

# Производство ацетальдегида

# Содержание:

Введение

Общие сведения

1.1. Физические свойства

1.1.1. Физические свойства ацетилен

1.2. Химические свойства

1.2.1. Химические свойства ацетилен

Исторический очерк производства ацетальдегида

Применение ацетальдегида

Промышленные методы производства ацетальдегида

Охрана труда и техника безопасности при промышленном производстве ацетальдегида

Охрана окружающей среды при промышленном производстве ацетальдегида и влияние ацетальдегида на человека

Технологическая схема и краткое описание производства ацетальдегида из ацетилен через бутилвиниловый эфир

Список использованной литературы

Слово технология происходит от двух греческих слов: «технос» - искусство или ремесло и «логос» - наука. Следовательно, технология – это наука о ремеслах. Современный уровень развития промышленности вкладывает новое содержание в слово технология. Технология – это наука, изучающая экономические способы и процессы переработки продуктов природы в предметы потребления и средства производства. Химическая технология изучает процессы переработки, в результате которых происходят глубокие изменения состава, внутреннего строения и свойств веществ. Химическая технология подразделяется на технологию неорганических веществ и технологию органических веществ.

Технология неорганических веществ включает производство неорганических продуктов: минеральных кислот, солей и в том числе удобрений, щелочей, силикатных материалов – вяжущих веществ, керамики, стекла, полупроводников.

Промышленность основного органического синтеза занимается производством органических веществ, которые являются исходными материалами (промежуточными продуктами) для получения более сложных органических соединений или находят самостоятельное применение в народном хозяйстве.

## *Физические свойства*

Ацетальдегид (этаналь, уксусный альдегид)  $\text{CH}_3\text{CHO}$  представляет бесцветную легкокипящую жидкость с резким удушливым запахом, с температурой кипения  $20,2^\circ\text{C}$ , температурой плавления  $-123,5^\circ\text{C}$  и плотностью  $0,783 \text{ т/м}^3$ . Критическая температура ацетальдегида  $188^\circ\text{C}$ , температура воспламенения  $156^\circ\text{C}$ . В воздухе ацетальдегид образует взрывчатые смеси с пределами воспламеняемости при  $400^\circ\text{C}$   $3,97$  и  $57\%$  об. Смеси с кислородом воспламеняются при более низкой температуре – около  $140^\circ\text{C}$ . Токсичен, ПДК составляет  $5 \text{ мг/м}^3$ .

Ацетальдегид смешивается во всех отношениях с водой, этанолом, диэтиловым эфиром и другими органическими растворителями, с некоторыми образует азеотропные смеси.

Ацетальдегид – соединение, в молекуле которого карбонильная группа связана с углеводородным радикалом и атомом водорода ( $\text{CH}_3 - \text{CH}=\text{O}$ ). Ацетальдегид не образует водородных связей, поэтому температура его кипения значительно ниже, чем у соответствующих спиртов.



## *Физические свойства ацетилена*

Ацетилен (этин)  $C_2H_2$  – это бесцветный газ, обладающий в чистом виде слабым эфирным запахом, с температурой кипения  $-83,8^{\circ}C$ , температурой плавления  $-80,8^{\circ}C$  (при  $0,17$  МПа) и плотностью  $1,09$  кг/м<sup>3</sup>. Критическая температура ацетилена  $35,5^{\circ}C$ .

