

6  
A66  
МИНИСТЕРСТВО ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
С С С Р

На правах рукописи

М.К.МАРДОЯН

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА КАТАЛИТИЧЕСКИМ  
ГИДРОЛИЗОМ ХЛОРИСТОГО АЛЛИЛА

(Диссертация написана на русском языке)

(343 - Технология тяжелого или основного  
органического синтеза)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации, представленной на соискание  
ученой степени кандидата технических наук

МОСКВА-1972  
f

МИНИСТЕРСТВО ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
С С С Р

На правах рукописи

М. К. МАРДОЯН

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЛИДОВОГО СПИРТА КАТАЛИТИЧЕСКИМ  
ГИДРОЛИЗОМ ХЛОРИСТОГО АЛЛИЛА

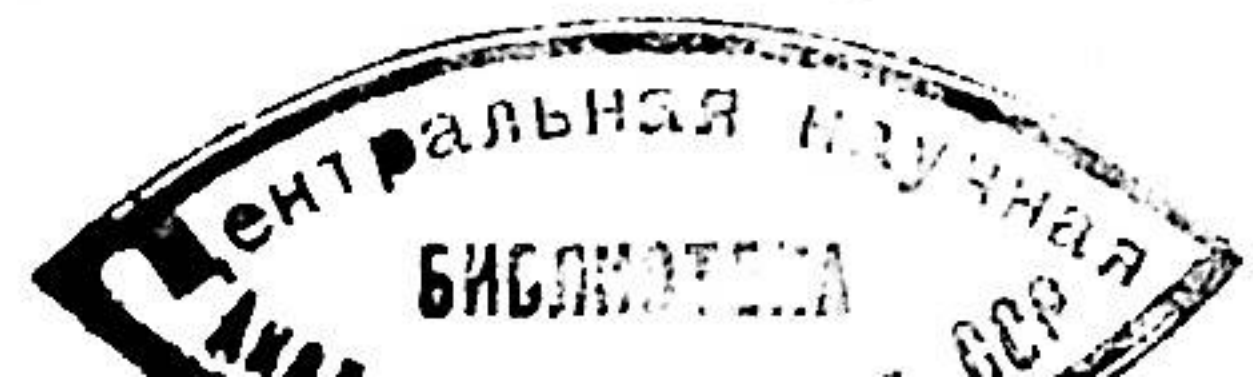
(Диссертация написана на русском языке)

(343 - Технология тяжелого или основного  
органического синтеза)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертация, представленной на соискание  
ученой степени кандидата технических наук

МОСКВА - 1972



Реакция при этом методе продолжается до 20 минут при температуре 150–160°C и давлении до 16 атмосфер.

Аллиловый спирт образуется в водно-солевом растворе с содержанием 5%, а выход от прореагировавшего хлористого аллила составляет 86–88%.

В литературе описан гидролиз хлористого аллила в кислой и щелочной средах в присутствии медных катализаторов, обеспечивающих достаточно высокую скорость при температуре в пределах 80–100°C.

Однако, в пределах этой температуры растворимость хлористого аллила в контактном растворе низка. Представляло интерес изучение каталитического гидролиза хлористого аллила при температурах ниже кипения последнего, то есть ниже 45°C.

Учитывая изложенное, в настоящей работе мы поставили перед собой следующие задачи:

1. Изучить каталитический гидролиз хлористого аллила в кислой и щелочной средах при температурном режиме ниже точки кипения хлористого аллила.

2. Сравнить данные по гидролизу хлористого аллила в кислой и щелочной средах с целью выбора оптимального метода.

3. Предложить приемлемую схему полупромышленной установки получения аллилового спирта и осуществить ее на Ереванском заводе химических реактивов.

#### II. Экспериментальная часть.

##### I. Методика проведения опытов.

Эксперименты по каталитическому гидролизу хлористого аллила проводились на лабораторной установке в термо-

статированной ( $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ) колбе, снабженной мешалкой (до 400 об/мин) и капельной воронкой для подачи хлористого аллила.

Поскольку растворимость хлористого аллила в водных растворах весьма ограничена, при данной температуре она является величиной постоянной. Специальными опытами было установлено, что изменение интенсивности перемешивания в пределах 200–400 об/мин. не влияет на скорость гидролиза. Это указывает на то, что стадия растворения хлористого аллила не лимитирует процесс.

Конверсию хлористого аллила определяли путем отбора проб с последующим анализом на минерализованный хлор по описанной в литературе методике.

Ряд контрольных опытов анализировали методом газофазной хроматографии по методике, описанной ранее Ю.А. Трегером и Г.Н. Гуровой. Сходимость результатов по обоим методам находилась в пределах  $\pm 15\%$  (относительных).

Для контроля реакционных смесей в процессе исследования нами был разработан спектрофотометрический метод анализа, сущность которого заключается в том, что аллиловый спирт, образуя комплексное соединение с катализатором, в ультрафиолетовом спектре имеет полосу поглощения в интервале 250–280 мкм (рис. 1).

Была выявлена пропорциональная зависимость оптической плотности и содержания аллилового спирта в реакционной смеси согласно закону Ламбера-Бэра. (рис. 2). Метод был предложен и применен для аналитического контроля на действующей промышленной установке.

Для контроля качества готового продукта был разработан спектрофотометрический метод определения аллилового спирта. Этот метод основан на том, что спирты, в том числе и аллиловый, способны образовывать комплексные соединения с йодом, дающие хорошо выраженное поглощение в ультрафиолетовом спектре, в интервале 280–300 мкм. В качестве растворителя применялся четыреххлористый углерод, прозрачный в указанной области спектра. Оптическая плотность комплексного соединения аллилового спирта с йодом в растворителе с концентрацией  $1.5 \cdot 10^3 + 2,5 \cdot 10^3$  моль/литр прямо пропорциональна концентрации аллилового спирта и подчиняется закону Бугеля–Ламбера–Бэра.

Измерения проводились на спектрофотометре СФ-4А с толщиной кварцевой кюветы – 10,8 мм.

