

## Кетоны (Ацетон, Метилэтилкетон и Метилизобутилкетон)

Мы не будем плоско шутить, что кетоны — это, к примеру, трио эстрадных певцов, а сразу скажем, что это семейство органических соединений («двоюродные братья» альдегидов), опознавательным признаком

которых является наличие карбонильной группы



Вместо двух атомов водорода к атому углерода в каком-нибудь (но не крайнем) положении углеродной цепи присоединен двойной связью атом кислорода. Кетоны бывают разной формы и различных размеров. Их условились называть по радикалам (алкильным группам), присоединенным к карбонильной группе. На рис. 15.1 показано три алифатических кетона, которые производятся в промышленности в наибольшем объеме, — ацетон, метилэтилкетон (МЭК) и метилизобутилкетон (МИБК).

### Ацетон

Прежде всего необходимо знать, что ацетон — это диметилкетон (ДМК).

Еще до Первой мировой войны ацетон широко использовался в качестве растворителя. Старые промышленные способы получения ацетона включали сухую перегонку древесины, брожение крахмального или кукурузного сиропа, а также превращение уксусной кислоты.

Благодаря разработкам технологии производства олефинов, к концу 1930-х годов указанные процессы были вытеснены более эффективным нефтехимическим способом, основанным на дегидрировании изопропилового спирта, который до конца 1960-х годов оставался основным методом получения ацетона.

Для удобства классификации современных способов производства ацетона имеет смысл разделить их на две группы — процессы, в которых ацетон образуется как побочный продукт, и процессы, где его получают специально (как целевой продукт). Вы помните (или нет?), что ацетон

образуется при производстве фенола из кумола, описанном в главе VII (на каждый фунт фенола выделяется около 0,6 фунта ацетона). Этот процесс относится к способам получения ацетона в качестве побочного продукта, поскольку объем производства ацетона зависит не только от ожидаемого спроса на него. Объемы производства на фенольной установке чаще всего определяются спросом именно на фенол, поэтому в данном случае могут возникнуть две проблемы: необходимость утилизации ацетона либо, наоборот, его недостаточное количество. Более 70% ацетона производится в США как побочный продукт.



Рис.15.1 Кетоны

«Свободное» предложение ацетона поступает с заводов, где его получают специально — каталитическим дегидрированием ИПС. Производство ацетона как целевого продукта занимает в США почти такой же объем, как производство его в фенольном процессе. Но поскольку количество целевого ацетона можно свободно варьировать, растущий спрос на фенол привел к тому, что предложение «побочного» ацетона в значительной мере вытеснило его целевое производство.

*Технологическая схема*

Ацетон как целевой продукт получают на установке, которая выглядит

как стандартная нефтехимическая установка, если таковая существует. Как и во многих других процессах, химическая часть установки — реактор — устроена достаточно просто. Реактор дополняется аппаратурой для «физических» процессов (типа нагревания, охлаждения и особенно разделения), которая заполняет производственную площадку, и в результате установка для производства ацетона не отличается от большинства других.

Процесс дегидрирования показан на рис. 15.2. Изопропиловый спирт, поступающий на установку, нагревают до  $900^{\circ}\text{F}$  ( $480^{\circ}\text{C}$ ), после чего подают в реактор под давлением около 40—50 psi (2,8—3,5 атм).

