

13-дәріс. Тақырыбы: Тотығу процестері. Радикалды тізбекті тотығу.

Жоспар:

1. Процестің теориялық негіздері.
2. Көмірсутектердің гидропероксидтерге тотығуы.
3. Парафиндердің тотығуы. Нафтендер мен олардың туындыларының тотығуы.
4. Метилбензолдардың хош иісті қышқылдарға тотығуы.
5. Қанықпаған альдегидтер мен спирттердің тотығуы.

1.Өнеркәсіптегі тотығу процестерінің негізгі рөлін келесі себептер анықтады:

а) тотығу нәтижесінде алынған қосылыстардың (спирттер, альдегидтер, кетондар, карбон қышқылдары және олардың ангидридтері, α -оксидтері, нитрилдер және т.б.) және полимер, органикалық синтездің аралық өнімдері болып табылатын қосылыстардың үлкен құндылығы;

б) көптеген органикалық заттар, соның ішінде барлық кластардағы көмірсутектер қабілетті тотығу реакцияларының алуан түрлілігі. Бұл көмірсутекті шикізатты бастапқы өңдеу үшін тотығу процестерін қолдануға және олардың негізінде көптеген бағалы өнімдерді алуға мүмкіндік береді;

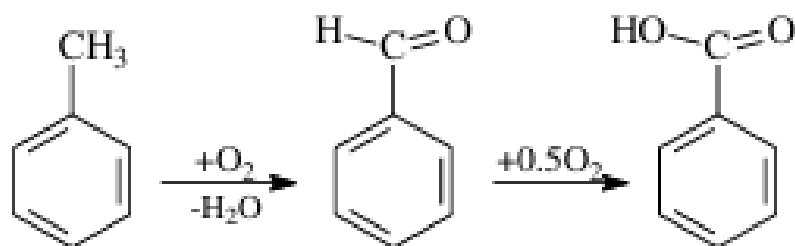
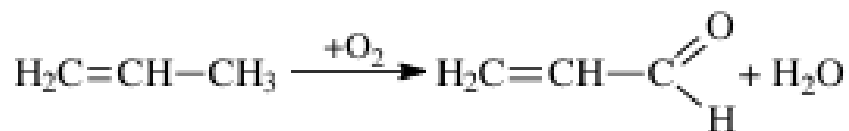
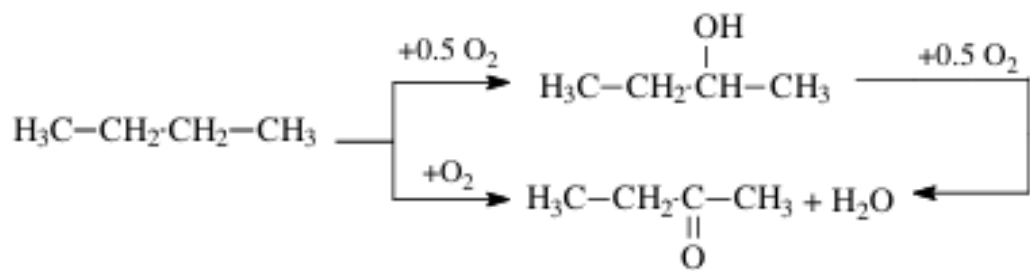
в) тотықтырғыштардың көпшілігінің болуы және құны төмен, олардың арасында атмосфералық оттегі негізгі орынды алады.

Органикалық химиядағы тотығу процестерін анықтау оңай емес. Бейорганикалық химиядан айырмашылығы олар элементтердің валенттілігінің өзгеруімен қатар жүрмейді. Олардың ортақ ерекшелігі молекулаға оттегі атомын енгізу емес; бұл басқа реакцияларда да болады (гидролиз, гидратация).

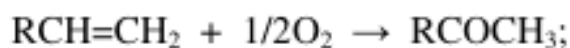
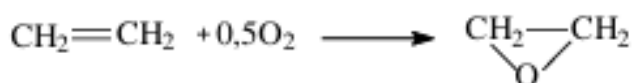
Органикалық химия мен технологияда тотығу процестері белгілі бір тотықтырғыштардың әсерінен заттардың түрленуі деп қарастырылады.

