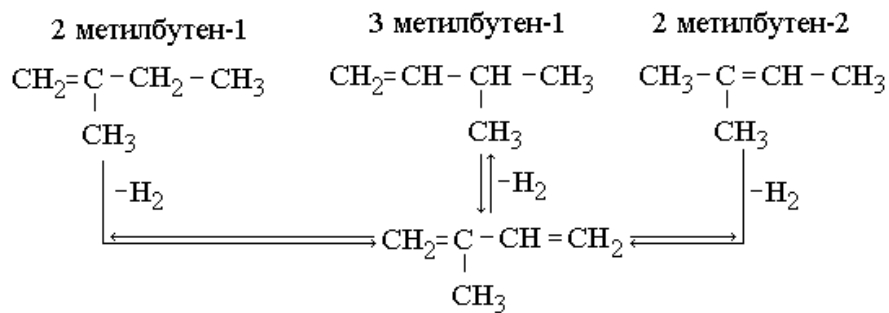
При цьому утворюється суміш трьох ізомерів ізопентенів. Крім основної реакції протікають і побічні: утворення легких (C₁ – C₄) і важких (C₅ і вище) вуглеводнів, ізомеризація і ін. В результаті одержується контактний газ, який містить ізопентени, пентен-1, цис-пентен-2, транс-пентен-3, цис- і транс-піперилен, ізопрен, циклопентадієн.

I стадія дегідрування ізопентану має апаратне оформлення, аналогічне дегідруванню н-бутану. Процес здійснюється в реакторно-регенеративнім блоці в псевдо рідкім шарі алюмохромового каталізатора.

Умови I стадії:

Температура, °С		Густина псевдорідкого шару, г/см ³	
дегідрування	550-560		0,750
регенерації	610-650	Вихід ізопентенів і ізопрену, %	
Тиск, МПа	0,13-0,15	на пропущений ізопентан	28-32
Об'ємна швидкість подачі сировини, год. ⁻¹	120-130	на розкладений ізопентан	66-71

II стадію – дегідрування ізопентенів – проводять в адіабатичних реакторах з нерухомим шаром каталізатора (ферум(II) оксид або кальцій нікель фосфатний) при розбавленні водяною парою:



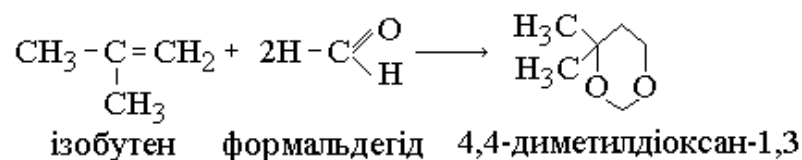
Умови II стадії наступні:

Температура, °С		Мольне співвідношення	
дегідрування	580-600	сировина : водяна пара	1 : 20
регенерації	700	Вихід ізопрену, %	
Об'ємна швидкість подачі сировини, год. ⁻¹	600	на пропущену сировину	33
		на розкладену сировину	80

Процес одно стадійного дегідрування ізопентану не одержав промислового застосування через утворення великої кількості коксу і побічних продуктів.

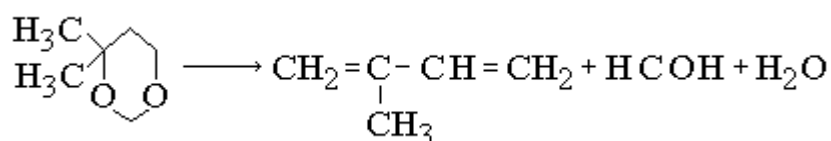
Синтез ізопрену з ізобутану і формальдегіду

I стадія – конденсація ізобутану і формальдегіду з утворенням 4,4-диметилдіоксану-1,3 в присутності сульфатної кислоти, як каталізатора



Ця екзотермічна реакція протікає при температурі 85-95⁰С і тиску 1 МПа. Вихід 4,4-диметилдіоксану-1,3 складає 66-68% в розрахунку на прореагований ізобутан і 80-83% в розрахунку на прореагований формальдегід. Степінь конверсії бутену досягає 88-92%, а степінь конверсії формальдегіду – 92-96%.

II (ендотермічна) стадія – розклад 4,4-диметилдіоксану-1,3 при температурі 380-400⁰С з утворенням ізопрену, в присутності фосфатних каталізаторів:



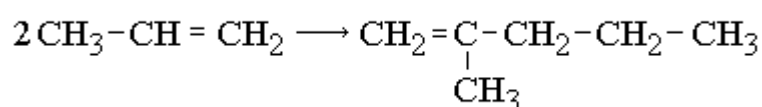
Реакцію проводять при розбавленні водяною парою у масовому співвідношенні 1 : 2. Степінь розкладу 4,4-диметилдіоксану-1,3 складає 90%. Вихід ізопрену досягає 70-75% в розрахунку на пропущений 4,4-диметилдіоксан-1,3.

Обидві стадії супроводжуються виділенням побічних високо киплячих продуктів, які знижують вихід 4,4-диметилдіоксану-1,3 і ізопрену, і утворенням забруднених стічних вод. Все це є суттєвим недоліком методу, але його важлива перевага – одержання ізопрену високої чистоти.

Синтез ізопрену з пропілену

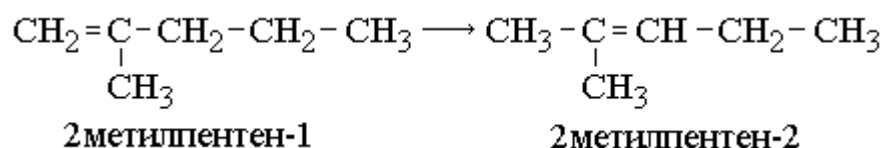
Синтез полягає в димеризації пропілену і наступній ізомеризації димеру з виділенням ізопрену. Процес складається з трьох стадій:

На I стадії пропілен при температурі 150-200⁰С і тиску 20-21 МПа димеризується в присутності трипропілалюмінію в 2-метилпентен-1:



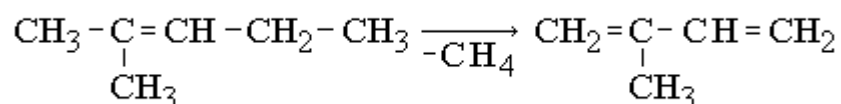
Степінь конверсії пропілену досягає 70-85%, а вихід димеру – 97% в розрахунку на прореагований пропілен.

На II стадії в присутності комплексних каталізаторів або каталізаторів кислотного типу при температурі 200⁰С відбувається ізомеризація 2метилпентена-1 у 2метилпентен-2



Вихід ізомеру досягає 99%.

III стадія – диметанізація 2метилпентена-2 в ізопрен шляхом звичайного або ініційованого піролізу при температурі 700⁰С і часу контакту 0,3-0,5 с.



Сумарний вихід ізопрену складає 40-45% від витраченого пропілену.

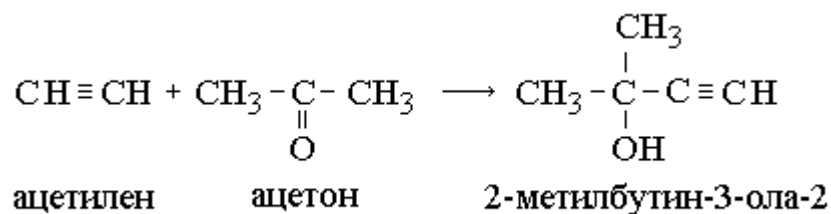
Переваги методу - застосування доступної сировини (пропілену або пропан-пропіленової фракції).

Недоліки – багатостадійність і одержання великої кількості побічних продуктів.

Синтез ізопрену з ацетилену і ацетону

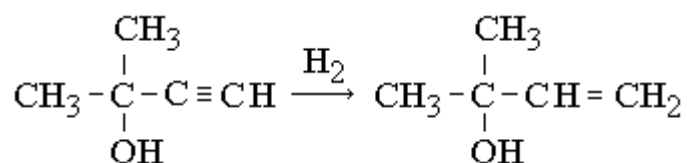
Процес складається з трьох стадій.

На I стадії при температурі 10-40⁰С і тиску 2 МПа відбувається конденсація ацетилену і ацетону з одержанням 2-метилбутин-3-ола-2 в присутності каталізатора – карбіду лужного або лужноземельного металу:



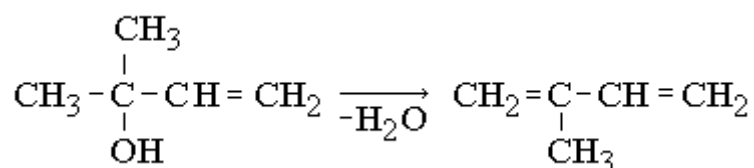
Вихід ≈ 96%

На II стадії 2-метилбутин-3-ола-2 гідрують в 2-метилбутен-3-ола-2 на паладієвому каталізаторі при температурі 30-80⁰С і тиску 0,5 – 1 МПа



Селективність процесу 99%.

На III стадії в присутності алюміній(III) оксиду високої степені чистоти при температурі 200-300⁰С і тиску 0,1 МПа відбувається дегідратація 2-метилбутен-3-ола-2 в ізопрен



Степінь конверсії 2-метилбутен-3-ола-2 досягає 97%, а селективність цієї стадії по ізопрену 99,8%. Сумарний вихід ізопрену досягає 80%.

Переваги методу – значний вихід на всіх стадіях і висока степінь чистоти ізопрену, відсутність побічних продуктів.

Недоліки – висока вартість сировини і складність технології обумовленої застосуванням С₂Н₂ і Н₂.

ВИРОБНИЦТВО КИСНЕВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.

Синтези на основі карбон(II) оксиду

Карбон(II)оксид – ненасичена сполука дуже схильна до реакцій приєднання. Дякуючи високій реакційній здатності карбон(II) оксид широко застосовується в промислових синтезах, з яких особливо велике значення мають синтези, засновані на взаємодії карбон(II) оксиду і водню.

В залежності від умов реакції в результаті цієї взаємодії одержують метанол СН₃ОН, ізобутилове масло (з якого виділяють спирти С₃ – С₇ парафінового ряду), суміш газоподібних, рідких і твердих парафінових і олефінових вуглеводнів (синтін). Цю суміш використовують для виділення рідкого палива і вуглеводнів – вихідних речовин у різних синтезах. У ряді країн стають перспективними синтези сумішей вуглеводнів, спиртів і інших кисневмісних органічних сполук. При розділенні таких сумішей одержують

високоякісне рідке паливо і ряд цінних органічних продуктів (спирти, альдегіди і ін.)

Зараз набувають промислового значення різні реакції конденсації з участю карбон(II) оксиду. Так, конденсацією карбон(II) оксиду з метанолом одержують метилформіат HCOOCH_3 – напівпродукт для ряду синтезів. Суттєве значення мають реакції оксосинтезу засновані на приєднанні карбон(II) оксиду і водню до олефінів з утворенням альдегідів, які в подальшому можна відновлювати у первинні спирти. Взаємодією карбон(II) оксиду з ненасиченими вуглеводнями (олефіни, ацетилен) можна безпосередньо одержувати органічні кислоти. Наприклад, конденсацією карбон(II) оксиду з етиленом можуть одержуватися пропіонова кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ і її ангідрид, конденсацією CO (у вигляді карбонілу нікелю) з ацетиленом в присутності води або спирту – акрилова кислота $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ або її ефіри. Карбон(II) оксид давно використовують для одержання натрій форміату HCOONa (напівпродукт при виробництві мурашиної кислоти) і у синтезі фосгену COCl_2 .

Промислові джерела карбон(II) оксиду

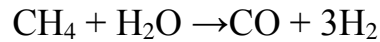
Суміш карбон(II) оксиду і водню, яка застосовується для синтезу спиртів і вуглеводнів, називається синтез-газом, або газом синтезу. Як правило молярний (об'ємний) склад цього газу відповідає $\text{CO} + 2\text{H}_2$. Для одержання синтез-газу використовують тверді або газоподібні горючі копалини.

