Кумол и фенол

Нефтехимические компании производят кумол исключительно для того, чтобы получать из него фенол. Известны и другие способы синтеза фенола, но других областей применения кумола в промышленности практически нет.

Кумол

В течение Второй мировой войны изопропилбензол, более известный под названием кумол, производили в больших количествах для использования в авиационном бензине. Сочетание бензольного кольца с изопарафиновой структурой позволило при относительно небольших затратах достичь высокого октанового числа. В послевоенные годы основной интерес к кумолу был связан с производством гидропероксида кумола. Ранее это 'вещество применяли в небольших количествах как катализатор в процессах полимеризации бутадиена со стиролом для производства синтетического каучука. И совершенно случайно было обнаружено, что обработка гидропероксида кумола кислотой в мягких условиях приводит к образованию фенола и ацетона. Выходит, что в открытиях, связанных с нефтехимическими продуктами, значительную роль играет случай.

Технологическая схема

Реакция бензола с пропиленом дает кумол (рис. 7.1), однако для того, чтобы эта реакция пошла, необходимо присутствие катализатора. Химические закономерности приводят к тому, что пропилен присоединяется к бензолу своим средним атомом углерода, поэтому продукт и намывается изопропилбензол. Обратите внимание, что один атом водорода переходит от бензола к пропилену.

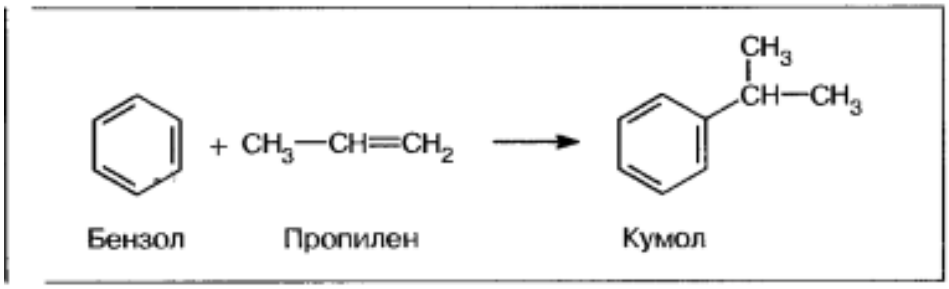

Рис. 7.1. Реакция бензола и пропилена с образованием кумола

Бензол и пропилен могут вступать в эту реакцию и в жидком, и в газообразном состояниях. Более широкое распространение получил газофазный процесс, его проводят при температуре 425°F (220°C) и давлении 400 psi (28 атм).

Из схемы процесса, показанной на рис. 7.2, видно, что пропилен и бензол подаются непосредственно в реактор. Обычно используют пропилен марки «химически чистый», так как присутствие 6—10% пропана не влияет на \од реакции. Пропилен нефтепереработки можно использовать, если его предварительно пропустить через депропанизатор.

В реакторе размещаются слои твердого катализатора. В большинстве промышленных процессов используется катализатор под названием кизельгур — это фосфорная кислота, нанесенная на гранулы диоксида кремния или оксида алюминия. Чтобы нижние слои гранул не были раздавлены массой верхних, их располагают в виде слоев, закрепленных на разных уровнях реактора.

На установке имеется два реактора, что обусловлено двумя причинами. Первая заключается в том, что реакция является экзотермической, а один из способов контроля температуры в закрепленном слое катализатора — это отвод реакционной смеси и ее охлаждение. Вторая причина — то, что второй реактор используется также как колонна фракционирования, в которой из бензоло-кумольной смеси удаляются непрореагировавший пропилен и пропан, содержащийся в химически чистом пропилене.

В реакцию всегда вводят избыток бензола, и для этого также имеются две причины. Первая — бензол действует как губка, впитывающая тепло, снижая скорость повышения температуры в процессе экзотермической реакции, вторая причина заключается в том, что избыток бензола подавляет некоторые из нежелательных побочных реакций, прежде всего образование ди- и триизопропилбензола (это бензол, который присоединил две или три молекулы пропилена), а также других соединений.

Таким образом, поток, выходящий из реактора, состоит из избытка бензола и самого продукта — кумол а. Для разделения этих веществ применяют колонну фракционирования, из которой бензол направляют на повторное использование. В последней колонне фракционирования кумол отделяется от побочных продуктов как более легкая фракция, а побочные продукты, которые случайно образовались в процессе, выходят из нижней части колонны.

