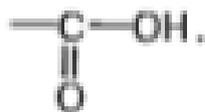


Кислоты

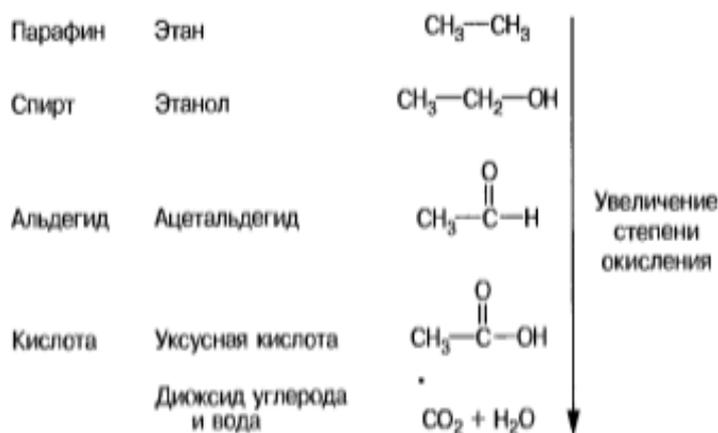
В нефтехимических процессах используются десятки органических кислот. При этом более 70% от общего объема производства кислот занимают три из них — уксусная, адипиновая и фталевая кислоты. Молекулы этих соединений имеют мало общего, но каждая из них содержит характерную группу (COOH), которую изображают так:



Эта группа называется карбоксильной, потому что является комбинацией карбонильной (C=O) и гидроксильной (OH) групп, а сами кислоты называются карбоновыми.

В цепи окисления парафинов карбоновые кислоты занимают третью позицию (см. с. 242).

Органические кислоты могут быть алифатическими или ароматическими, а также моно-, ди- и поликарбоновыми. В молекулах алифатических кислот основой является парафиновая углеродная цепь. Алифатические кислоты с высокой молекулярной массой, имеющие более 12 атомов углерода, часто называют жирными кислотами, потому что многие из них первоначально получали гидролизом животных жиров или растительного масла. Слово алифатический произошло от греческого *aleiphatos*, что означает «жир».



Ароматические кислоты, как можно догадаться из их названия, содержат бензольное кольцо, непосредственно связанное с характерной карбоксильной группой. В молекулах монокарбоновых кислот имеется только одна карбоксильная группа, в молекулах дикарбоновых кислот — две карбоксильные группы в двух различных положениях, а у поликарбоновых, естественно, — три и более.

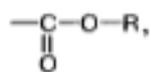
Уксусная кислота

Уксусная кислота является одним из простейших представителей семейства алифатических кислот. В ее молекуле (CH_3COOH) метильная группа соединена с карбоксильной. В США уксусная кислота занимает первое место по объему производства (более 3 млрд фунтов в год). Вы, вероятно, не раз сталкивались с уксусной кислотой или ее производными. Уксусная кислота — натуральный компонент уксуса, придающий ему характерный запах. (По-латыни уксус — *acetum*, отсюда происходит английское название уксусной кислоты — *acetic*, а также название ее солей или эфиров — *ацетаты*.) Из уксусной кислоты получают ацетаты, которые перерабатывают в клеи, краски на водной основе (поливинилацетат) и волокна (ацетат целлюлозы).

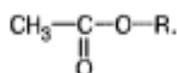
Производство уксусной кислоты

При производстве метанола сухой перегонкой древесины в качестве побочного продукта образуется некоторое количество уксусной кислоты. В прошлом это был наиболее распространенный способ промышленного получения уксусной кислоты, однако сейчас он потерял свое значение. Самый старый, поистине древний метод — брожение — до сих пор используется для производства уксуса в пищевой промышленности. Уксус — это 3—5-процентный раствор уксусной кислоты в воде.