Водяний і парокисневий генераторні газу, які одержуються газифікацією вугілля містять недостатню для проведення синтезів кількість водню ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$). Для збільшення вмісту водню частину газу піддають каталітичній взаємодії з водяною парою при температурі $450\text{-}500^\circ\text{C}$ над оксидом заліза



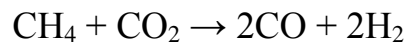
Утворений карбон(IV) оксид, або залишається у газі синтезу (що іноді допускається при виробництві вуглеводнів, або відмивається водою під тиском.

Одержання синтез – газу шляхом газифікації вугілля – громіздкий процес. В зв'язку з цим все більше розвиваються процеси одержання синтез-газу на основі природних газів, що містять метан. Реакція між метаном і водяною парою



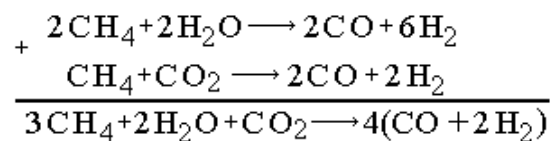
протікає при температурі 800-900⁰С і атмосферному тиску над каталізатором (металічний Ні з добавкою MgO або Al₂O₃ на вогнетривкому носії). При цьому водню утворюється більше ніж повинно міститися в синтез-газі.

Проводячи в тих же умовах каталітичну реакцію між метаном і вуглекислим газом



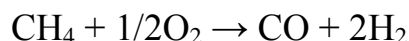
одержують недостатню кількість водню.

Для одержання суміші CO і H₂, яка відповідає необхідному складу синтез-газу, доцільно проводити одночасно обидві реакції

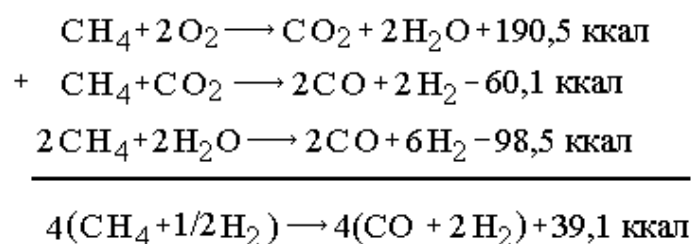


Приведені реакції розкладу метану є ендотермічними і тому проводяться в контактних трубчастих печах, які обігріваються продуктами згорання газо - подібного палива. Природний газ попередньо очищають від сірки, яка викликає отруєння каталізаторів. В даний час вводиться кисневий метод переробки природних метанвмісних газів на синтез-газ.

Реакцію згорання метану в кисні, що приводить до одержання синтез-газу



можна розглядати як результат трьох реакцій

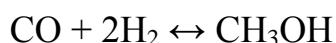


Застосування кисню дозволяє спростити процес одержання синтез-газу, так як внаслідок позитивного теплового ефекту сумарної реакції відпадає необхідність використання складних контактних печей з зовнішнім обігрівом.

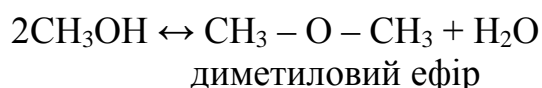
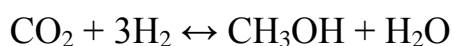
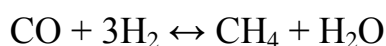
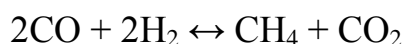
Виробництво метанолу

Метанол – важливий вид сировини для одержання головним чином формальдегіду, а також диметилсульфату, диметилтетрафталату, диметилформаміду, метилацетату, антидетонаційних сумішей, інгібіторів, антифризів, лаків, барвників і інших продуктів. У чистому вигляді він застосовується у якості розчинника і може бути використаний як високооктанова добавка до моторного палива.

В основі реакції синтезу метанолу лежить процес гідрування карбон(II) оксиду



Одночасно, особливо при зменшенні тиску, або збільшенні температури зверх оптимальної, можуть проходити і інші побічні реакції



Внаслідок протікання інших побічних реакцій в синтетичному метанолі присутні невелика кількість вищих спиртів, кислот, альдегідів, кетонів і ефірів.

Головна реакція відбувається зі зменшенням об'єму, екзотермічна і для її здійснення необхідний каталізатор, чим вона дуже подібна до реакції синтезу аміаку, і тому виробництво метанолу часто поєднують з виробництвом аміаку. Кращими каталізаторами є цинк-хромовий і мідні каталізатори, активовані оксидами хрому, цинку та ванадію. Сірчисті сполуки є отрутами для каталізаторів: мідні каталізатори отруюються не

зворотно; цинк-хромові – зворотно. Тому в обох випадках газ повинен бути попередньо очищений від сірчистих сполук.

Необхідна також старанна очистка газу, який поступає на контактування, від карбонілу заліза, який утворюється при взаємодії карбон(II) оксиду з залізом апаратури. Карбоніл заліза розкладається на каталізаторі з виділенням елементарного заліза, що сприяє утворенню метану.

Інтервал оптимальних температур, які відповідають найбільшому виходу продукту, визначається активністю каталізатора, об'ємною швидкістю газової суміші і величиною тиску. Для цинк-хромового каталізатора при тисках біля $(20-35) \cdot 10^5$ МПа і об'ємних швидкостях 20 000 – 40 000 год.⁻¹ оптимальні температури коливаються в межах від 370 до 420°C.

У промисловості застосовують циркуляційний процес, оскільки при високих температурах ступінь перетворення синтез-газу в метанол невеликий. Застосування циркуляційної схеми потребує ретельного очищення газів від каталітичних отрут та інертних домішок, які нагромаджуючись, зменшують концентрацію реагуючих компонентів.

Схема синтезу метанолу представлена на рис. 7.

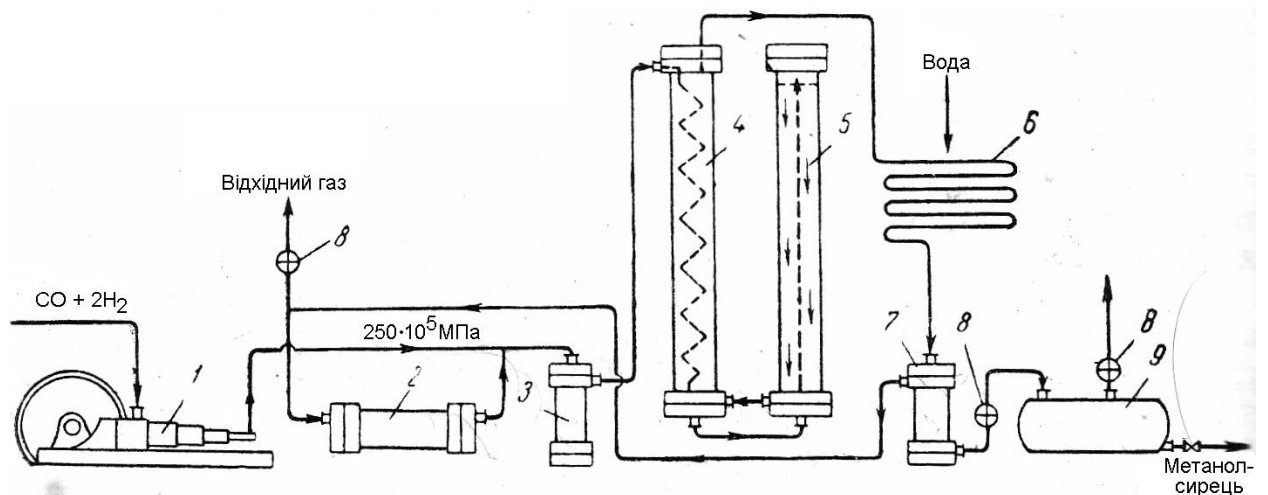


Рис. 7. Схема синтезу метанолу:

1-п'ятиступеневий компресор; 2-циркуляційний компресор; 3-фільтр; 4-теплообмінник; 5-колона синтезу; 6-водяний холодильник; 7-сепаратор високого тиску; 8-редукційні вентилі; 9-приймач метанолу-сирця.

Газ очищений від сірчистих сполук, стискується в п'ятиступеневому компресорі до $250 \cdot 10^5$ МПа. Між третьою і четвертою ступенями стиску (тиск $3,0 \cdot 10^5$ МПа) газ промивають водою для видалення карбон(ІУ) оксиду (на схемі не показано). Стиснений до $250 \cdot 10^5$ МПа газ змішується з циркуляційним газом і, пройшовши через масловідділювач, поступає для очистки від карбонілу заліза у фільтр 3, заповненому активованим вугіллям.

Очищений газ підігрівається гарячими реакційними газами в теплообміннику 4, а потім у теплообмінних трубках колони синтезу 5 (тут при підігріві газу відводиться тепло від каталізатора). В колоні синтезу газ проходить знизу вгору через теплообмінні трубки розміщені в каталізаторній коробці, поступає в каталізаторну коробку і виводиться з нижньої частини колони. Необхідна температура в колоні синтезу підтримується за рахунок тепла реакції, частину якого відбирає вихідна газова суміш, яка йде по теплообмінних трубах і поступає потім у каталізаторну масу. У разі необхідності для регулювання температури у колону вводять холодну суміш газів. Колона синтезу має висоту 12-18 м, внутрішній діаметр 0,8-1,2 м і товщину стінок 0,09-0,1 м.

Корпус колони виготовляють з вуглецевої або спеціальної сталі. Щоб попередити протікання побічних реакцій, стінки колони всередині обкладають міддю; всі внутрішні деталі колони також виготовляють з міді.

Колони синтезу розрізняють по типу насадки. У поличній колоні каталізатор розміщений на декількох полках і газ послідовно проходить один шар за другим. На рис. 8 приведена схема колони синтезу, в якій в одному корпусі суміщені каталізаторна коробка, електропідігрівач і теплообмінник.

Синтез газ вводиться зверху і проходить по кільцевому просторі між корпусом колони і каталізаторною коробкою. Потім газ поступає у міжтрубний простір теплообмінника, де підігрівається за рахунок тепла контактних газів, які проходять по трубках теплообмінника.

Із колони синтезу парогазова суміш поступає у теплообмінник 4 і далі у водяний холодильник 6, де конденсуються пари метанолу. Газ, який

відділяють від конденсату в сепараторі 7 високого тиску при допомозі циркуляційного компресора 2 повертається в процес. Щоб у циркуляційному газі не накопичувалися інертні домішки, частину газу виводять із системи. Конденсат із сепаратора поступає у збірник 9. Тут при невеликому тиску (0,5 МПа) відділяється більша частина газів, розчинених у метанолі сирці. Метанол-сирець, який містить воду, вищі спирти, складні ефіри, кислоти, пентакарбоніл заліза піддають дистиляції і хімічній очистці.

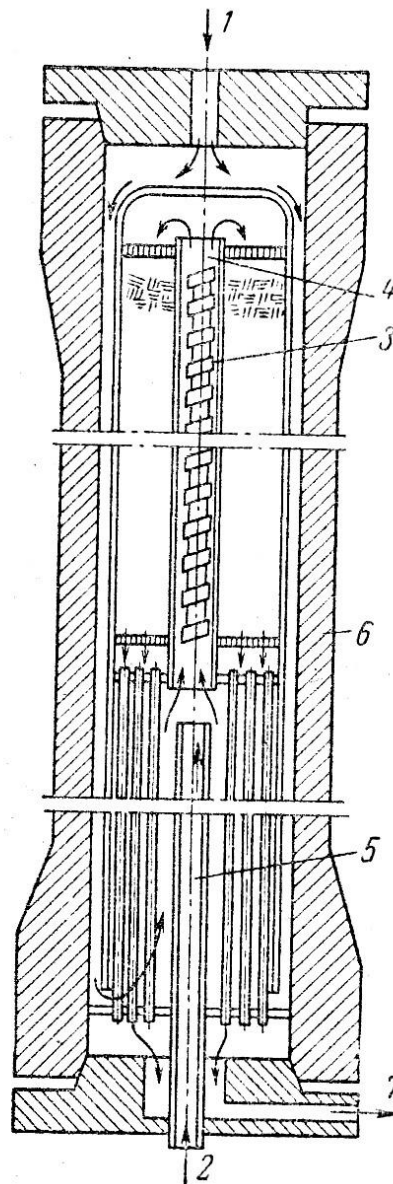


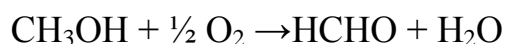
Рис.8. Схема колони синтезу метанолу.