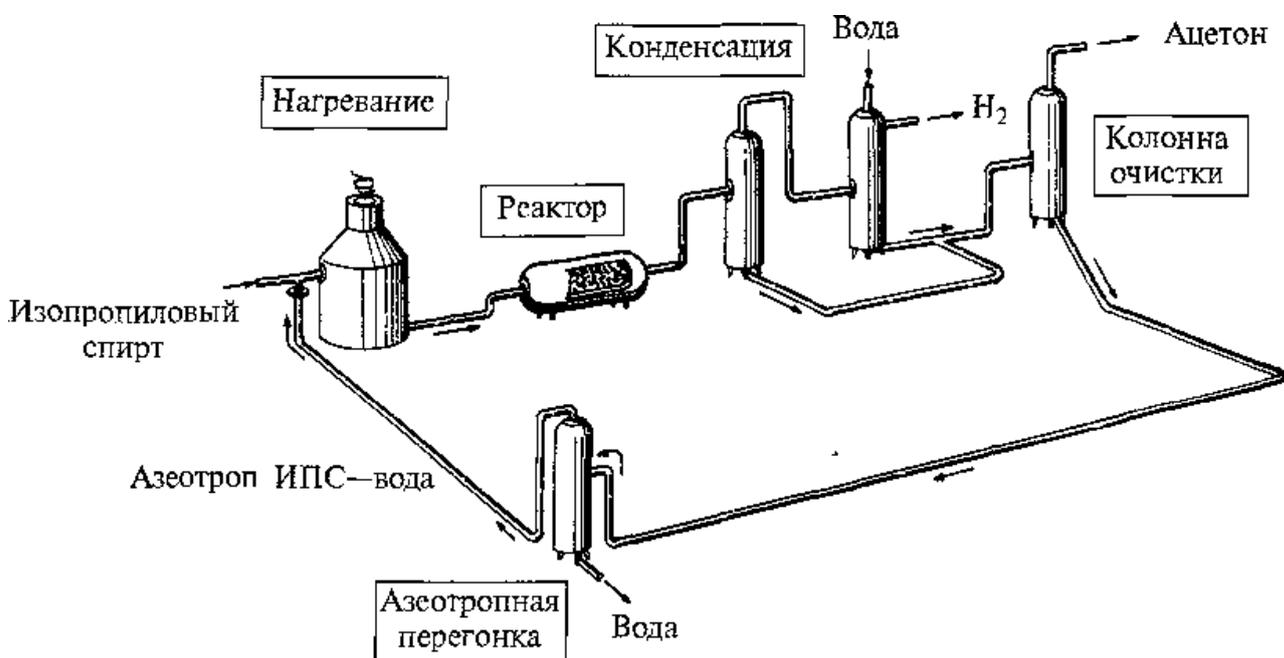


Рис. 15.2 Установка для превращения изопропилового спирта в ацетон

Реактор заполнен катализатором из оксида цинка, нанесенного на пемзу. Пемза — это мелкий порошок диоксида кремния; в нем имеется много маленьких пор, в которых и может находиться катализатор. Это обеспечивает большую поверхность контакта катализатора и ИПС. Под действием катализатора атом водорода отрывается от ОН-группы, при этом атом кислорода образует двойную связь, что и дает характерную для кетонов карбонильную группу.

Горячий эфлюент, содержащий на выходе из реактора ацетон,

непрореагировавший ИПС и водород, охлаждают в холодильнике и промывают водой для удаления водорода. Как ИПС, так и ацетон хорошо растворяются в воде, а водород нерастворим. Поэтому при промывании эфлюента водой водород выходит из верхней части колонны, а ИПС и ацетон — вместе с водой из нижней. Процесс очень похож на схему экстракции, изложенную в главе II. Смесь ИПС + ацетон + вода разделяют фракционированием, в результате чего ацетон отделяется как верхняя фракция, а ИПС и вода выводятся из нижней части колонны. Выход ацетона (доля ИПС, превратившегося в ацетон) составляет 85—90%.

Изопропиловый спирт образует с водой азеотропную смесь, аналогичную описанную в главе XII. Такая смесь будет кипеть при единой температуре, отличающейся от температуры кипения каждого из компонентов. Как следствие, поток, возвращенный в реактор, содержит 9—10% воды. Присутствие воды не влияет на стадию дегидрирования ИПС. Это всего-навсего лишний груз, который требует немного дополнительного нагревания, охлаждения и перекачивания.

