

С. К. Огородников

Формальдегид



ЛЕНИНГРАД. «ХИМИЯ»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1984

6П7.50
О-392
УДК 661.727.1

Огородников С. К.

Формальдегид. — Л.: Химия, 1984. — 280 с., ил.

В книге рассматривается современное состояние проблемы получения формальдегида — одного из важнейших продуктов органического и нефтехимического синтеза. Охарактеризованы основные модификации технологии производства формальдегида, показаны особенности кинетики и равновесия при взаимодействии его с растворителями. Дана аналитическая химия формальдегида. Описаны важнейшие направления использования формальдегида в качестве сырья для различных технологических синтезов.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников, проектантов промышленности основного органического и нефтехимического синтеза.

280 с., 80 рис., 70 табл., библиография 397 названий.

Рецензент: докт. хим. наук, проф. *М. Г. Сафаров*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ФОРМЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА	12
Мономерный формальдегид	12
Полимерные модификации	20
Циклические олигомеры	20
Линейные полиоксиметилены	22
Растворы. Формалин	25
Глава 2. ПРОИЗВОДСТВО ФОРМАЛЬДЕГИДА	31
Окислительная конверсия метанола	32
Получение формальдегида на металлических катализаторах	32
Получение формальдегида на оксидных катализаторах	60
Окисление природного газа и низших парафинов	66
Глава 3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОРМАЛЬДЕГИДА	75
Механизм важнейших превращений	75
Характерные реакции формальдегида	84
Превращение формальдегида в водных и спиртовых растворах	84
Реакция Каннищаро — Тищенко	97
Получение уротропина	103
Реакция Манниха	106
Реакция Бутлерова	107
Получение циклических формалей	109
Окисление и восстановление формальдегида	111
Реакция Блана	114
Глава 4. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА	116
Качественный анализ и определение малых количеств формальдегида	116
Количественный анализ формальдегида и сопутствующих веществ	120
Химические и инструментальные методы анализа	120
Определение формальдегида	120
Анализ сопутствующих веществ	124
Хроматография	128
Анализ растворенных металлов	131
Анализ триоксана	132
Глава 5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОХИМИЯ СИСТЕМ, ОБРАЗОВАННЫХ ВОДОЙ И ПРОТОННЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ	134
Система формальдегид — вода	135
Системы формальдегид — метанол и формальдегид — метанол — вода	149
Система формальдегид — спирты C_3-C_9	153

О 2803010000—118 Заказ принимает
050(01)—84 издательство

© Издательство
«Химия», 1984

Глава 6. РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ФОРМАЛЬДЕГИДА С ВОДОЙ И МЕТАНОЛОМ	158
Выделение метанола из растворов с формальдегидом	158
Концентрирование растворов формальдегида	161
Получение высококонцентрированных растворов формальдегида ректификацией при переменном давлении	165
Азеотропная и экстрактивная ректификация	166
Концентрирование растворов формальдегида парциальной конденсацией паров	168
Получение высококонцентрированного газообразного формальдегида разложением низкомолекулярных полимеров и гемиформалей	173
Методы очистки формальдегида	175
Очистка газообразного формальдегида	175
Очистка растворов от муравьиной кислоты	177
Глава 7. ПРОМЫШЛЕННЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА	181
Производство полимерных материалов	181
Фенолоформальдегидные смолы	181
Амидоформальдегидные смолы	186
Мочевиноформальдегидные смолы	187
Меламиноформальдегидные смолы	189
Полиформальдегид, триоксан, параформ и другие полимерные материалы	190
Полиформальдегид	190
Триоксан	194
Параформ	196
Другие полимерные материалы	198
Производство многоатомных спиртов	200
Пентаэритрит	202
Неопентилгликоль	205
Этриол	211
Метриол, триметилолизобутан, триметилолпентан	214
1,4-Бутандиол, этиленгликоль	216
Конденсация формальдегида с олефинами. Производство изопрена. Изоамиленовые спирты	218
Присадки	236
Алкилпиридины	244
4,4'-Дифенилметандиизоцианат	247
Приложение 1	248
Приложение 2	260
Приложение 3	268
Литература	271

ПРЕДИСЛОВИЕ

По объему производства формальдегида Советский Союз прочно занимает второе место в мире. Многие крупные производственные процессы с использованием формальдегида (например, диоксановый синтез изопрена) были созданы в Советском Союзе раньше, чем за рубежом. Объем накопленного к настоящему времени научного и производственного опыта как в области получения и применения формальдегида, так и изучения его свойств, очень велик. Уже давно назрела необходимость систематизации и обобщения всех этих сведений, а также многочисленных зарубежных материалов, в рамках одной книги. Однако перу отечественных авторов принадлежит лишь монография академика Е. И. Орлова «Формальдегид», написанная в 1908 г. и в течение долгого времени оставшаяся классическим руководством в данной области. В этой ситуации чрезвычайно полезной оказалась монография Дж. Уокера «Формальдегид», вышедшая в США в 1944 г. и с тех пор выдержавшая четыре издания*. В этой книге впервые был систематизирован и последовательно изложен огромный массив разнообразной информации, в особенности зарубежной, по получению, свойствам и применению формальдегида. Монография Уокера с полным основанием может рассматриваться как энциклопедия по формальдегиду. Эта книга будет многократно цитироваться в дальнейшем изложении. Однако, стремясь, по-видимому, к максимальной полноте охвата материала, Уокер не считал необходимым как-то выделять и подчеркивать ключевые аспекты проблемы. В результате многие важные для практики вопросы получения и применения формальдегида оказались изложенными слишком лаконично.

Целью книги, предлагаемой вниманию читателя, является изложение химии и технологии формальдегида, главным образом, с точки зрения его роли в фундаментальных реакциях и промышленном органическом синтезе. Достаточно места уделяется описанию различных модификаций формальдегида, а также свойствам его растворов, фазовым переходам, количественному описанию кинетики и равновесия процессов. Ограниченность объема вынуждает автора сократить изложение теоретических вопросов до минимума.

* Автор этих строк, к сожалению, не смог по не зависящим от него обстоятельствам оценить качество последнего и, по-видимому, наиболее полного издания этого труда (1975 г.).

Список литературы не претендует на роль исчерпывающего библиографического указателя. При необходимости цитирования работы, уже упоминавшейся в каком-либо обзоре или монографии, часто дается ссылка только на обобщающий материал. В тексте приведены наиболее употребительные названия химических соединений.

Следуя примеру упомянутых выше отцов науки, автор сохранил для своего труда найденное ими простое, но эффективное название. Читатель не слишком ошибется, если усмотрит в этом некоторое стремление к преемственности.

Работая в «формальдегидной сфере» более двух десятков лет, автор постоянно пользовался помощью своих сотрудников и аспирантов. Без внимания и поддержки ближайших из них — Ю. М. Блажина, Г. С. Идлиса, О. Д. Соболевой, В. М. Закошанского, Л. В. Когана, В. Е. Пастора, О. М. Брейман — этот труд не смог бы появиться на свет. Ряд ценных замечаний сделал проф. М. Г. Сафаров. В сборе материалов оказали помощь В. И. Грицан и Б. П. Гришин. Рисунки подготовлены В. Л. Киреичевой.

Автор заранее благодарит читателей за критические замечания.

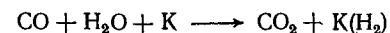
Основные условные обозначения

- (г) — газ
- (ж) — жидкость
- (тв) — твердое тело
- (дп) — деполимеризат
- (ол) — олигомеризат
- a* — коэффициент теплового расширения
- V*₀ — функция основности среды
- C* — теплоемкость
- c* — концентрация
- D*_{опт} — оптическая плотность
- E* — энергия активации
- F* — свободная энергия
- H*₀ — функция кислотности Гаммета
- I* — интенсивность
- K*_р — константа равновесия реакции
- k*_г, *k*_{дп}, *k*_{ол} — константы скорости реакций гидратации, деполимеризации, олигомеризации
- M* — молекулярная масса
- P*, *P*_{крит} — давление общее, критическое
- p*, *p*_г — давление парциальное, приведенное
- S*⁰ — энтропия
- T*, *T*_{крит}, *T*_г, *T*_{всп} — температура процесса, критическая, приведенная, вспышки
- V*_м — мольный объем
- w*_{лин} — линейная скорость потока
- ΔQ — тепловой эффект
- η — вязкость
- $\tau_{1/2}$ — период полупревращения

ВВЕДЕНИЕ

Среди многих сотен тысяч органических соединений, известных в настоящее время, формальдегиду бесспорно принадлежит особая роль.

