

Малеиновый ангидрид

Невероятная молекула, изображенная на рис. 18.1, представляет собой циклический ангидрид, известный под несколькими именами: ангидрид этилен-1,2-дикарбоновой кислоты, ангидрид *цис*-бутен-2-диовой кислоты и, наконец, maleиновый ангидрид (МА).

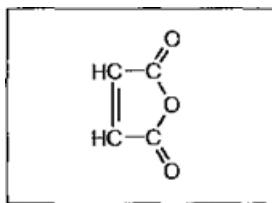


Рис. 18.1. Малеиновый

Название maleиновый ангидрид возникло так же, как и названия множества других соединений на ранних стадиях развития нефтехимической промышленности. Многим органическим кислотам и их производным давали тривиальные названия, основанные на каком-либо специальном свойстве, природном источнике или какой-то структурной особенности вещества. Малеиновый ангидрид был впервые получен в период между 1850 и 1875 гг. дегидратацией яблочной кислоты — органической кислоты, присутствующей в яблочном соке. Яблоко по латыни — *malum* (а яблочная кислота по-английски — *maleic*.— *Примеч. переводчика*).

Так и появилось название «maleиновый ангидрид». Слово ангидрид расшифровывается очень просто: это соединение, которое образуется при отщеплении молекулы воды от двух карбоксильных групп ($-\text{COOH}$).

Возможно, вы задаете себе вопрос, почему соединение с таким необычным строением оказалось столь широко распространенным. Ответ такой же, как всегда: все дело в его химической активности. В этом смысле МА «отмечен» трижды. Из рис. 18.1 можно видеть, что реакционная способность МА обусловлена

- ангидридной группой справа;
- двойной связью слева;

—карбоксильными группами, которые можно регенерировать при смешении МА с водой (это те самые группы, от которых ранее, как сказано в предыдущем абзаце, отщеплялась молекула воды с образованием МА).

Малеиновый ангидрид может быть получен из различных видов сырья — бензола, *n*-бутенов и *n*-бутана. Популярность каждого из исходных веществ колебалась в зависимости от того, куда дул «экономический ветер», который определяет цены на сырье. Сначала, в 1940—1950-е годы, для получения maleinového ангидрида применяли бензол. Бутены начали активно использовать в 1950-е годы (а затем быстро прекратили), так как именно в этот период нефтеперерабатывающие заводы стали выпускать избыточное количество бутенов, которого впоследствии снова оказалось недостаточно. Интерес к бутану в качестве сырья был вызван разницей в стоимости бутана и бутенов (или бензола). Кроме того, бутан обеспечивает и более высокий выход продукта. Если вы повнимательнее рассмотрите молекулу МА, то обнаружите, что в ней всего четыре атома углерода. Когда сырьем является бензол (C_6H_6), необходимо удалить два атома углерода. Они уходят в виде бросового продукта — CO_2 . Если использовать бутан (C_4H_{10}), то удалять нужно значительно более легкие атомы водорода. Поэтому теоретический выход МА составляет 1,26 фунта на 1 фунт бензола или 1,75 фунта на 1 фунт *n*-бутана. Такое преимущество в выходе является существенным экономическим стимулом.

Способы получения МА на основе бензола и бутана очень похожи. Оборудование, предназначенное для бензольного метода, обычно можно приспособить для применения бутана, поскольку процессы идут при такой же температуре, таком же давлении и даже на одном и том же катализаторе. Поэтому установки, построенные для бензольного метода, с небольшими затратами были переориентированы на использование бутана. Сегодня почти весь МА в США производится из бутанового сырья. В других странах предпочтительным сырьем может оказаться бензол.

Технологическая схема

Ключевым фактором для протекания реакций, показанных на рис. 18.2, является замечательная способность катализатора перегруппировывать атомы и связи.