Материальный баланс	
Сырье	Масса, фунты
Изопропиловый спирт	1158
Продукты	
Ацетон	1000
H <sub>2</sub>	34
Побочные продукты	124

### *Другие методы*

В конце 1960-х годов в Германии был разработан более эффективный метод прямого получения ацетона каталитическим окислением. Если вам требуется создать производство ацетона с нуля и вы знаете о существовании

процесса Вакера, то вы никогда не станете строить установки для дегидрирования ИПС. Процесс Вакера основан на каталитическом окислении пропилена при температуре 200—250°F (90—120°C) и давлении 125-200 psi (8,5— 14 атм) в присутствии хлорида палладия в качестве катализатора и хлорида меди в качестве промотора. Выход продукта составляет 92—94%. Вероятно, процесс Вакера требует меньше аппаратуры, чем установки для дегидрирования ИПС в ацетон. Однако, когда последние уже построены, большая экономическая эффективность процесса Вакера не является достаточным стимулом для того, чтобы разобрать эти установки и начать все сначала. Поэтому в США новая технология пока не прижилась. Существует еще несколько способов получения ацетона, но они играют меньшую роль. Это окисление ИПС воздухом, взаимодействие ИПС с акролеином с образованием аллилового спирта и ацетона в качестве побочного продукта, окисление ИПС, дающее ацетон и пероксид водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) — важнейший компонент отбеливателей, а также побочное образование ацетона при производстве метилэтилкетона.

Области применения. Ацетон используется в двух принципиально различных областях — как полупродукт и как растворитель. Как полупродукт ацетон применяют для получения МИБК, метилметакрилата (используемого для производства оргстекла), бисфенола А (сырья для эпоксидных и поликарбонатных смол), а также гликолей и спиртов с высокой молекулярной массой.

В качестве растворителя ацетон находит применение как компонент лаков и политуры, при производстве ацетатного волокна и нитрата целлюлозы (взрывчатое вещество) и как растворитель при транспортировке ацетилен в баллонах. Ацетилен хранят под давлением 225 psi (15,8 атм), но поскольку он является взрывчатым веществом, в качестве дополнительной меры предосторожности баллон заполняют асбестовой ватой, пропитанной ацетоном. Когда баллон заполнен не полностью, ацетилен удерживается пропитанной ацетоном ватой, так как превосходно растворим в ацетоне. В

меньших объемах ацетон также используется для производства фармацевтических препаратов и хлороформа (анестезирующее вещество).

Свойства и работа с веществом. Ацетон — это подвижная бесцветная летучая высокогорючая жидкость. Его запах напоминает о больнице. Ацетон растворим в воде, спирте, эфире и в большинстве прочих органических растворителей. Именно поэтому его часто применяют в составе краскоочистителя. Он растворяет почти все, а потом его можно смыть водой.

Свойства ацетона	
Температура замерзания	—139,6°F (—95,4°C)
Температура кипения	133,0°F (56,1°C)
Относительная плотность	0,7901 (легче воды)
Удельный вес	6,6 фунт/гал

Промышленность США выпускает три товарных марки ацетона: USP (99% основного вещества), CP (99,5%) и технический (99,5%). Термины USP и CP — это аббревиатуры, используемые в торговле, они означают «чистый продукт США» и «химически чистый продукт» соответственно. Ацетон транспортируют в автоцистернах или металлических бочках. При перевозке этой высокогорючей жидкости требуется маркировка, принятая для опасных грузов.

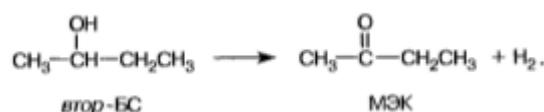
### **Метилэтилкетон**

Большая часть из сказанного в предыдущем разделе об ацетоне применима и к метилэтилкетону (МЭК). Процессы производства МЭК могут быть условно разделены на те, где он является побочным продуктом, и те, где его получают как целевой продукт. Наиболее широко используемые способы синтеза МЭК аналогичны таковым для ацетона, только в них участвуют соединения, состоящие из более крупных молекул. Области применения этих веществ также похожи.

Метилэтилкетон в основном получают тремя методами:

- дегидрированием вторичного бутилового спирта (вместо ИПС);
- окислением воздухом бутена-1 (а не пропилена);
- каталитическим окислением бутана с образованием уксусной кислоты и МЭК как побочного продукта.