Ацетаты — это эфиры уксусной кислоты. В первой главе упоминалось, что характерная группа сложных эфиров выглядит так:



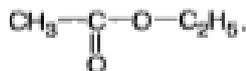
а названия сложных эфиров образуются за счет прибавления суффикса *-ат* к названию кислоты: например, пропионовая кислота – пропионат, бензойная кислота — бензонат (с уксусной и с некоторыми другими тривиальными названиями кислот так не получается). Ацетаты образуются в результате замещения атома водорода карбоксильной группы в уксусной кислоте группой R:



Если R – винильная группа

($-\text{CH}=\text{CH}_2$), то соответствующий

эфир называется винилацетат: $\text{CH}_3\text{—C—O—CH}=\text{CH}_2$,



а если R – этил ($-\text{C}_2\text{H}_5$), то этилацетат:

на водной основе (поливинилацетат) и волокна (ацетат целлюлозы) .

Уксусную кислоту как целевой продукт получают в основном одним из следующих способов:

- окислением ацетальдегида



- окислением бутана



- карбонилированием метанола



Условия этих процессов приведены в табл. 16.1. Метанольный способ является самым новым и основывается на наиболее современной технологии.

В настоящее время это предпочтительный способ получения уксусной кислоты, и более 65% уксусной кислоты производится в США именно таким методом.

Таблица 16.1. Способы производства уксусной кислоты

Процесс	Катализатор	Температура, °F (°C)	Давление, psi (атм)	Выход, %
Окисление бутана*	Ацетат кобальта	300—450 (150—230)	800 (56)	57
Окисление ацет- альдегида	Ацетат марганца	150 (65)	Атмо- сферное	95
Карбонили- рование метанола	Иодид родия	350—475 (175—245)	200 (14)	99

* Побочные продукты — ацетальдегид, ацетон, метанол.

Технологические схемы производства уксусной кислоты

Окисление ацетальдегида. Котел из нержавеющей стали, снабженный рубашкой водяного охлаждения, заполняют концентрированным (99-процентным) ацетальдегидом и катализатором. Затем через смесь барботируют воздух в течение приблизительно 12 ч, в процессе чего ацетальдегид окисляется. Газ, выходящий из котла и состоящий по-прежнему в основном из воздуха, пропускают через слой воды, где он отмывается, а затем выпускают в атмосферу. При этом часть ацетальдегида попадает в промывочную воду, но его извлекают оттуда перегонкой.

Смесь, оставшуюся в котле и представляющую собой сырую (неочищенную) уксусную кислоту, фракционируют и получают так называемую ледяную уксусную кислоту (чистотой 99%).

Окисление бутана. Бутан вводят в реактор, в котором содержится раствор уксусной кислоты и катализатор (ацетат кобальта). При этом поддерживают достаточно высокое давление, для того чтобы бутан оставался в жидком состоянии. Затем пропускают воздух при 150—230°C, интенсивно

перемешивая реакционную смесь. Летучие побочные продукты — метан, диоксид углерода и непрореагировавший воздух — уходят наверх, а сырую уксусную кислоту сливают вниз, очищают перегонкой и получают ледяную уксусную кислоту.

Карбонилирование метанола. В 1960 г. компания BASF внедрила технологию производства уксусной кислоты из метанола и монооксида углерода при высоком давлении. Позднее компания Monsanto усовершенствовала этот процесс, применив катализатор, который позволил существенно снизить температуру и давление. Естественно, метанол и монооксид углерода поступают с установок по производству и переработке синтезгаза.

Реакция идет при температуре 350°F (175°C) и давлении 200 psi (14 атм) в присутствии иодида родия в качестве катализатора и иодида натрия как промотора. Выход уксусной кислоты составляет 99% (т.е. 99% прореагировавшего метанола превращается именно в уксусную кислоту). Побочными продуктами являются только небольшие количества диметилового эфира и ацетата.

Такая высокая степень превращения, как 99%, нечасто встречается в нефтехимической промышленности. По этой причине, в сочетании с относительно мягким режимом процесса, данный способ стал наиболее экономически предпочтительным сразу же после внедрения.

Материальный баланс

Сырье	Масса, фунты
Метанол	540
Монооксид углерода	473
Катализатор	Небольшое количество
Продукты	
Уксусная кислота	1000
Побочные продукты	13

Технические аспекты

Области применения. Три четверти от общего объема уксусной кислоты, выпускаемой промышленностью США, используют для производства винилацетата и ацетата целлюлозы. Почти весь винилацетат превращают в поливинилацетат, а тот в свою очередь используется при производстве пластмасс, латексных красок и клеев. Ацетат целлюлозы — это в основном пряжа, а кроме того, материал белого цвета, который набивают в сигаретные фильтры. Его используют также для производства листовых пластиковых покрытий, пленок и лаков.