Участие в создании органической природы. Вопрос о месте формальдегида в развитии растительного мира давно привлекает внимание ученых. Легко видеть, что наряду с метаном, метанолом, циановодородом и муравьиной кислотой формальдегид относится к числу наиболее простых, можно сказать элементарных органических соединений. Большинство других простейших соединений, встречающихся в природе, таких, как оксид и диоксид углерода, вода, аммиак и т. п. относится уже к сфере неорганической химии. (Различными исследователями доказана возможность образования формальдегида в условиях, близких к природным. Так, зарегистрировано образование формальдегида при фотохимическом окислении метана или метанола, при атмосферном давлении и в отсутствие катализаторов [1]. Термодинамически возможно получение формальдегида гидрированием оксида и диоксида углерода. Хорошо известно, что гидрирование легко протекает в присутствии металлов, распространенных в земной коре, — хрома, меди и т. д. С этой точки зрения, весьма интересно наблюдение, сделанное недавно в Ленинградском университете Корольковым и Щукаревым [2]. Этим исследователям удалось показать, что образование формальдегида происходит и при взаимодействии оксида углерода (II) с водой, под влиянием оксидов молибдена, точнее, биядерных комплексов, в состав которых входит катион $Mo_2O_2(H_2O)_8^{4+}$. Окислительно-восстановительное превращение оксида углерода (II) протекает в две стадии. Вначале образуется гидридный кластерный комплекс $K(H_2)$ и диоксид углерода



Затем комплекс реагирует со второй молекулой оксида углерода:



С учетом того, что взаимодействие оксида углерода и воды осуществляется в весьма мягких условиях (50—80°C, давление CO 0,1 МПа), а также простоты и легкости образования кластерного комплекса, следует признать большую вероятность протекания такого синтеза в естественных условиях. Конечно, перечисленные варианты получения формальдегида (рис. 1) с практической точки зрения никак нельзя отнести к категории высокопро-

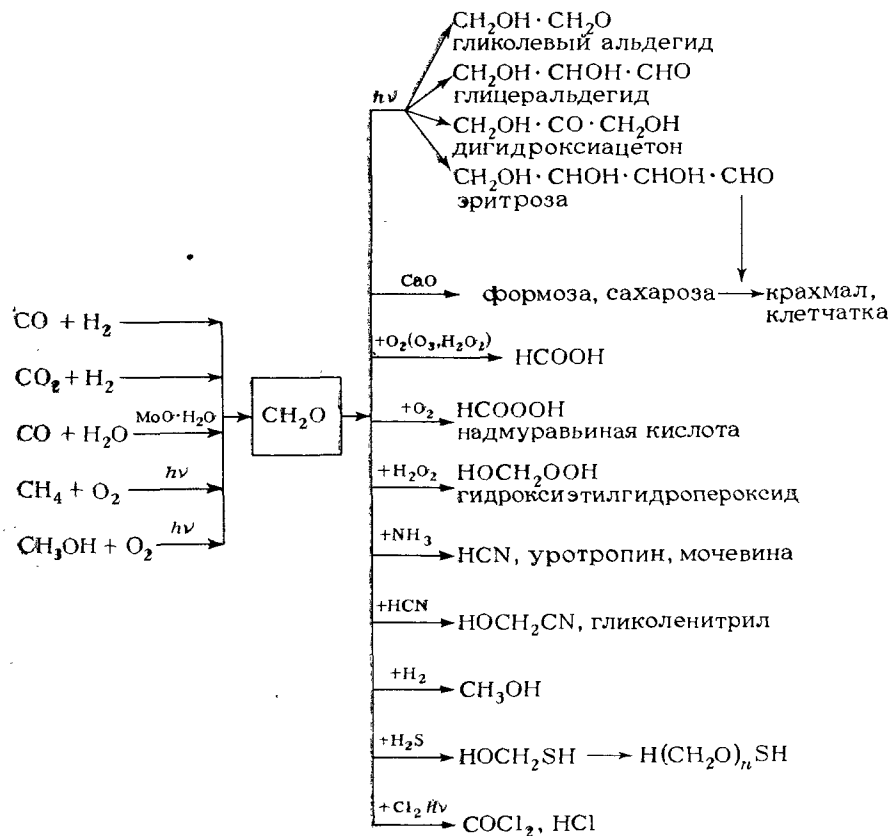


Рис. 1. Схема простейших реакций образования и превращения формальдегида.

изводительных, поскольку конверсия исходных реагентов, и, следовательно, выход формальдегида ничтожно малы. Однако с учетом колоссальных количеств реагирующих веществ (если рассматривать, например, атмосферу Земли в целом) и длительности непрерывной «работы» (миллионы лет!) неторопливые, но высокоселективные природные процессы вполне могут продуцировать формальдегид в количествах, необходимых для последующих синтезов.

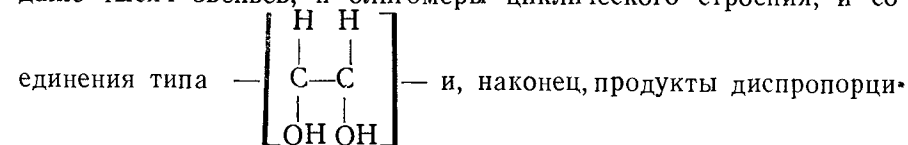
Огромным скачком от первичной материи к соединениям, образующимся растительным путем, являются, в частности, реакции образования многоатомных альдегидоспиртов и сахаров. Эти реакции также способны протекать под влиянием УФ-излучения или при умеренном нагревании.

По мнению многих специалистов, переход диоксид углерода \rightarrow формальдегид \rightarrow сахара может реализоваться в естественных условиях, как на Земле, так и в космосе [3]. Формальдегид легко вступает во взаимодействие с другими элементарными со-

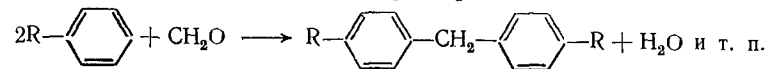
единениями — аммиаком, водородом, циановодородом, оксидом углерода. Все эти вещества* уже давно обнаружены в космическом пространстве средствами астрофизики, причем существуют далеко продвинутые гипотезы о возможных маршрутах образования на их основе биологически активных веществ [4].

Высокая реакционная способность и многообразие химических превращений. В правой части рис. 1 схематически показаны реакции формальдегида лишь с наиболее простыми соединениями и веществами. Из схемы видно, что при взаимодействии формальдегида с такими распространенными реагентами, как аммиак, кислород, хлор, пероксид водорода и водород, получаются весьма фундаментальные для органического синтеза продукты — уротропин, карбамид, муравьиная и надмуравьиная кислоты, метанол, фосген и т. д. Почти все эти реакции также протекают спонтанно, при низких температурах, или требуют самых примитивных катализаторов, например солей, кислот или оснований.

Формальдегид реагирует с представителями подавляющего большинства классов органических веществ, за исключением лишь насыщенных углеводородов и эфиров. Рассматривая эти превращения, нетрудно убедиться, что исходя из формальдегида можно сравнительно просто перейти к соединениям практически любых классов — кислотам, спиртам, аминам, нитрилам и т. д. Поистине уникальным свойством формальдегида является высоко развитая способность к интрамолекулярному взаимодействию (т. е. к взаимодействию молекул CH_2O между собой). Этим путем образуются и линейные полимеры общей структуры $—[CH_2—O—CH_2—O]—$, насчитывающие от двух-трех до сотен и даже тысяч звеньев, и олигомеры циклического строения, и со-



онирования — метанол и муравьиная кислота. И с теоретической, и с практической точек зрения, большое значение имеет способность формальдегида реагировать с производными ароматических углеводородов и других соединений с образованием насыщенного углеродного скелета, например:



Получение диолефинов с большим числом С-атомов из олефинов за счет реакций присоединения — отщепления формальдегида осуществляется в реакции Принса. Технология получения углеводородов различных классов на основе родственного формальдегиду метанола через стадию образования диметилового эфира разработана недавно фирмой Mobil Oil [5] и т. д.

* В межзвездном пространстве обнаружены также ионы HCO^+ [77].

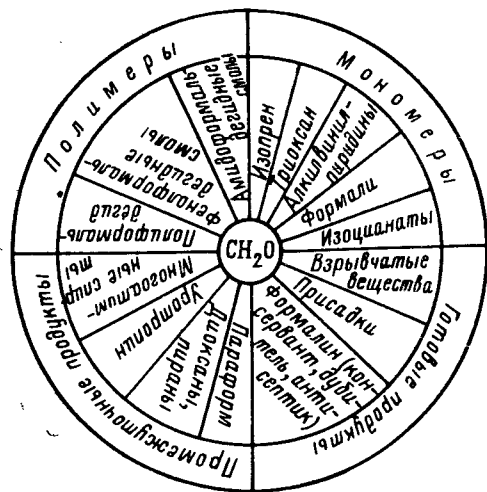


Рис. 2. Основные промышленные синтезы с использованием формальдегида.