Олардың ішінде толық және толық емес тотығуды да ажырату керек. Біріншісі көмірқышқыл газы мен судың пайда болуымен заттың жануы деп түсініледі. Органикалық химияда толық тотығу – жағымсыз жанама процесс. Үш негізгі топқа бөлінетін ішінара тотығу реакциялары ғана маңызды:

1. Көміртек тізбегін бұзбай тотығу: а) қаныққан көміртек атомының парафиндерде, нафтендерде, олефиндерде және алкилароматты көмірсутектерде және осы қосылыстардың туындыларында, әсіресе спирттер мен альдегидтерде тотығуы:

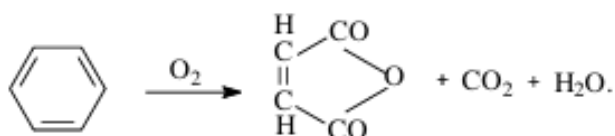
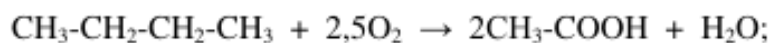


б) α -оксидтер (эпоксидтер), карбонилді қосылыстар немесе гликольдердің түзілуімен қосарлы байланыс кезінде тотығу:

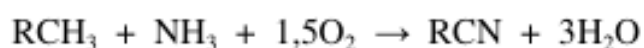
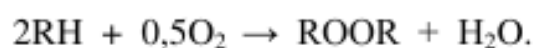
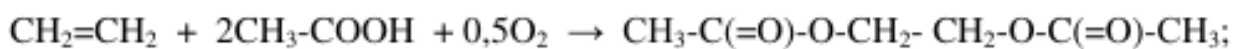
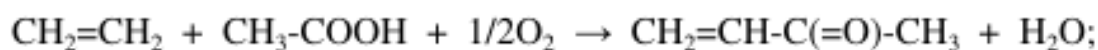


2. С-С байланыстарының ыдырауымен болатын деструктивті тотығу.

Бұған бірқатар парафиндердің, нафтендердің, олефиндердің және хош иісті көмірсутектер (және олардың туындылары) қабілетті. Деструкция С-С, С=С және $\text{C}_{\text{аром}}-\text{C}_{\text{аром}}$ байланыстары арқылы жүреді:



3. Бастапқы реагенттердің молекулаларының байланысуымен жүретін тотығу (тотықтырғыш конденсация немесе тотығу комбинациясы):



Тотықтырғыштар

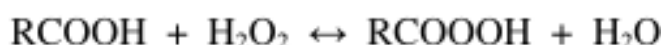
Зертханалық тәжірибеде – перманганаттар (сілтілі, бейтарап немесе қышқыл ортада), бихроматтар, Cr₂O₃, Mn, Pb, Na пероксидтері.

Өнеркәсіпте: молекулалық оттегі (ауа, техникалық оттегі немесе құрамында аз оттегі бар азот оттегі қоспасы түрінде).

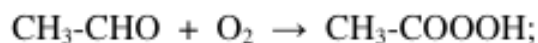
Азот қышқылы (азот оксидтері азырақ) екінші үлкен тотықтырғыш болып табылады. 40-60% HNO₃ түрінде қолданылады. Азот қышқылы ешқашан парафиндерді тотықтыру үшін пайдаланылмайды. Ол циклдік қосылыстардың және қанықпаған байланыстары бар заттардың тотығуының деструктивті реакцияларымен сипатталады; оттегі тотығуына қарағанда жақсы өнім береді.

Пероксидті қосылыстар. Негізінен сутегі асқын тотығы H₂O₂ және персірке қышқылы (және гидропероксидтер) тотықтырғыштар ретінде қолдануды тапты. Сутегі асқын тотығы 30% сулы ерітінді түрінде қолданылады; ол карбон қышқылдарымен сәйкес пероксиқышқылдарды шығарады.

Этерификацияға ұқсас реакция арқылы:



Пероксиқышқылдар альдегидтердің тотығуы кезінде де түзіледі. Осылайша, персірке қышқылы өнеркәсіптік ауқымда дәл осылай өндіріледі, ал гидропероксидтер өнеркәсіпте көмірсутектерді тотығу арқылы алынады:



Тотығу реакцияларының энергетикалық сипаттамалары. Өнеркәсіптегі барлық тотығу реакциялары қайтымсыз. Тотығу органикалық синтездегі ең экзотермиялық процестердің бірі болып табылады.

