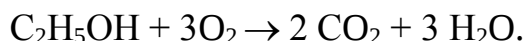


Формальдегиды и ацетальдегиды

В качестве хорошей разминки перед обсуждением аль-дегидов можно повторить и более подробно изучить процесс окисления, рассмотренный в главе I. Химический путь ко многим нефтехимическим продуктам включает окисление, т.е. реакцию вещества с кислородом. При этом источником кислорода может служить воздух или любое соединение, от которого он легко отщепляется, например, пероксид водорода (H_2O_2).

Если окисление идет до конца, т.е. органическое соединение окисляется полностью, то каждый атом углерода в молекуле конечного продукта оказывается связанным только с атомами кислорода (CO_2) и, кроме того, образуется вода (H_2O). Примером полного окисления является горение. Другой хороший пример - это процессы, протекающие в человеческом организме. Например, если вы пьете водку (этиловый спирт), конечным результатом будет химический дисбаланс в вашем организме:



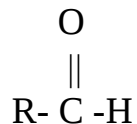
Чем больше водки вы выпьете, тем больше в организме окажется C_2 и меньше - кислорода. Именно поэтому состояние похмелья можно частично облегчить дыханием в кислородной маске. Оно восстанавливает нормальный кислородный баланс в организме (в том числе, в головном мозге).

В случае нефтехимических продуктов частичное окисление представляется более предпочтительным, нежели полное, и на нем основаны способы получения некоторых важных классов соединений.

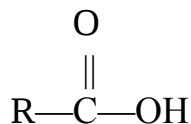
Спирты



Альдегиды

Увеличение степени
окисления

Карбоновые кислоты

Диоксид углерода и вода $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

альдегиды, в частности формальдегид и ацетальдегид, находятся в центре этого ряда.

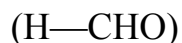
Характерная группа альдегидов (-CHO, но не -COH) всегда располагается в конце углеродной цепи. Названия альдегидов образуются от названий соответствующих кислот, в которые они превращаются при окислении: вместо окончания *-ая* (кислота) просто подставляется *-ый* (альдегид) :

Муравьиная кислота

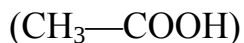


Муравьиный альдегид,

или формальдегид

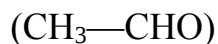


Уксусная кислота

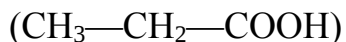


Уксусный альдегид, или

ацетальдегид



Пропионовая кислота



Пропионовый альдегид

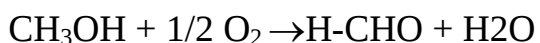


Формальдегид

Формальдегид — первый член семейства альдегидов. Его пример демонстрирует, как прецедент может стать основой принципа. Понятие формальдегид всегда ассоциировалось с похоронами, врачебными кабинетами и уроками биологии, так как издавна он использовался в качестве жидкости для бальзамирования, дезинфицирующего средства и консерванта. Еще до 1900 г. формальдегид получали окислением метанола, который в то время считался исключительно древесным спиртом и производился сухой перегонкой древесины. В 1905 г. доктор Лео Бакеланд (Йонкерс, штат Нью Йорк) совершил серьезный прорыв в технологии производства пластмасс, открыв способ получения устойчивого полимера сетчатой структуры, впоследствии названного в его честь бакелитом. Реагентами для синтеза этого полимера служили фенол и формальдегид. К 1920-м годам производство бакелита так возросло, что объема получаемого древесного спирта стало явно недостаточно. Эту проблему решила разработка метода синтеза метанола конверсией метана с водяным паром. Технология получения формальдегида до сегодняшнего дня остается неизменной, несмотря на рост объема производства, по которому формальдегид входит в число 25 наиболее важных товарных химических продуктов.

Технологическая схема

Промышленный процесс всегда был основан на реакции метанола с воздухом в присутствии катализатора. В последнее время вместо используемых ранее металлических катализаторов стали применять оксиды металлов, прежде всего оксиды железа и молибдена.



Метанол

Формальдегид

Реактор на установке для производства формальдегида (рис. 14.1) фактически представляет собой теплообменник, т.е. огромный сосуд, внутри которого проходит большое количество труб, а по трубам пропускают смесь метанола с кислородом. Вне труб, но внутри сосуда находится жидкость,

нужная для теплопередачи. Дело в том, что реакция идет с выделением тепла, и поэтому, хотя образование формальдегида из метанола и кислорода протекает при $575\text{—}700^{\circ}\text{F}$ ($300\text{—}370^{\circ}\text{C}$), теплообменник должен не подводить тепло, чтобы заставить реакцию идти, а постоянно отводить его. В результате происходит непрерывное испарение теплопередающей жидкости вне труб.