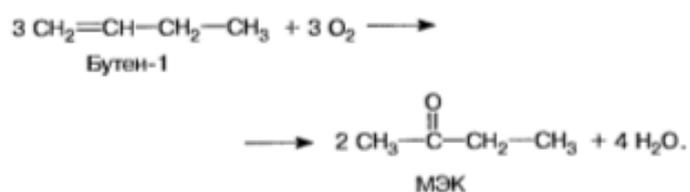
В первом случае наблюдается не только химическое сходство процессов получения МЭК и ацетона, но и оборудование почти полностью совпадает с представленным на рис. 15.2. Протекает следующая химическая реакция:



Нагретые пары вторичного бутилового спирта (втор-БС) проходят сквозь реактор, заполненный катализатором — оксидом цинка, при 750—1000°F (400—540°C) и атмосферном давлении. Под действием катализатора водород отщепляется, и в результате образуется МЭК. Эфлюент, выходящий из реактора, разделяется на МЭК, воду, водород и втор-БС (для возвращения в реактор) приблизительно так же, как показано на рис. 15.2 для ацетона. Общий выход продукта (доля втор-БС, превратившегося в МЭК) составляет 85—90%.

Кроме того, существует более энергетически эффективный вариант этого же процесса — проведение реакции в жидкой фазе. По этой технологии катализатор — тонкоизмельченный никель Ренея или хромат меди, суспендированный в тяжелом высококипящем растворителе, — смешивают с втор-БС. При 300—325°F (150—165°C) втор-БС подвергается дегидрированию в МЭК. После этого МЭК и водород немедленно испаряются, т.е. уходят из реакционной среды в газообразном состоянии, и остается только отделить их друг от друга.

Второй «специальный» метод получения МЭК — прямое окисление бутена-1 (процесс Вакера):



В условиях реакции, при температуре 200—225°F (93— 107°C) и давлении 150—225 psi (10—16 атм), в присутствии хлоридов палладия и меди в качестве катализатора, выход МЭК составляет 80—90%. Эксплуатационные затраты на производство МЭК методом Вакера (как и ацетона, и некоторых других продуктов) относительно низки, однако для сооружения установки требуются более дорогостоящие материалы. Вследствие коррозионной агрессивности раствора катализатора аппараты и трубы должны быть изготовлены на основе титана (вот что дорого!), а реактор — из кислотоупорного кирпича с резиновой обкладкой.

На долю третьего способа, в котором МЭК получается как побочный продукт, приходится лишь менее 15% от общего объема производства. Установки, спроектированные для производства уксусной кислоты прямым окислением бутана, могут работать в режиме, при котором МЭК практически не образуется. Однако оптимальный баланс между эксплуатационными затратами и рыночными ценами обычно достигается при получении уксусной кислоты и МЭК в соотношении 60 : 40.

Материальный баланс	
Сырье	Масса, фунты
Вторичный бутиловый спирт	1140
Продукты	
Метилэтилкетон	1000
Водород	28
Побочные продукты	112

Области применения. Метилэтилкетон применяется в различных областях в качестве растворителя. Своей популярностью он частично обязан тому, что считается нетоксичным и, следовательно, не загрязняет воздух. Поэтому его используют как летучий растворитель в лакокрасочных покрытиях — акриловых, виниловых, нитроцеллюлозных, и это только малая часть. После нанесения покрытия на поверхность МЭК быстро испаряется при комнатной температуре. Нетоксичность МЭК в этом случае важна, так как в конце концов он оказывается в атмосфере.

Метилэтилкетон применяют также как растворитель в процессе депарафинизации смазочных масел, варки целлюлозы и выделения толуола (см. главу III), а также в производстве типографской краски.

Свойства. Физические свойства МЭК схожи со свойствами ацетона. Это бесцветная, подвижная жидкость со сладковатым запахом, который может ассоциироваться с больницей. Метилэтилкетон очень хорошо растворим в воде и в большинстве обычных органических растворителей. Промышленность выпускает только две товарные марки: технический (99% основного вещества) и CP, т.е. химически чистый МЭК (99,95%). Перевозка МЭК и работа с ним аналогичны описанным выше для ацетона.