Радикалды тізбекті тотығу. Реакцияның бұл түрі қаныққан көміртегі атомының тотығуына тән және процестердің үш тобын қамтиды:

1) парафиндер мен олардың туындыларының тотығуы;

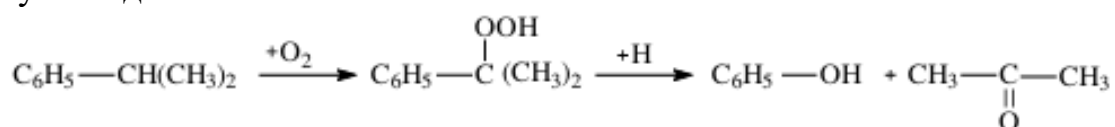
- 2) циклопарафиндердің және олардың туындыларының тотығуы;
- 3) алкил ароматты көмірсутектердің бүйірлік тізбектерінің тотығуы.

Әртүрлі жағдайларда мақсатты өнімдерге гидропероксидтер, спирттер, альдегидтер, карбон қышқылдары және олардың ангидридтері жатады.

Радикалды тізбекті тотығу негізінен біртекті жағдайда сұйық фазада жүзеге асады. Оны екі топқа бөлуге болады: термиялық (автототығу) және валенттілігі өзгермелі металдардың тұздарымен катализденетін (кобальт, марганец және т.б.).

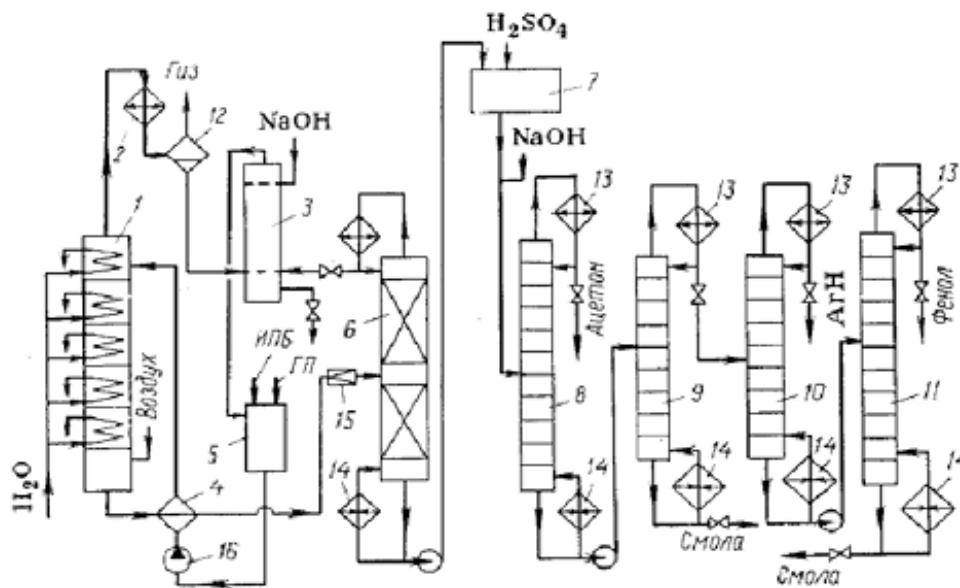
2. Көмірсутектердің гидропероксидтерге дейін тотығуы

Фенол мен ацетонның синтезі. Гидропероксидтердің алғашқы ауқымды өндірісі 1949 жылы КСРО-да П.Г. Сергеев, Б.Д. Кружалов пен Р.Ю. Удристің ашқан кумол әдісі:



Реакция катионның аралық түзілуімен иондық типті механизммен сипатталады.

Кумол әдісімен өндіру изопробилбензолды алу, изопробилбензол гидропероксидінің синтезі және оның фенол мен ацетонға қышқылдық ыдырауы кезеңдерін қамтиды.