Трубы в реакторе неплотно заполнены катализатором, необходимым для протекания реакции. Продолжительность реакции, как и время пребывания смеси внутри труб, составляет менее 1 с.

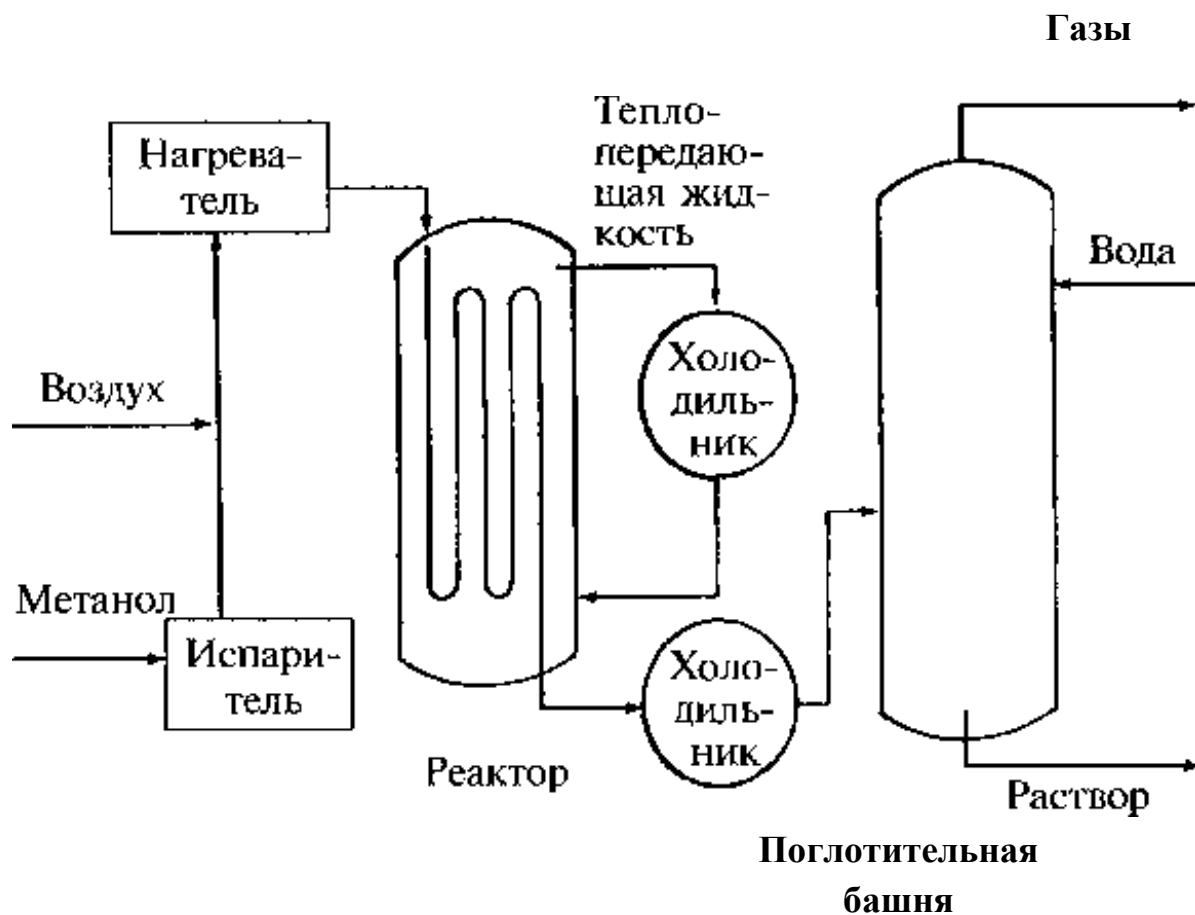


Рис. 14.1. Получение формальдегида: окисление метанола воздухом

Поток горячих газов, выходящий из реактора, охлаждается и попадает в колонну, где поглощается водой. Формальдегид растворяется в воде и тем самым отделяется от остальных газов, которые выходят из верхней части колонны. Концентрацию формальдегида можно регулировать за счет изменения количества воды, поступающей сверху колонны. Обычно получается продукт, содержащий от 37 до 56% формальдегида. В качестве стабилизатора часто добавляют метанол.