Свойства метилэтилкетон	
Температура замерзания	—123,5°F (—86,4°C)
Температура кипения	175,3°F (79,6°C)
Относительная плотность	0,806 (легче воды)
Удельный вес	6,7 фунт/гал

### Метилизобутилкетон

Производство метилизобутилкетона (МИБК) сложнее, чем одностадийные процессы получения ацетона и МЭК. Процесс производства МИБК состоит из трех стадий (рис. 15.3), при этом исходным веществом служит ацетон.

На первой стадии молекулы ацетона вступают в реакцию конденсации друг с другом (димеризация). Катализатором служит щелочь, например  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (гидроксид кальция, или натронная известь), а реакция идет приблизительно при  $32^\circ\text{F}$  ( $0^\circ\text{C}$ ). Когда ацетон проходит над катализатором, две его молекулы взаимодействуют с образованием диацетонового спирта. В молекуле диацетонового спирта имеются две характерные группы — карбонильная и спиртовая (ОН).

На второй стадии диацетоновый спирт дегидратируется (теряет воду, а именно атом водорода от одного атома углерода и группу ОН от соседнего), образуя мезитилоксид. Дегидратация осуществляется смешением диацетонового спирта с катализатором (серной кислотой) при  $212\text{—}250^\circ\text{F}$  ( $100\text{—}120^\circ\text{C}$ ).

На третьей стадии мезитилоксид гидрируется (присоединяет водород) с образованием МИБК, для чего его нагревают до газообразного состояния и пропускают при  $300\text{—}400^\circ\text{F}$  ( $150\text{—}200^\circ\text{C}$ ) над медным или никелевым катализатором под давлением  $50\text{—}150\text{ psi}$  ( $3,5\text{—}10\text{ атм}$ ).

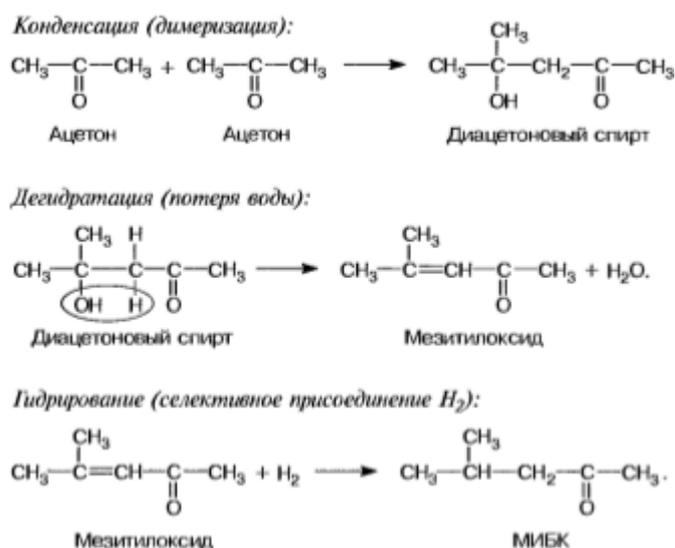


Рис. 15.3. Химические реакции при производстве МИБК

стремится гидрироваться далее до соответствующего спирта — метилизобутилкарбинола. При дальнейшем гидрировании атом кислорода карбонильной группы присоединяет атом водорода и превращается в гидроксильную группу (ОН). Метилизобутилкарбинол, который неизбежно

получается как побочный продукт, должен быть отделен от

Материальный баланс	
Сырье	Масса, фунты
Ацетон	1160
Водород	20
Продукты	
Метилизобутилкетон	1000
Вода	138
Побочные продукты	44

МИБК фракционированием. Общий выход МИБК (т.е. доля ацетона, превратившегося в МИБК) составляет приблизительно 90%.

#### *Альтернативные процессы*

Небольшое количество МИБК производят новым способом, изобретенным в Европе. Он основан на использовании сложной каталитической системы, включающей металлический палладий и катионообменную смолу. Реакция позволяет непосредственно превращать ацетон в МИБК.