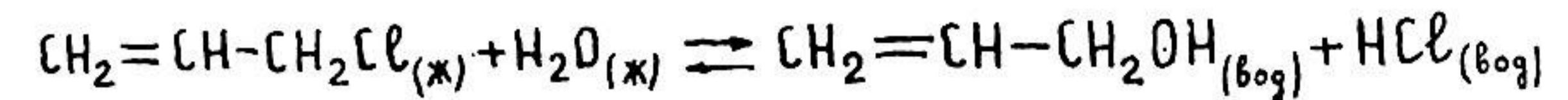
Для определения содержания аллилового спирта готовились его растворы в четыреххлористом углероде и производились измерения оптической плотности. Результаты измерений сопоставлялись с калибровочной кривой. Установлено, что относительная ошибка между показаниями калибровочной кривой и анализируемого спирта составляет  $\pm 1\%$  (относительный), что вполне приемлемо для контроля качества аллилового спирта.

## 2. Результаты кинетических измерений.

а) Каталитический гидролиз хлористого аллила в кислой среде.

Опыты по каталитическому гидролизу хлористого аллила в кислой среде проводились в системе  $CuCl_2 - HCl - H_2O$  с концентрациями соляной кислоты 2; 5 и 10% однохлористой меди от 0,05 до 2% весовых в интервале температур 20–40°C.

Гидролиз хлористого аллила в кислой среде – процесс обратимый и протекает по схеме



В реакции гидролиза может иметь место побочный процесс с образованием диаллилового эфира. Изучение проводилось с разбавленными растворами хлористого аллила, поэтому образование диаллилового эфира было незначительным (менее 1%).

Скорость обратимой реакции каталитического гидролиза хлористого аллила в кислой среде в общем виде может быть записана следующим образом:

$$W = W_1 - W_{-1} = K_n [XA][H_2O] - K_{-n} [AC][HCl] \quad (1)$$

В условиях опыта концентрации хлористого аллила и воды постоянны. (Раствор всегда насыщен хлористым аллилом, вода берется в колоссальном избытке). Экспериментально установлено, что продукт реакции – аллиловый спирт образует прочные комплексы с полухлористой медью, обладающие меньшей каталитической активностью. Таким образом, реакция тормозится своим же продуктом.

По имеющимся в литературе данным (Чалтыкян, Вестин и др.) полухлористая медь в солянокислых водных растворах находится преимущественно в виде анионов  $CuCl_2^{-1}$  и  $Cu_2Cl_3^{-1}$ .

Кинетические выражения, выведенные в предположении участия в катализе указанных анионов получаются следующими:

$$а) \text{ для } CuCl_2^{-1} \quad W = \frac{K_1 C_{00}}{1 + \beta e^{m\tau}} - \frac{K_2 \alpha}{1 + \beta e^{m\tau}} \left( \frac{\% HCl}{3,65d} + \alpha \right) C_{00} \quad (2)$$

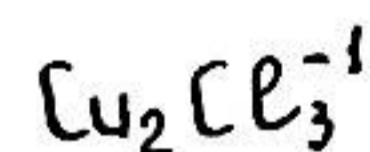
$$б) \text{ для } Cu_2Cl_3^{-1} \quad W = \frac{K_1 C_{00}}{\sqrt{1 + \beta e^{m\tau}}} - K_2 \alpha \left( \frac{\% HCl}{3,65d} + \alpha \right) \frac{C_{00}}{\sqrt{1 + \beta e^{m\tau}}} \quad (3)$$

- где:  $K_1$  - константа скорости гидролиза хлористого аллила;  
 $K_2$  - константа скорости обратной реакции;  
 Соб. - общая концентрация катализатора;  
 $\beta$  - коэффициент комплексообразования аллилового спирта с катализатором;  
 $m$  - коэффициент торможения;  
 $\alpha$  - конверсия хлористого аллила;  
 $\tau$  - время в минутах;  
 $d$  - удельный вес соляной кислоты.

$$\text{В условиях опыта } K_1' = K_1 [AX] [H_2O]$$

Указанное выражение выведено с учетом значительного торможения реакции продуктом - аллиловым спиртом, образующим комплекс с катализатором и понижающим его активность.

Экспоненциальный характер падения скорости во времени, найденный эмпирически, может указывать на нестационарность процесса. Аналогичная зависимость была получена ранее Ю.А. Трэггером и Р.М. Флидом, что свидетельствует в пользу предположения о каталитическом действии анионов состава



Скорость реакции гидролиза определяли методом графического дифференцирования по кинетическим кривым зависимости  $\alpha$  от  $\tau$

Константы скорости прямой и обратной реакций определяли из уравнения (3), для чего строили график зависимости

$$W \sqrt{1 + \beta e^{m\tau}} \text{ от } \alpha \left( \frac{\% HCl}{3,65d} + \alpha \right)$$

Константа скорости равнялась величине отсекаемой ординаты, построенной в точке  $\frac{\% HCl}{3,65d}$  левее начала координат. А константу обратной реакции вычисляли из соотношения

$$K_{-1} = \frac{K_1'}{\frac{\% HCl}{3,65d} + \alpha \left( \frac{\% HCl}{3,65d} + \alpha \right)}$$

где величина  $\alpha \left( \frac{\% HCl}{3,65d} + \alpha \right)$  получается в точке пересечения построенной прямой зависимости и осью абсцисс.

Из зависимости константы скорости от температуры и по уравнению Арениус определено значение энергии активации стадии гидролиза

$$E = 5500 \pm 200 \text{ кал/моль.}$$

Обработка данных при различных температурах привела к следующим результатам:

1. Константа скорости гидролиза хлористого аллила для 2% раствора соляной кислоты имеет следующее выражение:

$$K_1' = 3,7 \cdot 10^2 \exp(-5500/RT) \text{ } ^1/\text{мин} \quad (4)$$

2. Выражение константы скорости обратной реакции имеет вид:

$$K_{-1} = 0,2 \exp(-2300/RT) \text{ } ^1/\text{мин} \quad (5)$$

С учетом растворимости хлористого аллила при различных температурах и нахождения истинного значения  $K_1$  рассчитаны значения  $K = \frac{K_1}{K_{-1}}$  при различных температурах.