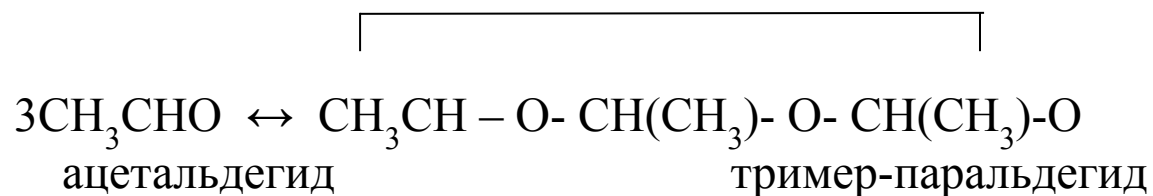
При нагревании до  $500^{\circ}C$  и при сжатии до давлений выше  $2 \cdot 10^5$  Па ацетилен, даже в присутствии кислорода, разлагается со взрывом. Разложение инициируется искрой и трением. Взрывоопасность ацетилена возрастает в контакте с металлами, способными образовывать ацетилениды, например, с медью. Это необходимо учитывать при выборе материала аппаратуры. С воздухом ацетилен образует взрывчатые смеси с пределами воспламенения  $2,3$  и  $80,7$  % об. При этом взрывоопасность смесей снижается при разбавлении их инертными газами (азот, метан) или парами.

Ацетилен значительно лучше, чем другие газообразные углеводороды, растворим в воде. Растворимость ацетилена в различных растворителях имеет большое значение для его выделения из смесей с другими газами, а также при хранении в баллонах в виде раствора и в ацетоне.

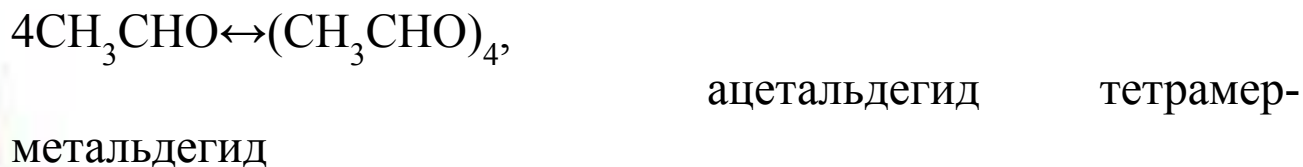
Ацетилен является эндотермическим соединением с энтальпией образования  $+227,4$  кДж/моль. Поэтому при сгорании его в кислороде выделяется большое количество тепла и развивается высокая температура, достигающая  $3150^{\circ}C$ .

## *Химические свойства*

1. Под воздействием минеральных кислот ацетальдегид полимеризуется с образованием жидкого циклического тримера – паральдегида с температурой кипения 124,4оС и температурой плавления 12,6оС:

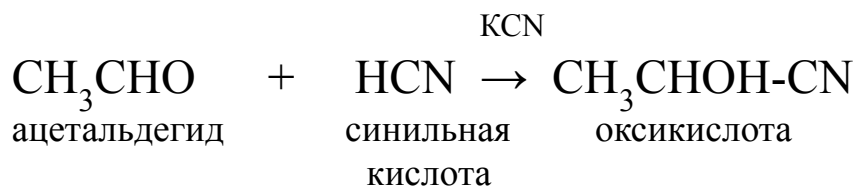


и кристаллического тетрамера – метальдегида:



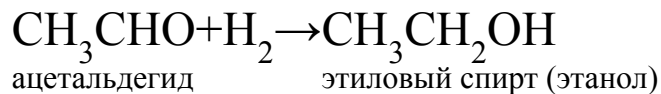
которые при нагревании с серной кислотой деполимеризуются до исходного ацетальдегида. На этом основано использование во многих случаях паральдегида вместо мономерного ацетальдегида, так как он более удобен при хранении и транспортировке.