Другой процесс, аналогичный по концепции, позволяет непосредственно перейти от ИПС к смеси ацетона с МИБК. Однако этот вариант засекречен, и поэтому в данном издании детали не разглашаются.

#### *Технические аспекты*

Области применения. Метилизобутилкетон применяется почти так же широко, как МЭК. В 1960—1970-х годах МИБК быстро заменил этилацетат и бутилацетат в качестве растворителя для смол. Однако на данный момент МЭК успешно конкурирует с МИБК во многих областях, так как есть подозрение, что последний является токсичным (загрязняющим) веществом, и поэтому его постепенно перестают использовать как растворитель для нанесения покрытий.

В число некоторых уникальных областей применения МИБК входят экстракция при выделении редких металлов (в частности, для отделения плутония от урана), использование в качестве растворителя в фармацевтической промышленности, в качестве клея и — если расширить понятие применения — в производстве метилизобутил-карбинола.

Свойства и работа с веществом. Метилизобутилкетон — бесцветная жидкость, имеющая приятный, почти фруктовый запах. В отличие от ацетона и МЭК, он лишь слегка растворим в воде. Это связано с увеличением размера молекулы. Значительная часть товарного МИБК — это технический сорт (98,5% основного вещества). Перевозка больших количеств МИБК может осуществляться в стандартных автоцистернах и железнодорожных цистернах, но необходима маркировка, соответствующая опасному грузу.

Свойства МИБК	
Температура замерзания	—119,0°F (—84,0°C)
Температура кипения	241,0°F (116,0°C)
Относительная плотность	0,8024 (легче воды)
Удельный вес	6,7 фунт/гал

### Резюме

Молекулы кетонов содержат характерную группу  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array}$  внутри углеродной цепи.

Ацетон  $(\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3)$  получают двумя способами. Во-первых, он образуется как побочный продукт при производстве фенола кумольным методом, а во-вторых — как целевой продукт при каталитическом дегидрировании изопропилового спирта. Ацетон пользуется популярностью как растворитель и как промежуточное вещество в производстве МИБК, метил-метакрилата и бисфенола А.

Метилэтилкетон (МЭК) и метилизобутилкетон (МИБК) имеют более высокие температуры кипения, являются менее ядовитыми по сравнению с ацетоном и также популярны как растворители. Метилэтилкетон получают дегидрированием вторичного бутилового спирта или прямым окислением бутена-1. Производство МИБК включает три стадии, при этом исходным веществом служит ацетон.

## Упражнение

1. Почему альдегиды и кетоны — ближайшие родственники? Какие характерные группы содержатся в их молекулах?

2. Метилизобутилкетон конкурирует с этилацетатом на рынке растворителей для нанесения покрытий. Благодаря своим лучшим свойствам, МИБК имеет преимущество, так что если этилацетат продается по 40 центов за фунт, МИБК может принести 45 центов за фунт. Компания Skim Chemical арендует у Компании Takesits Toll установки по производству ИПС, ацетона и МИБК. Какова максимальная цена, которую Skim Chemical может заплатить за пропилен при цене на этилацетат 40 центов за фунт, если побочные продукты на каждой из установок не приносят прибыли, а водород стоит 20 центов за фунт?

3. Заполните пропуски словами, приведенными внизу.

- а) \_\_\_\_\_ используется как анестезирующее средство.
- б) \_\_\_\_\_ является сырьем для получения МИБК.
- в) \_\_\_\_\_ легко полимеризуется.
- г) \_\_\_\_\_ используется как растворитель.
- д) \_\_\_\_\_ — катализатор гидрирования.
- е) \_\_\_\_\_ — катализатор дегидрирования.
- ж) \_\_\_\_\_ является сырьем для получения ацетона.
- з) \_\_\_\_\_ состоит в прямом окислении пропилена.
- и) \_\_\_\_\_ — основной химический путь применения ацетона.
- к) \_\_\_\_\_ является сырьем для производства МЭК.
- л) \_\_\_\_\_ используется для депарафинизации смазочных масел.
- м) \_\_\_\_\_ образуется как побочный продукт при производстве МИБК.
- н) \_\_\_\_\_ — катализатор окисления.