Уксусную кислоту применяют и как химический полупродукт в производстве сложных эфиров (ацетатов), растворителей для краски, и как реакционный растворитель при получении терефталевой кислоты. Кроме того, уксусная кислота служит источником ацетильной группы в синтезе ацетилсалициловой кислоты (аспирина).

Свойства и работа с веществом. Уксусная кислота — бесцветная жидкость с сильным резким запахом уксуса. Она растворима в воде и в большинстве органических растворителей. Торговые марки сильно различаются по концентрации уксусной кислоты: ее минимальное содержание составляет 3%, а уксусная кислота марки USP имеет чистоту 99,5%.

Свойства уксусной кислоты

Температура замерзания	61,9°F (16,6°C)
Температура кипения	244,6°F (118,1°C)
Относительная плотность	1,0492 (тяжелее воды)
Удельный вес	8,64 фунт/гал

Поскольку уксусная кислота замерзает при 61,9°F (16,6°C), перевозка концентрированной уксусной кислоты сопряжена с рядом проблем. При

холодной погоде она может замерзнуть, что, как известно, сопровождается расширением и может привести к повреждению контейнера.

Кроме того; железнодорожные цистерны и автоцистерны должны быть облицованы специальным образом, так как уксусная кислота химически очень активна. Даже разбавленная уксусная кислота достаточно реакционноспособна, если ее оставить на длительное время, — это скажет любой повар, который готовил кислое жаркое. Именно поэтому жесткий куриный стейк становится таким мягким после вымачивания (реакции) в уксусе. А если отвлечься от кулинарных рассуждений — при перевозке концентрированной уксусной кислоты контейнеры маркируют белой меткой, означающей коррозионно-агрессивный груз.

Адипиновая кислота

Чтобы понять, какое место адипиновая кислота занимает в ряду нефтехимических продуктов, нужно воспользоваться аналогией. Уксусная кислота — это наиболее

важная алифатическая монокарбоновая кислота, а адипиновая — наиболее важная алифатическая дикарбоновая кислота. (Конечно, вы помните, что молекулы карбоновых кислот содержат карбоксильные группы (COOH), которые образуются при сочетании карбонильных (C=O) и гидроксильных (OH) групп. Правильно?) Кроме того, адипиновая кислота играет ту же роль по отношению к нейлону-66, что кумол по отношению к фенолу. Приблизительно 95% адипиновой кислоты превращают в нейлон-66, из которого изготавливают корд для автопокрышек, волокна и конструкционные пластики.

Адипиновую кислоту получают окислением циклогексана. Двухстадийный процесс, показанный на рис. 16.1, является практически единственным способом ее производства. Циклогексан окисляют кислородом воздуха в присутствии катализатора — нафтената кобальта, в результате образуется смесь циклогексанола и циклогексанона. Продукты отделяют от

непрореагировавшего циклогексана и обрабатывают 50-процентной азотной кислотой.

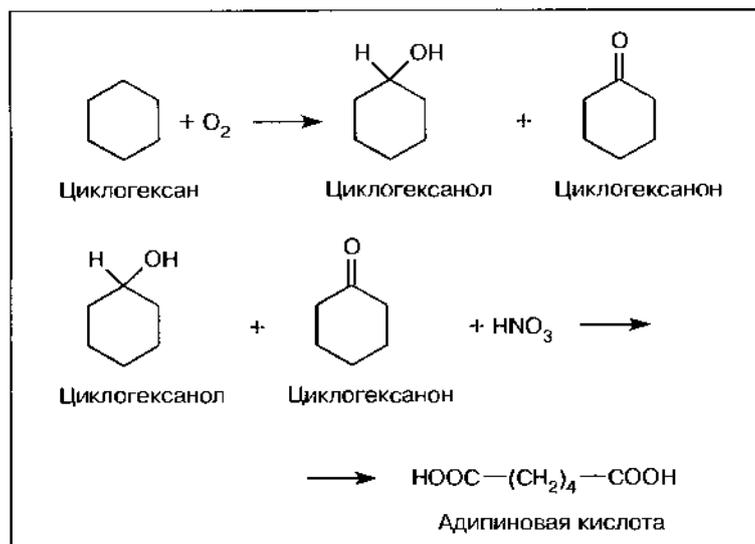


Рис. 16.1. Получение адипиновой кислоты

При этом шестичленные циклы раскрываются, и образуется адипиновая кислота (выход около 90—95%). В некоторых случаях циклогексанон получают гидрированием фенола. В остальном процесс проводят так же, однако выход адипиновой кислоты в этом случае составляет около 70%. Поскольку при использовании этой технологии образуются значительные количества побочных продуктов, она имеет ограниченное применение, и только 5% адипиновой кислоты получают таким способом.