2. Присоединение циановодородной (синильной) кислоты. Ацетальдегид взаимодействуя с синильной кислотой образует оксикислоту:



Эта реакция является реакцией нуклеофильного присоединения по двойной связи C=O, она используется для удлинения углеродной цепи и получения оксикислот

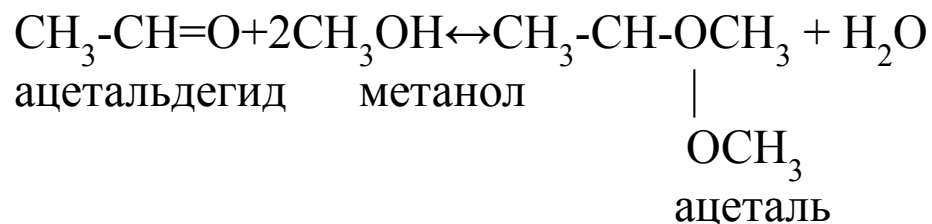
3. Гидрирование – это химический процесс, связанный с присоединением молекулы водорода к ацетальдегиду. В данной реакции присоединение водорода идет по ненасыщенным связям с образованием этанола:







6. Взаимодействие со спиртами с образованием ацеталей и полуацеталей. Полуацетали – соединения, в которых атом углерода связан с гидроксильной и алкоксильной группами. Ацетали – соединения, в которых атом углерода связан с двумя алкоксильными группами:

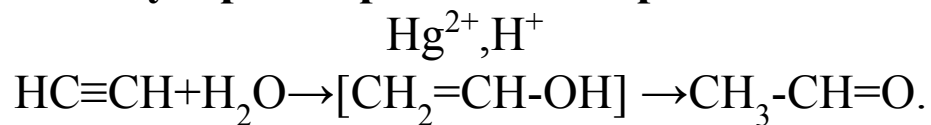


7. Присоединение гидросульфита натрия (NaHSO<sub>3</sub>) с образованием гидросульфитных производных альдегидов:

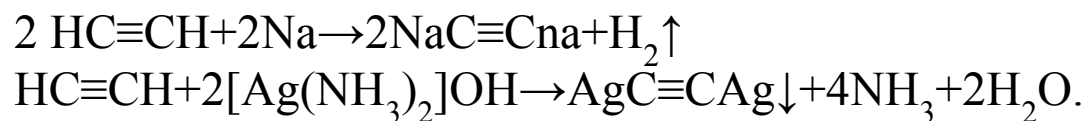


# *Химические свойства ацетилена*

**1. Реакции присоединения – общие для всех алкинов.**  
**Реакция Кучерова приводит к образованию ацетальдегида:**



**2. Слабые кислотные свойства:**

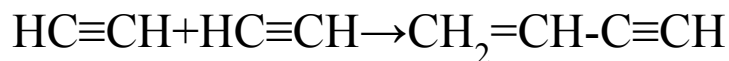


Соли ацетилена называют ацетиленидами. Ацетилениды легко разлагаются при действии соляной кислоты:



**3. Полимеризация:**

а) димеризация под действием водного раствора  $\text{CuCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



Винилацетилен

б) тримеризация (реакция Зелинского) с образованием бензола:

$600^\circ\text{C}$





Рис. 1 Направления использования ацетальдегида

# Применение ацетальдегида

Ацетальдегид – это один из важнейших многотоннажных продуктов переработки ацетилен и этилена и применяется в широких масштабах в промышленности органического синтеза. Важнейшие направления использования ацетальдегида:

- окисление в уксусную кислоту и уксусный ангидрид;
- получение циангидрина с последующей переработкой его в акрилонитрил, эфиры акриловой кислоты, молочную кислоту;
- альдольная конденсация и переработка альдоля в бутандиол-1,3 и бутадиен-1,3, н-бутанол, кротоновый альдегид;
- конденсация с аммиаком с образованием гомологов пиридина и винилпиридинов;
- конденсация с формальдегидом до пентаэритрита.

В настоящее время на производство уксусной кислоты и ее ангидрида, этилацетата и 2-этилгексанола расходуется в мире 95%, а в нашей стране 75% всего производимого ацетальдегида.