Одним из важнейших преимуществ металлоксидного катализатора перед чисто металлическим является то, что в этом случае не требуется колонна выделения метанола. При использовании оксида металла в качестве катализатора достигаются не только высокие выходы формальдегида, но и значительные степени превращения. Как следствие, нет необходимости возвращать в процесс малое количество непрореагировавшего метанола. Он попадает в водный раствор формальдегида и служит для его стабилизации. Побочными продуктами являются СО, СО₂, диметиловый эфир и муравьиная кислота. Выход формальдегида (доля метанола, превратившегося в формальдегид) составляет 95—98%.

Материальный баланс

Сырье	Масса, фунты
Метанол	415
Воздух (кислород)	209
Продукты	
Формальдегид	370
Вода	221
Побочные продукты	33

Технические аспекты

Свойства и работа с веществом. Формальдегид при комнатной температуре представляет собой бесцветный ядовитый газ с резким раздражающим запахом. В присутствии воздуха он горит и взрывается. Как в газообразном, так и в жидком состоянии формальдегид склонен к полимеризации при комнатной температуре; по этой причине он может сохраняться в индивидуальном виде только очень непродолжительное время. Вследствие этих неудобств формальдегид поступает на рынок в виде одной из двух форм — водного раствора, называемого формалин, или твердого вещества (параформ или триоксан).

Формалин представляет собой водный раствор формальдегида с концентрацией от 37 до 56% (по массе); он может как содержать стабилизатор, так и не содержать его. Общая тенденция рынка направлена на повышение концентрации формальдегида. Действительно, более половины объема поступающего на рынок формалина отгружается в виде растворов, содержащих не менее 50% формальдегида. При высоких концентрациях формальдегида стабилизатор чаще всего нужен. Маркировка, соответствующая транспортировке опасных грузов, не требуется.

Параформ - это полимер формальдегида, который можно легко получить при удалении воды из формалина, содержащего 50% формальдегида, при пониженном давлении. При увеличении концентрации формальдегида кристаллы параформа самопроизвольно выпадают в осадок. Промышленность выпускает параформ с чистотой 91—97%. Он более устойчив, чем чистый формальдегид, но при этом в равной мере пригоден для практических целей, так как легко разлагается с образованием исходного вещества.

Триоксан — это циклический тример (три молекулы формальдегида, образующие цикл). Он получается при перегонке формалина, содержащего 56% формальдегида, в присутствии серной кислоты. При чистоте 99% его температура плавления составляет 147°F (64°C), а температура кипения —

238°F (114,5°C). Он растворим в воде и стандартных органических растворителях. Триоксан относительно устойчив и перегоняется без разложения. Однако в присутствии сильной кислоты, такой как соляная или серная, он легко деполимеризуется, образуя газообразный формальдегид. Благодаря этому свойству, триоксан можно использовать как непосредственный и управляемый источник газообразного формальдегида для химических реакций. Оба твердых продукта не являются опасными веществами и не требуют соответствующей маркировки.

Свойства формальдегида

Температура замерзания	-134,0°F (-92,0°C)
Температура кипения	-5,8°F (-21,0°C)
Относительная плотность	0,815 (легче воды)

Области применения. Более 50% выпускаемого в США формальдегида идет на производство синтетических смол, в основном карбаминоформальдегидных, меламинформальдегидных и фенолформальдегидных. Эти смолы широко используются в качестве клеящих и изолирующих материалов в жилищном строительстве, а также для производства литых деталей в автомобильной, мебельной, электронной и электротехнической промышленности. Кроме того, важными областями применения формальдегида являются производство бутандиола, используемого как растворитель, увлажнитель и пластификатор; получение тетрагидрофурана, также используемого как растворитель, клей и компонент типографской краски; производство пентаэритрита (синтетические смазки, лаки) и гексаметилендиамина (нейлон-66 и фармацевтические препараты). Осталось упомянуть только менее значительные и более старые области применения формальдегида — в качестве удобрений, бактерицидных средств, жидкости для бальзамирования и консерванта. Наконец, чтобы картина была ясной и четкой, вы должны знать, что формальдегид

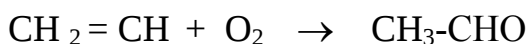
используется в текстильной промышленности для аппретирования, которое придает новой одежде приятно свежий вид.