Роль формальдегида в органическом синтезе прекрасно охарактеризована в следующих словах проф. Голяя, процитированных в третьем издании книги Уокера: «Подобно тем организмам, которые могут размножаться, давая несколько жизнеспособных поколений за считанные часы, формальдегид способен в короткое время продуцировать целые семейства полимеров, сахаров, фенопла-

стов и аминопластов, и все эти вещества носят неповторимый отпечаток формальдегида. В течение грядущих лет легионы химиков будут дополнять и расширять ветви его генеалогического древа».

Многообразие естественных и синтетических модификаций. Как и все летучие органические вещества, чистый формальдегид может находиться в одном из трех состояний — твердом, жидком или газообразном. Однако в этих состояниях фактически формальдегид может присутствовать в виде целого ряда модификаций, принципиально различающихся и по химическим, и тем более по физическим свойствам. Так, твердому состоянию могут отвечать и разнообразнейшие модификации высокополимерного продукта — полиформальдегида, и циклические олигомеры (триоксан, тетраоксан) и мономерный формальдегид. Все эти модификации могут находиться и в жидком состоянии, правда, при различной температуре. В парах формальдегид может присутствовать в основном в виде циклических олигомеров и мономера. И хотя все без ис-

ключения модификации сохраняют тот «неповторимый отпечаток» формальдегида, который присущ и большинству химических производных последнего, аномально большое число реально существующих модификаций часто затрудняет понимание поведения формальдегида в химических и физических превращениях. Специфическими являются и растворы формальдегида в воде и спиртах.

Место в промышленном органическом синтезе. Производство формальдегида в большинстве развитых стран медленно, но неуклонно растет (табл. 1). Особенно резкий подъем наблюдался в США в 1981 г. (почти на 40% по сравнению с предыдущим годом). По ориентировочным подсчетам, общий мировой объем производства формальдегида в 1981—1982 гг. превысил 2,5 млн. т, а к 2000-му году должен достичь 5 млн. т.

Основное отличие структуры потребления формальдегида в Советском Союзе от США (табл. 2) — расход значительных количеств формальдегида на производство изопрена и полиизопренового каучука. Несколько более детализирована номенклатура продуктов, получаемых на основе формальдегида (рис. 2). Как следует из приведенных данных, наиболее крупное направление использования формальдегида — получение полимерных материалов. Здесь различаются два вида производства: 1) процессы, в которых формальдегид используется в виде мономера (сомономера); 2) процессы, в которых формальдегид — сырье для последующего синтеза того или иного мономера. К процессам первой группы традиционно относятся производство смол и пластмасс конденсацией формальдегида с фенолами и аминами.

В последние годы во многих странах возрастает и производство так называемых полиацетальных смол — высокомолекулярного полиформальдегида. Среди мономеров, синтезированных на основе формальдегида, помимо изопрена, выделяются многоатомные спирты и 1,4-бутандиол, 4,4-дифенилметандиизоцианат, алкилпиридины и т. д. Формальдегид лежит в основе разнообразных синтезов таких распространенных продуктов, как присадки к маслам, взрывчатые вещества, уротропин и т. д.

Таблица 1. Динамика производства формальдегида в развитых

Страна	Годы						
	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976
США	744	758	947	947	966	766	1014
ФРГ	400	408	446	511	499	398	486
Япония	341	347	356	424	374	309	386
Великобритания	122	122	112	127	135	109	133
Франция	85	89	96	137	163	141	150
Италия	118	124	124	150	142	121	149
Канада	58	53	58	72	68	54	61

капиталистических странах (в тыс. т 100%-ного продукта)

	Годы						Литературный источник
	1977	1978	1979	1980	1981	1985 (прогноз)	
	1014	1066	1080	1040	1439	1691	[6—10]
	461	458	—	—	—	—	[11—13]
	—	—	—	—	—	—	[13—15]
	146	132	236	193	—	—	[11—13, 16]
	148	145	—	—	—	—	[11, 13, 17, 18]
	133	128	—	—	—	—	[11, 13]
	66	—	—	—	—	—	[13, 19, 20]

Таблица 2. Структура потребления формальдегида в США в расчете на 100% формальдегид (в %) [19, 20]

Применение	Год						
	1965	1967	1971	1975	1977	1978	1981
Мочевиноформальдегидные смолы и концентрат	35	27	33	25	30	25	34
Фенолформальдегидные смолы	23	22	25	21	20	25	20
Полиформальдегид (полиацетальные смолы)	—	—	—	8	10	9	7
Меламинные смолы	—	—	—	3	—	5	4
Пентаэритрит	12	7	7	7	5	5	5
Уротропин (гексамин)	6	6	6	5	—	5	4
Этиленгликоль	14	10	2	—	—	—	—
1,4-Бутандиол	—	—	—	—	—	—	7
4,4-Дифенилметандиизоцианат (MDI)	—	—	—	—	—	—	3
Прочие (включая экспорт)	10	28	27	31	35	26	16

Значительная часть формальдегида используется и непосредственно, в виде водно-метанольного раствора или низкомолекулярного полимера (параформ), в качестве консерванта, дубителя, инсектицида и т. п.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ФОРМЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Несмотря на простое строение и химический состав молекул формальдегида, встречающиеся на практике модификации этого соединения отличаются большим многообразием. Это связано прежде всего с высокой реакционной способностью мономерного формальдегида, молекулы которого легко реагируют друг с другом с образованием обширного семейства линейных и циклических полимеров (олигомеров). Все эти модификации имеют одну и ту же брутто-формулу $(CH_2O)_n$ и различаются только значением n .

МОНОМЕРНЫЙ ФОРМАЛЬДЕГИД

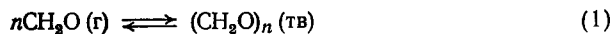
Чистый мономерный формальдегид при обычных условиях представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом (табл. 3). Именно наличие небольших количеств мономера обязаны своим запахом растворы формальдегида, например формалин, и даже многие полимерные модификации, в частности, параформ.

Таблица 3. Физико-химические свойства основных модификаций формальдегида

Модификация	Внешний вид	Значение n	Содержание химических связанных веществ, %		Растворимость в воде при 25°C, г/л	Плотность (температура, °C), г/мл	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Теплота испарения, кДж/моль
			вода	другие вещества					
Мономерный формальдегид	Бесцветный газ	1	—	—	0,001—0,002 (в %)	0,8153 (-20)	-19,2	25,7	
Триоксан	Прозрачные игло-видные или ромбовидные кристаллы	3	—	—	211	0,9151 (-80)	114,5	41,0	
Тетраоксан	Игловидные кристаллы	4	—	—	Растворим	—	—	—	
Полиформальдегид (ацетальный гомополимер)	Бесцветное твердое прочное вещество	$10^3—10^4$	—	Уксусный ангидрид $\approx 0,001$	Нерастворим	1,4	—	—	
Параформ (параформальдегид)	Бесцветное, рыхлое, аморфное вещество	10—100	2—6	—	250—300	> 1	Возгоняется	56,5	
Eu-Полиоксиметилен	Бесцветное аморфно-кристаллическое вещество	$10^2—10^4$	—	—	Малорастворим	1,4	То же	—	
α -Полиоксиметилен	Бесцветные кристаллы	> 100	0,1—0,6	—	100	> 1	*	68,1	
β -Полиоксиметилен	Прозрачные гексагонально-призматические кристаллы	> 100	0,1—0,6	Следы H_2SO_4	40—50	> 1	*	—	
γ -Полиоксиметилен	Бесцветные кристаллы	300—500	0,1—0,2	Метанол 0,1, следы H_2SO_4	Нерастворим	—	—	—	
δ -Полиоксиметилен	Пылевидный белый порошок	—	То же	То же	Нерастворим	—	—	—	
ϵ -Полиоксиметилен	Белый шелковистый бумагоподобный аморфный материал	—	—	—	Нерастворим	—	—	—	

Получают газообразный формальдегид термическим разложением твердых полимеров (параформ, α -полиоксиметилен и др.), а также гемиформалей спиртов C_6+ . В последнее время для этой цели применяют также метод парциальной конденсации паров формалина (см. также гл. 6).

При соприкосновении с охлажденной поверхностью или в присутствии следов влаги газообразный формальдегид образует твердый белый полимер. Это превращение, очевидно, представляет собой сочетание фазового перехода с химической реакцией:



Реакцию (1) интенсивно изучали в последние годы в связи с разработкой технологии получения полиформальдегида.