# Промышленные методы производства ацетальдегида

Сырьем для производства ацетальдегида служат ацетилен и этилен. Из ацетилена ацетальдегид получают:

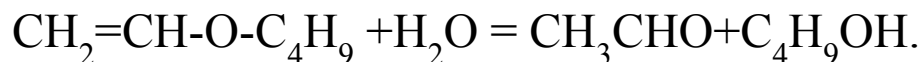
- прямой гидратацией в жидкой фазе на ртутном катализаторе или в паровой фазе на твердом кадмиевом катализаторе;
- через виниловые эфиры низших насыщенных спиртов.

Гидратация ацетилена в паровой фазе представляет гетерогенно-каталитическую экзотермическую реакцию, протекающую по уравнению:  $C_2H_2 + H_2O = CH_3CHO$ .

Процесс парофазной гидратации ацетилена проводится при объемном отношении водяного пара к ацетилену (7-10):1 и степени конверсии не выше 0,5. Образующийся ацетальдегид сорбируется из реакционной смеси с водой. В этих условиях выход ацетальдегида достигает 90%.

Производство ацетальдегида из ацетилена через бутилвиниловый эфир представляет собой двухстадийный процесс винилирования н-бутанола ацетиленом с образованием винилбутилового эфира:  $C_2H_2 + C_4H_9OH = CH_2CH-O-C_4H_9$

и последующего гидролиза ВБЭ:





Таким образом, в этом процессе бутанол находится в рецикле и добавляется только для пополнения производственных потерь, а на получения ацетальдегида расходуется только ацетилен.

На основе этилена ацетальдегид может быть получен: через этанол, каталитическим дегидрированием или окислительным дегидрированием его; прямым окислением на твердом палладиевом катализаторе.

Взаимосвязь промышленных методов получения ацетальдегида представлена на рис.2.