1-вхід основного газу; 2-вхід байпасного газу; 3-каталізаторна коробка;
4-електронагрівач; 5-теплообмінник; 6-корпус колони; 7-вихід газу.

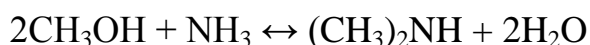
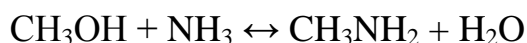
Дистиляція і очистка метанолу. Дистиляція полягає у відгонці із спирту легколетких домішок – диметилового ефіру ($t_{\text{кип.}}=-23,7^{\circ}\text{C}$) і азеотропних сумішей олефінів (і інших сполук) з водою. Шляхом хімічної очистки (обробка сирця розчином перманганату) видаляють пентакарбоніл заліза і інші карбонільні сполуки.

Синтези на основі метанолу.

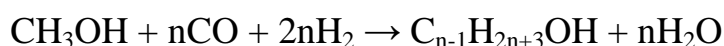
Неповним окисненням метанолу киснем повітря одержують формальдегід



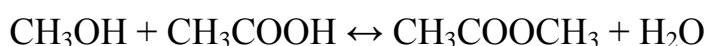
При взаємодії метанолу з аміаком під тиском 5-10 МПа при температурі 450°C над глиноземистими каталізаторами утворюються метиламіни



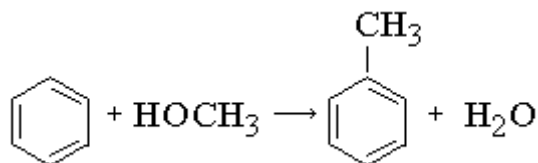
Пропускаючи суміш парів метанолу з газом синтезу ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) при температурі $450-475^{\circ}\text{C}$ і тиску 25 МПа над оксидним цинк-хромовим каталізатором з добавкою луку, одержують суміш спиртів ізобудови (переважно ізобутиловий спирт)



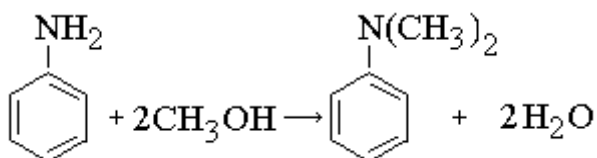
При нагріванні метанолу і оцтової кислоти в присутності H_2SO_4 (каталізатор) утворюється метилацетат



При взаємодії парів метанолу з бензолом при температурі 370°C і тиску 5 МПа над каталізатором (фосфат цинку) відбувається метилірування бензолу із утворенням толуолу



З ароматичними амінами в присутності H_2SO_4 в якості каталізатора метанол утворює метиліровані аміни

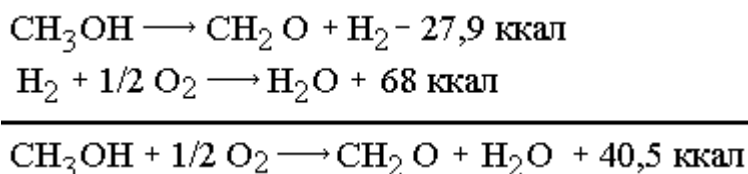


При взаємодії метанолу з карбон(II) оксидом в залежності від умов (температура, тиск, каталізатори) утворюється метил форміат або оцтова кислота).

Виробництво формальдегіду

Надзвичайна реакційна здатність формальдегіду обумовлює його широке застосування в якості напівпродукту в органічних синтезах, особливо у виробництві штучних смол і інших речовин.

Формальдегід одержують окисленням метанолу повітрям. Процес окислення проводять при температурі 550-600⁰С над срібним каталізатором. При цьому одночасно протікають реакції дегідрування метанолу і окислення водню, який виділяється

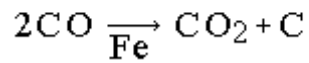
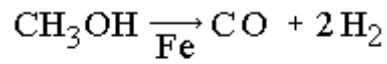


Сумарний позитивний тепловий ефект двох приведених реакцій навіть перевищує кількість тепла яке необхідне для протікання процесу без підводу тепла. Як правило, на реакцію подають тільки біля 80% повітря від кількості, яке відповідає молярному відношенню $\text{CH}_3\text{OH} : \text{O}_2 = 2 : 1$ і проводять процес з неповним згоранням водню. При цьому в продуктах реакції залишається деяка кількість непрореагованого водню.

Розбавлення реакційної суміші азотом повітря позитивно впливає на вихід формальдегіду, так як зменшується температура в реакційному просторі і знижується концентрація формальдегіду в газовій суміші, у зв'язку з чим подавляються подальші побічні реакції його розкладу. Для більшого розбавлення в суміш водню і парів метанолу добавляють іноді водяну пару.

Срібний каталізатор застосовується у вигляді дротяної сітки, дробу або кристалів, одержаних електролізом AgNO_3 з срібним електродом.

Наявність в каталізаторі домішок заліза або його окислів сприяє протіканню побічних реакцій утворення карбон(II) оксиду і водню з наступним розкладом карбон(II) оксиду на двооксид карбону і вуглець.



При відкладенні вуглецю на каталізаторі активність його знижується і необхідна регенерація каталізатора. Щоб уникнути попадання на срібний контакт пилюки, яка містить домішки заліза, необхідна старанна очистка повітря, парів метанолу і води, які поступають на окислення.

Одна з конструкцій контактного апарату для окислення метанолу зображена на рис. 9.

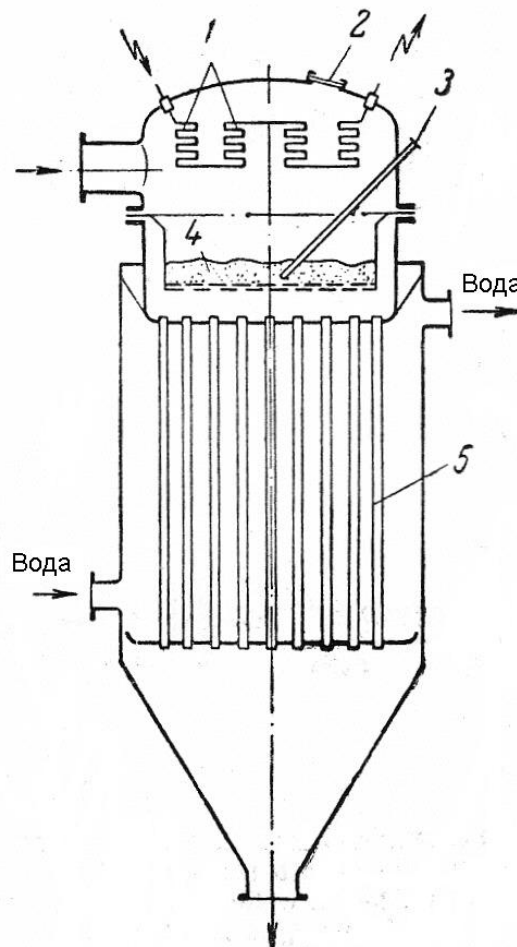


Рис. 9. Контактний апарат для окислення метанолу

1-пусковий електронагрівач; 2-оглядове вікно; 3-гільза для пірометра;

4-срібний каталізатор; 5-трубчастий холодильник.

Шар каталізатора 4 у вигляді срібної крупи (кристали розміром 2-3 мм) висотою 20 мм поставлений на посрібнену горизонтальну мідну сітку, яка підтримується решіткою. Під кришкою апарату встановлені електричні підігрівачі 1, які включаються в період пуску і при випадкових зниженнях температури (щоб запобігти затуханню процесу). Продукти реакції необхідно охолоджувати. Щоб попередити побічні процеси розкладу і подальшого окислення формальдегіду, продукти реакції охолоджують в нижній холодильній частині апарату – трубчастому холодильнику 5, який примикає майже впритул до каталізаторної решітки.

Утворена парогазова суміш, яка виходить з контактного апарату при температурі біля 120°C , як правило, в подальшому переробляється на формалін, який представляє собою 30-40%-ний водний розчин формальдегіду. Одержаний формалін завжди містить деяку кількість метанолу, який в даному випадку є бажаною домішкою так як утруднює і сповільнює полімеризацію формальдегіду в параформальдегід.

Технологічна схема виробництва формальдегіду окислювальним дегідруванням метанолу зображена на рис 10. Метанол, що містить 10-12 % води із напірного баку 1 безперервно поступає у випарювач 2. Туди ж через розподільчий пристрій подається повітря, попередньо очищене від пилу і інших забруднень. Повітря барботує через шар водного метанолу у нижній частині випарювача і насичується його парами. В утвореній пароповітряній суміші повинно міститися біля 0,5 г/л метанолу. Підтримання такого складу суміші дуже важливе для забезпечення вибухобезпечності і нормального протікання процесу. Тому робота випарної системи повністю автоматизована: підтримуються постійними рівень рідини у випарювачі, її температура ($48-50^{\circ}\text{C}$) і швидкість повітря, дякуючи чому забезпечується необхідний температурний режим і конверсія в адіабатичному реакторі.

Пароповітряна суміш проходить бризкоуловлювач, який знаходиться у верхній частині випарювача, потім перегрівач 3 і поступає в реактор 4, в середній частині якого знаходиться каталізатор. Реакційні гази зразу ж

попадають в під контактний холодильник 5, змонтований разом з реактором, щоб попередити термічний розклад формальдегіду. При роботі холодильника на водянім конденсаті тепло реакції використовується для одержання пари.

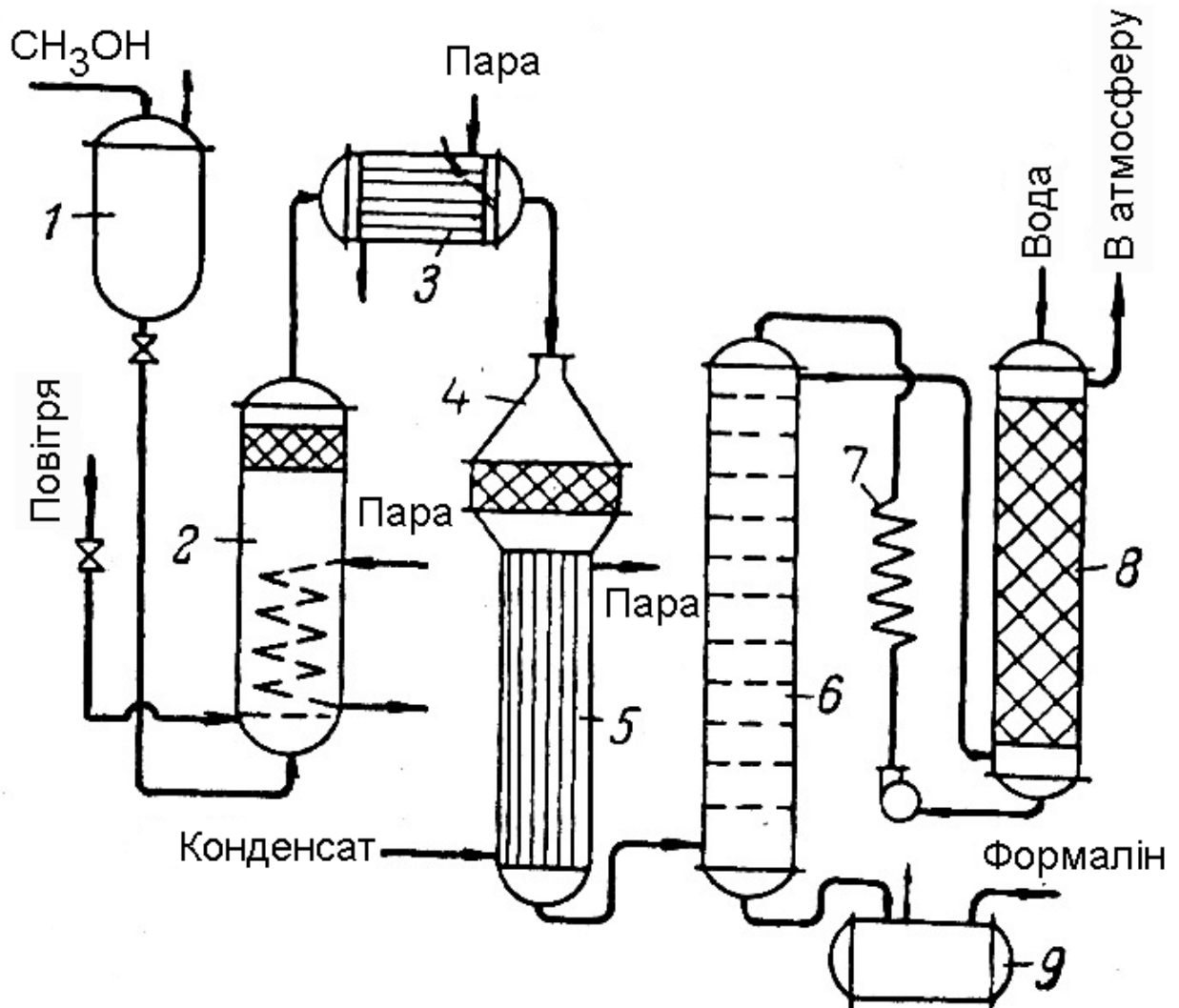


Рис.10 Технологічна схема виробництва формальдегіду

1-напірний бак; 2-випарювач; 3-перегрівач; 4-реактор; 5-підконтактний холодильник; 6-абсорбер; 7-холодильник; 8-скрублер; 9-збірник.