Кумол, полученный таким способом, имеет чистоту около 99,9%. Выход кумола, т.е. доля бензола, превратившегося именно в кумол, составляет 95%. Около 5% прореагировавшего бензола заканчивает свой путь в составе тяжелого остатка. Степень превращения пропилена несколько ниже — 90%, особенно если на установке нет колонны депропанирования, перед подачей в которую непрореагировавшая смесь пропана и пропилена из второго реактора могла бы объединяться с сырьем для повторного использования.

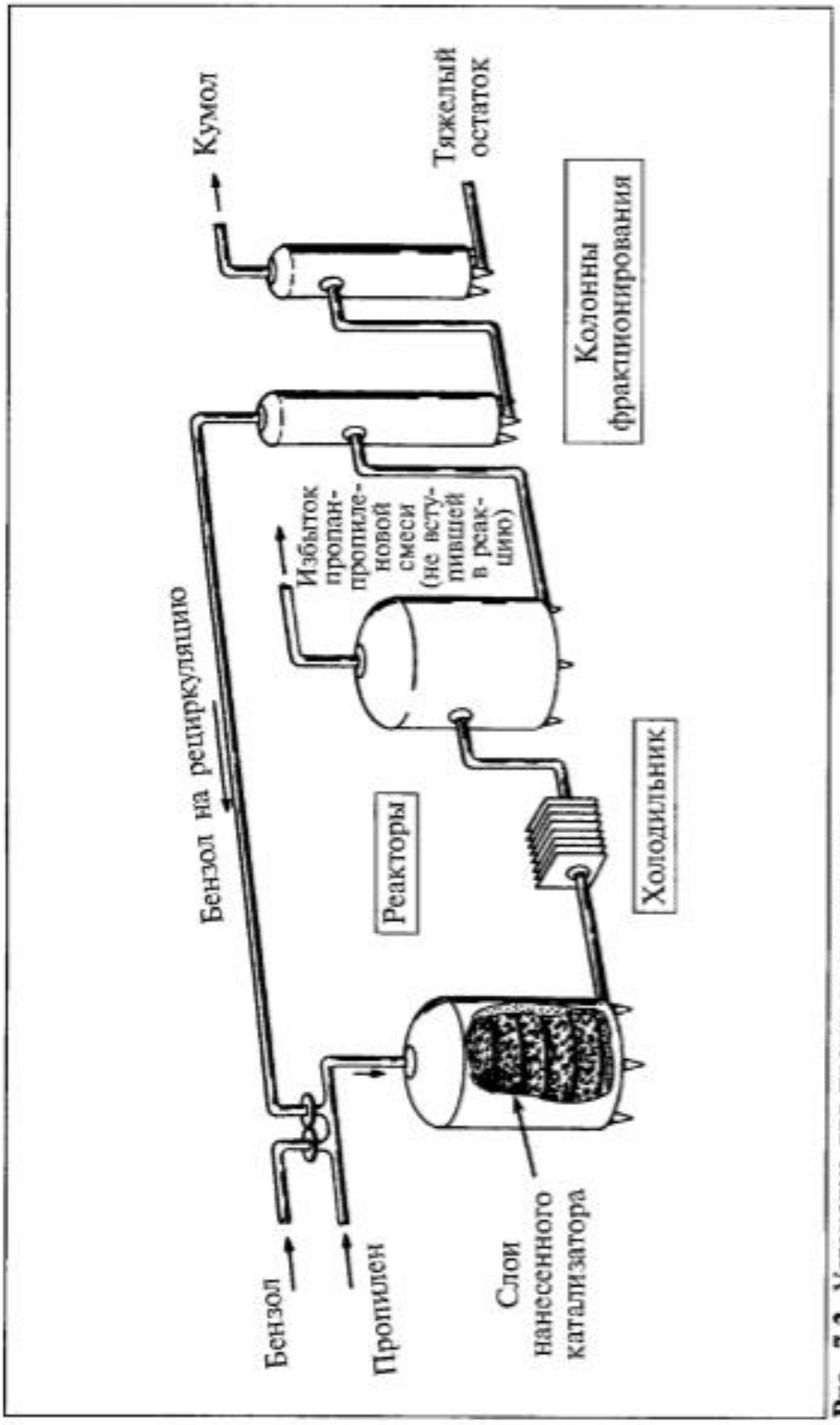

Рис. 7.2. Установка для производства кумола

Сырье	Масса, фунты
Бензол	681
Пропилен	367
Катализатор	Небольшое количество
Материальный баланс	
Продукты	
Кумол	1000
	48
Тяжелый остаток	

Возможно, вы уже встречались с веществом под названием псевдокумол; его молекула представляет собой бензольное кольцо, к которому присоединены три метальные группы. Это соединение — изомер кумола, его правильнее называть 1,2,4-триметилбензол. Псевдокумол используется как исходное вещество для получения тримел- литового ангидрида, который является важным компонентом красок на основе алкидных смол и высокотемпературных полиимидных смол, применяемых в космической технике.