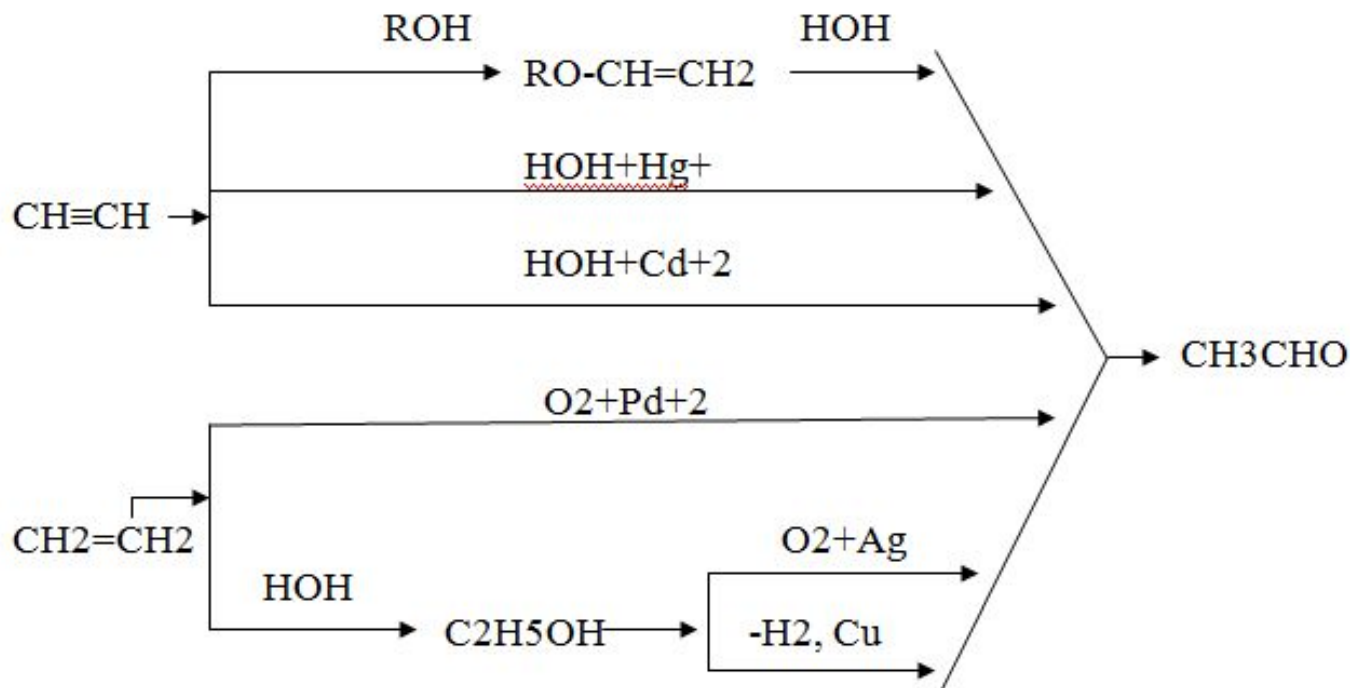


Рис. 2. Промышленные методы производства ацетальдегида

# **Охрана труда и техника безопасности при промышленном производстве ацетальдегида**

Вопросы охраны труда в нашей стране всегда находятся в центре внимания правительства и государственной думы и закреплены законодательством.

Правовые, технические и санитарно-гигиенические разрабатываются на основе современных достижений науки и техники при непосредственном участии самих трудящихся. Развитие химической промышленности осуществляется на основе внедрения более совершенных технологических процессов.

В производстве ацетальдегида при неправильной организации труда и производства и несоблюдении определенных профилактических мероприятий возможно вредное воздействие на человека паров, газов и других веществ, применяемых или сопутствующих производственному процессу.

Для предотвращения отрицательного влияния на человека в цехе производства должна быть оборудована вентиляция, а рабочие должны снабжаться средствами защиты (противогазы, респираторы, специальная прорезиненная одежда).

Для предотвращения возгораний в цехе рекомендуется установить пожарную сигнализацию. В обязательном порядке в цехе должны быть в наличии огнегасящие средства (огнетушители, водопроводы высокого давления), а также простейшие огнегасящие средства (песок, ломы, топоры, багры, ведра и другие приспособления).

Рабочие, занятые в производстве ацетальдегида, должны быть охвачены медицинским обслуживанием. Для профилактики профессиональных заболеваний большое значение имеют обязательные периодические осмотры рабочих. На предприятии должен быть здравпункт, а производственных объектах аптечки, содержащие все необходимые медикаменты.

Рациональное освещение производственных помещений и рабочих мест имеет весьма важное гигиеническое значение. Оно облегчает труд, делает движения рабочего более уверенными, снижает опасность травматизма. Недостаточная или неправильная освещенность территории, дорожки, установок, лестниц может привести к падению работающих и к тяжелым несчастным случаям. За единицу освещения принимается люкс – освещенность, создаваемая перпендикулярно падающим лучам от источника света силой в одну международную свечу, расположенного на расстоянии 1 метра от освещаемой площади. Во избежание несчастных случаев освещенность в производственных цехах должна быть не менее 20 люкс.

# **Охрана окружающей среды при промышленном производстве ацетальдегида и влияние ацетальдегида на человека**

Огромное количество отходов, выбрасываемых в окружающую среду – воздух, воду, почву, угрожает флоре и фауне. Поэтому одна из главных проблем, стоящих перед современным обществом, - создание условий, которые дали бы возможность осуществить такое развитие химической промышленности, которое предотвращало бы опасность загрязнения окружающей среды.

## **Осуществление этой большой задачи возможно двумя путями:**

- созданием таких технологических процессов, которые исключали бы возможность образования отходов;
- полной очистки выбросов от загрязнений, независимо от их агрегатного состояния (жидкая, газообразная, твердая фаза).

В зависимости от характера загрязнений применяют различные методы очистки.



Для производства ацетальдегида характерны следующие промышленные выбросы: сточные воды и выбросы вредных газов при остановке и пуске агрегатов технологической установки.