Разными исследователями [21] было найдено, что результаты кинетических экспериментов зависят от размеров и формы реакционного сосуда, а также от материала и способа обработки его стенок. Эти факты, как известно, являются общепринятым признаком цепного характера реакции. Относительно электронного механизма газофазной полимеризации нет единого мнения. С одной стороны, ускорение реакции под влиянием ионизирующего излучения позволяет предположить свободнорадикальный механизм. Однако инертность обычных радикальных инициаторов и высокая каталитическая активность кислот, щелочей и воды позволяют говорить об ионном механизме. Реакция является равновесной, причем мономер и полимер сосуществуют в довольно широком диапазоне температур. Прямые измерения давления паров мономера над полимером (полиоксиметиленгидрат $(\text{CH}_2\text{O})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ с n порядка 100) показали, что зависимость этой величины от обратной температуры носит линейный характер (рис. 3). Это позволило вычислить теплоту сублимации твердого полимера L , которая оказалась равной $56,6 \pm 6,3$ кДж. С увеличением молекулярной массы полиоксиметилена эта величина несколько возрастает ($p_{(\text{CH}_2\text{O})_n}$ уменьшается). Так, для α -полиоксиметилена $L = 68,1$ кДж.

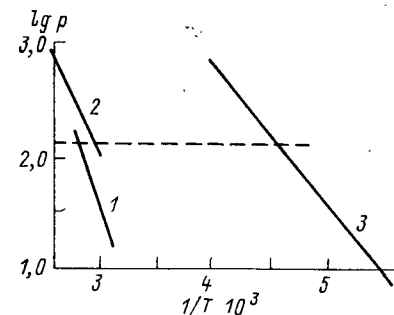
Равновесный характер реакции (1) проявляется, в частности, в том, что выше некоторой определенной температуры полимер не образуется, т. е. равновесие полностью смещается влево. Хорошо известно, что при атмосферном давлении газообразный мономерный формальдегид интенсивно полимеризуется лишь при температуре стенки ниже $90-100^\circ\text{C}$ [21]. Прямым экспериментом было найдено, что сжатый до $0,4-0,5$ МПа газообразный мономер не полимеризуется при температуре выше $140-150^\circ\text{C}$ [22].

При низких парциальных давлениях мономерного формальдегида смеси последнего с другими веществами, в частности с водой и спиртами, в паровой фазе вполне стабильны (гомогенны) в широком диапазоне давлений и температур.

Довольно высокая растворимость формальдегида в протонных растворителях (вода, спирты) связана с протеканием в них реакции полимеризации и сольватации. Раздельное определение

Рис. 3. Температурные зависимости давления насыщенных паров различных модификаций формальдегида:

1 — полиоксиметиленгидрат $[(\text{CH}_2\text{O})_n \cdot \text{H}_2\text{O}, n \approx 100]$; 2 — триоксан; 3 — жидкий мономер.



доли мономерного формальдегида в растворе обычными методами затруднено. Однако эту величину можно приблизительно оценить с помощью методов, основанных на определении свободной (несольватированной) карбонильной группы. К числу таких методов относится УФ-спектроскопия, полярография и т. д. (см. гл. 3—5).

Максимум полосы оптического поглощения свободного формальдегида в водном растворе в УФ-области спектра находится при α в диапазоне от 285 до 290 нм [23].

Растворы формальдегида в метаноле имеют максимум в области α от 210 до 220 нм, возрастающий с ростом брутто-содержания формальдегида в растворе.

В табл. 4 общее содержание формальдегида в водном растворе сопоставлено с содержанием растворенного мономера, найденного методом УФ-спектроскопии [1]. Как видно из таблицы, доля мономера в общем содержании растворенного формальдегида измеряется десятками процента. В соответствии с изложенным общая растворимость формальдегида в химически инертных растворителях (углеводороды, эфиры) примерно такая же, как растворимость мономера в воде и спирте.

Растворимость мономерного формальдегида, как и других газообразных веществ в жидкостях, подчиняется закону Генри:

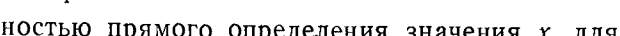
$$p_{\text{CH}_2\text{O}} = Hx \quad (2)$$

где $p_{\text{CH}_2\text{O}}$ — парциальное давление формальдегида над раствором (в парах присутствует практически только мономер); H — константа Генри; x — равновесное содержание мономера в растворе.

В связи со сложностью прямого определения значения x , для расчета $p_{\text{CH}_2\text{O}}$ было предложено [1] использовать соотношение, аналогичное по форме уравнению (2)

$$p_{\text{CH}_2\text{O}} = H'x_{\text{CH}_2(\text{OH})_2} \quad (3)$$

где H' — величина, пропорциональная константе Генри; $x_{\text{CH}_2(\text{OH})_2}$ — мольная доля в растворе метиленгликоля — простейшей гидратированной формы формальдегида:



Содержание метиленгликоля в растворе, правда, также с известной степенью приближения, может быть найдено с помощью специальных методик, например методом ЯМР*. Сравнивая

* Подробнее о сольватации формальдегида см. гл. 3.

Таблица 4. Массовое содержание мономерного формальдегида в водном растворе (в %) [1]

Общее содержание формальдегида	Содержание мономерного формальдегида		Общее содержание формальдегида	Содержание мономерного формальдегида	
	30 °С	60 °С		30 °С	60 °С
2,0	0,001	0,004	15,0	0,005	0,017
5,0	0,002	0,007	28,4	0,011	0,026

уравнения (2) и (4) легко убедиться, что величины H и H' связаны выражением:

$$H' = K_p [H_2O]/H \quad (5)$$

Однако сравнение с экспериментальными данными показало, что найденное описанным способом значение H не строго постоянно. Так, при 100 °С и при изменении брутто-содержания формальдегида в растворе от 5 до 50% значение H менялось в пределах от 536 до 733. Наиболее вероятным рекомендовано считать 500, а достоверным диапазоном — от 420 до 600 [1].

В работах [24, 25] сделана попытка установить непосредственную связь величин, входящих в уравнение (2). Доля мономерного формальдегида в водном и метанольном растворах определялась как разность между брутто-концентрацией и числом сольватированных форм. Было найдено, что для водных растворов формальдегида в интервале температур 40—90 °С константа Генри может быть вычислена с помощью выражения:

$$H_{(H_2O)} = 6,02p^0_{CH_2O} \quad \text{или} \quad p_{CH_2O} = 6,02p^0_{CH_2O}$$

где $p^0_{CH_2O}$ — давление паров мономерного формальдегида в чистом виде при данной температуре [вычислялось по ур. (8)].

Для растворов формальдегида в метаноле, при температуре от 60 до 80 °С справедливо соотношение:

$$H_{мет} = 1,86p^0_{CH_2O}$$

Газообразный формальдегид горюч; теплота сгорания его 74,5 кДж/г. Пределы воспламенения (взрываемости) смесей газообразного формальдегида с воздухом [1, 33] приведены ниже:

Температура, °С	Пределы воспламенения (по объему), % CH_2O	Пределы наиболее вероятной воспламеняемости (по объему), % CH_2O
20—25	7—72	—
120	12,5—80	65—70

Опыты, отражающие зависимость пределов воспламенения от общего давления (рис. 4), проводились в трубе диаметром 40 мм, причем зажигание осуществлялось от конденсаторной искры с межэлектродным промежутком 10—12 мм. Как видно из рисунка, пределы воспламенения сближаются по мере уменьшения общего давления; при 5,3 кПа и ниже смеси становятся инертными по отношению к открытому огню.

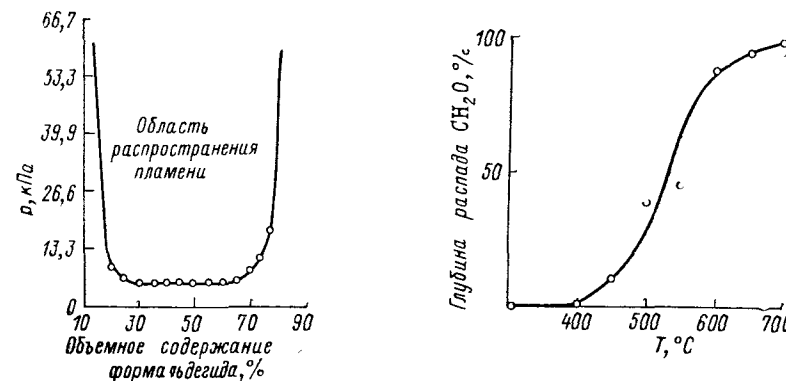


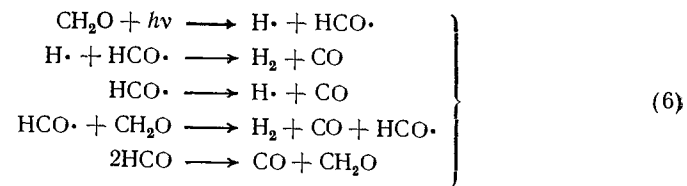
Рис. 4. Пределы самовоспламенения смесей газообразного формальдегида с воздухом при 120 °С [26].