Материальный баланс

Сырье	Масса, фунты
Циклогексан	625
Азотная кислота	Избыток
Воздух	470
Катализатор	Небольшое количество
Продукты	
Адипиновая кислота	1000
NO + NO ₂	Небольшое количество

Технические аспекты

Области применения. Поскольку адипиновая кислота практически полностью расходуется на получение нейлона-66, ее в основном производят те же компании, что и нейлон.

Волокна из нейлона-66 долговечны, прочны и износостойки, поэтому они пригодны для изготовления шинного корда. Они легко окрашиваются, что обеспечивает им надежное положение на рынке ковровых покрытий (равно как и на полу). Дополнительные качества, такие как формуемость и прессуемость, помогли нейлону найти путь на рынок конструкционных пластиков.

Свойства и работа с веществом. По своим физическим свойствам адипиновая кислота не соответствует общепринятым представлениям о кислотах. При обычных температурах она представляет собой белый кристаллический порошок, который плавится при 306°F (152°C). Адипиновая кислота плохо растворима в воде, но растворяется в спирте. Ее можно перевозить в картонных ящиках по одной тонне, в металлических бочках или в мешках по 50 фунтов. Кислота товарной марки имеет чистоту 99,5%.

Адипиновая кислота одобрена как пищевая добавка. Это один из немногих примеров твердых нефтехимических продуктов, производящихся в промышленных масштабах. (Другим примером является терефталевая кислота.)

Фталевые кислоты

Это необычное название группы кислот возникло как сокращение исходной формы — нафталиновые кислоты. Слово *нафта* произошло изначально от древнеиранского слова *neft* и относилось к горючей жидкости, которая вытекала из земли. Позже слово *neft* видоизменилось в слово *нафта*. Если оставить в покое лексический анализ — фталевые кислоты являются

производными трех ксилолов — *орто*-, *мета*- и *пара*-ксилола; их формулы приведены на рис.16.2.

Эти ароматические дикарбоновые кислоты (содержащие в своих молекулах по две карбоксильные группы) используются преимущественно для получения пластификаторов для полимеров, алкидных и полиэфирных смол и волокон. Более подробно области их применения, связанные с химией полимеров, будут рассмотрены в главах XX и XXI.

Фталевая кислота и фталевый ангидрид

Судя по основному направлению применения фталевой кислоты, ее существование весьма мимолетно: почти вся фталевая кислота превращается во фталевый ангидрид.

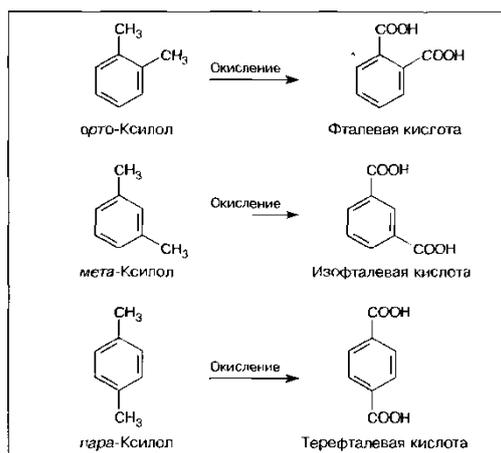


Рис. 16.2. Ксилолы и фталевые кислоты

Если в качестве исходного вещества берут *орто*-ксилол, то полученная фталевая кислота сразу же дегидратируется (теряет молекулу воды) с образованием фталевого ангидрида, как показано на рис. 16.3.