Из графика  $\lg K - \frac{1}{T}$  был определен тепловой эффект гидролиза хлористого аллила в кислой среде

$$\Delta H = 3200 \pm 200 \text{ кал/г.м.}$$

Константа равновесия реакции гидролиза хлористого аллила имеет вид

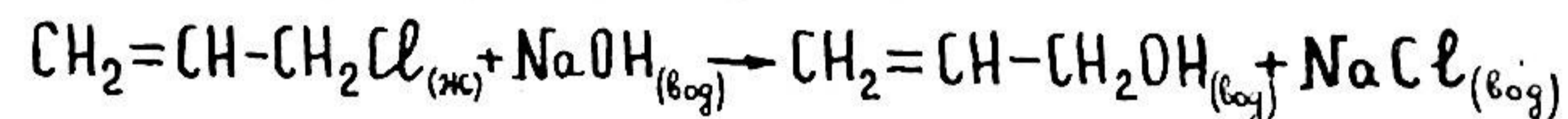
$$\lg K_p = \frac{-700}{T} + 3,3 \quad (6)$$

б) Каталитический гидролиз хлористого аллила в щелочной среде.

1. Гидролиз растворами едкого натра.

Опыты проводились в растворах едкого натра с концентрациями от 2 до 8% весовых в присутствии медного катализатора. Катализатором служила выпускаемая промышленностью окись меди, нанесенная на окись хрома. Перед использованием катализатор активировался в токе водорода при температуре 230–250°C. Во всех опытах брался 1% катализатора (в пересчете на медь) от веса используемого хлористого аллила. Соотношение щелочи и хлористого аллила составляло 1,1 : 1. Опыты проводились в интервале температур 10 + 40°C.

В щелочной среде гидролиз хлористого аллила протекает по схеме



Образование диаллилового эфира не учитывалось, так как его выход не превышал 2–3% (относительных).

Результаты экспериментальных данных подсчитывались по ранее разработанной методике, в которой учитывался фактор торможения.

Гидролиз в присутствии щелочи является необратимой реакцией. Скорость гидролиза прямо пропорциональна концентраций

щелочи, что находится в согласии с литературными данными.

Это свидетельствует о том, что реакция идет по механизму



Некаталитическая составная реакции гидролиза в этих опытах ниже каталитической более чем на один порядок. Поэтому в расчетах ее не учитывали.

Тогда скорость реакции гидролиза описывается выражением:

$$W_{об} \approx W_{кат} = K_{кат} \frac{(1-\alpha) C_{NaOH}}{1 + \beta e^{m\tau}} \quad (7)$$

где  $K_{кат}$  – наблюдаемая константа скорости.

В свою очередь  $K_{кат}$  зависит от концентрации хлористого аллила, растворенного в контактном растворе, концентрации катализатора и выражается равенством

$$K_{кат} = K_{уд} \cdot C_{ХА} \cdot C_{кат}$$

где  $K_{уд}$  – удельная константа скорости,

$C_{ХА}$  – концентрация хлористого аллила,

$C_{кат}$  – концентрация катализатора,

$C_0(1-\alpha) = C_{NaOH}$  – текущая концентрация щелочи и времени  $\tau$

При условии  $\beta e^{m\tau} \gg 1$  уравнение (4) преобразуется в равенство

$$\lg \frac{1-\alpha}{W} = \lg \frac{\beta}{K_{кат}} + \frac{m\tau}{2,3} \quad (8)$$

Решая уравнение (8) графически, определяли значение  $\frac{\beta}{K_{кат}}$ . А зная " $\beta$ ", определяли значение  $K_{кат}$ .

Значения " $\beta$ " – коэффициента комплексообразования для выбранного температурного режима гидролиза хлористого аллила определяли методом интерполяции по известным значениям для 50–90°C. Уравнение (7) может быть преобразовано

$$\lg \frac{1-\alpha}{W} = \lg \frac{1}{K_{кат}} + \lg (1 + \beta e^{m\tau}) \quad (9)$$

из которого также графическим способом определяли наблюдаемую константу скорости гидролиза хлористого аллила. (рис. 4).

Строя зависимость наблюдаемой константы скорости от температуры, по уравнению Арениуса вычислили энергию активации, равную  $E = 8500$  кал/г.моль. (рис. 5).

На основании полученных результатов была рассчитана константа скорости каталитического гидролиза хлористого аллила в щелочной среде в присутствии медного катализатора, равная:

$$k = 1,75 \cdot 10^4 \cdot e^{\frac{-8500}{RT}} \text{ л/мин.}$$

в) Гидролиз хлористого аллила растворами карбоната калия.

При гидролизе хлористого аллила растворами едкого натра для получения приемлемых скоростей используются растворы с концентрацией 5 + 6% щелочи. При этом образуется диаллиловый эфир до 9% от полученного аллилового спирта. Снижение концентрации щелочи до 2% понижает скорость образования эфира до 1,5 + 2%, что свидетельствует о том, что образование диаллилового эфира также зависит от pH среды.

Из литературы известно, что для снижения выхода диаллилового эфира в раствор едкого натра добавляли до 10% карбоната щелочного металла от веса  $\text{NaOH}$ . При повышенных температурах (150–160°C) гидролиз раствором карбоната не производили из-за уноса значительного количества аллилового спирта отходящим углекислым газом.

Нами изучался гидролиз при низких температурах (20–40°C), при которых выделяющийся углекислый газ практически не уносит продукта реакции.

Гидролизующий раствор состоял из 10–40% растворов карбоната калия и медного катализатора из расчета 1% от веса хлористого аллила.

Обработку экспериментальных данных производили по указанным выше методикам.

Выражение для константы скорости имеет вид:

$$k = 2,2 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-10000}{RT}} \text{ л/мин.}$$

### III. Обсуждение результатов.

В результате проведенных исследований были получены кинетические закономерности каталитического гидролиза хлористого аллила в растворах соляной кислоты, едкого натра и карбоната калия.

В щелочной среде катализатор находится в твердом состоянии. В кислой среде однохлористая медь растворяется, образуя преимущественно анионы  $\text{CuCl}_2^-$ ;  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$ . Несмотря на внешнее различие агрегатного состояния катализаторов, по видимому механизмы их действия подобны и соответствуют каталитической активности одновалентной меди.

В пользу схожести механизмов реакций в кислой и щелочной средах свидетельствует наблюдаемый эффект торможения реакции аллиловым спиртом, который может быть объяснен образованием более прочного комплекса аллилового спирта с медью.