Рис. 5. Зависимость глубины распада газообразного формальдегида от температуры [28]. Смесь CH_2O и CO_2 пропускали через нагретую стеклянную трубку, время пребывания в зоне нагрева 29 с.

При высокой температуре смеси газообразного формальдегида с воздухом или кислородом способны к самовоспламенению. Температура самовоспламенения в смесях с воздухом составляет 430 °С [33] (Об окислении формальдегида см. также гл. 2 и 3). В определенных условиях горение переходит в детонацию, причем оба явления возникают после некоторого индукционного периода.

В отсутствие кислорода формальдегид устойчив при температуре до 350—400 °С. При более высоких температурах происходит интенсивный крекинг. Изучался [28] распад газообразного формальдегида (40% CH_2O в смеси с CO_2) в стеклянной трубке при времени пребывания 29 с, в диапазоне 450—700 °С. Как видно из рис. 5, при 650—700 °С формальдегид распадается практически полностью. По другим данным [1], при 700 °С и времени пребывания в зоне нагрева 0,6 с глубина разложения составляла 77% в присутствии азота и 81% в воздухе.

Распад формальдегида резко ускоряется под влиянием фотохимического эффекта. Так, УФ-излучение вызывает распад уже при 100—300 °С [1]:



В присутствии паров воды в продуктах реакции находятся также метан и диоксид углерода.

Таблица 5. Давление паров чистого мономерного формальдегида [1, 2]

$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{сПа}$	$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{сПа}$	$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{МПа}$ (расчет)
-109,4	1,27	-65,3	78,59	30	0,58
-104,4	2,47	-64,6	82,19	40	0,76
-98,3	4,80	-63,7	86,92	50	1,00
-95,2	6,47	-55,8	148,0	60	1,27
-89,1	11,57	-54,0	166,2	70	1,62
-85,6	16,33	-49,3	217,4	80	2,01
-78,9	28,02	-40,6	355,4	90	2,49
-78,3	29,48	-39,1	387,4	100	3,04
-71,9	47,20	-34,3	491,8		
-68,5	61,90	-22,3	885,6		
		-19,2	1013		

При быстром и глубоком охлаждении чистый газообразный формальдегид превращается в жидкость. При атмосферном давлении точка кипения лежит при $-19,2^\circ\text{C}$ (см. табл. 3).

Результаты измерения давления паров жидкого мономерного формальдегида при различных температурах [1] приведены в табл. 5 и на рис. 3. Эти результаты удовлетворительно аппроксимируются уравнением

$$\lg p = -1429/T + 1,75 \lg T - 0,0063T + 3,0177 \quad (7)$$

Для экстраполяции экспериментальной зависимости давления пара чистого формальдегида в область более высоких температур в работе [22] применено уравнение Миллера. Это уравнение, основанное на принципе соответственных состояний, позволяет достаточно точно вычислять давление паров индивидуальных веществ от $(1,33 \cdot 10^3 \text{ Па})$ до критического:

$$\lg p = -\frac{1,5348}{T_r} [1 - T_r^2 + 0,483(3 + T_r)(1 - T_r)^3] \quad (8)$$

где p_r и T_r — соответственно приведенные давление и температура, находятся из выражений

$$p_r = p/p_{\text{крит}}; \quad T_r = T/T_{\text{крит}}$$

здесь $p_{\text{крит}}$ — критическое давление; $T_{\text{крит}}$ — критическая температура.

Значение критических параметров для мономерного формальдегида, найденное из экспериментальных данных (см. табл. 3), составляет $p_{\text{крит}} = 6,43 \text{ МПа}$, $T_{\text{крит}} = 414,2 \text{ К}$ (физическая реализуемость этих величин не вполне ясна). Расчетные значения давления насыщенных паров мономерного формальдегида при температурах до 100°C помещены в табл. 5. Как видно из таблицы, при 100°C давление паров мономера превышает $2,9 \text{ МПа}$.

Жидкий формальдегид еще менее устойчив, чем газообразный, и довольно быстро полимеризуется, хотя при $-(40-60)^\circ\text{C}$ может сохраняться прозрачным сутками. При малейшем нагрева-

Таблица 6. Термодинамические функции мономерного формальдегида [1]

$T, \text{К}$	$C_p, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$S^\circ, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$-\Delta H, \text{кДж/моль}$	$-\Delta F^\circ, \text{кДж/моль}$
0	0,000	0,00	112,13	112,13
100	33,281	182,04	113,52	112,74
200	33,523	205,14	114,47	111,65
298,15 (25 °C)	35,424	218,81	115,97*	109,97
300	35,483	219,02	116,00	109,94
400	39,293	229,73	117,70	107,65
500	43,794	238,97	119,34	104,95
600	48,249	247,95	120,83	102,78
800	56,019	262,34	123,27	94,115
1000	62,035	275,92	125,01	88,023
2000	79,760	329,82	128,60	49,240

* По данным справочника [29] 108,6 кДж.

нии или при попадании влаги, полимеризация протекает очень быстро. Жидкий формальдегид хорошо смешивается с большинством растворителей, например с толуолом, диэтиловым эфиром, хлороформом, этилацетатом и ацетальдегидом, причем с последним образуются смеси, близкие к идеальным. Жидкий мономер практически не реагирует с металлическим натрием, едким натром, оксидом фосфора (V), льдом. При -118°C жидкий формальдегид затвердевает. Свойства твердого мономерного формальдегида изучены мало, однако хорошо известно, что этот продукт обратимо может быть снова превращен в жидкость и, следовательно, принципиально отличается от полимера.

Термодинамические функции для мономерного формальдегида [1] представлены в табл. 6. Для температурной зависимости мольной теплоемкости предложено [22] следующее уравнение:

$$c_p = 5,8 + 89,8(T/1000) - 40,1(T/1000)^2 + 5,7(T/1000)^3 + 0,55(T/1000)^{-2}$$

Значения ионизационных потенциалов газообразного формальдегида, найденные методом электронного удара, ниже сопоставлены с соответствующими данными для ацетальдегида и ацетона [1]:

Вещество	Ионизационные потенциалы, В			
Формальдегид	10,8±0,1	11,8±0,2	13,1±0,2	
Ацетальдегид	10,4±0,1	11,3±0,1	12,3±0,1	13,5±0,2
Ацетон	10,2±0,1	11,3±0,1	12,2±0,1	13,6±0,2

УФ-спектр поглощения газообразного (парообразного) формальдегида состоит из 35—40 полос между 370 и 250 нм с максимумом поглощения при 185 и 293,5 нм [1]. Эти полосы можно разделить на одиннадцать групп, первые семь из которых относятся к ротационному спектру, а остальные четыре к преддиссоциационному типу. Спектр жидкого мономерного формальдегида в гексане сходен со спектром паров с тем отличием, что он смещен на 0,5 нм в сторону красной области.

Из спектров поглощения в далекой УФ-области найдена энергия связи кислород—углерод в молекуле CH_2O , равная 688,2 кДж/моль. На основе этих данных также вычислены межатомные расстояния в Y-образной молекуле формальдегида:

Связь	Межатомное расстояние, нм
Углерод — кислород	0,118—0,132
Углерод — водород	0,109—0,115
Кислород — водород	0,188

Ниже приведены основные линии поглощения паров формальдегида в инфракрасной области:

Область поглощения	Отнесение	Частота, см^{-1}
3—4	$\nu_2 + \nu_5$	3003,3
	ν_4	2843
	ν_1	2766,4
5,7	ν_2	1746,1
6,7	ν_3	1500,6
7,5—10	ν_5	1247,4
	ν_6	1163,5

ИК-спектр твердого формальдегида (имеются измерения при 4 К) указывает на ассоциацию карбонильной группы, но без признаков образования водородной связи.

Спектр комбинационного рассеяния содержит частоты, характерные для карбонильной группы, около $\Delta\nu 1720 \text{ см}^{-1}$, а также 510 и 1390 см^{-1} . Специфично для газообразного мономера смещение, соответствующее $\Delta\nu 1768 \text{ см}^{-1}$.