До 1959 г. фталевый ангидрид получали исключительно из нафталина, который выделяли из каменноугольной смолы. Молекула нафталина состоит из двух конденсированных бензольных колец (см. рис. 16.3) и легко окисляется непосредственно до фталевого ангидрида. Но поскольку спрос на фталевый ангидрид быстро возрастал, каменноугольная смола уже не могла обеспечить эти растущие потребности. Интенсивные поиски альтернативного источника фталевого ангидрида привели к разработке способа выделения *орто*-ксилола из смеси ароматических углеводородов, получаемой при переработке нефти (см. главу III), а также процесса превращения *орто*-ксилола во фталевую кислоту и фталевый ангидрид.

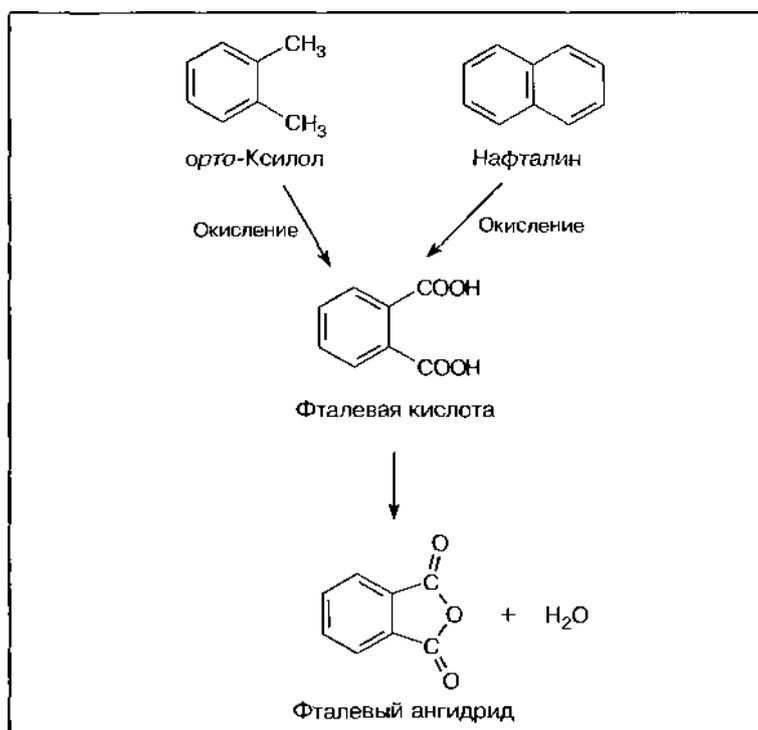


Рис. 16.3. Получение фталевого ангидрида

На фоне увеличивающегося спроса на пластификаторы и негибкости поставок нафталина в настоящее время более 90% фталевого ангидрида в США производят окислением *орто*-ксилола.

Технологическая схема. Типовой процесс получения фталевого ангидрида начинается с того, что горячие пары *орто*-ксилола смешивают с избытком нагретого воздуха. Затем газовая смесь поступает в реактор, который представляет собой систему труб, заполненных катализатором — пентаоксидом ванадия, нанесенным на силикагель. Как и большинство реакций окисления, эта реакция является экзотермической, и для поддержания температуры процесса около 1000°F (540°C) нужен отвод тепла от труб. Продолжительность контакта реакционной смеси с катализатором — около десятой доли секунды. Газы, выходящие из реактора (в основном фталевый ангидрид, диоксид углерода и пары воды), охлаждают, конденсируют и очищают в аппаратах из нержавеющей стали. Поскольку фталевый ангидрид затвердевает при 269°F (131,6°C), образуя чешуйки или хлопья, очищенный продукт (99,5% основного вещества) можно собрать и упаковать для отправки. Выделяют и небольшие количества побочных продуктов — малеиновый ангидрид, фталевую и бензойную кислоты.

Материальный баланс

Сырье	Масса, фунты
<i>орто</i> - Ксилол	975
Воздух (семикратный избыток)	2061(кислород)
Продукты	
Фталевый ангидрид	1000
Вода	497
Побочные продукты	210
Непрореагировавший кислород	1329

Свойства и работа с веществом. При обычных температурах фталевый ангидрид представляет собой белое кристаллическое вещество, малорастворимое в воде. Выпускается две товарные марки — чистый (99,5% основного вещества) и технический (99%). Его перевозят в бочках и мешках в твердом состоянии.