Гидролиз хлористого аллила в кислой среде сопровождается высокой начальной скоростью до 30%-ной конверсии хлористого

аллила, затем скорость снижается из-за торможения реакции аллиловым спиртом и термодинамическим ограничением вследствие обратимости реакции. В результате максимальная конверсия хлористого аллила не превышает 60%.

Съем аллилового спирта с одного литра каталитического раствора, рассчитанный на основании кинетических параметров гидролиза хлористого аллила в кислой среде, составляет  $W_{10} = 188$  г/л.час  $W_{40} = 300$  г/л. час.

В процессе имеет место образование побочного продукта - диаллилового эфира (7-8%).

Солянокислая среда приводит к усложнению аппаратного оформления. Кроме того, утилизация сточных вод, состоящих из разбавленных (5%) растворов соляной кислоты, содержащих до 1% растворенной меди, представляет сложную технологическую задачу.

Гидролиз хлористого аллила в щелочной среде характеризуется высокой конверсией хлористого аллила, достигающей до 95%. Сохраняются высокие скорости реакции. Съем аллилового спирта с одного литра каталитического раствора составляет  $W_{15} = 184$  г/л.час.

$$W_{45} = 470 \text{ г/л. час.}$$

Упрощается аппаратное оформление, создается возможность отделения медного катализатора от отработанного контактного раствора. Однако и в этом случае образуется значительное количество диаллилового эфира (8-9%) и до 14 м<sup>3</sup> разбавленного солевого раствора на 1 тонну товарного продукта, утилизация которого экономически невыгодна.

Гидролиз хлористого аллила растворами карбоната калия позволяет избежать многих недостатков, присущих гидролизу растворами соляной кислоты и едкого натра.

Основные технологические параметры и расходные коэффициенты установки периодического действия.

Технологические параметры	Един. изм.	Пара метры	Расходные коэффициенты на одну тонну аллилового спирта	Един. изм.	Пара метры
1. Концентрация гидролизующего агента $K_2CO_3$	%	30-32	1. Хлористый аллил технич.	кг	1400
2. Соотношение реагентов хлористого аллила и карбоната калия	МОЛЬ / МОЛЬ	2:1	2. Карбонат калия технич.	кг	1600
3. Концентрация катализатора к хлористому аллилу	%	до 1	3. Медь однохлористая с учетом возврата	кг	10
4. Температурный режим	°C	40	4. Бензол с учетом регенерации	кг	70
5. Время контакта	час	1,5	5. Вода техническая	м <sup>3</sup>	5
6. Конверсия хлористого аллила	%	98			
7. Съем аллилового спирта с 1 литра каталитического раствора, рассчитанный по формуле	г/л час				
		10 мин.			370
		40 мин.			595

$$W = K \frac{1-\alpha}{1+\beta e^{\alpha t}}$$



К достоинствам метода относится практически полная конверсия хлористого аллила, достигающая 97-98%, и малый выход диаллилового эфира - I + I,5%.

В контактном растворе образуется аллиловый спирт с концентрацией до 18-20% (весовых), что сокращает расходы на его выделение. Съем аллилового спирта с одного литра каталитического раствора составляет  $W_{10} = 370$  г/л.час,  $W_{40} = 595$  г/л час.

Применение раствора карбоната калия с концентрацией 30-32% сокращает количество сточных вод до  $3 + 3,5$  м<sup>3</sup>. Медные соединения, находясь в твердом состоянии, легко отфильтровываются от отработанного каталитического раствора и возвращаются на многократное использование, а солевой раствор с содержанием 30-35% KCl перерабатывается для производства хлористого калия. Эта схема утилизации промышленных стоков экономически выгодна.

Изложенные преимущества позволили рекомендовать и практически осуществить процесс получения аллилового спирта каталитическим гидролизом хлористого аллила растворами карбоната калия с основными технологическими параметрами, представленными в табл. № I.

Установка периодического действия состоит из двух реакторов, работающих попеременно. Они загружаются компонентами каталитического раствора и после установления температурного режима подается хлористый аллил.

После завершения реакции гидролиза отгоняется аллиловый спирт - сырец. Обезвоживание спирта-сырца производится дробным высаливанием прокаленным поташом.

Смесь передавливается во флорентину для разделения. Нижний водносолевой слой направляют в реакторы для последующего гидролиза, а аллиловый спирт направляют на ректификацию известным способом.

За два года работы установки периодического действия произведено до 20 тонн аллилового спирта, используемого для производства реактивов. Расходные коэффициенты производства аллилового спирта сведены в таблицу № I.

В настоящее время монтируется разработанная нами непрерывная установка производства аллилового спирта (рис. 6), состоящая из следующих основных узлов:

- узла подготовки каталитического раствора, в который входят дробилка для измельчения карбоната калия, шнек для загрузки и реактор с рубашкой и мешалкой;
- узла синтеза аллилового спирта, состоящего из смесителя и трубчатого реактора с насосом подачи реагентов и регулятором температуры;
- отпарной колонны с рубашкой для обогрева, работающей по принципу противотока, и конденсаторами для дробной конденсации аллилового спирта-сырца и непрореагировавшего хлористого аллила, который возвращается в рецикл;
- узла обезвоживания аллилового спирта-сырца бензолом, состоящего из колонны с кипятильником, холодильника, флорентины и сборника воды;
- ректификационного агрегата с дифлегматором, конденсатором и сборником готового продукта.

- узла переработки промышленных стоков, состоящего из отпарной колонны, прессфилтра для отделения соединений меди и выпарного кристаллизатора.

Стоимость одной тонны аллилового спирта, выработанного на периодической установке, составляет 2400 рублей.

Средняя стоимость аллилового спирта, выпускаемого фирмами ФРГ, США и Англии, на мировом рынке составляет 3410 рублей за одну тонну.

#### ВЫВОДЫ.

1. Изучена кинетика гидролиза хлористого аллила в водных растворах соляной кислоты, едкого натра и карбоната калия при температуре ниже точки кипения хлористого аллила в присутствии медного катализатора. Определены кинетические характеристики и рассчитаны значения энергии активации.