Критический диаметр молекулы несольватированного мономерного формальдегида (минимальный диаметр окружности, описанной вокруг молекулы CH_2O), по всей вероятности, лежит в пределах 0,4—0,42 нм. Опубликованные значения критического диаметра (в нм) для близких по строению молекул составляют [204]:

CH_4	0,42
CH_3OH	0,44
CO	0,37
CO_2	0,37
CH_3CHO	0,44

ПОЛИМЕРНЫЕ МОДИФИКАЦИИ

Циклические олигомеры

При возгонке твердых полиоксиметиленов, например параформа, в присутствии каталитических количеств кислот образуются циклические модификации формальдегида — триоксан (I) и тетраоксан (II) (см. табл. 3). Оба соединения получаются также,

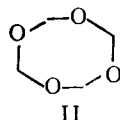
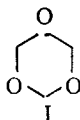


Таблица 7. Азеотропообразование триоксана [288]

Соединение	$T_{\text{кип}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Свойства азеотропной смеси		
		$T_{\text{кип}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Массовое содержание триоксана, %	Тип азеотропа
Вода	100,0	91,32	69,9	Гомогенный
Дихлорметан	40,0	Неазеотропна		
Бензол	80,1	»		Максимум p То же »
Циклогексан	80,8	Азеотропна		
Ксилол (смесь изомеров)	138—144	»		
Неароматические углеводороды	65—150	»		

правда, в небольших количествах, при растворении формальдегида в воде (о синтезе триоксана см. гл. 7). Триоксан — прозрачное кристаллическое вещество с запахом, напоминающим хлороформ; плавится при 62—64 $^\circ\text{C}$, кипит без разложения при 114,5 $^\circ\text{C}$. В горячей воде триоксан растворяется неограниченно, но при охлаждении выкристаллизовывается из раствора; хорошо растворяется также в большинстве растворителей, за исключением парафинов. Ниже дана массовая растворимость триоксана в органических растворителях (в %) [1]

	25 $^\circ\text{C}$	35 $^\circ\text{C}$	45 $^\circ\text{C}$
Уксусная кислота	40	52	—
Бензол	37	49	62
Толуол	—	41	58
Трихлорэтилен	23	35	47

Для аппроксимации температурной зависимости давления паров триоксана в чистом виде предложена зависимость [21]:

$$\lg p = -2060,981/T + 8,203$$

Из всех модификаций формальдегида только триоксан образует с водой азеотропную смесь (табл. 7).

Известно также, что триоксан образует тройные азеотропы с минимумом температуры кипения, в состав которых входит вода, а также гексан, октан, нонан и смесь циклоалканов.*

Теплота сгорания триоксана составляет 498—507 кДж/г, теплота образования — (174÷182), а теплота реакции тримеризации CH_2O 163—188 кДж/моль триоксана [1, 21]. Теплота испарения триоксана равна 41 кДж/моль. Зная эту величину и точку кипения триоксана, можно, пользуясь уравнением Клаузиуса — Клапейрона, приближенно определить положение прямой, выражающей температурную зависимость давления паров триоксана выше точки плавления. В зависимости от природы химической модификации формальдегида одно и то же давление насыщенных паров может наблюдаться при различных температурах (см. рис. 3).

* Данные о равновесии жидкость—пар в системах триоксан—вода и триоксан — формальдегид — вода приведены в [396, 397].

Так, давления паров 15 кПа (пунктирная линия на рис. 3), твердый полимер достигает при температуре ≈ 82 , триоксан при 66 и мономер при -53°C .

Как и другие циклические ацетали, триоксан стабилен в нейтральной или щелочной среде, в присутствии кислот интенсивно разлагается, в водном растворе гидролизуется (см. также гл. 7). Способность триоксана разлагаться с выделением чистого мономерного формальдегида используется на практике для получения полиформальдегида.

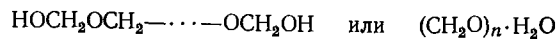
Интереснейшее свойство триоксана — его способность к раскрытию цикла и полимеризации в твердой фазе, особенно при воздействии γ -излучения [1, 21]. Этим же свойством обладает и тетраоксан. Свойства последнего пока изучены мало.

Линейные полиоксиметилены

Как было показано выше, при спонтанной полимеризации газообразного или жидкого полимерного формальдегида образуется твердый, но механически непрочный полиоксиметилен. Этот продукт, мол. масса и структура которого зависят от температуры, получил название Еи-полиоксиметилена (см. табл. 3). Поскольку Еи-полиоксиметилен получается самопроизвольно, без применения каких-либо реактивов или катализаторов, он вполне может рассматриваться, как модификация чистого формальдегида. Еи-полиоксиметилен непрочен и в химическом отношении, легко подвергается сольволизу. Полимеру можно придать химическую стабильность и инертность, если концы полимерных молекул заблокировать устойчивыми функциональными группами, например ацетильными. Для регулирования мол. массы и механических свойств полимера полимеризацию проводят в присутствии катализаторов, с применением растворителей и, в некоторых случаях, сополимерных добавок [21]. Таким образом получают высококачественный конструкционный термопласт — полиформальдегид (см. гл. 7). Полиформальдегид, являясь синтетическим продуктом, содержащим небольшие количества ацетильных групп, уже несколько отстоит от естественных модификаций чистого формальдегида.

Большим разнообразием отличаются также твердые полимеры, выделенные из водных и спиртовых растворов формальдегида. Эти продукты, молекулы которых содержат химически связанный растворитель, а иногда и другие ингредиенты, неправильно рассматривать как модификации чистого формальдегида (см. табл. 3).

Наибольшее распространение получил полимерный продукт, получивший название параформ, или параформальдегид. Параформ представляет собой смесь линейных полимерных молекул формальдегида, на концах которых расположены гидроксигруппы



где индекс n меняется в пределах от 10 до 100.

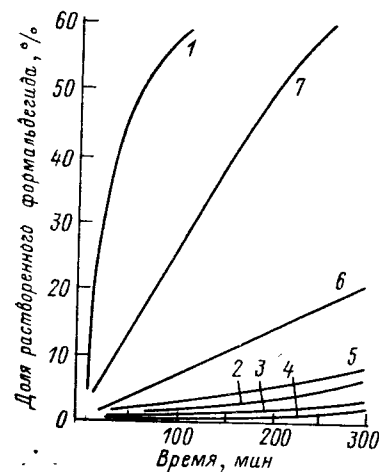


Рис. 6. Зависимость растворимости параформа в воде от pH [1].
Значение pH: 1 — 0,92; 2 — 1,90; 3 — 2,61; 4 — 4,26; 5 — 5,95; 6 — 6,39; 7 — 6,82.

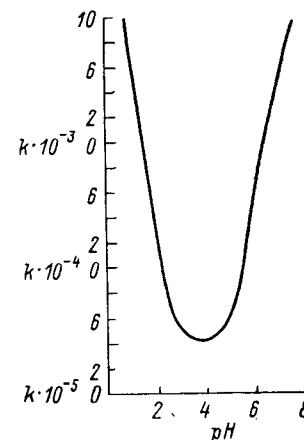


Рис. 7. Зависимость скорости растворения параформа в воде от pH [1].

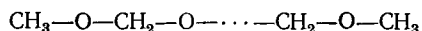
Все известные полимерные модификации, за исключением сополимеров и продуктов конденсации с другими реагентами, как жидкие, так и твердые, как образующиеся самостоятельно, так и получаемые синтетическим путем, характеризуются линейным строением молекул. Разветвленных полиоксиметиленов пока никто не наблюдал.

В виде бесцветного или беловатого осадка параформ выделяется из водных растворов формальдегида при охлаждении. На практике для получения параформа с наибольшим выходом водный раствор обычно предварительно упаривают под вакуумом в одну или несколько ступеней (см. гл. 7). Товарный продукт содержит до 10% воды, однако в химически связанном состоянии находится не более 6% воды. Параформ при нагревании легко возгоняется, превращаясь в мономерный формальдегид и воду, причем последняя концентрируется в первых порциях испаренного продукта. На этом основан один из препаративных способов получения мономерного формальдегида высокой концентрации. Разложение происходит и при обычной температуре, о чем свидетельствует характерный запах мономерного формальдегида (стабильные полиоксиметилены, например полиформальдегид, запаха не имеют). Параформ применяют на практике в случаях, когда присутствие воды по каким-либо причинам нежелательно. Таковы, например, синтезы тиоколов (гл. 7) или триоксепана (гл. 3). Характерное свойство параформа — его самопроизвольное старение (увеличение мол. массы) при хранении.

Процесс выделения полиоксиметиленгидратов из растворов средних концентраций можно существенно ускорить путем добавления небольших количеств сильных кислот или щелочей. Эти

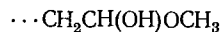
вещества оказывают катализирующее действие на реакции образования более высокомолекулярных и, следовательно, менее растворимых в воде полиоксиметиленгидратов (рис. 6). Еще более наглядны экспериментальные данные по влиянию pH на скорость растворения параформа (рис. 7). Кривая, по форме напоминающая перевернутый колокол, характерна для многих реакций кислотно-основного катализа, в которых принимает участие формальдегид. Наиболее стабильны растворы с pH от 2 до 5. Полимер, осажденный под действием кислот или щелочей, получил название α -полиоксиметилен. α -Полиоксиметилен отличается от параформа более высокой мол. массой и связанным с этим более низким содержанием воды, четко выраженным кристаллическим строением и другими свойствами (см. табл. 3). Возгоняется α -полиоксиметилен медленнее, чем параформ.