Свойства фталевого ангидрида

Температура плавления	269,0°P (131,6°C)
Температура кипения	563,2°F (295,1°C)
Относительная плотность	1,527 (тяжелее воды)
Внешний вид	Белые хлопьевидные или игольчатые кристаллы

Жидкий фталевый ангидрид транспортируют в подогреваемых железнодорожных цистернах и автоцистернах. Его не считают опасным веществом, так как он негорюч и не вызывает коррозии.

Области применения. Фталевый ангидрид используют преимущественно для приготовления пластификатора для поливинилхлорида. Он также является сырьем для производства алкидных смол и полиэфиров, которые нашли широкое применение в строительстве, в кораблестроении и для получения искусственного мрамора. Менее значительные области применения фталевого ангидрида — получение на его основе красителей, эфиров и высыхающих масел- модификаторов.

Терефталевая кислота

Единственной областью применения *пара*-ксилола является получение из него терефталевой кислоты (ТФК) и ее производного, диметилтерефталата (ДМТФ). При со- полимеризации ДМТФ с этиленгликолем образуется продукт, который химики называют полиэтилентерефталат. На Седьмой Авеню в Нью-Йорке его называют «полиэфирное волокно», а на этикетках иногда написано «дакрон».

В отличие от фталевой кислоты, ТФК устойчива. Она не дегидратируется с образованием ангидрида, потому что расположение двух карбоксильных групп (—COOH) в ее молекуле не дает такой возможности. Таким образом, ТФК в основном поступает на рынок в виде товарного продукта, а ДМТФ получают специально как полупродукт в производстве полиэфиров.

Первоначально ТФК получали окислением *para*-ксилола в присутствии азотной кислоты. Однако использование азотной кислоты всегда сопряжено с дополнительными проблемами: коррозией аппаратуры, взрывоопасностью, загрязнением продукта соединениями азота, а также с необходимостью проводить реакцию при высоких температурах. Все это стимулировало разработку жидкофазного процесса окисления *para*-ксилола кислородом воздуха. Забавно, что проблема загрязнения азотом явилась причиной разработки способа производства полиэфирных волокон с промежуточным получением ДМТФ*, так как его легко очистить перегонкой. Позднее ДМТФ занял прочное место в технологической схеме.

Технологическая схема. По современной технологии *para*-ксилол окисляют кислородом, как показано на рис. 16.2. Реакцию проводят в уксусной кислоте при температуре 400°F (205°C) и давлении 200 psi (14 атм) в присутствии ацетатов кобальта и марганца в качестве катализатора и бромида натрия в качестве промотора. Выходы продукта составляют 90—95% в расчете на превращенный *para*-ксилол. Образующиеся кристаллы ТФК выпадают из раствора в осадок. Их постоянно отделяют фильтрованием разреженного потока из нижней части реактора. Для очистки сырую ТФК экстрагируют водным раствором метанола, в результате получают хлопья продукта 99-процентной чистоты.

Материальный баланс

Сырье	Масса, фунты
<i>para</i> -Ксилол	680
Воздух (избыток)	1843 (кислород)
Катализатор	Небольшое количество
Продукты	
Терефталевая кислота	1000
Вода	230
Побочные продукты	53
Непрореагировавший кислород	1240

Свойства и работа с веществом. При комнатной температуре терефталевая кислота представляет собой белое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде или уксусной кислоте. Она возгоняется при 572°F (300°C). Промышленность выпускает ТФК марки «чистая для волокна» (99% основного вещества) и техническая (97%). Из-за этих названий зачастую создается путаница. Как техническую, так и «чистую для волокна» ТФК обычно транспортируют в мешках, бочках и в виде хлопьев в хопперах. Маркировка, принятая для опасных грузов, не требуется.

Свойства терефталевой кислоты

Температура плавления	Возгоняется при 572,0°F (300°C)
Относительная плотность	1,51 (тяжелее воды)
Внешний вид	Белые кристаллы или порошок

Области применения. Около 95% выпускаемой ТФК используют для производства полиэфиров. Большую часть полиэфиров превращают в волокно, некоторую часть — в пленки (магнитная лента, материалы для фотографии и электрическая изоляция).