Формальдегід сильно відрізняється від інших альдегідів за своїм відношення до води. Він утворює з нею хімічні сполуки (гідрати), і тому поглинається водою дуже енергійно і в більшій мірі, ніж спирт. Абсорбція формальдегіду проводиться в апараті 6 розбавленим водним розчином метанолу, що одержується в скрублері 8. Режим роботи абсорбера 6 підбирається таким чином, щоб знизу з нього виходив готовий формалін,

який містить 36-37% (ваг.) формальдегіду і 7-9% (ваг) метилового спирту. Частина води і увесь метанол, необхідні для цього, вже містяться в реакційних газах. Решта води поступає з водним метанолом, що зрошує абсорбер 6. Перша стадія абсорбції є дуже екзотермічною внаслідок виділення теплоти конденсації водяної пари з газів і теплоти розчинення формальдегіду. Тому абсорбер 6 має декілька проміжних холодильників не показані на схемі).

Одержаний розчин формаліну збирається у збірнику 9, а гази з верхньої частини абсорбера, які містять пари метанолу і невелику кількість формальдегіду, поступають в скруббер 8, що зрошується водою. Водний розчин метанолу, який виходить з нижньої частини скрубера 8, охолоджується в холодильнику 7 і йде на зрошування абсорбера 6, а відхідні гази скидаються в атмосферу.

Формальдегід отруйний і тому застосовується (у вигляді формаліну) в якості протравлювача насіння, для дезинфекції овочесховищ, парників, теплиць.

Синтези на основі формальдегіду.

Формальдегід здатний вступати в різноманітні реакції конденсації. Так з фенолом в присутності кислот або основ формальдегід дає ряд продуктів конденсації, що приводить до утворення фенолоформальдегідних смол, які складаються з бензольних ядер, сполучених метиленовими ($-\text{CH}_2-$) і диметиленоксидними ($-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2-$) містками в лінійні і просторові макромолекули. Фенолоформальдегідні смоли широко застосовуються у виробництві пластичних мас.

При конденсації формальдегіду з сечовиною або меламіном одержуються карбамідні смоли, які застосовуються для виготовлення цінних пластичних мас – амінопластів.

З аміаком формальдегід утворює гексаметилентетраамін (уротропін) який у великих кількостях застосовується у виробництві пластмас (фенопластів), а також вживається як лікарський препарат. У пресованому

вигляді уротропін можна використовувати в якості бездимного палива (сухий спирт).

Формальдегід застосовується також для синтезу штучних дубильних речовин, барвників, лікарських і інших препаратів.

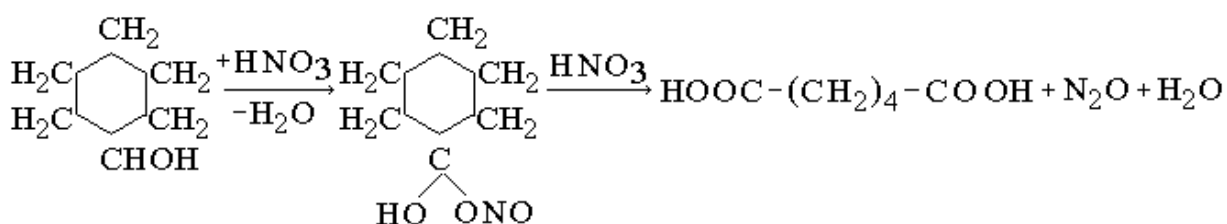
Конденсація формальдегіду з ацетиленом дозволяє використовувати формальдегід у синтезі каучука і поліамідних смол.

ВИРОБНИЦТВО КАРБОНОВИХ КИСЛОТ І ЇХ ПОХІДНИХ

Виробництво адипінової кислоти

Адипінова кислота може бути одержана деструктивним окисленням циклогексану, циклогексанолу або циклогексанону.

Найбільше поширення одержав процес окислення циклогексанолу нітратною кислотою. Очевидно, спочатку утворюється ізонітросполука, яка в подальшому руйнується з розмиканням циклу



У дійсності крім N_2O утворюються також NO_2 , NO і N_2 , що вказує на більш складний характер процесу окислення циклогексанолу. Про це свідчить також і часткове утворення нижчих гомологів адипінової кислоти (глутарової, янтарної, щавлевої кислот) і невеликої кількості нітросполук. Хороший вихід адипінової кислоти одержується при застосуванні 60-70%-ної нітратної кислоти і температурі реакції 60-65⁰С. В процесі окислення циклогексанолу менш концентрованою нітратною кислотою утворюється підвищена кількість нижчих дікарбонівих кислот. З економічних міркувань, як правило, застосовують 62%-ну нітратну кислоту, допускаючи розбавлення її реакційною водою до концентрації 45% HNO_3 .

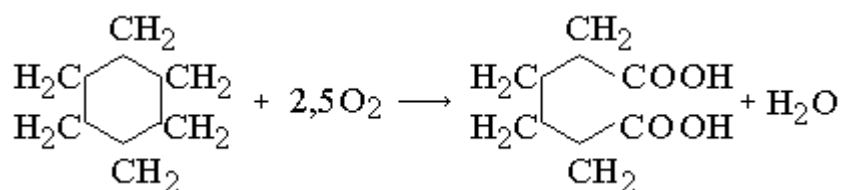
Рідкі продукти реакції після продувки повітрям (для видалення розчинених оксидів нітрогену) охолоджують. При цьому виділяються дрібні кристали адипінової кислоти, а нижчі дікарбонівих кислот залишаються у

розчині. Кристали відділяються від маточного розчину на центрифугі. При первинній кристалізації одержується недостатньо чиста адипінова кислота, яку розчиняють у воді і повторно перекристалізують. Вихід продукту по описаному методу складає біля 85% від теоретичного

Для використання нітратної і адипінової кислот, які залишилися в розчині після первинної кристалізації, більшу частину маточного розчину, який містить 45% нітратної кислоти, випарюють і після добавки концентрованої HNO_3 повертають на окислення циклогексанолу. Меншу частину маточного розчину випарюють досуха і дробною кристалізацією із води виділяють індивідуальні дікарбонові кислоти. Оксиди нітрогену, які утворюються при окисненні циклогексанолу змішують з повітрям і направляють на поглинання розбавленою нітратною кислотою (при цьому N_2O безповоротно втрачається).

Окислення циклогексану нітратною кислотою проводиться так само як і окислення циклогексанолу, але з застосуванням висококонцентрованої нітратної кислоти (98%-ної). Процес значно ускладнюється із-за необхідності концентрувати значні кількості циркулюючої нітратної кислоти.

При окисненні циклогексану повітрям його пропускають під тиском у декілька десятків атмосфер через вуглеводень при температурі 120-150°C



Деструктивне окислення циклогексану повітрям очевидно є найбільш перспективним і дешевим способом одержання адипінової кислоти.

Можливий синтез адипінової кислоти з ацетилену, формальдегіду і синильної кислоти. Дякуючи доступності вихідної сировини – метану, цей синтез представляє значний інтерес.

Адипінова кислота $\text{HCOOH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ – білий кристалічний порошок; $t_{\text{пл.}}=153^\circ\text{C}$, $\rho = 1,366 \text{ г/см}^3$. При температурі вище 300°C кипить з

розкладом; розчиняється у воді, володіє приємним кислим смаком, не отруйна.

Адипінова кислота утворює середні і кислі солі і складні ефіри. Складні ефіри адипінової кислоти, утворені вищими спиртами C_5-C_{10} , застосовуються в якості пластифікаторів і штучних змащувальних масел.

При відновленні адипінової кислоти гідрогеном одержується гександіол-1,6 ("адиполь") $HO-(CH_2)_6-OH$, який застосовується у виробництві синтетичних смол. При дії аміаку на адипінову кислоту в дегідруючих умовах, утворюється динітрил адипінової кислоти $NC-(CH_2)_4-CN$, який, як і сама адипінова кислота, є важливим напівпродуктом у виробництві поліамідів. Відновленням динітрилу адипінової кислот одержують гексаметилендіамін.

Важливим синтезом на основі адипінової кислоти є конденсація її з гексаметилендіаміном з наступним одержанням поліамідної смоли найлон.

Адипінова кислота застосовується також у харчовій промисловості як заміник лимонної кислоти і для виготовлення пекарських порошків. Наприклад, суміш сухих адипінової кислоти і натрій бікарбонату можна використовувати взамін дріжджів у кондитерському виробництві.

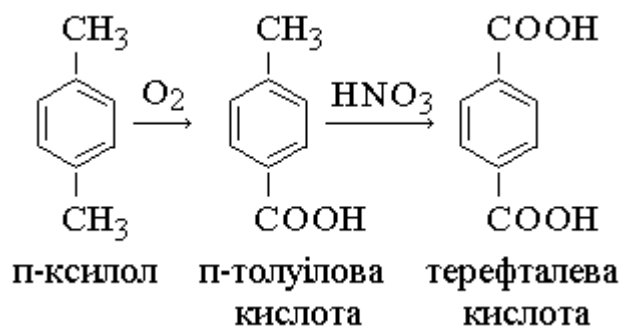
Виробництво терефталевої кислоти

Терефталева (п-фталева) кислота $HOOC-C_6H_4-COOH$ представляє

собою безбарвні кристали ($t_{пл.}=425^{\circ}C$). Не розчиняється в ефірі, хлороформі, оцтовій кислоті, ацетоні; дуже погано розчиняється у воді; розчиняється у гарячій концентрованій сульфатній кислоті, піридині, диметилформаміді.

Терефталеву кислоту раніше одержували окисленням п-ксилолу 30-40%-ною нітратною кислотою під тиском при температурі $150-200^{\circ}C$. Однак цей процес володіє рядом недоліків: висока корозія апаратури, наявність побічних процесів, висока вартість нітратної кислоти (концентрація 20-25%), яку беруть у 2,5-кратнім надлишку.

В даний час терефталеву кислоту одержують комбінованим способом у дві стадії. На першій стадії окислення проводять повітрям, на другій – нітратною кислотою:



Однак найбільш перспективним способом одержання терефталевої кислоти із п-ксилолу є одностадійне каталітичне окислення його в рідкій фазі киснем повітря.

Процес проводять в присутності каталізаторів – важких металів змінної валентності (головним чином у присутності кобальт-магній-бромідного каталізатора) в розчині оцтової кислоти, в якій терефталева кислота нерозчинна, а продукти побічних реакцій добре розчинні.