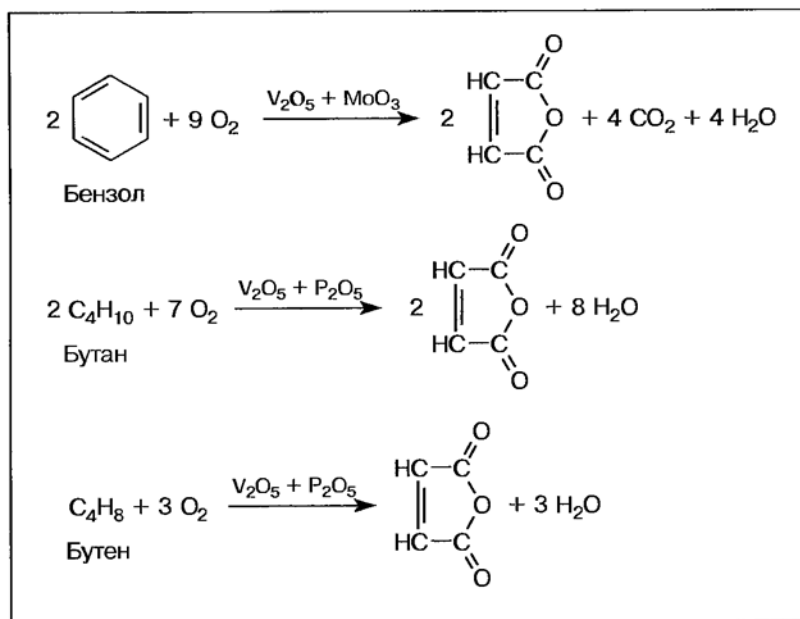


Рис. 18.2. Различные способы получения малеинового ангидрида

Для всех трех видов сырья в качестве катализатора применяется пентаоксид ванадия (V_2O_5) в присутствии промотора. В случае бензола промотором служит триоксид молибдена (MoO_3), а в реакциях с бутаном или бутенами — пентаоксид фосфора (P_2O_5). Рассмотрим превращения, происходящие с молекулой бензола за один проход через реактор окисления в течение 1с.

1. Бензольное кольцо раскрывается, и два атома углерода отщепляются в виде CO_2 .

2. Образовавшаяся молекула бутена селективно окисляется, при этом две концевые метальные группы превращаются в карбоксильные.

3. Затем уходит молекула воды, и в результате образуется гетероциклическая группировка ангидрида, т.е. получается МА.

4. И наконец, отметим, что все эти превращения происходят без окисления двойной связи, которая обычно химически активна.

Если требуется осуществить все эти превращения в одном химическом процессе, вряд ли стоит ожидать такой удачи, как селективный и активный

катализатор V_2O_5 . Правильно гласит третий закон Кларка: «Каждая достаточно разработанная технология почти неотличима от магии».

Процесс с неподвижным слоем катализатора. Схема такого процесса для всех трех видов сырья показана на рис. 18.3. Сырье смешивают со сжатым воздухом, смесь испаряют в нагревателе, а затем подают в реактор. Соотношение воздуха и углеводорода в смеси обычно составляет 75 : 1. Реактор состоит из пучка трубок, заполненных катализатором. Температура на входе в реактор равна 800—900°F (425—480°C) в зависимости от вида сырья. Реакция идет очень быстро, поэтому продолжительность контакта сырья с катализатором колеблется всего от 0,1 до 1,0 с.

Как и большинство реакций окисления, эта реакция экзотермическая — и весьма! Поэтому катализатор и находится в трубках — снаружи пропускают охлаждающий агент, чтобы температура реакции не начала бесконтрольно повышаться. Кроме того, процесс является самоподдерживающимся. Это значит, что выделяющееся количество теплоты достаточно для продолжения реакции. Нагревание требуется только для того, чтобы реакция началась, а дальше она может продолжаться самопроизвольно.

На выходе из реактора смесь паров содержит около 50% малеиновой кислоты (не малеинового ангидрида) и, кроме того, непрореагировавшее сырье, CO_2 , воду и немного разнообразных бросовых продуктов. Рециркулирующий поток проходит через охлаждающий аппарат и возвращается в реактор. Это нужно не только для того, чтобы сырье еще раз прошло через реактор, но и для того, чтобы разбавить его некоторым количеством уже образовавшегося малеинового ангидрида. Это позволяет рассеивать теплоту реакции и таким образом контролировать режим процесса.

Основной объем эфлюента проходит стадии охлаждения и разделения, после которых чистая малеиновая кислота легко дегидратируется (т.е. теряет

молекулу воды) при нагревании в ректификационной колонне. Продуктом дегидратации малеиновой кислоты и является малеиновый ангидрид.

Процесс с псевдооживленным слоем катализатора. В последнее время на заводах стали внедрять новую технологию, которая отличается от изображенной на рис. 18.3 тем, что катализатор перемещается вместе с сырьем, а не находится в неподвижном состоянии в трубках. При такой технологии, называемой технологией с псевдооживленным слоем катализатора, последний участвует в процессе в виде мелкого порошка, который может подаваться как жидкость или вдуваться как пар.

Катализатор смешивают с воздухом (при этом на него «сажаются» атомы кислорода), а затем вместе с бутаном подают в реактор, где происходит химическая реакция. Эфлюент на выходе из реактора представляет собой смесь катализатора, МА, водяного пара и некоторого количества сырья. Катализатор удаляют с помощью хитроумного приспособления под названием «циклон», в котором более тяжелые твердые частицы катализатора выбрасываются из смеси за счет центробежной силы. Затем малеиновый ангидрид отделяют от сырья (бутана и т.д.): МА выделяют, а сырье возвращают в реактор.