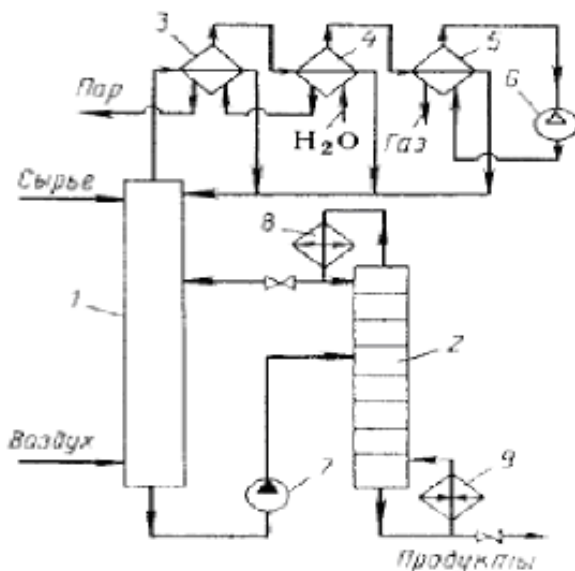
Фенол мен ацетон алудың кумол әдісінің технологиялық схемасы: 1 – реакция колонкасы; 2 – тоңазытқыш; 3 – шайба-сепаратор; 4 – жылу алмастырғыш; 5 – жинақ; 6, 8-11 – айдау колонналары; 7 – гидропероксидтің қышқылдық ыдырау бірлігі; 12 – бөлгіш; 13 – дефлегматорлар; 14 – қазандықтар; 15 – дроссельдік клапан; 16 – сорғы

3. Парафиндердің тотығуы.

Изобутан мен изопентанның гидропероксидтерге тотығуынан басқа парафиндерді өңдеудің үш бағыты белгілі:

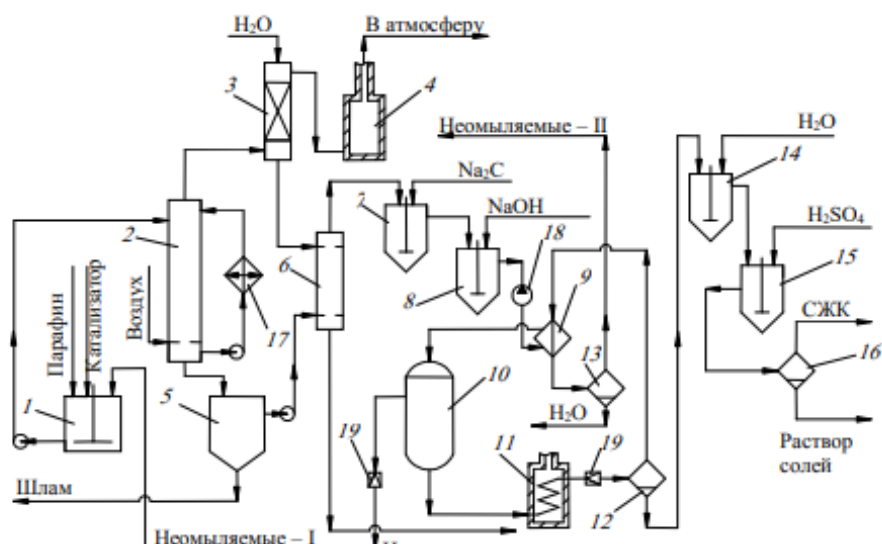
- 1) төменгі спирттер мен альдегидтерді алу үшін газ фазасында тотығу;
- 2) жоғары екіншілік спирттерді синтездеу үшін бор қышқылының қатысуымен сұйық фазадағы термиялық тотығу;
- 3) карбон қышқылдарын алу үшін сұйық фазада каталитикалық тотығу - бұл процестің ең үлкен практикалық маңызы бар.

Бензиннің жеңіл фракциясын (C5-C8) тотықтыру әдісі кеңінен қолданылады. Оның құрамында n- және изо-парафиндердің қоспасы бар, бұл реакцияны және алынған өнімдердің құрамын қиындатады. Дегенмен, оларды екі топқа бөлуге болады: қышқылдар (құмырсқа, сірке, пропионды, янтарлы) және бейтарап заттар (спирттер мен кетондар). Соңғылары көбірек ұшқыш (олардың өздері немесе сумен азеотропты қоспалар түрінде, ол тотығу өнімдерінде де кездеседі). Және бұл қышқылдардан бейтарап заттарды бөліп, оларды тотығуға қайтаруға мүмкіндік береді. Қышқылдық фракциядан таза құмырсқа, сірке, пропион және янтар қышқылдары бөлінеді; олардың шығуы 100 кг бензин тиісінше 20, 70-75, 10-15 және 5-10 кг.