На рис. 11 представлена технологічна схема процесу одностадійного окислення п-ксилолу в терефталеву кислоту. В окислювальну колону 1 поступають п-ксилол, каталізатор в розчині оцтової кислоти і повітря. Тепло реакції, що виділяється, відводиться водою, яка циркулює у змійовику реактора колонного типу, а також за рахунок випаровування оцтової кислоти, пари якої конденсуються в конденсаторі 3. Конденсат відділяється від газів, які містять головним чином азот, в сепараторі 2, і оцтова кислота повертається в окислювальну колону. Для проведення реакції в рідкій фазі при температурі 175-200⁰С в колоні підтримується тиск 4,0 МПа і вище.

Терефталева кислота в розчині оцтової кислоти поступає в проміжний збірник 4, з якого направляється в центрифугу 6 для відділення розчинника і домішок, що містяться в ньому, від терефталевої кислоти. Останню промивають водою і сушать в апараті 5. Розчинник – оцтову кислоту – очищають від каталізатора і смолистих речовин у відгінній колоні 7 і

піддають ректифікації на колоні 8 для відділення води, утвореної в результаті реакції. Оцтову кислоту-ректифікат повертають в окислювальну колону. Чистота одержаної терефталевої кислоти перевищує 99%.

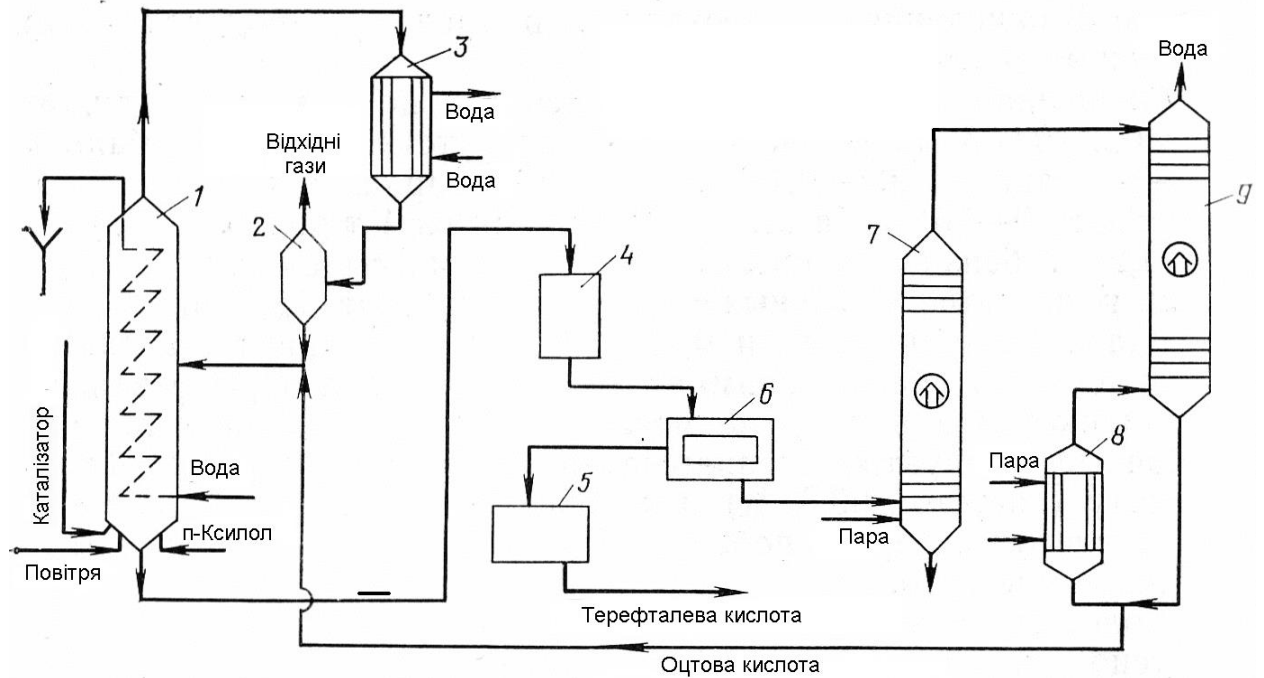
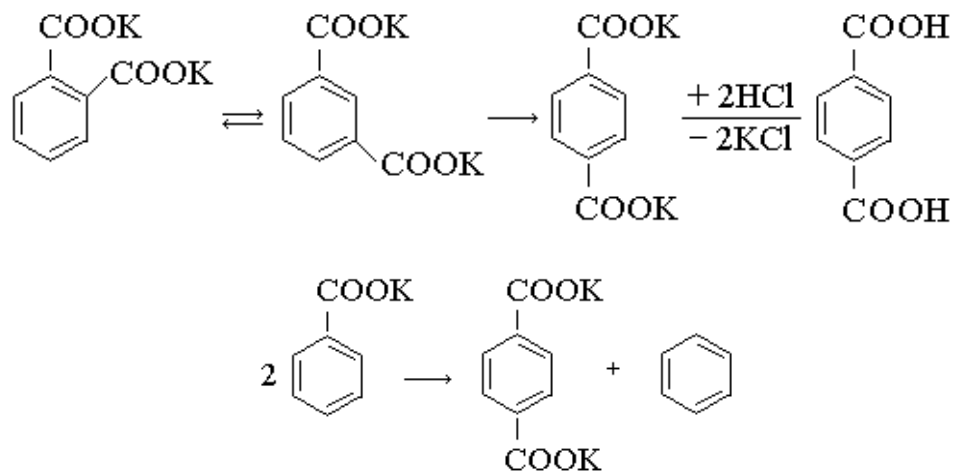


Рис. 11. Технологічна схема процесу окислення п-ксилолу в терефталеву кислоту:

1-колونا окислення; 2-сепаратор; 3-конденсатор; 4-проміжний збірник; 5-осушувач; 6-центрифуга; 7-відгонна колона; 8-кипятильник; 9-ректифікаційна колона.

В промисловості освоєний також процес одержання терефталевої кислоти високої степені чистоти шляхом ізомеризації калієвих солей о- і м-фталевої кислот або диспропорціонування калієвої солі бензойної кислоти:



гази без розділення поступають в реактор 3 другої стадії, де підтримується температура 250-300⁰С і відбувається окислення акролеїну в акрилову кислоту. Обидва реактори виконані у вигляді трубчастих апаратів зі стаціонарним шаром каталізатора і охолоджуються розплавом солей, які віддають своє тепло в утилізаторах 2 і 4 з одержанням водяної пари. Реакційні гази після реактора 3 обробляють водою в абсорбері 5, де поглинається акрилова кислота; газ скидається в атмосферу.

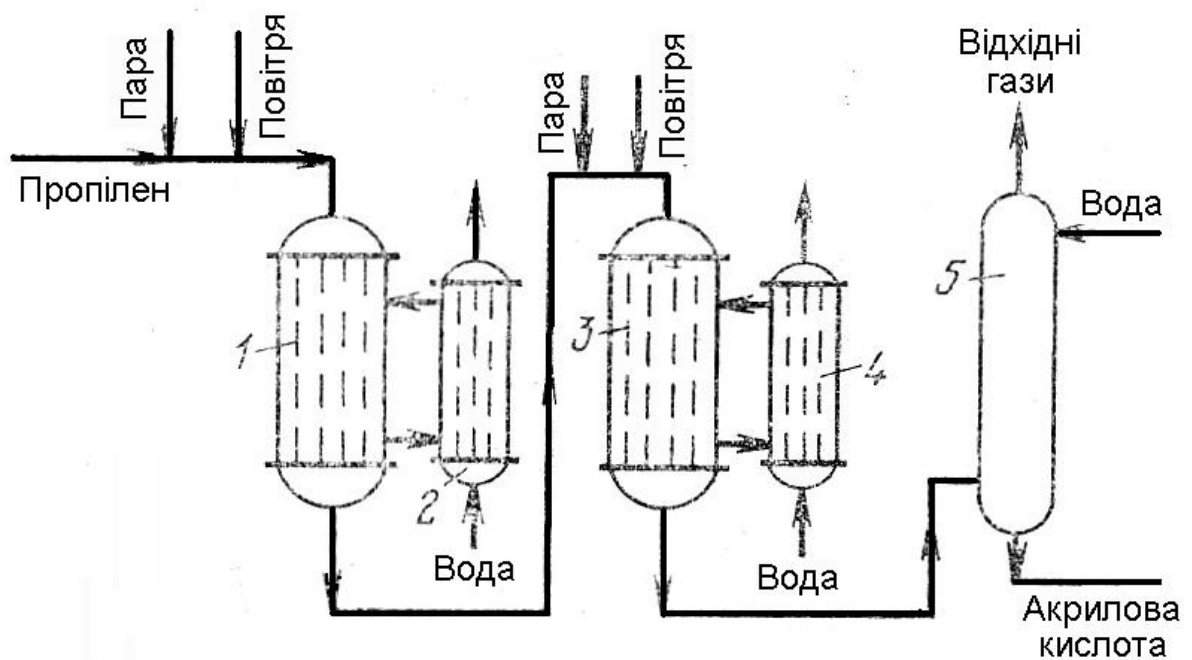


Рис. 12. Технологічна схема одержання акрилової кислоти двохстадійним окисленням пропілену:

1,3-реактори; 2,4-котли-утилізатори; 5-абсорбер.

Одержаний водний розчин містить 20-30% (мас.) акрилової кислоти з домішкою оцтової кислоти. Для виділення готового продукту застосовують екстракцію (на схемі не показана) достатньо низько киплячим органічним розчинником. Його відганяють з екстракту і повертають на витяг, а при ректифікації залишку одержують акрилову і оцтову кислоти. Вихід акрилової кислоти становить 80-85% в розрахунку на пропущений пропілен.

Акрилову кислоту і її ефіри (акрилати) застосовують для одержання синтетичних акрилових волокон, лакофарбових покриттів, клеїв, а також допоміжних матеріалів для текстильної, паперової і шкіряної промисловості.

ВИРОБНИЦТВО ГАЛОГЕНООРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Галогено- і особливо хлорпохідні органічні сполуки широко застосовуються в лабораторній практиці та промисловості. Зумовлено це тим, що галагенопохідні сполуки можна добути з інертних парафінових, олефінових, нафтиєних та ароматичних речовин. Хлорпохідні сполуки можна добувати з допомогою вільного хлору, хлороводню, а також хлоридів інших сполук: SO_2Cl_2 , COCl_2 тощо. Із хлорпохідних речовин добувають найрізноманітніші речовини (аміни, феноли, олефіни і т.д.)

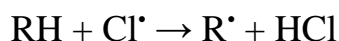
Залежно від хлоруючого агента розрізняють такі процеси: хлорування (хлором, хлорпохідними, хлороводнем при наявності кисню-окислювальне хлорування), гідрохлорування (хлороводнем) та гіпохлорування (хлорнуватистою кислотою).

Хлорування вуглеводнів здійснюється в газовій або рідкій фазі. Залежно від цього існують різні механізми реакцій.

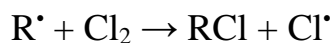
В газовій фазі відбувається термічне хлорування за ланцюговою схемою. Під впливом теплової енергії молекули хлору дисоціюють на атоми:



Активовані атоми хлору зустрічаються з молекулами вуглеводню, в результаті чого утворюється хлороводень і вуглеводневий радикал:



який реагує з молекулою хлору, утворюючи хлорпохідну сполуку і вільний активний атом хлору:



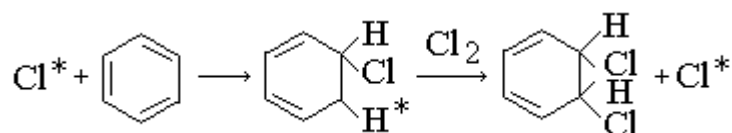
Дисоціація молекул хлору може бути зумовлена різними видами енергії: теплової, променистої тощо. За цією схемою в газовій фазі хлоруються легкі парафінові, олефірові та алкілароматичні вуглеводні.

Каталітичне хлорування здійснюється при значно нижчій температурі, ніж термічне. Роль каталізаторів виконують хлориди різних металів (Cu, Sb, Sn) та неметалів (Si, J, S), нанесені на твердий носій (активоване вугілля, пемзу, силікагель).