Технические аспекты

Кумол — бесцветная жидкость, растворимая в бензоле и толуоле, но нерастворимая в воде. Его можно перевозить в железнодорожных цистернах, баржах и металлических бочках. Температура вспышки кумола достаточно высока, чтобы не считать его опасным материалом и не наносить на транспортные контейнеры красную метку.

Свойства кумола

Температура замерзания	-140,8°F (—96°C)
Температура кипения	306,5°F (152,5°C)
Относительная плотность	0,8632 (легче воды)
Удельный вес	7,19 фунт/гал

Товарные марки кумола — это технический (99,5% основного вещества), исследовательский (99,9% основного вещества) и чистый кумол (только следы примесей). В настоящее время около 97% кумола, выпускаемого промышленностью США, — это технический кумол.

Фенол

В течение нескольких десятилетий фенол использовался в медицине как препарат-антисептик под «псевдонимом» *карболовая кислота* и в то же время — как консервант человеческих органов под названием *креозот* (от греческих

kreos — плоть и *sogein* — сохранять). Название «креозот» в конце концов стало относиться к консерванту древесины, но фенол все равно остался важнейшим компонентом этого препарата.

Первоначально источниками фенола служили сухая перегонка угля и производство метанола из древесины. В обоих случаях фенол получался как побочный продукт. Объемы производства ограничивались тем количеством, которое случайно образовалось в ходе процесса. Первые промышленные процессы, в которых фенол получали специально — как целевой продукт, включали взаимодействие бензола с серной кислотой (1920 г.), хлором (1928 г.) или соляной кислотой (1939 г.); во всех случаях далее следована стадия гидролиза (реакция с водой, чтобы получить * >11-группы), приводящая к фенолу. Указанные реакции могли идти только при высоких температурах и давлениях. >го были многостадийные процессы, требующие специальной аппаратуры для работы с агрессивными жидкостями. В настоящее время ни один из них не используется в промышленности.

Технологический прорыв произошел в 1952 г., когда ныла обнаружена реакция окисления кумола. Этот метод оказался гораздо дешевле, он быстро получил распространение, и сегодня около 97% фенола производится именно таким способом. Несмотря на наличие дополнительной стадии получения кумола, менее жесткие условии протекания реакций (давление, температура, использование менее сильных кислот) явились достаточным основанием для того, чтобы этот метод стал экономически более привлекательным.

Технологическая схема окисления кумола

Этот двухступенчатый процесс включает окисление кумола до гидропероксида кумола, который разлагается под действием небольшого количества разбавленной кислоты с образованием фенола и ацетона, как показано на рис. 7.3.