Несколько иной полимерный продукт получается, если к водному раствору формальдегида добавить значительное количество серной кислоты (по рекомендации [1], 4 объема конц. кислоты на 10 объемов 40%-ного раствора). При медленном охлаждении смеси из раствора выделяются прозрачные гексагональные призмы с пирамидальными плоскостями или шестиугольные таблетки β -полиоксиметилена. По химическому составу β -полиоксиметилен подобен α -полиоксиметилену, однако в отличие от последнего содержит в связанном виде небольшое количество серной кислоты. β -Полиоксиметилен лишь в небольшой степени растворим в воде, причем состарившийся полимер не растворяется и в разбавленных щелочах. Если взамен водного использовать водно-метанольный раствор формальдегида, то совместно с β -полиоксиметиленом в виде осадка выделяется и еще один сорт полимера, представляющий собой диметилловый эфир полиоксиметиленгидрата и названный γ -полиоксиметиленом:



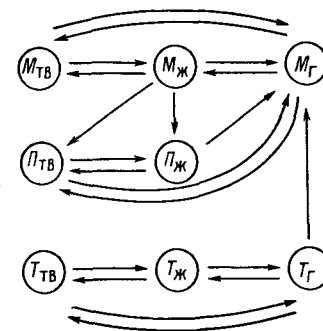
Доля этого продукта в смеси с β -полиоксиметиленом пропорциональна содержанию метанола в исходном растворе, однако при концентрации метанола 20% и выше смесь раствора и кислоты остается гомогенной. Свежеобразовавшийся γ -полиоксиметилен может быть отмыт от β -полиоксиметилена раствором сульфата натрия. γ -Полиоксиметилен — наиболее прочное соединение из всех полиоксиметиленсольватов. Он нерастворим в воде и щелочных растворах, ацетоне, не имеет запаха формальдегида. Растворим в диметилформамиде и фенолах.

При кипячении γ -полиоксиметилена с водой происходит частичная перестройка полимерной цепочки, в результате которой в цепях макромолекул появляются карбогидратные (углеводные) группы. Такой полимер назван δ -полиоксиметиленом:



Наконец, в процессе возгонки триоксана в виде остатка наблюдается еще одна полимерная модификация формальдегида,

Рис. 8. Взаимные превращения мономерного формальдегида (М), полиформальдегида (П) и триоксана (Т).



названная ε -полиоксиметиленом. Этот полимер, содержащий не менее 99,7% формальдегида, нерастворим в воде, холодном растворе сульфата натрия и большинстве органических растворителей, за исключением горячего нитробензола.

Практического применения в качестве полимерного материала ни один из рассмотренных полиоксиметиленсольватов не получил.

Далеко не все модификации чистого формальдегида могут непосредственно переходить друг в друга (рис. 8). Так, твердый мономер не может прямо переходить в твердый полимер, и наоборот. Для соответствующего превращения твердого мономера он должен быть вначале либо расплавлен, либо превращен в газ; обратный переход может осуществиться только через стадию превращения полимера в мономерный газ. Несколько особняком от мономера и полиформальдегида расположен триоксан. Лишь путем разложения триоксана в паровой фазе он может быть превращен в мономерный газ и далее в полиформальдегид, а обратный переход в данном случае вообще невозможен и т. д.

РАСТВОРЫ. ФОРМАЛИН

Практически весь товарный формальдегид выпускается в виде водно-метанольных растворов. Наибольшее распространение получил продукт, содержащий 35—37% формальдегида и 6—11% метанола, называемый формалином. Рецептура формалина сформировалась исторически, под влиянием следующих факторов. Во-первых, метанол и вода сопутствуют формальдегиду на стадии его получения наиболее употребительным методом (метанол — сырье, вода — побочный продукт и абсорбент). Во-вторых, раствор указанного состава при положительных температурах вполне стабилен к выпадению полимера и может храниться или транспортироваться в течение неопределенно долгого времени. В-третьих, в виде водно-метанольного раствора формальдегид может применяться в большинстве производственных синтезов, а также при непосредственном использовании. И, наконец, в-четвертых, именно формалин получается при окислительной конверсии метанола в присутствии металлических катализаторов на стадии абсорбции контактного газа; никаких дополнительных операций по приданию продукту товарных свойств (концентрирование, очистка и т. д.), как правило, не требуется.

В Советском Союзе формалин выпускается в соответствии с действующим ГОСТом двух сортов — высшего и первого (табл. 8).

До максимального уровня (свыше 10%) содержание метанола доводят обычно лишь для предотвращения выпадения параформа при длительной транспортировке формалина, если возможно понижение температуры окружающего воздуха ниже 0 °С.

Важный показатель качества формалина — содержание муравьиной кислоты, что связано с интересами производств, применяющих формальдегид для синтезов в щелочных средах. При выходе содержания муравьиной кислоты за пределы, указанные в табл. 7, формалин в необходимых случаях подвергают анионитной очистке (см. гл. 6).

В производстве формальдегида из метанола с применением окисных контактов получают так называемый безметанольный формалин, содержащий от 0,3 до 1,5% метанола. Этот продукт может храниться или перевозиться только в обогреваемых резервуарах. Требованиям, приведенным в табл. 8, должен отвечать и продукт, полученный окислением природного газа.

В некоторых случаях, с учетом пожелания потребителя, формальдегид выпускается также в виде растворов в спиртах C₁—C₄. Состав так называемых метанольных растворов, выпускаемых за рубежом, приведен ниже [1]:

Массовое содержание, %		
формальдегида	46,0—47,0	54,5—55,5
метанола, не менее	43,0	32,5
воды, не более	10,0	10,0
Плотность при 25 °С, г/дм ³	1,022	1,065
Вязкость при 25 °С, Па·с	2,1·10 ⁻³	2,7·10 ⁻³
Температура вспышки (открытая чашка), °С	52—55	58—59

Как видно из приведенных данных, доля формальдегида по отношению к воде в этих растворах меняется от 82 до 85%.

Роль метанола, как и других спиртов, в стабилизации водных растворов, заключается в блокировании концевых групп полимерных молекул и в предотвращении образования нерастворимых полиоксиметиленов чрезмерно высокого молекулярного веса. Имеется большое число патентов* по применению в качестве стабилизирующих добавок различных ПАВ, в основном относящихся к классу сложных аминов (гуанамины, бетаин, триазин и т. д.), либо к кислородсодержащим полимерам (поливиниловый спирт, поливинилацетат, целлюлоза и ее производные и пр.). Однако, как и метанол, эти добавки эффективно действуют лишь при концентрации формальдегида не выше 40—50%. Попытки применения многих из рекомендованных в патентах препаратов для стабилизации растворов с содержанием формальдегида 70—80% и выше успехом не увенчались.

В табл. 9, 10, 11 приводятся данные о некоторых физико-химических свойствах формалина [1].

* Сводку патентов см. в работе [30].

Таблица 8. Технические требования к формалину

Показатель	ГОСТ 1625—75		Национальный каталог США [1]	
	высший сорт	первый сорт	обычный формалин	безметанольный формалин
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость. При хранении допускается образование белого осадка, растворимого при температуре не выше 40 °С		—	—
Массовое содержание, %	формальдегида	37,0±0,5	37,0—37,5	37,0—37,5
	метанола	5,0—8,0	Не более 6,0—15,0	0,3—1,5
кислот в пересчете на муравьиную	Не более 0,02	Не более 0,04	0,01—0,03	0,01—0,05
Остаток после прокаливании, %	Не более 0,008	Не более 0,008	—	—
Железо, млн ⁻¹	Не более 1	Не более 5	0,5—0,8	0,5—0,5
Окраска по шкале американской фармацевтической ассоциации	—	—	5—10	5—10
pH	—	—	2,8—4,0	2,8—4,0

На практике, ввиду специфических особенностей растворов формальдегида, технические образцы могут воспламеняться и при температурах, на 5—6 °С более низких (ср. табл. 10).

Диэлектрическая постоянная формалина, содержащего около 15% метанола, равна 45,0.

Удельное электрическое сопротивление формалина, содержащего 8—10% метанола, измеренное при 30 °С с помощью платиновых электродов, составляет 35000—37000 Ом. При увеличении концентрации метанола сопротивление растворов возрастает.

По действию на организм формальдегид представляет собой раздражающий газ. И в виде паров, и в растворе формальдегид вызывает дегенеративные процессы в паренхимных органах, сен-

Таблица 9. Коэффициент теплового расширения водно-метанольных растворов формальдегида

Массовое содержание, %		α·10 ³ , К ⁻¹	T, °С
формальдегид	метанол		
37	1	0,49	20—70
37	8	0,47	6—36
37	10	0,57	10—44
37	12	0,57	—8—44
50	1	0,62	36—65

Таблица 10. Температура вспышки водно-метанольных растворов формальдегида

Массовое содержание, %		T _{всп}	Массовое содержание, %		T _{всп}
формальдегид	метанол		формальдегид	метанол	
37,2	0,5	85	37,1	11,9	56
37,2	4,1	75	37,5	14,9	56
37,1	8,0	67	45	Низкое	80
37,2	10,1	64	50	»	78,9

сублимирует кожу, сильно действует на центральную нервную систему, поражает зрительные бугры, нарушает обмен веществ, обладает мутагенными свойствами [31].