Бензиннің жеңіл фракциясының тотығу схемасы: 1 – реакциялық колонна; 2 – түзету колонкасы; 3 – бу генераторы; 4 – жылу алмастырғыш; 5 – тоңазытқыш; 6 – кеңейткіш; 7 – сорғы; 8 – дефлегматор; 9 – қазандық

Парафиндердің тотығуының технологиялық схемасы:



Қатты парафинді тотықтырудың технологиялық схемасы: 1 – араластырғыш; 2 – тотығу колонкасы; 3, 6 – колонналарды жуу; 4 – жану пеші; 5 – шұңқыр; 7, 8 – сабындатқыштар; 9 – жылу алмастырғыш; 10 – автоклав; 11 – құбырлы пеш; 12, 13, 16 – сепараторлар; 14, 15 – араластырғыштары бар құрылғылар; 17 – тоңазытқыш; 18 – сорғы; 19 – қысымды төмендететін клапандар

Нафтендер мен олардың туындыларының тотығуы.

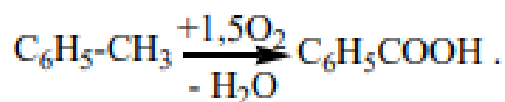
Нафтендердің (циклоалкандардың) тотығуының парафиндердің тотығуымен ұқсастықтары көп.

Бұл процестің негізгі практикалық маңызы сақина өлшемі C5–C12 сәйкес кетондарды (циклоалканондар) және 5–12 көміртегі атомдары бар дикарбон қышқылдарын алу болып табылады. Олар полиамидтер мен полиамидті талшықтарды (нейлон, капрон) алу үшін бастапқы материалдар болып табылады.

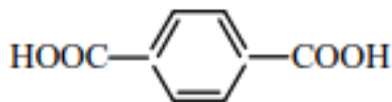
Сонымен қатар, дикарбон қышқылдары бағалы пластификаторларды – олардың C7–C9 спирттерімен күрделі эфирлерін синтездеу үшін қолданылады.

Нафтендердің спирттер мен қышқылдарға дейін тотығуы. Нафтендердің спирт пен кетон қоспасына тотығуын сұйық фазада ауамен 120...200 °C температурада – термиялық немесе реакциялық қоспаны сұйық күйде ұстауды қамтамасыз ететін қысыммен катализаторлардың қатысуымен жүргізуге болады. Алкоголь мен түзілген кетонның әдеттегі қатынасы 2:3 құрайды. Бұлардан басқа реакция өнімдерінің құрамында гидропероксид, гликольдер, кетоспирттер, дикетондар, карбон қышқылдары, лактондар және күрделі эфирлер болады. Гидропероксид мөлшері цикл көлемінің ұлғаюымен, температураның төмендеуімен және катализатор концентрациясымен артады.

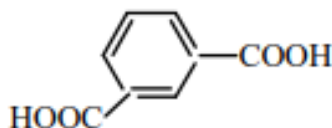
Каталитикалық тотығу C5–C6 нафтендерінің тотығуында ең жақсы нәтиже береді. Осылайша циклогексанолдан циклогексанол мен циклогексанон алынады. Кобальт тұздары 120...160 °C және 1...2 МПа кезінде ең тиімді катализаторлар болып табылады. Алкоголь мен кетон қоспасының селективтілігі циклогексанның айналу дәрежесіне өте қатты тәуелді, ал



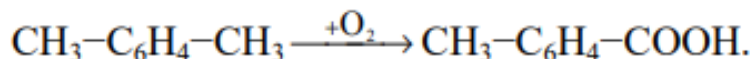
Терефталъ қышқылы кристалды зат болып табылады. Бензой және оның изомерлі дикарбон қышқылдарымен салыстырғанда ол суда және органикалық сұйықтықтарда аз ериді:



Изофтал (m-бензолдикарбон) қышқылы:



полиэстер өндіру үшін қолданылады.

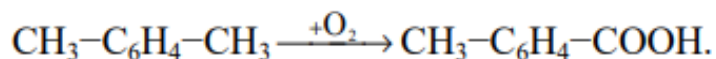


Ыстыққа төзімді полимерлер алу үшін бастапқы материалдар болып табылатын ароматты поликарбон қышқылдары үлкен маңызға ие.

Метилбензолдардың бастапқы заттар ортасында тотығуы. Хош иісті қосылыстар үшін бастапқы материалдардың сұйық фазасында дәстүрлі тотығу әдісі қолданылады; Бұл үшін ең тиімді катализаторлар еритін кобальт тұздары болып табылады. Тотығу қоспаны сұйық күйде ұстау үшін қажет қысыммен ауамен жүзеге асырылады. Хош иісті қышқылдар әрі қарай тотығуға тұрақты, сондықтан реакция жылуын жоюдың қандай да бір әдісі бар қарапайым көпіршікті баған үздіксіз тотығу үшін реактор ретінде қызмет ете алады.