Сточные воды могут содержать сложные органические вещества, которые отрицательно влияют на фауну водоемов, в которые попадают выбросы от производства. Для предотвращения отрицательного влияния на фауну водоемов сточные воды следует очищать от примесей. Способами очистки являются: адсорбция, абсорбция, фильтрация и биохимические методы.

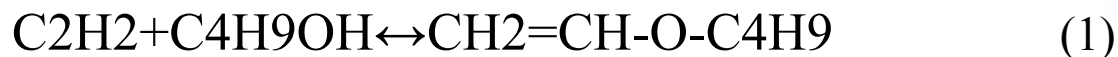
Очистку газов можно производить абсорбцией, адсорбцией и очисткой в электрофильтрах от тонкодисперстных жидких и твердых загрязнений.

Под влиянием паров ацетальдегида у человека ослабляется внимание, затормаживается реакция, нарушается корреляция движения. При попадании в головной мозг ацетальдегид отравляюще действует на нервные клетки, что проявляется в нарушении сознания. Вследствие этого следует исключить открытое взаимодействие человека с парами ацетальдегида. Проникновение вещества через органы дыхания наиболее опасно в связи с тем, что слизистые оболочки полости носа, рта и глотки обладают большой всасывающей способностью.

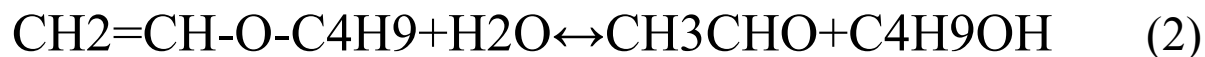


## Технологическая схема и краткое описание производства ацетальдегида из ацетиленов через бутилвиниловый эфир

Производство ацетальдегида из ацетиленов этим методом представляет двухстадийный процесс винилирования н-бутанола ацетиленом с образованием винилбутилового эфира (ВБЭ):



и последующего гидролиза ВБЭ:



Таким образом, в этом процессе бутанол находится в рецикле и добавляется только для пополнения производственных потерь, а на получение ацетальдегида расходуется только ацетилен.

## **Реакция винилирования (1)**

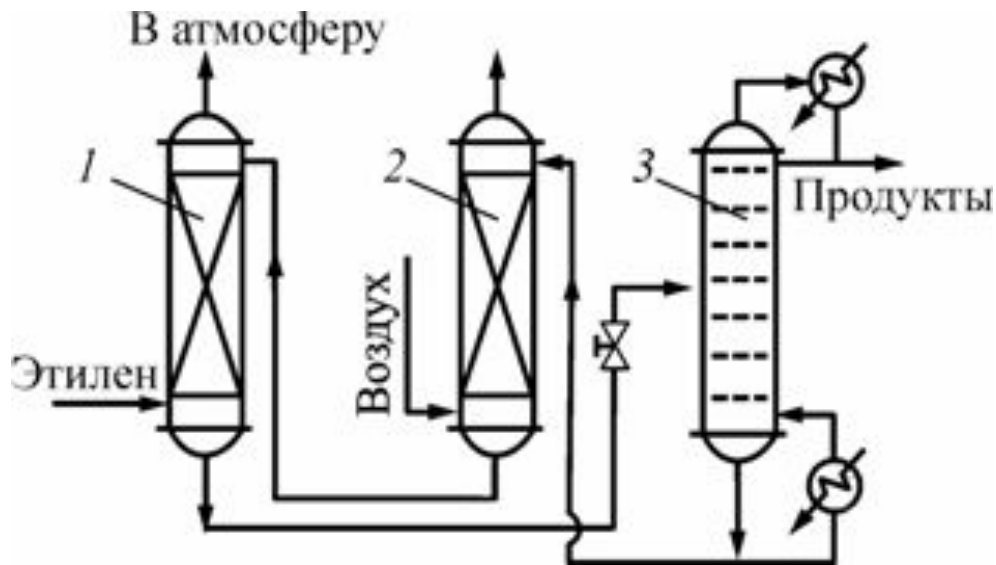
протекает в присутствии гидроксида калия при температуре 400-440°C. Конверсия ацетилена составляет 0,6-0,8 при расходном коэффициенте по ацетилену 0,39-0,5т/т ВБЭ. Реакционная смесь, содержащая 75-80% ВБЭ, около 20% непрореагировавшего бутанола, воду и легкую фракцию, перед гидролизом разделяется методами ректификации или экстракции. На гидролиз направляется фракция, содержащая 99,5% винилбутилового эфира.