Ацетальдегид

Ацетальдегид известен очень давно (конечно, не так давно, как этиловый спирт — важный ингредиент вина), однако своим открытием ацетальдегид обязан именно родству с этанолом. Впервые ацетальдегид был получен Карлом Вильгельмом Шееле в 1774 г. при дегидрировании этилового спирта. Слово «альдегид» образовалось таким же образом, как возникают детские прозвища, - из корней двух слов - и означает «продукт дегидрирования спирта».

Химическое родство между ацетальдегидом и этиловым спиртом становится очевидным при рассмотрении процесса брожения винограда. На промежуточной стадии сахар в винограде превращается в ацетальдегид. К счастью для производителей и потребителей вина (их называют энофилами), ацетальдегид немедленно восстанавливается в этиловый спирт.

До 1950-х годов окисление этилового спирта было одним из двух важнейших промышленных способов получения ацетальдегида. Второй способ был основан на гидратации ацетилена. Процессы, включающие превращения ацетилена, постепенно вытеснялись из химической промышленности (это касается не только производства ацетальдегида, но и прочих областей применения ацетилена). Производство ацетилена стоит дорого; кроме того, вследствие его высокой реакционной способности и взрывчатости с ним трудно работать. В 1950-е годы на смену химическим превращениям ацетилена пришла технология прямого жидкофазного окисления этилена. С этого же момента началось вытеснение способа производства ацетальдегида из этанола. На сегодняшний день почти весь ацетальдегид получают по более новой технологии.



Этилен Кислород Ацетальдегид

Технологическая схема

Ключевым фактором для осуществления этой реакции является наличие катализатора, которым в данном случае служит водный раствор хлорида палладия (PdCl_2) и хлорида меди (CuCl_2). В результате отщепления хлора от палладия или меди образуется сложная, но вполне понятная «куча мала» из ионов и молекул, что затем способствует взаимодействию этилена с кислородом. Процесс является непрерывным, и им можно легко управлять, контролируя поток свежего этилена и кислорода, а также удаляя газообразный ацетальдегид.

Как видно из рис. 14.2, этилен высокой степени чистоты (99,7%) и кислород (99,0%) под давлением 100 psi (7 атм) поступают в вертикальный реактор, содержащий водный раствор катализатора. Температуру реакции поддерживают на уровне 250—275°F (125—135°C). Поскольку реакция является экзотермической, выделяющееся тепло частично удаляют за счет испарения находящейся в реакторе воды. Для поддержания необходимой концентрации раствора катализатора в реактор постоянно подают дополнительные порции воды.

Газообразная реакционная смесь, содержащая пар, непрореагировавший этилен и ацетальдегид, поступает в скруббер, где ацетальдегид растворяется в воде, а затем удаляется и направляется на перегонку. Остальные газы возвращаются из скруббера в реактор. На стадии перегонки ацетальдегид отделяют от воды и прочих незначительных побочных продуктов. После еще одной перегонки получается ацетальдегид чистотой 99%.

Материальный баланс

Сырье	Массы, фунты
Этилен	670
Кислород	404
Катализатор	Небольшое количество
Продукты	
Ацетальдегид	1000
Побочные продукты	74