Толуол бензой қышқылына өте қарапайым және жұмсақ жағдайда (100...150 °С және төмен қысымда) тотығады, ксилолдардың және жалпы полиметилбензолдардың молекулалық оттегімен тұз катализаторларының қатысуымен тотығуы әдетте тек монокарбон қышқылының түзілуімен аяқталады.

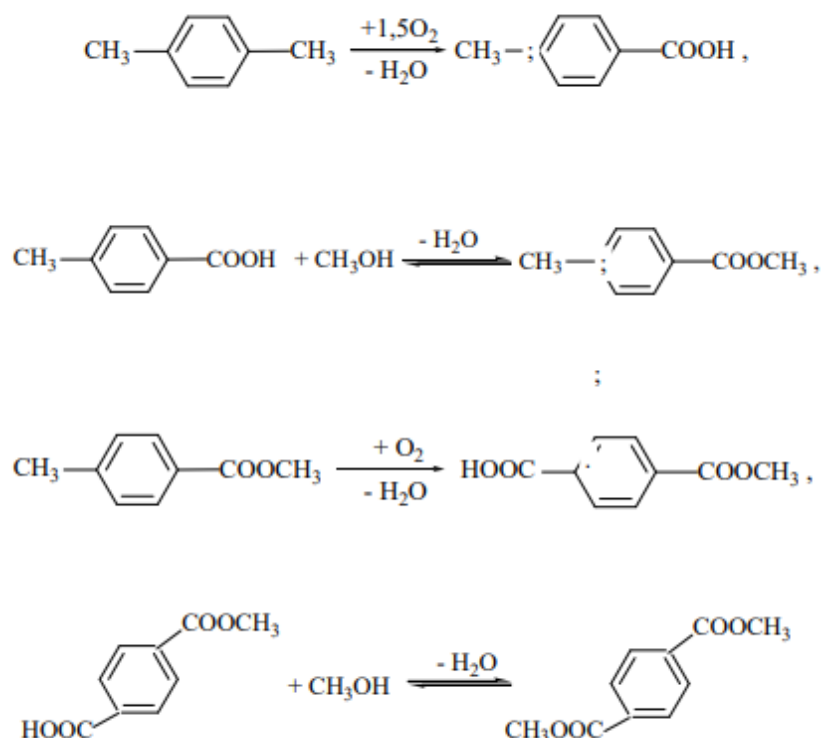
Осылайша, p-ксилолдан p-толуин қышқылын, m-ксилолдан – m-толуин қышқылын және т.б. аламыз:



Бұл толуин қышқылының карбоксил тобының метил тобын оның тотығуын болдырмай, күшті деактивациялауымен түсіндіріледі.

Неғұрлым ауыр жағдайларда (260...280 °С және ≈ 7 МПа) екінші метил тобын да тотықтыруға болады, бірақ дикарбон қышқылының шығымы тек 40...60% болады.

Карбоксил тобының күрделі эфир тобына айналуы карбоксил тобының деактивациялау әсерін жояды. Осы негізде диметилтерефталат алудың төрт сатылы процесі әзірленді, ол п-ксилолды п-толуин қышқылына тотығудан, соңғысын метил спиртімен эфирге айналдырудан, п-толуин қышқылының күрделі эфирін терефтал қышқылының моноэфиріне тотығудан және оны диметилтерефталатқа айналдырудан тұрады:



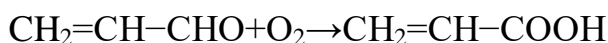
Ароматты қышқылдардың шығымы әдетте 90%, кейде 95...97% жетеді. Алкилароматикалық қосылыстардың метил топтарының тереңірек тотығуының қосымша өнімдері құмырсқа қышқылы мен көмірқышқыл газы болып табылады. Сонымен қатар, толық емес тотығудың қосалқы өнімдері түзіледі.

5. Қанықпаған альдегидтер мен спирттердің тотығуы.