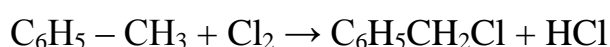
Хлорування олефінів значною мірою залежить від температури: при низькій температурі хлор приєднується, а при високій – відбувається заміщення гідрогену (аналогічно хлоруванню парафінових вуглеводнів). Для олефінових вуглеводнів характерне гідрохлорування – приєднання хлору - водню за місцем подвійного зв'язку. Гідроген хлороводню приєднується згідно з правилом В.В.Марковникова.

Хлорування ароматичних та алкілароматичних вуглеводнів відбувається трьома способами:

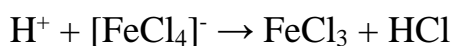
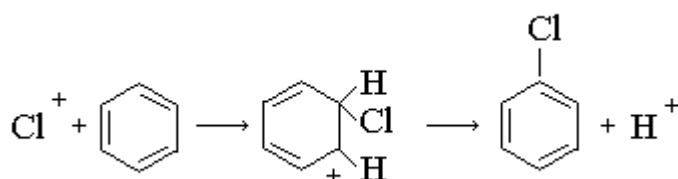
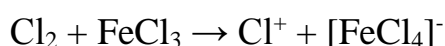
1. Приєднання хлору до ароматичного кільця. Цей процес відбувається за радикальним механізмом:



2. Хлорування бічних аліфатичних ланцюгів. Цей процес відбувається аналогічно хлоруванню парафінових вуглеводнів:



3. Заміщення водню в ароматичному ядрі. Ця реакція відбувається за іонним механізмом при наявності каталізатора ферум(III) хлориду:



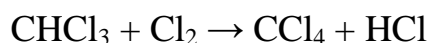
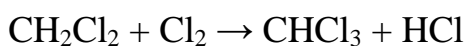
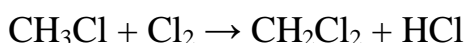
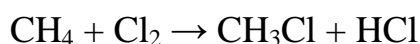
Найбільш перспективним способом добування хлорпохідних органічних сполук є гідро- і окислювальне хлорування хлороводнем, оскільки в багатьох виробництвах виділяється велика кількість абгазного хлороводню, використання якого поки що є досить складною проблемою.

Незалежно від того, яким способом здійснюють хлорування парафінів, настає такий момент, коли, не дивлячись на присутність великої кількості

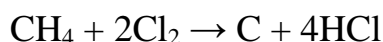
непрореагованого вуглеводню, починається утворення небажаних ди- і полі-заміщених хлорпарафінів. Для попередження надзвичайно глибокого хлорування у всіх процесах необхідно застосовувати великий надлишок вуглеводню; ця вимога диктується і необхідністю відводу великої кількості тепла, що виділяється.

Хлорування метану

Хлорування метану проводиться при температурі 400-500⁰С, при цьому утворюються всі чотири хлорметани



Реакція хлорування метану екзотермічна і супроводжується виділенням досить великої кількості тепла, в результаті чого в реакційному апараті виникають локальні перегріву, що призводить до сажоутворення за реакцією



Процес сумісного одержання хлорметанів можна проводити в реакторі з стаціонарним або псевдорідким шаром каталізатора. Друга технологія більш перспективна, вона включає наступні стадії:

- хлорування в псевдорідкім шарі каталізатора;
- пілеуловлювання і відпарювання газів кислотного характеру;
- абсорбція хлороводню;
- нейтралізація і осушка рециркулюючого реакційного газу;
- компресування ре циркулюючих газів;
- ректифікація хлорметанів з виділенням товарних продуктів.

Технологічна схема процесу одержання хлорметанів представлена на рис. 13. Хлор і метан подають в реактор у співвідношенні від 1:2 до 3,88:1 в залежності від того, яке хлорпохідне бажано одержати.. Наприклад, при співвідношенні $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 1:2$ утворюється продукт, що містить [в % (мол.)]: $\text{CH}_3\text{Cl} - 62$; $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - 30$; $\text{CHCl}_3 - 7$; $\text{CCl}_4 - 1$; при співвідношенні $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 =$

3,88:1 утворюється продукт, який містить тільки 4% (мол.) CHCl_3 і 96% (мол.) CCl_4 .

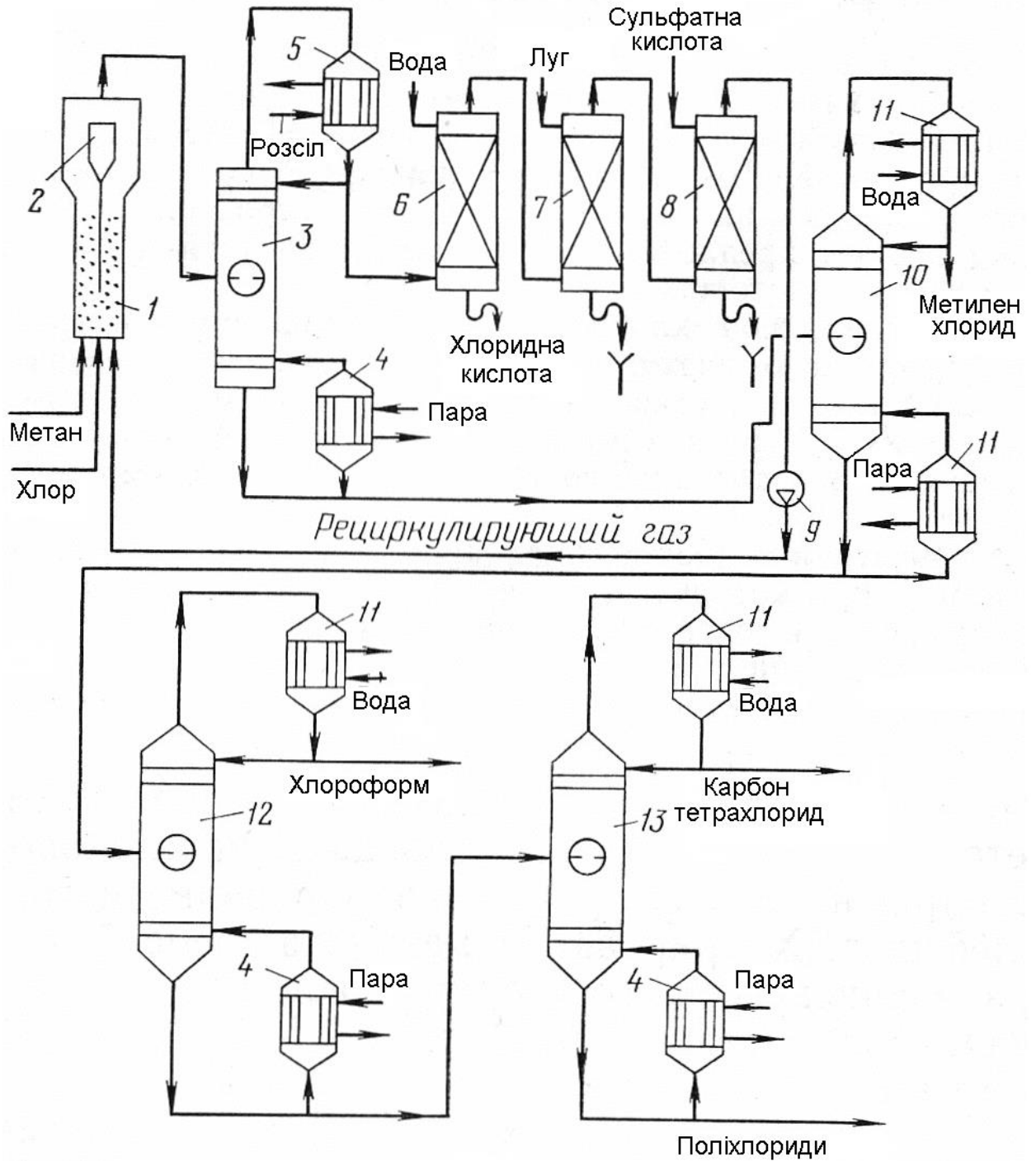


Рис. 13. Технологічна схема процесу одержання хлорметанів:

1-реактор; 2-циклон; 3-колона нейтралізації; 4-кипятильник; 5-холодильник; 6,8-скрубери; 9-компресор; 10, 12, 13-ректифікаційні колони; 11-дифлегматор

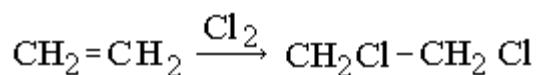
Метан і хлор поступають в реактор 1 з псевдорідким шаром каталізатора. Реактор виконаний з хромонікелевої сталі. Хлорування ведуть при температурі 350⁰С і атмосферному тиску, час контактування 0,1-20 с. Реакційна суміш проходить систему пилеуловлювання (циклон 2) і поступає на нейтралізацію в колону 3, де відпарюються кислі гази. Після цієї колони продукти реакції промивають водою в скрубєрі 6; при цьому одержується товарна хлоридна кислота. Далі гази нейтралізують розчином лугу у скрубєрі 7 і осушують сульфатною кислотою в скрубєрі 8.

Нейтралізовані гази, які містять в основному метан і метанхлорид, компресують і повертають в реактор 1 на хлорування. Конденсат після відпарювання кислих газів поступає на ректифікацію в колони 10, 12, 13, в яких послідовно виділяють метиленхлорид, хлороформ і тетрахлорид карбону.

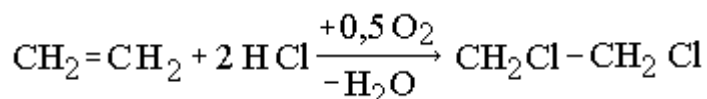
Для видалення інертних домішок частина реакційного газу після компресора 9 і скрубєра 6 виводять у атмосферу (на схемі не показано). Розхід основної сировини на 1 т готового продукту складає 133 кг метану і 1784 кг хлору.

Виробництво дихлоретану

Серед процесів хлорування ненасичених вуглеводнів найбільш важливе значення мають процеси утворення 1,2-дихлоретану (CH₂Cl – CH₂Cl) – пряме хлорування етилену в присутності металічного або хлорного заліза в рідкій фазі

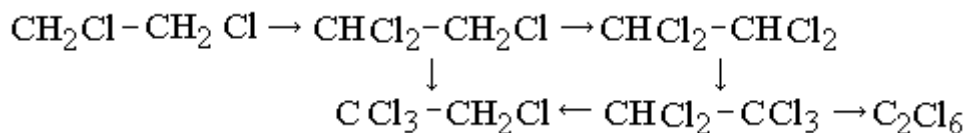


і окислювальне хлорування етилену в газовій фазі на мідному каталізаторі



Розглянемо процес одержання 1,2-дихлоретану прямим (адитивним) хлоруванням етилену. Приєднання хлору по С = С зв'язках супроводжується великим виділенням тепла (201 кДж/моль). При цьому протікають побічні реакції заміщення атомів гідрогену в утвореному 1,2-дихлоретані на хлор,

причому при підвищенні температури ці реакції заміщення починають переважати, і появляються вищі хлорпохідні етану (три-, тетра- і пентахлоретани, гексахлоретан



Процес одержання дихлоретану легко протікає в середовищі рідкого дихлоретану (розчинника обох взаємодіючих газів), особливо в присутності каталізаторів – металічного або хлорного заліза.

Для одержання дихлоретану не обов'язково застосовувати концентрований етилен; частіше використовують газові суміші, які містять C_2H_4 , наприклад етан-етиленову фракцію газів крекінгу, піролізу нафти, коксового газу, або ж газ піролізу етану.

Газ піролізу попередньо промитий гасом, для відділення пропілену і вищих олефінів, у суміші з хлором пропускають через дихлоретан, яким заповнений апарат з залізною насадкою і який ззовні охолоджується водою.

Газ, який містить етилен, і який застосовується для одержання дихлоретану, повинен бути добре висушений, так як хлор в присутності вологи викликає сильну корозію металічної апаратури. Крім того хлористий водень, який утворюється в результаті часткового хлорування дихлоретану в присутності вологи, також є сильним корозійним агентом.

Хлорування етилену зручно проводити з виносним холодильником, так як при розміщенні охолоджуючих труб всередині апарата вони можуть піддаватися інтенсивній корозії і менш доступні для огляду.

