

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Г.В. Шаталов, А.С. Шестаков

МОНОМЕРЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА КАУЧУКОВ

Часть I

Учебно-методическое пособие для вузов

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2012

Содержание

Введение.....	4
1. Олефиновые мономеры	5
1.1. Этилен	5
1.2. Пропилен.....	7
1.3. Изобутилен	8
2. Диеновые мономеры	9
2.1. Дивинил.....	9
2.2. Изопрен	13
2.3. Хлоропрен.....	16
3. Виниловые мономеры с ароматическими и гетероциклическими заместителями	18
3.1. Стирол	18
3.2. α -Метилстирол.....	19
3.3. Винилпиридины	20
Литература	21

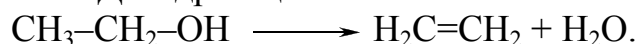
Синтез этилена из метана. В последнее время в нефтехимической промышленности наблюдается снижение добываемой нефти, используемой в качестве сырья. В связи с этим большое внимание уделяется поиску альтернативных видов сырья для производства мономеров. Одним из таких источников является природный газ.

Получение этилена можно осуществить прямой димеризацией метана в олефин, а также дегидратацией метанола.

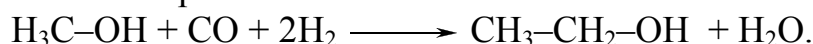
Синтез этилена из метана с хорошим выходом достигается только в случае применения окислителей. В то же время использование окислителей затрудняет подбор катализаторов. В связи с этим процесс можно проводить в две стадии. На первой стадии чистый метан димеризуется с использованием кислорода в качестве катализатора; на второй стадии катализатор реокисляют кислородсодержащим газом. Окислительную димеризацию чистого метана проводят при 700–800 °С в присутствии твердых оксидов с нанесенными на них благородными металлами.

Разработан способ получения смеси этилена и пропилена из метанола в присутствии селективных цеолитсодержащих катализаторов. Выход смеси этилена и пропилена составляет 70–80 %, где этилена может быть 30–60 %. Следует отметить: эти показатели выше по сравнению с теми, что имеют место в случае пиролиза нефти.

Дегидратация этанола. Промышленное получение этилена дегидратацией этанола было осуществлено ранее, чем его производство в процессе крекинга. Дегидратация отвечает схеме



Такой процесс рассматривается как экономически эффективный для стран с большим запасом возобновляемого растительного сырья (Бразилия, Индия и ряд других). В тех странах, где развита нефтехимическая отрасль, используют обратный процесс: гидратацию этилена до этанола. Кроме того, этанол также может быть получен из метанола на родиевых или кобальтовых катализаторах:



Дегидратация спирта может протекать как в жидкой, так и в газовой фазе на ряде катализаторов. Ими могут быть серная и фосфорная кислоты, хлориды алюминия и цинка, оксиды алюминия и тория, фталевый ангидрид и др. Чистый этилен с выходом 90 % получают на пемзе, пропитанной полифосфорной кислотой, при 280–300 °С. Процесс характеризуется незначительным образованием побочных продуктов.

1.2. Пропилен

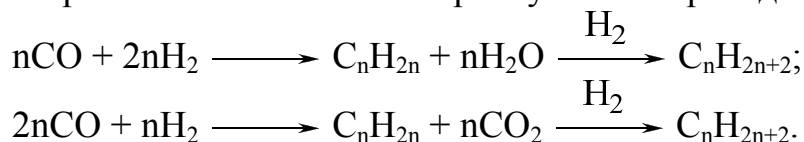
В промышленности используют ряд способов получения пропилена.

Выделение пропилена из нефтезаводских газов и крекинг-газов.

Пропиленсодержащие газы образуются при получении бензина в процессе крекинга и риформинга. Выход газов составляет 4,5–5,5 % в расчете на сырую нефть. Выделение пропилена проводят следующим образом. Из компримированных газов с помощью этаноламина удаляют H_2S и CO_2 . Затем газ промывают щелочью, а после адсорбции на цеолитах удаляют H_2O . Фракционированием смесь делят на этан, этилен, пропан, пропилен и топливный газ. В дальнейшем этан и пропан подвергают крекингу для получения этилена и пропилена. После компрессии и охлаждения газы (пропан и пропилен) выделяют низкотемпературной дистилляцией.

Выделение пропилена из продуктов синтеза Фишера – Тропша.