Қанықпаған альдегидтер мен спирттердің тотығуы — органикалық химиядағы маңызды реакциялар. Қанықпаған қос байланысқа ие альдегидтер мен спирттер оттегінің әсерінен әртүрлі өнімдерге тотыға алады. Бұл тотығу процесі көбінесе альдегидтердің карбон қышқылдарына, ал спирттердің альдегидтерге немесе кетондарға айналуымен аяқталады.

Қанықпаған альдегидтер (мысалы, ацетальдегид немесе метакрилальдегид) қос байланысқа ие, бұл оларды оттегінің әсерінен тотығуға бейім етеді. Олардың тотығуы кезінде, қос байланыс ашылып, карбон қышқылы немесе оның туындылары түзіледі.

Акрилальдегидтің тотығуы кезінде қос байланыс екі молекулалы акрил қышқылына айналады.

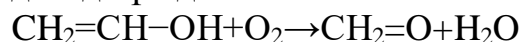


Бұл реакцияда акрилальдегид оттегімен тотығып, акрил қышқылына айналады. Бұл процесс негізінен полимеризация өндірісінде маңызды, себебі

акрил қышқылы — акрил қышқылының эфирлері мен сополимерлерін өндіру үшін негізгі шикізат.

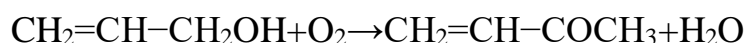
Қанықпаған спирттер, мысалы винил спирті немесе бутинол, қос байланысқа ие болғандықтан, олар да тотығуға ұшырайды. Спирттердің тотығу процесі альдегидтерге немесе кетондарға айналуы қамтиды.

Винил спирті, өзінің құрылымында қос байланыс бар, оттегімен тотығып кетон немесе альдегид түзеді.



Бұл жерде винил спирті тотығу нәтижесінде формальдегид (метаналь) және су түзіледі. Формальдегид — бұл өте маңызды химиялық зат, оны көптеген химиялық синтездерде пайдаланады.

Бутинонның тотығуы кезінде қос байланыс сақталады, ал спирт кетонға айналады:

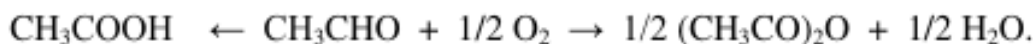


Бұл реакцияда бутинол (қанықпаған спирт) қос байланыс сақтай отырып кетон түзеді. Бұл реакция өнімдері көптеген өнеркәсіптік процестерде қолданылады.

Қанықпаған альдегидтер мен спирттердің тотығу реакциялары химиялық өнеркәсіпте кеңінен қолданылады. Олар әртүрлі полиуретандар, пластмассалар, қосылыстарды синтездеуде және органикалық химияда аралық өнімдер ретінде пайдаланылады.

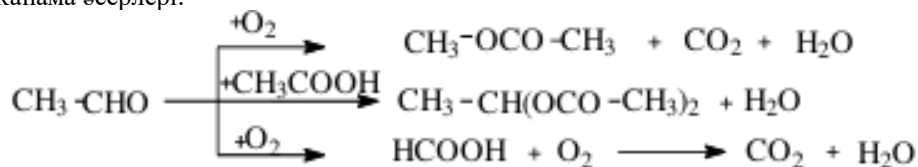
Молекулада бұрыннан бар (қышқылдар мен ангидридтерді алу) функционалдық топтардың тотығуының радикалды тізбекті реакцияларын қарастырайық.

Сірке қышқылы мен сірке ангидридіннің бірлескен синтезі:



Сірке қышқылы CH_3COOH (қ.тем. 118°C) сумен және көптеген органикалық еріткіштермен толық араласады. Ол алифатты қышқылдардың ішіндегі ең маңыздысы болып табылады және еріткіш, моноклорсірке қышқылын, еріткіштер – сірке қышқылының күрделі эфирлері – этилацетат, бутилацетат синтезінің аралық өнімі ретінде тамақ өнімдерінде кеңінен қолданылады; мономерлер - винилацетат және т.б. Бұрын сірке қышқылы ағашты құрғақ айдау және этанолды биохимиялық тотықтыру арқылы алынған. Синтетикалық әдістерге қ-бутанның немесе жеңіл бензиннің тотығуы жатады, бірақ олар кең тараған жоқ. Ең жаңа және ең үнемді - көміртегі негізінде болуы мүмкін $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ карбонилдену реакциясы арқылы метанол мен көміртегі тотығынан синтездеу. Осы уақытқа дейін сірке альдегидінің тотығуының ең үлкен практикалық маңызы бар.