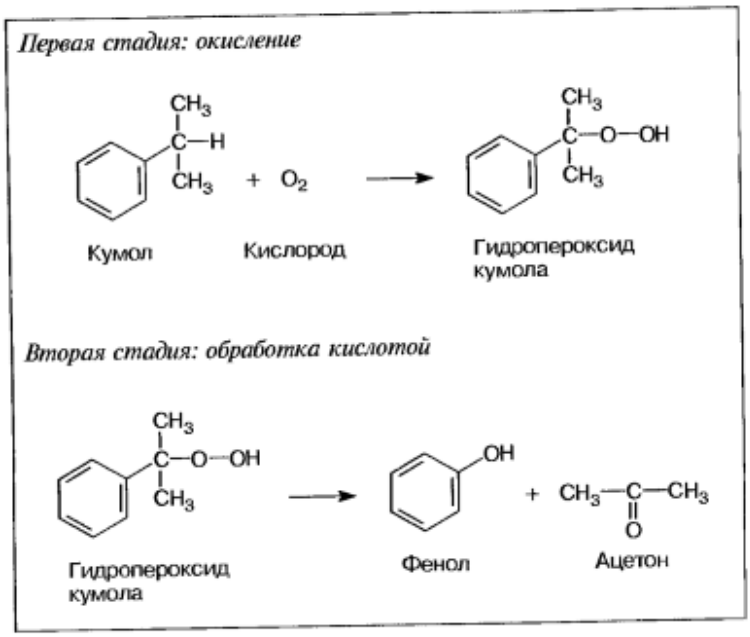

Рис. 7.3. Превращение кумола в фенол

На первой стадии кумол подается в реактор окисления (рис. 7.4), где его смешивают с разбавленным водным раствором карбоната натрия (кальцинированная сода с большим количеством воды). В систему добавляют небольшое количество стеарата натрия, чтобы смесь стала эмульсией .

Кумол переводят в эмульсию для того, чтобы обеспечить его хороший контакт с кислородом. Кислород подают в составе воздуха в нижнюю часть реактора и барботируют вверх сквозь эмульсию. При этом кумол превращается в гидропероксид кумола (см. первую стадию на рис. 7.3).

Эта химическая реакция, как и большинство реакций окисления, является экзотермической, т.е. в ходе ее выделяется тепло, и реакция склонна переходить в неконтролируемый режим, что выглядит как цикл причин и следствий. Действительно, быстрое возрастание температуры приводит к увеличению скорости реакции, а это, в свою очередь, ведет к еще более быстрому возрастанию температуры, что, в свою очередь... В присутствии избытка воды некоторое количество тепла отводится, и риск возникновения такой самоускоряюшейся реакции снижается.

Кроме того, чтобы протекание реакции оставалось под контролем, ее температуру удерживают на уровне 250°F (120°C) за счет регулирования скорости потока, проходящего через реактор. При такой температуре только около 25% кумола превращается в фенол. Поэтому поток, выходящий из нижней части реактора окисления, состоит на 25% из гидропероксида кумола, а оставшиеся 75% приходится на долю непрореагировавшего кумола.

В верхней части сосуда (см. рис. 7.4) находится система трубопроводов, необходимая для удаления азота, поступившего в составе воздуха и прошедшего через систему без изменений. Там же выходит избыток не вступившего в реакцию кислорода.

Поток, вышедший из нижней части реактора, поступает в колонну фракционирования для отделения непрореагировавшего кумола, который возвращается в реактор окисления. Гидропероксид кумола, концентрация которого составляет около 80%, поступает в другой реактор — на вторую стадию реакции. Химический фокус здесь должен состоять в том, чтобы оторвать все, что находится между бензольным кольцом и ОН-группой, как это показано для второй стадии на рис. 7.3. Эту задачу выполняет разбавленная серная кислота; она инициирует необычную реакцию разложения, которая фактически включает миграцию бензольного кольца вокруг молекулы гидропероксида кумола. Открытие этой реакции и ее конечных продуктов оказалось полным сюрпризом для химиков. Как и во многих других нефтехимических процессах, в данном случае большую роль сыграли случай и интуиция.

Чтобы ускорить реакцию, смесь энергично перемешивают. Реакцию проводят при температуре 160—175°F (70— 80°C) и давлении 25—50 psi (1,75—3,50 атм); таким образом, как и при окислении, условия не являются слишком жесткими и не требуют особых затрат.

Эфлюент, выходящий из реактора обработки кислотой, состоит

приблизительно на 60% из фенола, на 35% из ацетона, а также содержит прочие разнообразные продукты, в основном а-метилстирол и ацетофенон. Поток проходит через сепаратор, где кислота, вода и соль осаждаются. Для дальнейшей обработки вещества проходят через ряд ректификационных колонн, где отделяются друг от друга.