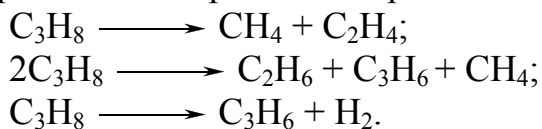
Получение низкокипящих олефинов протекает по двум схемам в зависимости от применяемого катализатора и условий проведения процесса:



В случае проведения процесса в псевдоожиженном слое катализатора основную часть продуктов синтеза составляют α -олефины. В результате вторичных превращений они могут частично перейти в β -олефины. В присутствии железомagneзиевых катализаторов выход составляет 85–90 %.

Пропилен также выделяют из газов коксования. Как известно, коксование представляет собой промышленный метод переработки природных твердых и жидких топлив путем нагревания их без доступа воздуха. При полукоксовании каменного угля при 550–600 °C образуется ~ 10 % газа, который может содержать до 8 % пропилена. Такой газ используют для выделения пропилена.

Термическое дегидрирование пропана. При дегидрировании наряду с образованием пропилена происходит получения метана и этилена:



Кроме этих продуктов образуется метилацетилен, аллен, а также кокс и другие продукты. С повышением температуры и понижением давления выход пропилена растет. Процесс проводят при температуре ~ 600 °C, атмосферном давлении и времени контакта 2,7 с. Выход пропилена при этих условиях составляет ~ 25 % (масс.).

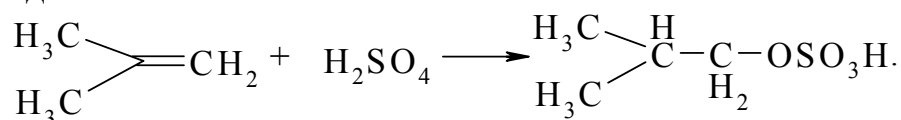
Каталитическое дегидрирование пропана. Дегидрирование можно проводить, используя в качестве катализаторов диоксиды металлов: Cr_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 и другие. Эффективным катализатором является Cr_2O_3 на носи-

теле $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При осуществлении процесса $\sim 600^\circ\text{C}$ на оксидном хромовом катализаторе конверсия пропана достигает 80 %. На катализаторе происходит интенсивное отложение кокса. В связи с этим проводится периодическая регенерация путем выжигания кокса воздухом, длительность которой составляет 15–25 мин.

1.3. Изобутилен

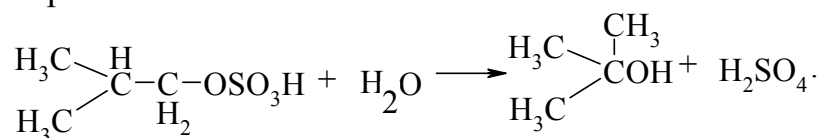
Изобутилен применяют в производстве изопрена и бутилкаучука.

Широко используемый промышленный способ получения мономера основан на его выделении из бутан-бутиленовой фракции в процессе производства этилена и бензина каталитическим или термическим крекингом или пиролизом нефтяных газов и нефтепродуктов. Из фракций C_4 изобутилен выделяют экстракцией 65%-й H_2SO_4 при комнатной температуре. В результате взаимодействия

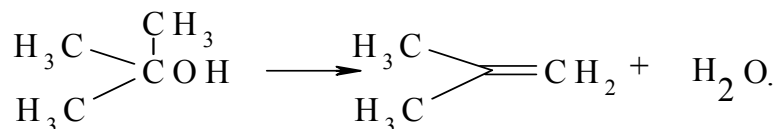


получают *трет*-бутилсерную кислоту. Выделенную жидкость разбавляют водой до концентрации H_2SO_4 45 %. Нагревание такого раствора при низком давлении приводит к получению практически чистого изобутилена. Полученный продукт промывают щелочью, охлаждают, а затем промывают водой и сжижают под давлением.

Другой распространенный способ выделения изобутилена предусматривает гидролиз бутилсерной кислоты острым паром с образованием *трет*-бутилового спирта:



Полученный спирт дегидратируют 30%-й H_2SO_4 до получения изобутилена:



Недостаток такого способа выделения – высокая стоимость процесса регенерации H_2SO_4 .

Дегидрирование изобутана. Метод получения основан на каталитическом дегидрировании изобутана с использованием оксидов металлов VI группы Периодической системы, например Cr_2O_3 на Al_2O_3 и др., при $500\text{--}600^\circ\text{C}$. Необходимо подчеркнуть, что наиболее активной является аморфная форма оксида трехвалентного хрома, которая содержит наибольшее количество соединений шестивалентного хрома.