2. Показано, что во всех случаях наблюдается эффект торможения комплексообразованием аллилового спирта с катализатором. Выведены уравнения, описывающие процесс гидролиза хлористого аллила в водных растворах соляной кислоты, едкого натра и карбоната калия.

3. Разработана методика спектрофотометрического анализа реакционных смесей и готового продукта. Методы анализов предложены для контроля производства аллилового спирта.

4. Сделано сравнение методов получения аллилового спирта различными гидролизующими агентами. Показана возможность использования при низких температурах (20-40°C) в качестве гидролизующих агентов карбонатов щелочных металлов.

5. Разработана технологическая схема непрерывного каталитического гидролиза хлористого аллила растворами карбоната калия и осуществлено получение аллилового спирта на опытно-наработочной периодической установке на Ереванском заводе химических реактивов. Установка работает в течение двух лет с хорошими показателями.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. М.К. Мардоян, С.М. Габриелян "Организация производства аллилового спирта на Ереванском заводе химических реактивов". "Промышленность Армении", № II, 1971.

2. М.К. Мардоян, Г.Ш. Тер-Оганесян "Спектрофотометрический метод определения аллилового спирта" "НИИТЭИ", выпуск 5, "Методы анализа и контроля производства в химической промышленности". 1971г.

3. М.К. Мардоян, Р.М. Флид, Ю.А. Трегер, С.М. Габриелян "Кинетика гидролиза хлористого аллила в водно-щелочных растворах в присутствии медного катализатора" Ученые записки Ереванского государственного университета, № 2, 1972 г.

4. М.К. Мардоян, Г.Ш. Тер-Оганесян, Ю.А. Трегер, Р.М. Флид, С.М. Габриелян "Спектрофотометрическое исследование гидролиза хлористого аллила в водно-щелочных растворах в присутствии медного катализатора". (в редакции). Ученые записки Ереванского государственного университета №

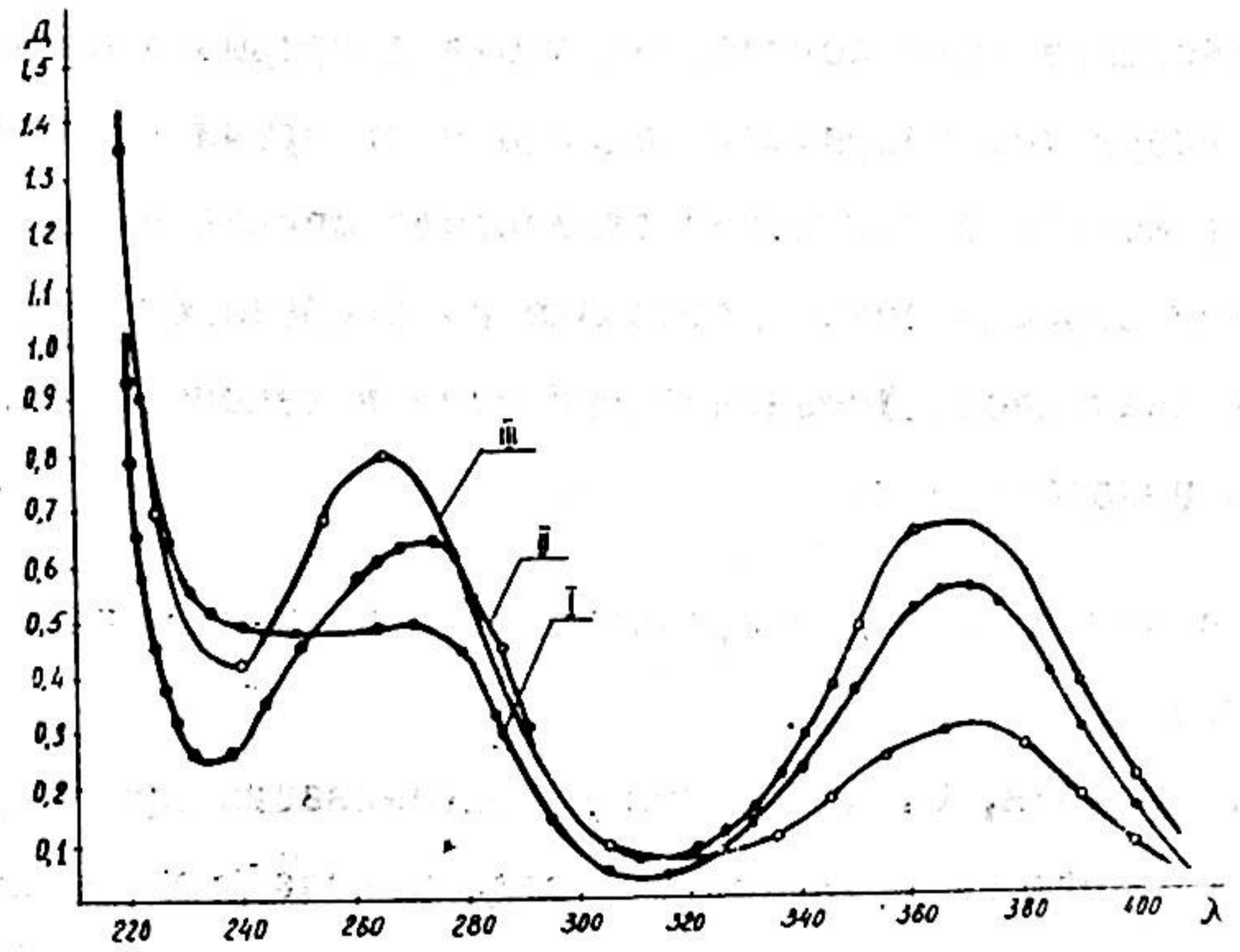


Рис. № 1. I. Спектр каталитического раствора.  
 II. Спектр каталитического раствора с аллиловым спиртом.  
 III. Спектр реакционной смеси.