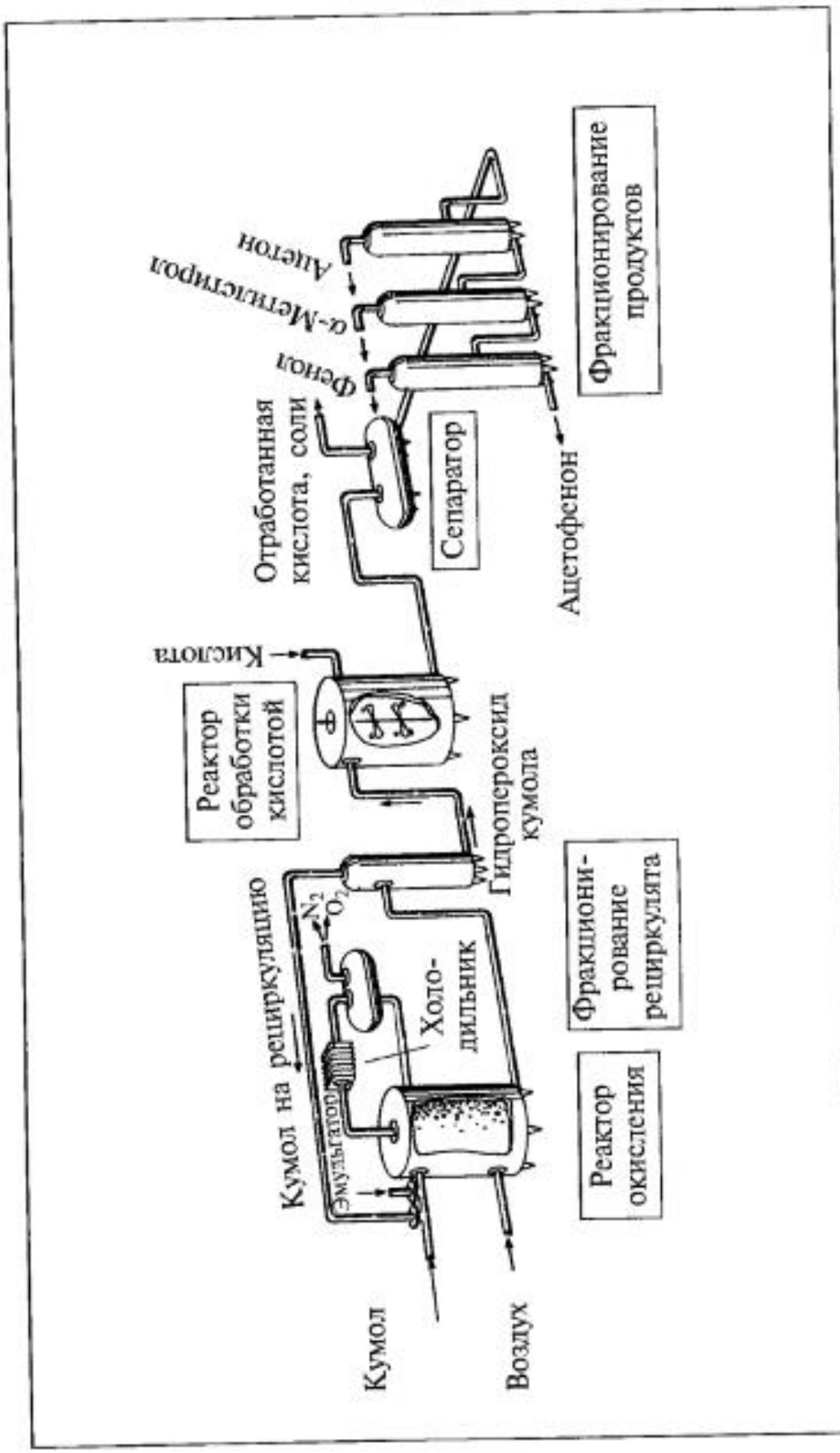

Рис. 7.4. Установка для производства фенола

Материальный баланс

	Масса, фунты
Сырье	
Кумол	1000
Кислород (избыток)	300
Карбонат натрия	Небольшое количество
Серная кислота	Небольшое количество
Продукты	
Фенол	725
Ацетон	442
Побочные продукты	99
Непрореагировавший кислород	34

а-Метилстирол обычно обрабатывают водородом в присутствии катализатора, при этом он превращается обратно в кумол и снова поступает в процесс. Ацетофенон имеет некоторую коммерческую ценность в фармацевтике, и когда-то его использовали для получения этилбензола. Фенол высокой чистоты иногда получают кристаллизацией, так как он плавится при 109°F (43°C).

Другие способы получения фенола

Существует несколько других промышленных способов получения фенола, достойных упоминания. Один из них включает окисление толуола до бензойной кислоты в присутствии кобальтового катализатора и последующее восстановление (удаление атома кислорода), дающее фенол и диоксид углерода. Но этот процесс сопряжен с рядом трудностей и не получил широкого распространения.

Еще одним методом синтеза фенола является прямое окисление бензола — мечта химика, но этим методом сложно управлять, поскольку возникает масса побочных реакций, в связи с чем он оказался неудачным.