Изомеризация бутена-1. В промышленных процессах изомеризацию *n*-бутена осуществляют на гетерогенных бифункциональных катализаторах. В качестве последних наиболее часто применяют алюмоплатиновые катализаторы, которые модифицируют соединениями хлора и фтора. Промышленный катализатор содержит ~ 0,5 % палладия. Процесс проводят в интервале температур 300–400 °С и давления 2,0–3,0 МПа.

2. ДИЕНОВЫЕ МОНОМЕРЫ

Диеновые углеводороды – бутадиен, изопрен и хлоропрен – широко используются для получения синтетических каучуков.

2.1. Дивинил

Бутадиен-1,3 (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ – газ с характерным запахом, $T_{\text{пл.}} - 108,9^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} - 4,5^\circ\text{C}$. Взрывоопасные концентрации в воздухе 1,6–1,8 % (об.).

Бутадиен является одним из основных мономеров в промышленном производстве СК. Помимо производства каучуков этот мономер применяют в промышленном масштабе для производства ряда синтетических продуктов. Разработаны способы синтеза бутадиена, в которых используется различное сырье.

Способ С.В. Лебедева. На основе этого процесса в СССР впервые в мире (начало 1930-х годов) было создано промышленное производство СК. Процесс проводят под действием полифункционального оксидного катализатора, который обладает одновременно дегидрирующим и дегидратирующим свойствами. Схема превращения такова:



При 360–380 °С на неподвижном катализаторе образуется большое число продуктов различных классов органических соединений. Теоретический выход мономера составляет 58,7 %. Достоинством способа является простота аппаратного оформления процесса. В настоящее время процесс утратил промышленное значение.

Способ И. И. Остромысленского. Процесс предложен русским химиком И.И. Остромысленским в 1915 году и реализован в США в годы Второй мировой войны. Процесс протекает в две стадии:

1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$;
2. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Дегидрирование на первой стадии проводят при 250–300 °С в присутствии медного катализатора на асбестовом волокне. Добавляют в качестве

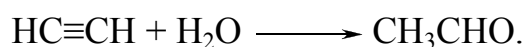
промотора 5 % оксида кобальта и 2 % оксида хрома. Выход ацетальдегида 30–40 %.

Вторая стадия протекает при 430–450 °С и атмосферном давлении над оксидом тантала на силикагеле. В настоящее время процесс в промышленности не используется.

Получение бутадиена из ацетилен. Возможно осуществить синтез мономера через альдоль и через бутиндиол. Эти способы были реализованы в Германии.

Синтез бутадиена через альдоль включает 4 стадии: гидратацию ацетилен до ацетальдегида, конденсацию ацетальдегида в альдоль, гидрирование альдоля до бутиленгликоля, дегидратацию последнего в бутадиен.

Гидратация ацетилен в течение многих лет осуществлялась в жидкой фазе в присутствии ртутных катализаторов (реакция Кучерова):



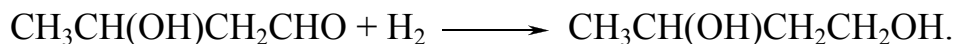
Процесс протекает при 175–195 °С в присутствии 10–20 % (масс.) серной кислоты и 0,5–1,0 % (масс.) ртутного катализатора (в пересчете на HgO). В связи с высокой токсичностью соединений ртути был разработан процесс парафазной гидратации ацетилен над нертутными катализаторами (кадмийкальцийфосфатным катализатором). В этом случае процесс проводят при температуре ~ 350 °С.

Вторая стадия – конденсация ацетальдегида в альдоль – протекает в присутствии 8–12%-х растворов щелочи при атмосферном давлении и комнатной температуре:



Выход составляет ~ 50 % в расчете на пропущенный ацетальдегид.

Третья стадия – гидрирование альдоля в бутиленгликоль, которое проводят при 155–170 °С и 30,0 МПа. В качестве катализатора применяют нанесенные на оксид алюминия или оксид кремния такие металлы, как Ni, Co, Cu и др.



Процесс дегидратации (четвертая стадия) протекает при 270–280 °С и атмосферном давлении по схеме



В качестве разбавителя применяют водяной пар. Катализатором может быть кокс или графит, пропитанный фосфорной кислотой. Выход дивинила на последней стадии за один проход достигает ~ 47 %.

Бутиндиольный способ (метод Реппе). Первая стадия включает взаимодействие ацетилен и формальдегида с образованием 2-бутиндиола-1,4.