Волокна могут производиться либо с использованием в качестве сырья ДМТФ, либо напрямую из «чистой для волокна» ТФК. Небольшие количества ТФК идут на получение гербицидов, клеев, типографской краски, покрытий и ряда красителей. Полибутилентерефталат является конструкционной пластмассой и перерабатывается методом литья под давлением.

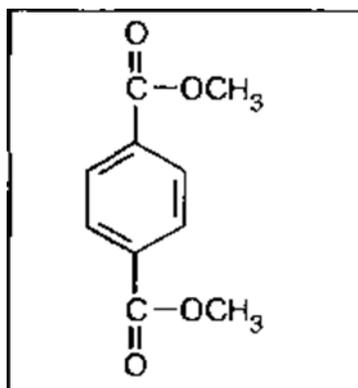


Рис. 16.4. Диметил- терефталат

Изофталевая кислота

«Сводной сестрой» двух описанных выше фталевых кислот является изофталевая кислота, которую получают из *мета*-ксилола. Области применения ее аналогичны, однако рыночный спрос на нее значительно ниже. Если бы *мета*-ксилол не получался неизбежно одновременно с другими изомерами ксилола, с ней вообще не стали бы возиться. Скорее всего, остальных ксилолов и фталевых кислот было бы вполне достаточно.

Процесс производства изофталевой кислоты аналогичен получению ТФК — это жидкофазное окисление *мета*-ксилола кислородом воздуха. Выход продукта составляет около 89%. У изофталевой кислоты есть одно уникальное полезное свойство: она в некоторой степени повышает механическую и термическую чувствительность полиэфиров, алкидных смол и стеклопластиков.

Резюме

Органические кислоты можно представить себе как результат окисления соответствующих спиртов, так как их молекулы содержат гидроксильную группу (—OH) одновременно с атомом кислорода, присоединенным двойной связью к тому же атому углерода, т.е. группу —COOH .

Уксусную кислоту (CH_3COOH) можно синтезировать окислением ацетальдегида (CH_3CHO), каталитическим присоединением CO к метанолу или окислением бутана. В основном уксусная кислота применяется для получения винилацетата и ацетата целлюлозы, которые являются полупродуктами в производстве пластмасс, красок, клеев, пряжи и фильтров для сигарет.

Адипиновую кислоту получают реакцией циклогексана с азотной кислотой. В молекуле адипиновой кислоты имеется две группы —COOH ,

поэтому она обладает высокой химической активностью. Адипиновую кислоту в основном используют для производства нейлона-66.

Фталевые кислоты являются продуктами окисления изомеров ксилола. Их применяют для получения пластификаторов и для производства алкидных и полиэфирных смол и волокон. *орто*-Фталевую кислоту обычно не выделяют, поскольку она очень легко теряет молекулу воды и сразу превращается во фталевый ангидрид, и именно в этой форме *орто*-фталевая кислота поступает на рынок.

Упражнение

1. Какова взаимосвязь между кислотой и

- а)эфиром?
- б)альдегидом?
- в)ангидридом кислоты?
- г)диоксидом углерода?

2. Чем различаются структуры молекул кислоты и спирта?

3. Какое общее химическое свойство имеется у уксусной и фталевой кислот?

4. Адипиновая кислота относится к _____ так же, как кумол к

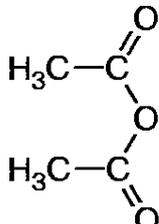
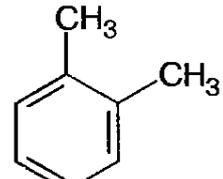
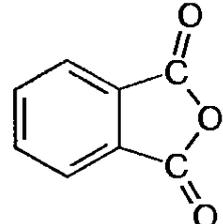
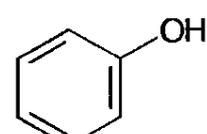
_____ ,

дихлорэтан к _____ , нафталин к _____

и этилбензол к _____ .

5. Заполните промежуточную колонку структурами соединений и подпишите их названия во всех

трех колонках.

Исходное вещество	Промежуточное вещество (полупродукт)	Продукт
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$		
		
$\text{CH}_2\text{=CH—CH}_3$		$\text{CH}_3\text{—C(=O)—CH}_3$
		$\text{HOOC—(CH}_2\text{)}_4\text{—COOH}$