Жанама әсерлері:

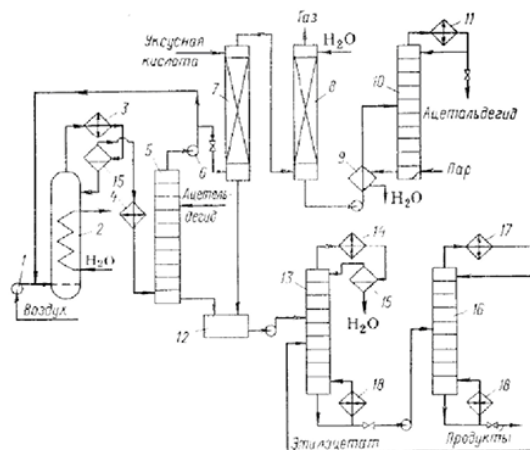


Алынған өнімдер - метилацетат, этилидендиацетат, құмырсқа қышқылы және көмірқышқыл газы.

Қышқыл мен ангидридтің салыстырмалы шығымдылығын реттейтін маңызды факторларға мыналар жатады: 1. Біртекті катализатордың құрамы, атап айтқанда: кобальт және марганец тұздарының мыс тұздарымен (мыспен кобальт, мыспен марганец) шамамен 1: (1÷3) қатынасында қоспасы, сонымен қатар оның реакциядағы жоғары концентрациясы.

2. Сұйылтылған тотықтырғыш газды [7-9% (көлем.) оттегі] пайдалану және процесі диффузиялық немесе оған жақын аймақта жүзеге асыру (бұл сұйықтықтағы оттегінің концентрациясын төмендетуге және $\text{CH}_3-\text{C}\cdot=\text{O}$ радикалдарының концентрациясын арттыруға көмектеседі, одан ангидрид).

Сірке қышқылы мен сірке ангидридін бірлесіп өндірудің технологиялық схемасын қарастыру.



Сірке қышқылы мен сірке ангидридін бірлесіп өндірудің технологиялық схемасы: 1 – ауа үрлегіш; 2 – реактор; 3, 4 – тоңазытқыштар; 5 – қанықтырғыш; 6 – газ үрлегіш; 7 – тазартқыш; 8 – сіңіргіш; 9 – жылу алмастырғыш; 10, 16 – айдау колонналары; 11, 14, 17 – дефлегматорлар; 12 – жинақ; 13 – азеотропты кептіру колонкасы; 15 – бөлгіш; 18 – қазандық

Сатуратордың 5 жоғарғы жағынан бу-газ қоспасы циркуляциялық газ үрлегішпен 6 қабылданады және таза ауамен араластыру үшін, содан кейін реакторға қайтарылады. Дегенмен, шамадан тыс сұйылтуды болдырмау үшін айналымдағы газдың бір бөлігін жүйелерден алып тастау керек. Құрамында көп мөлшерде сірке альдегиді бар бұл шығарылған газды скрубберде 7 аз мөлшерде сірке қышқылымен (сірке ангидридіннің буларын сіңіру үшін) жуады, содан кейін абсорберде 8 сумен жуылады, ол барлық сірке альдегидін ұстайды. Алынған ерітіндіден ацетальдегид ректификациялық колоннада 10 тұзды дефлегматормен 11 регенерацияланады, содан кейін ол қанықтырғышқа 5 және реакцияға қайтарылады. Абсорберден 8 кейін шығатын ауа атмосфераға шығарылады. Сатуратор 5 пен скрубберден кейінгі конденсат 12 коллекторға құйылады. Бұл шикі өнімнің құрамында 58-60% (масса) сірке ангидридi, 28-30% (масса) сірке қышқылы, 9-10% (масса) су, 1-1,2% (масса) этилалитацедиден, аздаған диацетиладид.

Ангидридтің гидролизі мүмкіндігіне байланысты (әсіресе жоғары температурада) суды этилацетатпен азеотропты айдау алдымен 13-бағанда дефлегматор 14 және сепаратор 15 арқылы жүргізіледі. Содан кейін этилацетатты 16-бағандағы өнім қоспасынан тазартып, азеотропты дистилляцияға қайтарады. Сірке қышқылы мен сірке ангидридi диаграммада көрсетілмеген қосымша ректификациядан кейін таза күйінде алынады. Өнімнің шығымы 95%.