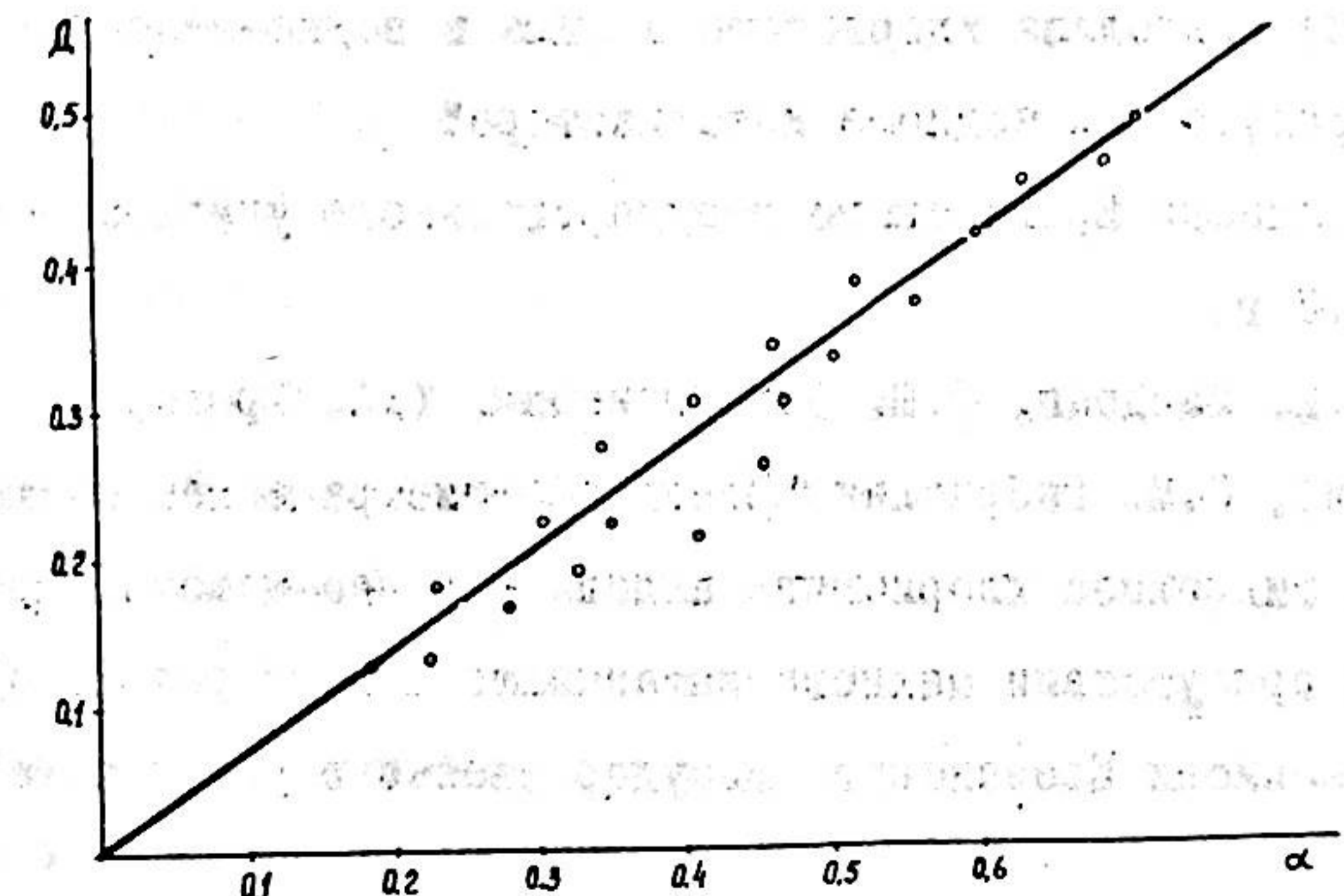


Рис. № 2. Зависимость оптической плотности от концентрации аллилового спирта.

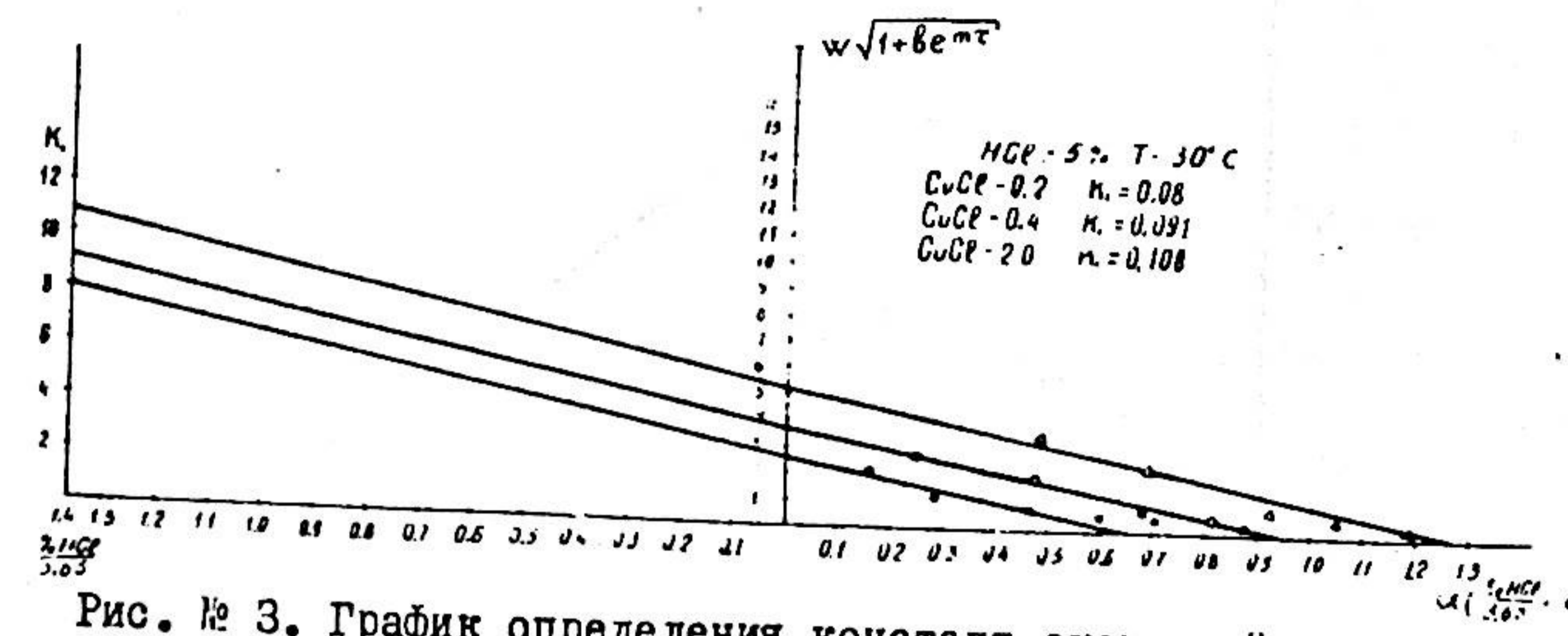


Рис. № 3. График определения констант скоростей гидролиза и обратимой реакции.