Осушку краще проводити адсорбційним методом з застосуванням в якості адсорбентів силікагелю або активного алюміній оксиду. Осушка етиленового газу концентрованою сульфатною кислотою недоцільна, так як при цьому відбувається сульфатування етилену. Електролітичний хлор подається з цеху електролізу, як правило, вже осушений. Апарат для хлорування етилену зображений на рис. 14. Власне хлоратор представляє

собою вертикальний циліндричний апарат з насадкою із сталевих кілець. Така насадка справляє каталітичну дію в процесі хлорування і покращує контакт газу з рідиною.

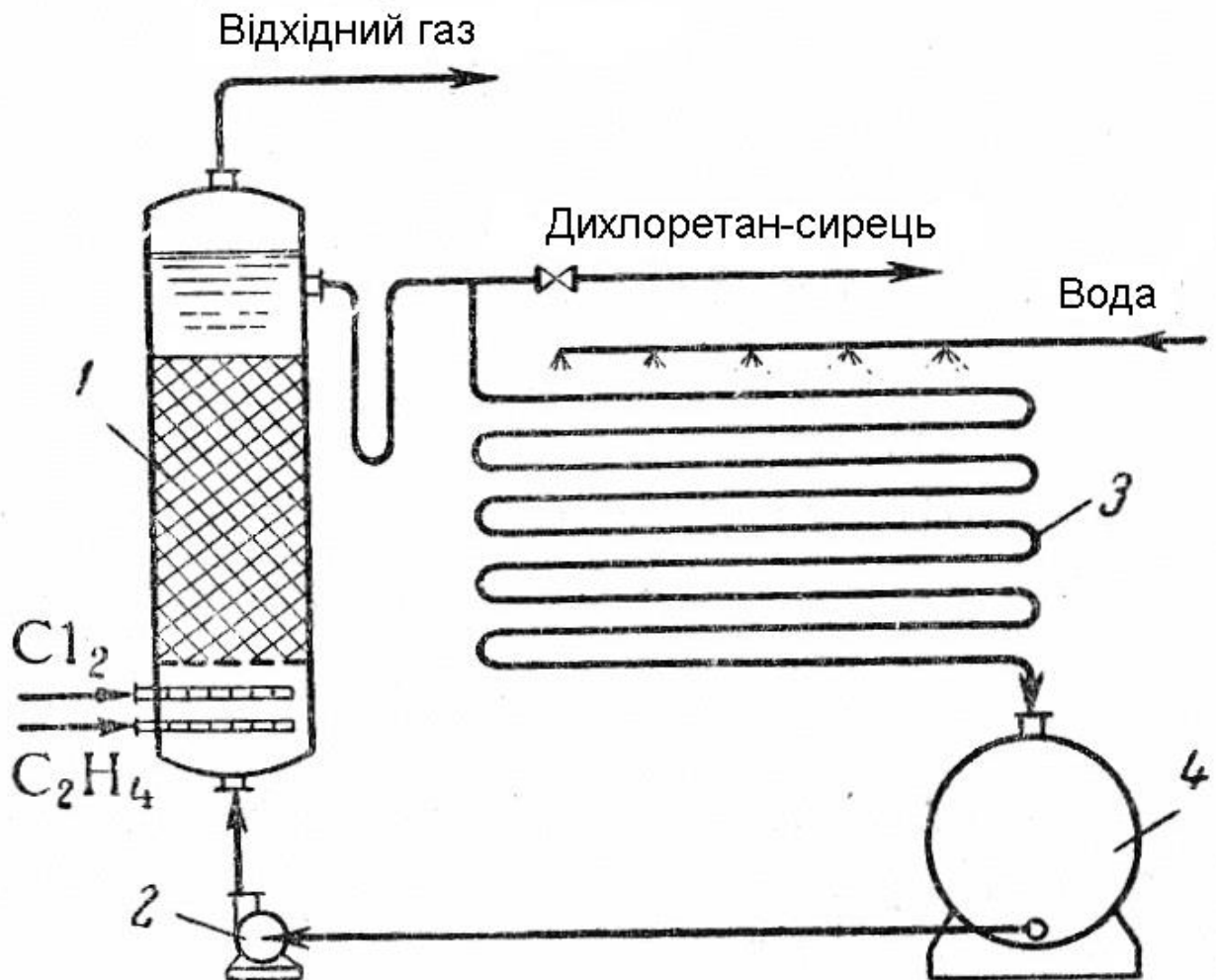


Рис. 14. Схема агрегату для хлорування етилену:

1-хлоратор; 2-насос; 3-холодильник; 4-збірник оборотного дихлоретану

В нижній частині хлоратора розміщені барботери для вводу етилену і хлору, а також штуцер для подачі холодного оборотного дихлоретану. Нагрітий в процесі хлорування дихлоретан поступає в холодильник 3 і далі у збірник 4, звідки насосом 2 повертається в хлоратор. Надлишок дихлоретану, який утворюється в хлораторі в результаті хлорування етилену, поступає на очистку.

Відхідні гази містять невелику кількість непрореагованих етилену і хлору, побічні продукти хлорування і пароподібний дихлоретан, який

уловлюють із газів. Для витягу дихлоретану газ звільняють від домішок хлору і хлористого водню шляхом промивки в колоні вапняним молоком.

Для видалення розчиненого хлористого водню дихлоретан - сирець, що витікає з хлоратора, промивають розбавленим розчином натрій гідроксиду. Пропускають також газоподібний аміак; при цьому утворюється осад амоній хлориду. Далі дихлоретан піддають дистиляції для відділення домішок дихлорпропану, трихлоретану і слідів води. Внаслідок близькості температур кипіння дихлоретану і дихлорпропану для одержання продукту, який містить не менше 99% дихлоретану, необхідна дистиляційна колона з числом тарілок не менше 40.

Дихлоретан є вихідною сировиною для добування гліколю, етилендіаміну, хлористого вінілу, тіоколу А (каучукоподібний полімер).

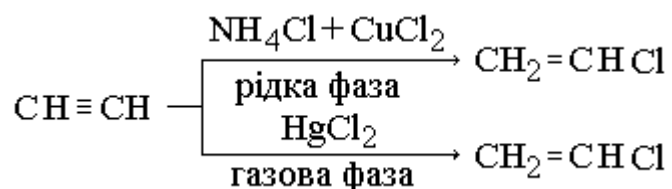
В якості розчинника дихлоретан використовується в різноманітних екстракційних процесах: для добування технічних жирів із кісток, з відходів переробки м'яса і риби, для виділення монтан-воску з бурого вугілля, для знежирення металічної стружки перед її переплавою і т.п.

Виробництво вінілхлориду

Вінілхлорид $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ – безбарвний газ ($t_{\text{конд.}} = -13,9^\circ\text{C}$). Це один із найважливіших мономерів що застосовується для одержання полімерних матеріалів (полівінілхлориду, співполімерів вінілхлориду з вінілацетатом, вініліденхлоридом, акрилонітрилом і т.д.).

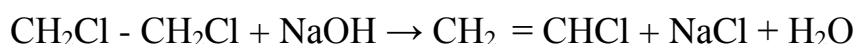
Існує декілька способів одержання вінілхлориду:

1. Гідрохлорування ацетилену в рідкій (CuCl_2) або газовій фазі (HgCl_2):



2. З етилену через дихлоретан:

- а) шляхом лужного дегідрохлорування в рідкій фазі (в середовищі спирту):



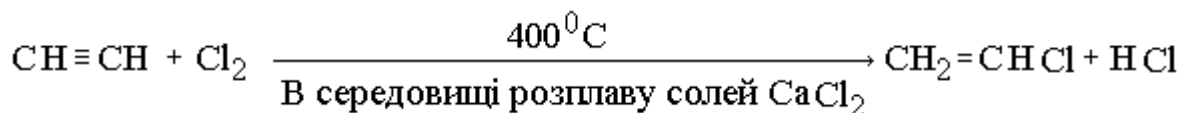
Недолік методу – великі витрати луку і спирту;

б) шляхом піролізу дихлоретану в паровій фазі (дегідрохлорування):



Перевагою процесу є те, що немає затрат на допоміжні матеріали, недолік – необхідність використання дихлоретану високої чистоти – 99,9%.

3. Високотемпературне хлорування етилену:



Вихід вінілхлориду складає 65-67%.

Виробництво вінілхлориду з ацетилену

Процес гідрохлорування ацетилену, як правило проводять у газовій фазі при температурі 120-180°C над каталізатором, який представляє собою активоване вугілля просочене розчином сулеми. Цей каталізатор відрізняється великою активністю, яка однак, дуже швидко зменшується. У зв'язку з цим оформлення контактного процесу має деякі особливості.

Схема прямого синтезу вінілхлориду приведена на рис 15. Еквімолярна суміш очищеного сухого ацетилену і гідроген хлориду відділяється у вугільному фільтрі-змішувачі 1 від домішок хлору, який міститься у HCl, і поступає у верхню частину трубчастого контактного апарату 2, трубки якого заповнені каталізатором. В нижню частину між трубного простору подається нагріте до 120°C кам'яновугільне масло (теплоносії). На свіжому каталізаторі реакція починається вже біля 120°C, і реакційна зона спочатку знаходиться тільки у верхній частині каталізаторного простору. По мірі зменшення активності каталізатора реакційна зона поширюється все нижче, причому у верхній частині трубок реакція протікає вже при більш високій температурі, яка підтримується дякуючи передачі тепла від масла, нагрітого в нижній частині апарату за рахунок тепла реакції. Температура в каталізаторнім просторі контролюється за допомогою термопар, розміщених на різних рівнях в декількох трубках з каталізатором. Коли реакційна зона

поширяться до самої нижньої частини трубок і зменшиться швидкість реакції (не дивлячись на підвищення температури, а в контактних газах появиться непрореагований ацетилен, вихідні гази починають подавати у другий контактний апарат. Використаний каталізатор вивантажують з трубок першого апарату і замінюють свіжим. Строк служби каталізатора 3-4 міс.

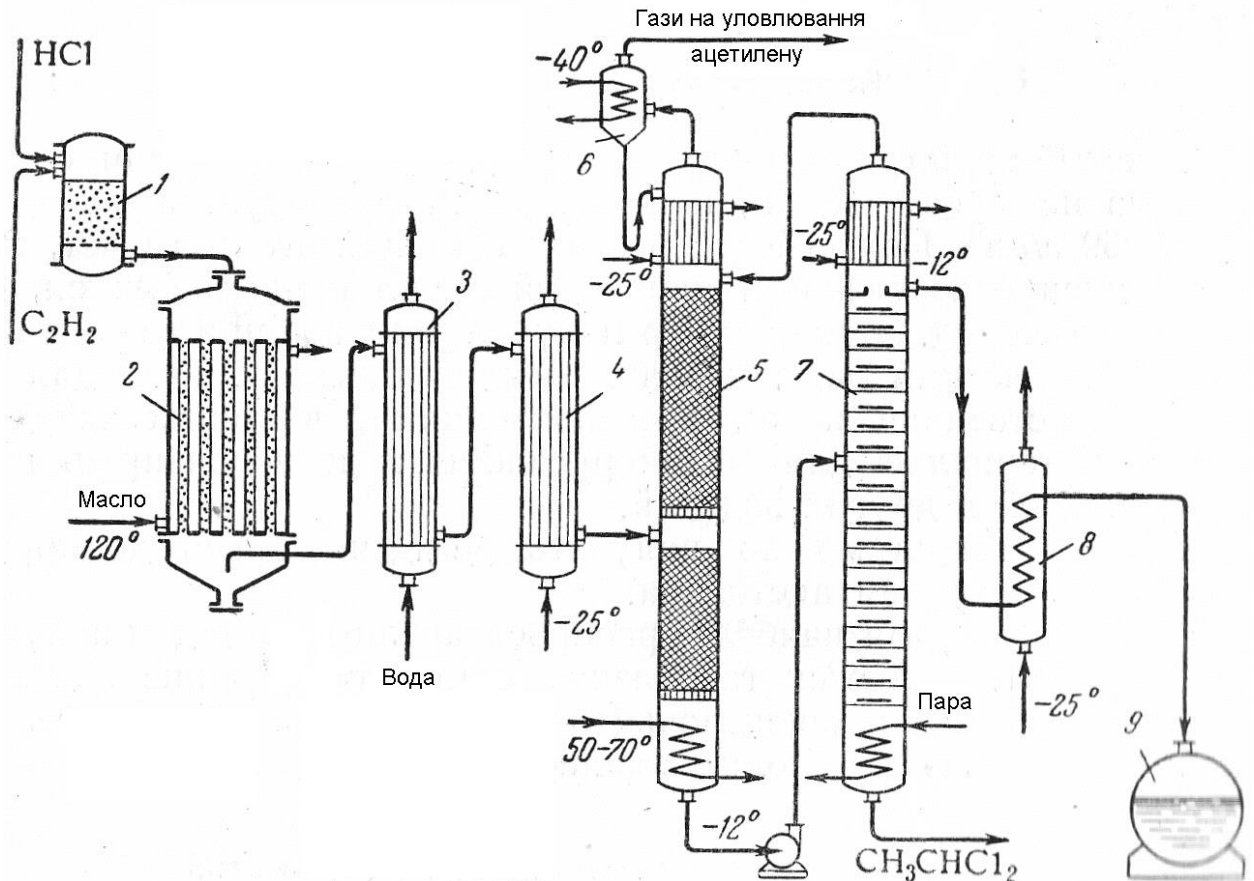


Рис. 15. Схема синтезу вінілхлориду з ацетилену:

1-вугільний фільтр; 2-контактний апарат; 3, 4, 8-холодильники; 5-відпарна колона; 6-зворотний холодильник; 7-ректифікаційна колона; 9-буферний збірник вінілхлориду.