## **Реакция гидролиза ВБЭ (2)**

протекает в парожидкостной среде при температуре, близкой к температуре кипения смеси «ВБЭ-вода», в присутствии катионнообменного катализатора КУ-2ФПП, который обеспечивает степень конверсии ВБЭ, близкую к единице. В результате гидролиза образуется система «ацетальдегид – вода – бутанол», из которой ректификацией выделяется целевой продукт – ацетальдегид, а бутанол возвращается в процесс.

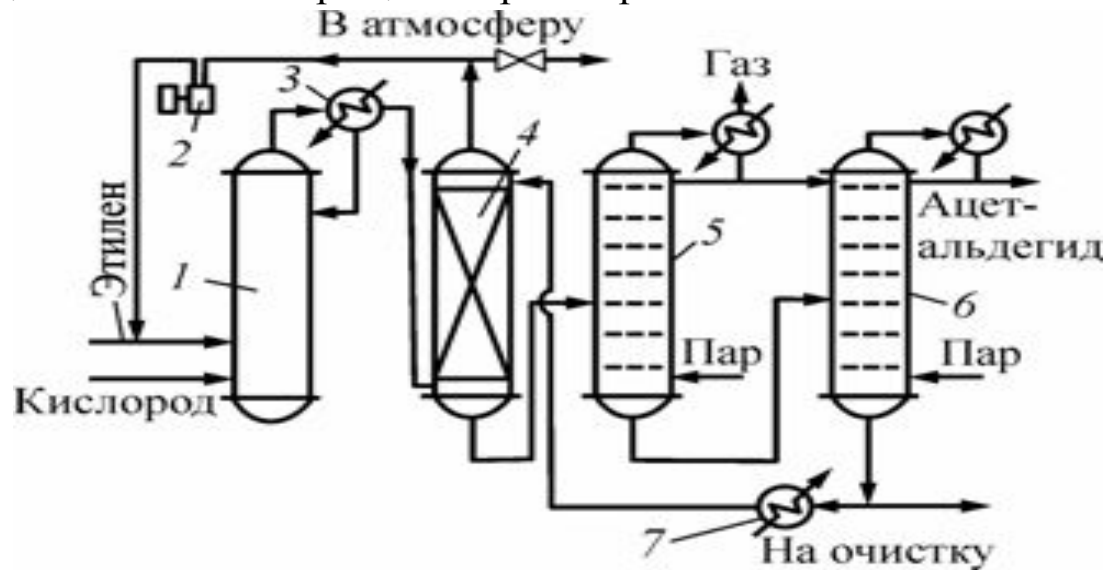
## Двухстадийный метод

В реактор 1 с кислотоупорной насадкой подают этилен и регенерированный катализаторный раствор, причем реакцию ведут до почти полной конверсии этилена при давлении 0,8–0,9 МПа и 100–115 °С. Полученный раствор ацетальдегида в восстановленном катализаторном растворе дросселируют и направляют в отпарную колонну 3, где отгоняют ацетальдегид и растворенные газы, поступающие на дальнейшее разделение. Катализаторный раствор с низа отпарной колонны подают насосом при 1 МПа в регенератор 2; туда же вводят воздух для окисления  $\text{Cu}^+$  в  $\text{Cu}^{2+}$ . Регенерированный раствор возвращают в реактор 1. Достоинства этого варианта — его безопасность (ввиду разделения стадий, на которых присутствуют этилен и воздух) и использование воздуха в качестве окислителя.