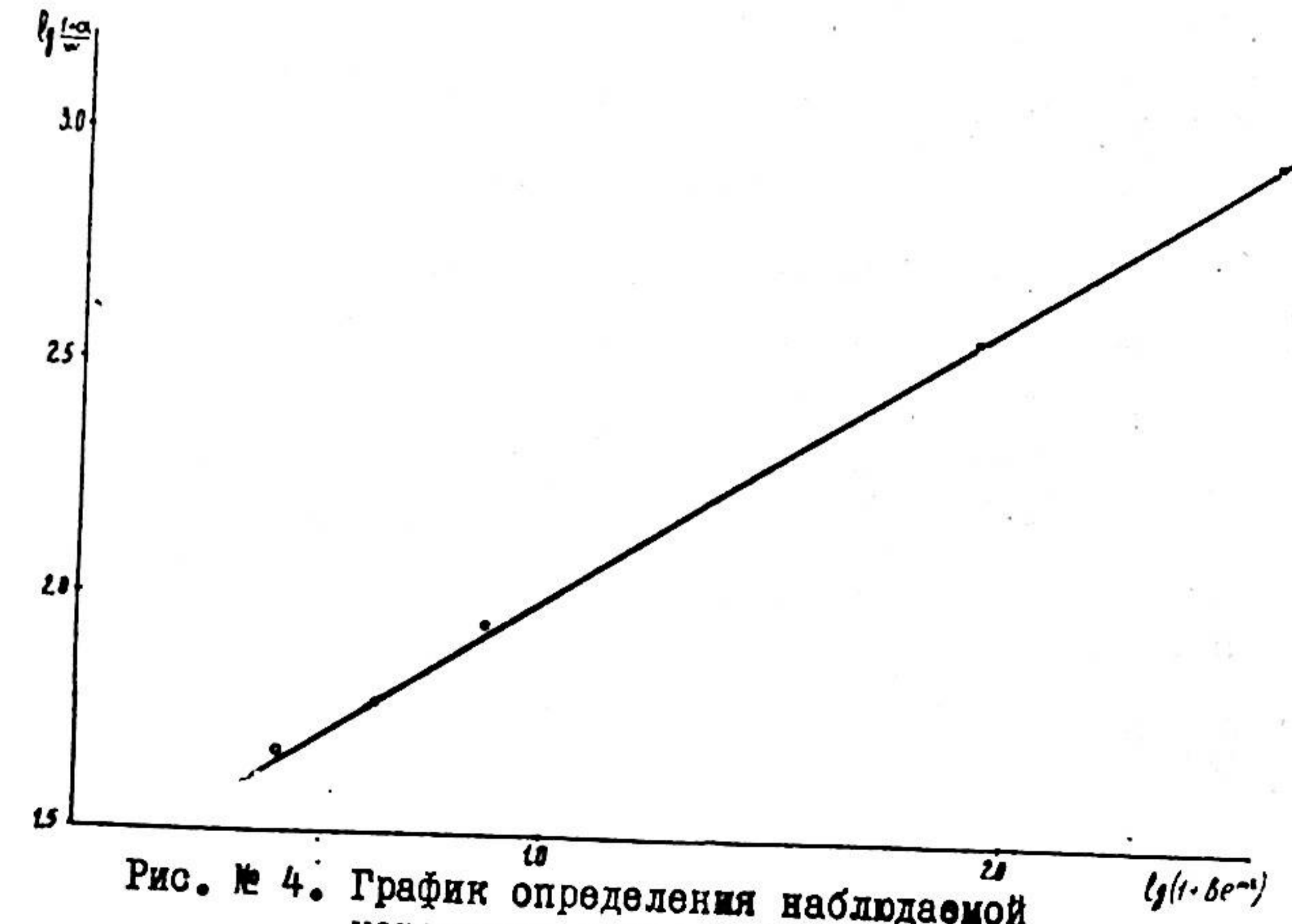


Рис. № 4. График определения наблюдаемой константы скорости.