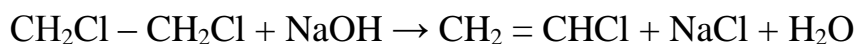
Гаряча парогазова суміш, яка виходить з нижньої частини контактного апарату, послідовно проходить водяний холодильник 3 і холодильник 4, який охолоджується циркулюючою водно-гліколевою сумішшю (антифриз), яка має температуру -25°C . Утворений при охолодженні конденсат – сирий вінілхлорид – разом з неконденсуючими газами поступає далі в насадкову відпарну колону 5. Нижня частина колони обігрівается гарячим антифризом

(50-70⁰C), а зверху охолоджується холодним антифризом (-25⁰C). В колоні 5 від сирця відділяються інертні гази, які містяться в ацетилені і гідроген хлориді, і непрореаговані гази (C₂H₂ і HCl). Після охолодження газової суміші до -40⁰C в зворотному конденсаторі 6 з неї може бути виділений ацетилен. Киплячий сирий вінілхлорид з куба відпарної колони перекачується в тарілчасту ректифікаційну колону 7. Одержаний тут чистий вінілхлорид, після добавки інгібітора (фенол) і додаткового охолодження, поступає у буферний збирач 9.

Із куба ректифікаційної колони відводяться високо киплячі домішки, головним чином побічно утворений (в кількості до 0,5%) продукт вичерпного гідрохлорування ацетилену–хлористий етиліден (1,1-дихлоретан, t_{кип.}=57,3⁰C).

Виробництво вінілхлориду з дихлоретану

Цей процес проводять шляхом дегідрохлорування дихлоретану під дією спиртового розчину лугу



Дякуючи тому, що відщеплений гідроген хлорид зв'язується лугом, реакція практично протікає до кінця. Замість етилового спирту, який грає роль розчинника дихлоретану, можна застосовувати метиловий спирт, а замість твердого натрій гідроксиду можна брати 42-45%-ний водний розчин NaOH, який одержують випарюванням електролітичного лугу.

Дегідрохлорування проводиться в реакторі з мішалкою і глухим паровим обігрівом. Спочатку в апарат завантажують розчин лугу і 90-92%-ний (оборотний) метанол, потім підігривають суміш до 50⁰C і починають поступово приливати дихлоретан. Утворений газоподібний вінілхлорид, виходячи з реактора захоплює з собою пари метанолу, дихлоретану і води. В зворотному водяному конденсаторі вінілхлорид звільняється від більшої кількості цих домішок, які повертаються у вигляді конденсату у реактор, і поступає або на конденсацію шляхом охолодження до -25⁰C холодильною рідиною, або спочатку стискується до тиску 0,5·10⁵ МПа і під цим тиском

направляється у водяний конденсатор. Далі вінілхлорид-сирець піддають ректифікації.

Водно-спиртовий розчин NaCl з невеликим надлишком NaOH, який залишився в реакторі, відстоюється для відділення від кристалів натрій хлориду. Після відгонки метанолу рідину зливають у каналізацію.

Якщо одержаний вінілхлорид не використовується зразу для виробництва синтетичних смол, а призначений для перевозки споживачу в ізотермічних цистернах, в продукт вводять невелику кількість інгібітора, який попереджує самовільну полімеризацію вінілхлориду. В якості такого інгібітора можна застосовувати фенол, який повністю відділяється від вінілхлориду при перегонці.

Існує також комбінований метод одержання вінілхлориду, який дозволяє замінити дорогий ацетилен на етилен, повніше використовувати хлор і в даний час є самим економічним: собівартість його на 25-30% нижча в порівнянні з методом гідрохлорування ацетилену.

Процес одержання вінілхлориду комбінованим методом складається з 6 стадій:

1. синтез 1,2-дихлоретану прямим рідкофазним хлоруванням етилену;
2. синтез 1,2-дихлоретану окислювальним каталітичним хлоруванням етилену;
3. промивка, осушка і ректифікація 1,2 дихлоретану;
4. термічне дегідрохлорування 1,2-дихлоретану у вінілхлорид;
5. розділення продуктів дегідрохлорування 1,2 дихлоретану;
6. ректифікація вінілхлориду.

Виробництво хлоропрену на основі ацетилену і бутадієну

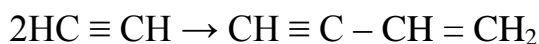
Важливим синтезом на основі ацетилену є одержання хлоропрену, який використовується у якості мономера для виробництва синтетичного хлоропренового каучука.

Процес проводять у дві стадії:

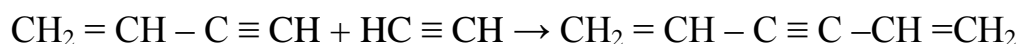
1. димеризація ацетилену у вінілацетилен;

2. гідрохлорування вінілацетилену у хлоропрен.

Ацетилен димеризується при пропусканні його через водний розчин каталізатора ($\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$)

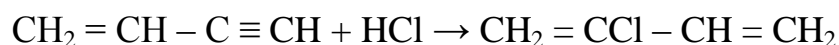


Вінілацетилен – газ з характерним запахом, який перетворюється при температурі $5,1^\circ\text{C}$ у безбарвну рідину питомою вагою $0,709 \text{ г/см}^3$. Одночасно з вінілацетиленом утворюється тример – дівінілацетилен (аліфатичний ізомер бензолу – рідина, яка кипить при температурі $83,5^\circ\text{C}$).

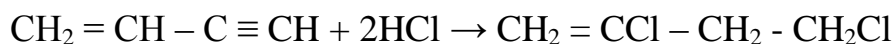


а також одержуються вищі полімери (C_8H_8 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ і т.д.)

Гідрохлорування вінілацетилену відбувається під дією на нього хлоридної кислоти в присутності тієї ж комплексної сполуки ($\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$)



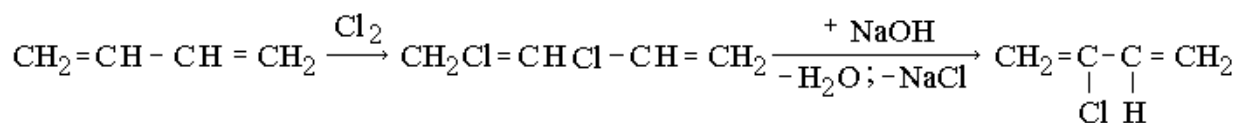
При гідрохлоруванні вінілацетилену утворюється також дихлорид (2,4-дихлорбутен-2)



Побічні продукти виробництва хлоропрену поки що використовуються недостатньо.

Шляхом неповної полімеризації дівінілацетилену у розчиннику (наприклад ксилолі) можна одержати лак, але широкого застосування він не одержав із-за небезпеки поводження з ним (у зв'язку з легкістю утворення пероксидних сполук). Рационального застосування дихлориду також поки що не знайдено.

Із бутадієну хлоропрен одержують методом лужного дегідрохлорування за реакцією



Хлоропрен (2-хлорбутадієн 1,3) рухома безбарвна рідина з сильним стійким запахом; $t_{\text{кип.}} = 59,4^\circ\text{C}$, $d_{20}^4 = 0,958 \text{ г/см}^3$; Дякуючи наявності

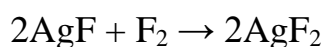
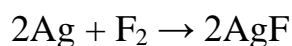
сполучених подвійних зв'язків у молекулі хлоропрену він володіє здатністю полімеризуватися.

Виробництво тетрафторетилену, трифторетилену, дифторметану

Фторпохідні органічні сполуки мають багато цінних властивостей порівняно з вихідними або хлорорганічними сполуками: інертні відносно дуже агресивних середовищ, мають низькі температури плавлення і кипіння. Тому вони знаходять широке застосування і в ряді випадків є незамінними. Так, рідкі фторпарафіни застосовуються як інертні розчинники, мастила, високотемпературні носії, діелектрики. З фторолефінів виробляють дуже цінні полімерні матеріали – фторопласти. Продукти повного фторування деяких парафінів (фреонів) застосовуються як холодоагенти в холодильних установках.

Виробляти фторпохідні сполуки довгий час не вдавалося через надзвичайно високу швидкість реакції вуглеводнів з фтором, що завжди супроводжувалися вибухом. Сучасні методи виробництва фторпохідних ґрунтуються на фторуванні вуглеводнів фтором у суміші з азотом або фторвмісними агентами: CoF_3 , MnF_4 , PbF_4 , SbF_5 , AgF_2 та ін.

Фторування вуглеводнів фтором здійснюється на міді, покритій сріблом (каталізаторі). Перенощиком фтору практично є дифторид срібла AgF_2 :

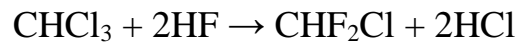


Для фторування подають азот, насичений вуглеводнем, при барботуванні його через рідкий парафін. Азот у співвідношенні з фтором 2:1 подають у реактор, наповнений каталізатором. Фторування відбувається при температурі $200\text{-}325^\circ\text{C}$, коли фтор перетворює фтори срібла у дифторид, який і фторує вуглеводні.

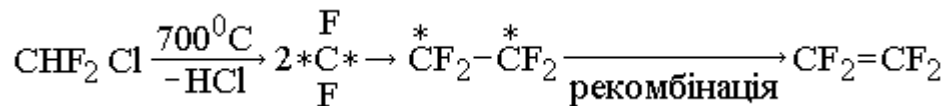
Для виробництва фторолефінів фторуванню піддають хлорпохідні вуглеводні, в результаті чого утворюються змішані фторпохідні органічні сполуки.

Якщо використовувати фторуючі агенти, процес здійснюється у дві стадії за принципом фторування – регенерація. Для цього через апарат заповнений дифторидом кобальту, пропускають фтор, в результаті чого утворюється трифторид кобальту, який в наступній стадії реагує з вуглеводнем з утворенням фторпохідних.

Тетрафторетилен одержується за наступною схемою. При взаємодії хлороформу з HF в присутності $SbCl_3$ або $SbCl_5$ утворюється дифторхлорметан



Який при високій температурі розпадається на радикали, в результаті послідуючого перетворення яких утворюється тетрафторетилен



Полімеризацією тетрафторетилену одержують політетрафторетилен, або фторопласт-4. Полімеризацію можна проводити в емульсії, в розчині або у блоці.

Характерною ознакою політетрафторетилену, яка відрізняє його від усіх інших карболоанцюгових полімерів є відсутність плавкості і нездатність переходити в пластичний стан при підвищених температурах. Тому всі методи, які використовуються для одержання виробів з термопластичних полімерів не можуть бути застосовані при переробці фторопласту-4. Для виготовлення виробів з політетрафторетилену використовують методи, які застосовують в керамічній промисловості: матеріал спікають при $320-350^{\circ}C$ і потім формують у гарячому стані.