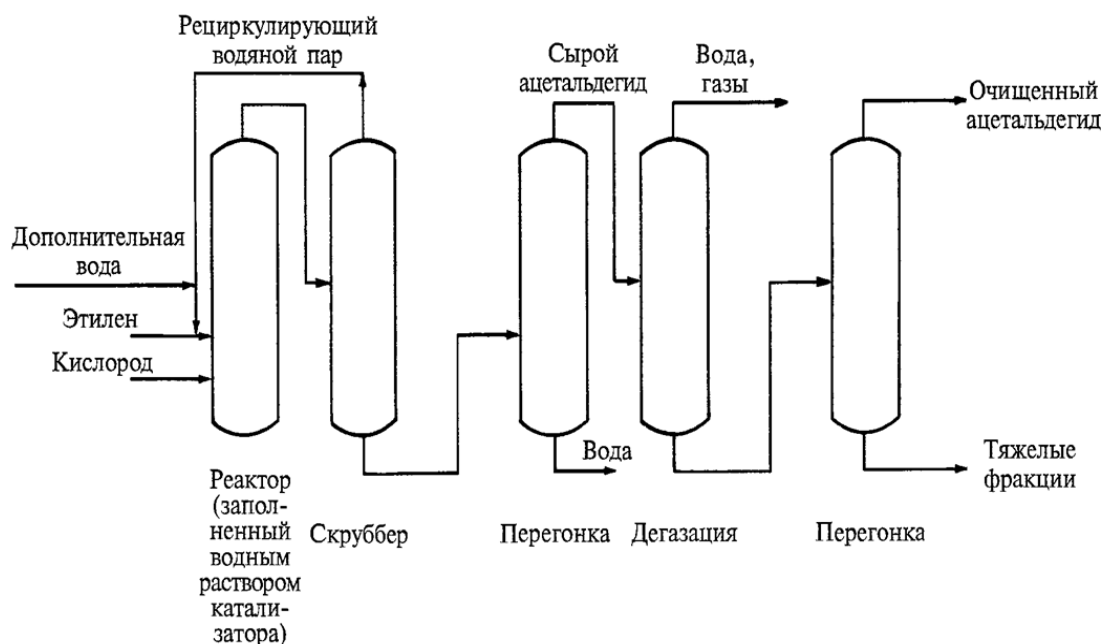


Рис. 14.2. Окисление этилена в ацетальдегид

Технические аспекты

Свойства. Ацетальдегид — бесцветная горючая жидкость с резким фруктовым запахом, его температура кипения близка к комнатной температуре — около 70°F (21°C). Ацетальдегид растворим в воде и в большинстве обычных органических растворителей. Вещество токсично и требует аккуратного обращения. Промышленность выпускает технический ацетальдегид (минимум 99% основного вещества). Из-за низкой температуры кипения ацетальдегид-следует хранить под давлением; для его перевозки

Рис. 14.2. Окисление этилена в ацетальдегид

пригодны железнодорожные цистерны и автоцистерны, имеющие

маркировку, которая обычно требуется для транспортировки опасных грузов.

Свойства ацетальдегида	
Температура замерзания	—190,3°F (—123,5°C)
Температура кипения	69,6°F (20,9°C)
Относительная плотность	0,779 (легче воды)
Удельный вес	6,49 фунт/гал

Области применения. Еще во время Первой мировой войны ацетальдегид был основным сырьем для производства уксусной кислоты и ацетона. Хотя в настоящее время появились другие, более предпочтительные технологии получения ацетона, ацетальдегид остается важным промежуточным звеном на пути к уксусной кислоте, равно как и к некоторым другим соединениям.

Продукт	Области применения
Уксусная кислота и уксусный ангидрид	Винилацетат, текстильное производство, ацетат целлюлозы(сигаретный фильтр), аспирин
Пентаэритрит	Алкидные смолы, взрывчатые вещества, синтетические смазки, покрытия
C ₄ -Спирты	Растворитель, пластификатор, химический полупродукт
2-Этилгексиловый спирт	Пластификатор для поливинилхлорида

Более 80% ацетальдегида, выпускаемого промышленностью США, превращается в эти четыре производных.

Резюме

Молекулы альдегидов содержат характерную группу O и CHO —, которую правильнее изображать в виде —C—H . Это дегидрированная форма соответствующих спиртов. Формальдегид (CH_2O) соответствует метанолу, а ацетальдегид (CH_3CHO) — этиловому спирту.

Процесс получения формальдегида представляет собой окисление метанола (CH_3OH) воздухом, при этом в качестве побочного продукта образуется вода. При комнатной температуре формальдегид представляет собой газ, но его часто хранят в виде водного раствора, называемого формалином, или в виде твердых полимеров — параформа и триоксана. Оба полимера легко превращаются обратно в формальдегид. Формальдегид в основном применяют в производстве полимерных смол или используют в качестве бактерицидного средства.

Ацетальдегид образуется при прямом окислении этилена (C_2H_4). При комнатной температуре он представляет собой жидкость. Ацетальдегид является промежуточным звеном в производстве уксусной кислоты, уксусного ангидрида, «-бутилового и 2-этилгексилового спиртов.

Упражнение

1. Заполните пропуски.

а) Водный раствор формальдегида называется

б) _____ легко полимеризуется.

в) Триоксан — это тример _____ который легко

г) _____ и _____ используются как полупродукты.

д) При полном окислении органических веществ образуются _____ и _____.

е) При дегидрировании спиртов образуются _____.

ж) Сырьем для производства уксусной кислоты является _____.

2. Кто такие энофилы и почему они так не любят ацетальдегид?

3. Изобразите цепочку окисления, которая покажет путь от этана к $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и будет включать олефин, спирт, альдегид и кислоту.