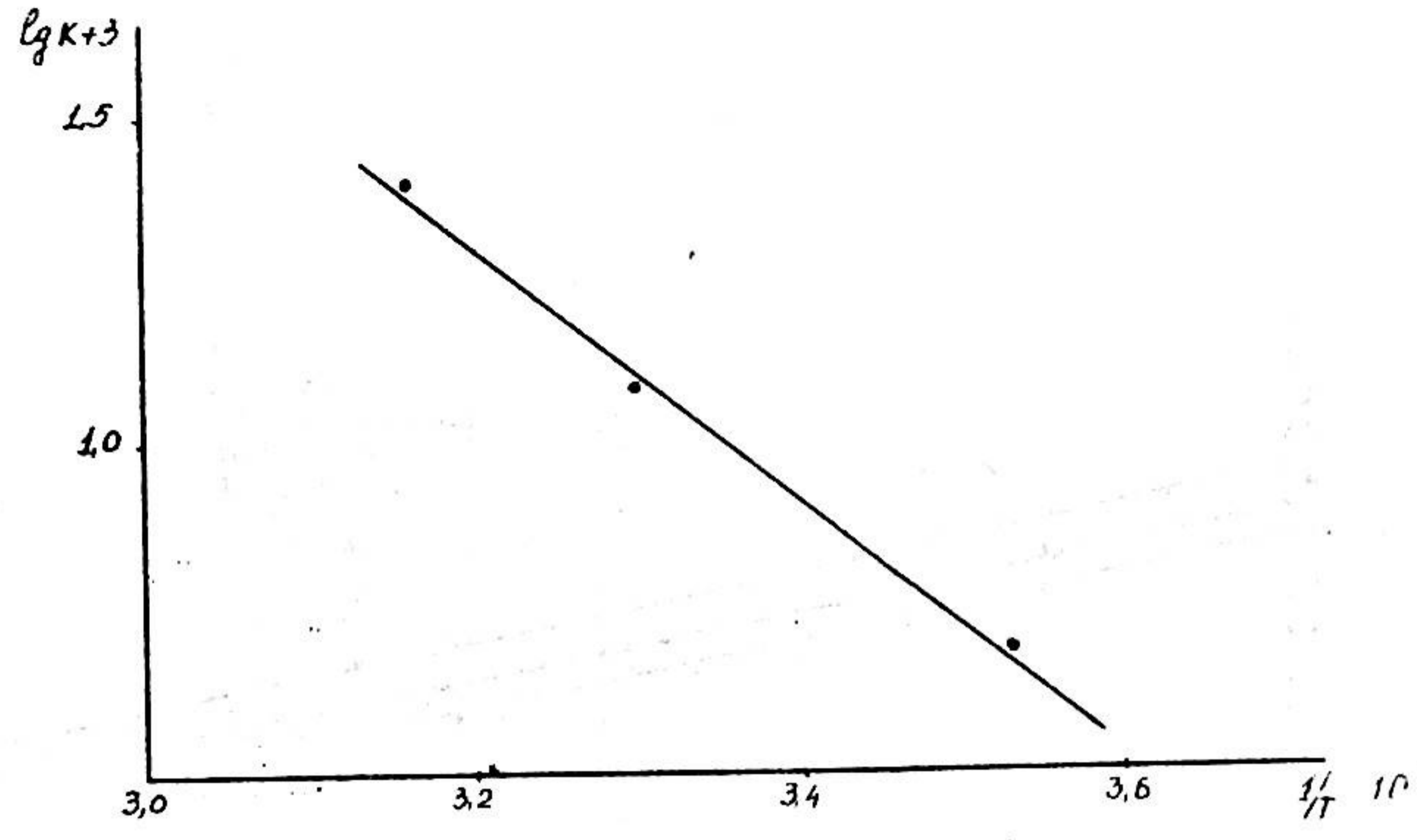


Рис. № 5. Зависимость наблюдаемой константы скорости от температуры.

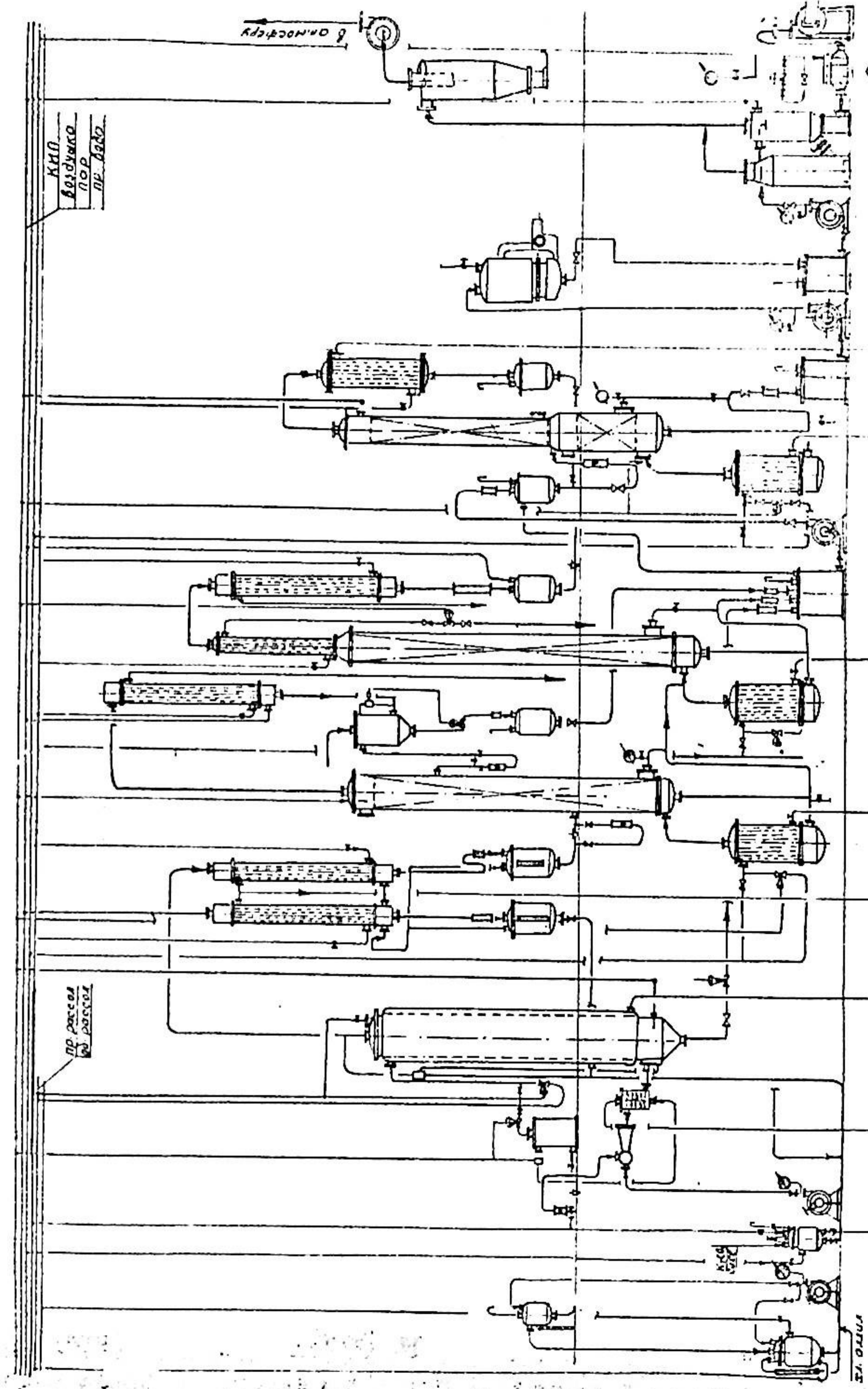


Рис. № 6. Технологическая схема производства этилового спирта непрерывного действия.