Третий вариант чуть более популярен. Циклогексан окисляют до циклогексанола, а потом дегидрируют с образованием фенола.

Помимо фенола, который получают как целевой продукт, имеется небольшое количество «природного» фенола, выделяемого в процессах нефтепереработки, — это около 1% от его общего количества. Почти весь этот фенол образуется при щелочной очистке продуктов каталитического крекинга.

Наиболее экономически выгодным способом производства фенола остается процесс окисления кумола. Его единственным недостатком является одновременное получение ацетона, однако это становится проблемой только в том случае, если ацетона образуется слишком много, а фенола — мало. Что же делать с избытком ацетона? Он попадает на рынок, тем самым сбивая цену на ацетон, производимый как целевой продукт. Впрочем, наблюдается и обратная ситуация — когда количество ацетона недостаточно, а фенол в избытке. Когда же требуется и то и другое, производительность установки для получения фенола достаточно высока, чтобы не возникало проблем.

Технические аспекты

Области применения. Основными областями применения фенола являются производство фенолформальдегидных смол, получение бисфенола А и капролактама. Взаимодействие фенола с формальдегидом приводит к жидким фенолформальдегидным смолам (используемым в основном для склеивания фанеры) или твердым смолам (их применяют как конструкционный пластик в электроприборах). Фенолформальдегидная смола в виде порошка легко прессуется и является диэлектриком. Такие смолы и пластмассы можно обнаружить в панельных досках, переключателях и телефонных аппаратах. Возможно, приспособление для перемешивания в вашей стиральной машине также изготовлено из фенолформальдегидной смолы.

Кроме того, из фенола получают несколько ценных мономеров. Бисфенол А, производное фенола, используется для создания очень прочных поликарбонатных пластмасс и эпоксидных смол (тех, которые вы покупаете в двух тюбиках и смешиваете, чтобы получить клей). Другие пути применения эпоксидных смол — краски, связующее дня стекловолокна, а также строительный клей.

Около половины всего капролактама производится из фенола (другая половина — из циклогексана). Капролактам, в свою очередь, является промежуточным звеном в производстве нейлона-6.

Среди остальных разнообразных производных фенола есть неионогенные моющие средства, аспирин, дезинфицирующие средства (пентахлорфенол), адипиновая кислота (полупродукт в производстве нейлона-66) и пластификаторы.

Свойства. При комнатной температуре фенол представляет собой твердое вещество, обычно порошок. В чистом виде он белый, но под действием солнечного света или на воздухе становится красноватым. Фенол действует как кислота, каковой он фактически и является. Он горюч, едок, а его запах и вкус собьют вас с ног (буквально), это яд класса Б.

Свойства фенола

Температура плавления	109,4°F (43°C)
Температура кипения	359,2°F (181,8°C)
Относительная плотность	1,071 (тяжелее воды)
Удельный вес	9,0 фунт/гал

Фенол можно перевозить в жидком состоянии в облицованных железнодорожных цистернах, автоцистернах или в оцинкованных металлических барабанах. Перевозка должна обязательно осуществляться в герметически закрытых системах, иначе он будет поглощать влагу из атмосферы. Порошкообразный фенол может поглотить столько воды из атмосферы, что превратится в жидкость.

Промышленность США обычно выпускает порошок фенола либо марки U.S.P. (не менее 98% основного вещества), либо марки С.Р., т.е. химически чистый или чистый для синтеза (не менее 95% основного вещества). В жидком виде выпускается фенол 90—92- и 82—84-процентной чистоты.

Резюме

Молекула кумола ($C_6H_5CH(CH_3)_2$) представляет собой бензольное кольцо, в котором атом водорода замещен на изопропильную группу. Это происходит в результате реакции бензола с пропиленом. Полвека назад он использовался в основном как высокооктановый компонент авиационного бензина, но сейчас его почти целиком применяют как сырье для производства других веществ — фенола и ацетона.

Молекула фенола (C_6H_5OH) — это бензольное кольцо, в котором один атом водорода замещен на гидроксильную группу. Таким образом, он относится к классу спиртов. При комнатной температуре фенол представляет собой твердое вещество, но едкое, как кислота. Он используется для получения фенолформальдегидных смол, бисфенола А (сырья для производства эпоксидных и поликарбонатных смол) и капролактама (полупродукта в производстве нейлона-6).