## Одностадийный метод

Схема одностадийного процесса изображена на рис. 4. В реактор 1 типа пустотелой барботажной колонны, заполненной катализаторным раствором, подают кислород и этилен (свежий и рециркулирующий). Реактор работает с постоянным уровнем жидкости при 130 °С и давлении 0,3 МПа. Избыточный этилен выдувает из раствора образовавшийся ацетальдегид, чем предотвращаются побочные реакции его конденсации. Вместе с ацетальдегидом испаряется часть воды, которую конденсируют в холодильнике 3 и возвращают в реактор.



**Рис. 4** Технологическая схема одностадийного синтеза ацетальдегида при окислении этилена кислородом: 1 — реактор; 2 — циркуляционный компрессор; 3 — холодильник; 4 — абсорбер; 5 — отпарная колонна; 6 — ректификационная колонна; 7 — холодильник



Газопаровую смесь направляют в абсорбер 4, где ацетальдегид поглощают водой, орошающей насадку абсорбера. Главное количество остаточного газа, содержащего этилен, немного кислорода и инертные примеси, возвращают на окисление, дожимая его циркуляционным компрессором 2. Меньшую часть газа выводят с установки во избежание чрезмерного накопления в нем инертных примесей. Водный раствор ацетальдегида из куба абсорбера 4 поступает в отпарную колонну 5, где отгоняются растворенные газы и летучие примеси. Затем в колонне 6 в виде дистиллята получают ацетальдегид, а большую часть кубовой жидкости, содержащей менее летучие побочные продукты (кротоновый альдегид и др.), возвращают после охлаждения на абсорбцию. Часть этой жидкости выводят в систему очистки сточных вод.

По сравнению с двухстадийным процессом одностадийный синтез ацетальдегида дает экономию в капиталовложениях и расходе энергии, но связан с применением более дорогостоящего окислителя — кислорода. Показатели этих методов в общем близки, и оба они успешно эксплуатируются в промышленности.



## Список использованной литературы

1. Еремина Е.А. и др. Справочник по химии/ Еремина Е.А., Еремин В.В., Кузьменко Н.Е. – М.: Дрофа, 1996.-208с., ил.
2. Мухленов И.П. Основы химической технологии: учебник для студентов ВУЗов/Мухленов И,П., Горштейн А.Е., Тумаркина Е.С., Тамбовцева В. А. под ред Мухленова И.П. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1983.,-335с, ил.
3. Куцын П. В. Охрана труда в нефтяной и газовой промышленности: учебник для техникумов. – М.: Недра, 1997. – 247 с.
4. Оганесян. Э.Т. Руководство по химии: справ. пособие. – М.: Высш. школа, 1987. – 399с., ил.
5. Соколов Р.С. Химическая технология:учебное пособие для студентов ВУЗов: в 2 томах:Гуманит. Изд. центр ВЛАДОС, 2003.т.2.-368с., ил.
6. А.С. Егоров. Химия, пособие –репетитор. – М.: Феникс, 2002. 767с., ил.
7. Третьяков Ю.Д. Органическая химия: учебник для студентов вузов. – 3-е изд. Перераб. –М.: Просвещение, 1997. – 287с.
8. Экономика химической промышленности. Учебник для вузов./ Ф.Ф. Дунаев. М., просвещение, 1983, 384с.
9. Максименко О. О. Химия: учебное пособие. – М.: Слово. 1999. – 638с.
10. Кузьменко Н.Е. Химия для школьников. М.: Оникс 21 век, 2002. – 544 с.
11. Соколов К.П. Общая химическая технология. М.: Просвещение, 1991. – 382 с.
12. Кондраков Н.П. Химия. Учебник для школ. М.: Наука, 2004. – 451 с.

**Спасибо за  
внимание!**