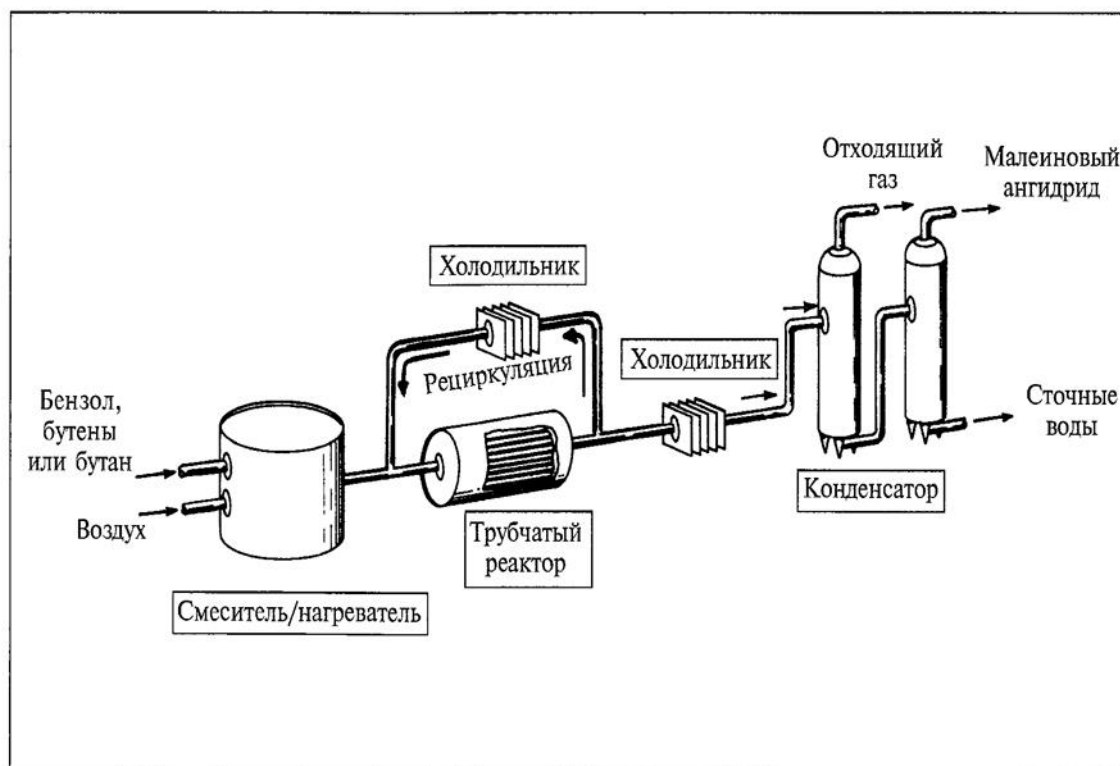


Рис. 18.3. Производство малеинового ангидрида

Технические аспекты

Области применения. Приблизительно 60% МА применяют для получения ненасыщенных полиэфиров и алкидных смол. Из полиэфирных смол изготавливают стеклоармированные детали, которые используют при производстве корпусов лодок, частей корпусов автомобилей, дачной мебели, душевых кабин и труб. Алкидные смолы в основном идут на материалы для покрытий (краски, лак, глазурь, эмаль). Малеиновый ангидрид также широко используется как химический полупродукт для производства пластификаторов и двухосновных кислот (фумаровой, малеиновой и янтарной). На основе малеинового ангидрида получают некоторые химикаты для сельского хозяйства, из которых наиболее известным является малатион.

Свойства и работа с веществом. При обычных температурах малеиновый ангидрид представляет собой белое кристаллическое вещество с едким запахом. Он плавится при $127,4^{\circ}\text{F}$ ($53,0^{\circ}\text{C}$). Его пары очень ядовиты, они раздражают глаза и вызывают сыпь на коже. Малеиновый ангидрид растворим в воде и во многих органических растворителях.

Товарный малеиновый ангидрид имеет чистоту 99% и поставляется в виде расплава (жидкость при температуре выше 53,0°C) или в твердом виде (чешуйки, гранулы, цилиндры или брикеты). Малеиновый ангидрид часто перевозят в картонных барабанах или мешках. Для транспортировки жидкого МА применяют подогреваемые цистерны или автоцистерны. Поскольку пары МА ядовиты, при всех перевозках требуется маркировка, соответствующая опасным грузам.

Свойства малеинового ангидрида

Температура плавления	127,4°F (53,0°C)
Температура кипения	391,5°F (199,7°C)
Относительная плотность	0,934 (легче воды)
Внешний вид	Белые игольчатые или чешуйчатые кристаллы с едким запахом

Резюме

Малеиновый ангидрид — это циклический ангидрид с одной двойной связью в цикле и двумя атомами кислорода, присоединенными к циклу двойными связями. Благодаря высокой химической активности МА применяют в производстве полимеров, ненасыщенных полиэфиров, алкидных смол, пластификаторов и дикарбоновых кислот.

Малеиновый ангидрид получают окислением бутана или бензола. Ни тот ни другой процесс не был бы возможен без катализатора, V_2O_5 . Под действием этого катализатора структура исходных молекул перестраивается с образованием структуры малеинового ангидрида.

Упражнение

1. Из какого сырья получают три важных ангидрида — _____, _____ и _____? В чем различие между их молекулами? Почему один из них более химически активен, чем другие?
2. Третий закон Кларка можно отнести к высокоселективному катализатору для получения МА, пентаоксиду ванадия. Назовите еще два катализатора, которые попадают под действие этого закона.
3. Какие два важных фактора можно принять во внимание, выбирая между бутенами, бутаном и бензолом в качестве сырья для получения МА?