ПДК формальдегида в воздухе рабочей зоны равна 0,5, а среднесуточная ПДК в воздухе населенных мест 0,012 мг/м³. ПДК в воде водоемов равняется 0,05, а в воде, поступающей на бытовые сооружения, 5 мг/л [29].

По отношению к микрофлоре (активному илу) формальдегид является так называемым «первичным» (предпочтительным) продуктом. Так, опыты по биологическому разложению меченого формальдегида ¹⁴СН₂О показали, что этот продукт окисляется в шесть раз быстрее, чем формиат натрия и в два раза быстрее, чем метанол. За один час пребывания в аэротенке формальдегид разлагается более чем наполовину [32].

Среди продуктов органического (нефтехимического) синтеза формальдегид относится ко 2-му классу опасности и эквивалентен хлору, оксиду этилена, дихлорэтану, сероуглероду и т. д. Производство формалина относится к классу III, ширина защитной зоны должна составлять не менее 300 м [33]. Смертельная доза формальдегида для организма человека, по отдельным наблюдениям, колеблется в пределах от 5 до 40 г [1, 31].

С практической точки зрения весьма важным является вопрос о коррозионной агрессивности формальдегида. В чистом виде ни мономерный формальдегид, ни его олигомерные или полимерные модификации, практически не обладают коррозионной актив-

Таблица 11. Вязкость технических растворов формальдегида

Массовое содержание, %		T, °C	η · 10 ³ , Па · с	Массовое содержание, %		T, °C	η · 10 ³ , Па · с
формальдегид	метанол			формальдегид	метанол		
30	0	25	1,87	37	6	25	2,45
30	0	60	1,04	37	8	25	2,56
37	0	60	1,21	37	10	25	2,58
50	0	60	1,82	37	12	25	2,69

Таблица 12. Влияние некоторых материалов на стабильность формалина при хранении [1]

Материал	Окраска формалина			Кислотность через 60 сут, %
	через 7 сут	через 30 сут	через 60 сут	
Стекло		Без изменений		0,034
Алюминий		Слабо-желтый		0,170
Железо сварочное	Темный (через 8 ч)	Темно-желтый	Темно-желтый шламм	0,282
Медь	Без изменений	Зеленый оттенок	Зеленоватосиний шламм	0,083
Монель-металл		Слабо-желтый		0,055
Никель	Без изменений	Слабо-желтый		0,037
Сталь углеродистая	Желтый (через 2 сут)	Желтый		0,221
Сталь легированная				
1X18H9		Без изменений		0,034
OX18H9		То же		0,037
X17H13M2T		» »		0,037

ностью. Однако водные растворы формальдегида, в частности формалин, весьма агрессивны для многих материалов, проявляя свойства кислотно-коррозионных сред. Даже свежеприготовленные растворы, полученные, например, поглощением мономерного газообразного формальдегида водой, имеют кислую реакцию. При длительном хранении pH водных растворов меняется от 3—4 до 2—2,5, причем точный анализ четко указывает на наличие в таких растворах небольших количеств муравьиной кислоты. Хотя иногда некоторые авторы [1] допускают возможность электролитической диссоциации формальдегида (метиленгликоля) с образованием свободных ионов водорода, наиболее вероятным объяснением природы кислой реакции водных растворов формальдегида следует признать именно наличие небольших количеств муравьиной кислоты. В пользу этого предположения говорит и факт весьма высокой агрессивности водных растворов формальдегида.

Хорошо известно, что при хранении формалина в емкостях из углеродистых сталей он быстро темнеет, приобретая желтоватобурую окраску. Одновременно в формалине резко возрастает содержание муравьиной кислоты. Содержание муравьиной кислоты в образцах, находившихся в соприкосновении со сварочным железом и углеродистой сталью, через 60 сут возросло в 7—8 раз по сравнению с контрольным образцом, хранившимся в стекле (табл. 12). Этот эффект в основном связан с катализирующим влиянием, которое низколегированные стали оказывают на реакцию диспропорционирования формальдегида в муравьиную кислоту и метанол. Такие материалы, как хромоникелевые или хромоникельмарганцовистые стали, никель и алюминий, на стабильность формалина практически влияние не оказывают. Есть

сведения [34], что сам формальдегид в некоторой степени является ингибитором кислотной коррозии, однако эффект этот, по видимому, не очень значителен.

Данные о коррозионной стойкости различных металлов и сплавов, а также неметаллических покрытий в водных растворах формальдегида [34, 35] приведены в *Приложении 1*. Для сравнения там помещены соответствующие данные для растворов муравьиной кислоты, не содержащих формальдегид, а также сведения о коррозионной агрессивности метанола. Как следует из сопоставления таблиц *Приложения 1*, достаточно стойкими к воздействию растворов формальдегида при нормальной и повышенной температуре являются такие металлы, как чистое железо и алюминий, медь, никель, свинец, серебро, тантал, титан и др. Многие из этих металлов, а также платина, ниобий и цирконий мало подвержены коррозии и в присутствии значительных количеств муравьиной кислоты. Однако большинство перечисленных материалов либо слишком дефицитны, либо по физико-механическим свойствам непригодны для изготовления производственной аппаратуры. Из числа конструкционных материалов, применяющихся на практике, достаточно стойки по отношению к формалиновым растворам, в особенности при повышенной температуре, далеко не все. С учетом практической неизбежности накопления хотя бы небольших количеств муравьиной кислоты, непригодны для работы в формалиновых средах, помимо углеродистых сталей, хромистые сплавы, а также некоторые марки алюминия, бронзы, латуни, чугуна и т. д. Напомним, что в соответствии с действующим ГОСТом по коррозионной стойкости металлы разделяются на шесть групп и оцениваются по десятибалльной шкале, причем при скорости коррозии выше 0,1 мм/год материал считается пониженно стойким.

На практике для хранения и транспортировки водных растворов формальдегида, содержащих небольшие примеси муравьиной кислоты, применяются стали типа X18H10T. При умеренно повышенной температуре (до 100 °С) более предпочтительно использование хромникельмолибденовых сталей типа X17H13M2T. При 120—150 °С достаточно стойки лишь высоколегированные стали типа ОХ23Н28МЗДЗТ. Особо ответственные участки аппаратуры изготавливаются из титана и его сплавов, например ВТ1. За рубежом для изготовления аппаратуры в производстве формальдегида широко применяется чистый алюминий (Al ≥ 99,5%). Из этого металла изготавливают емкости вместимостью до 1500 м³, а также аппараты, работающие под действием до 0,5 МПа. Для больших давлений чаще применяют алюминиевый сплав, содержащий следующие присадки: магния 3,5%, хрома 0,25%, меди 0,1%, марганца 0,1%, цинка 0,2%, железа + кремния 0,45%. Этот сплав противостоит коррозионному действию формалина при температуре выше 200 °С [34].

Высокой стойкостью по отношению к формалину обладают многие современные синтетические материалы и покрытия — ке-

рамика, фенопласты, смолы, эмали, фторопласты, некоторые каучуки и т. д. Применение этих материалов имеет большие перспективы.

Коррозионная агрессивность метанола (см. *Приложение 1*), как правило, минимальна. Однако такие металлы, как медь, свинец и цинк нестойки к метанолу.

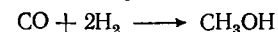
Глава 2

ПРОИЗВОДСТВО ФОРМАЛЬДЕГИДА

Производственные методы получения формальдегида большим разнообразием не отличаются. Так, в рассмотренных выше реакциях восстановления СО и СО₂ водой выход СН₂О настолько мал, что в лучшем случае может удовлетворить неторопливую природную лабораторию. Внимание химиков уже давно привлекла реакция гидрирования оксида углерода



тем более, что эта реакция может рассматриваться как этап прекрасно освоенного процесса получения метанола:



Однако термодинамический расчет (табл. 13) показывает, что равновесие реакции (9) сильно смещено влево. Даже при давлении 100 МПа равновесная концентрация формальдегида не достигает 2%, а при 10 МПа и ниже измеряется сотыми и тысячными долями процента. Возможным направлением преодоления термодинамических ограничений является быстрый и полный вывод образовавшегося формальдегида из зоны реакции. Однако подобные исследования пока не проводились.

Основной производственный метод получения формальдегида во всем мире уже много лет — каталитическое взаимодействие метанола с кислородом воздуха:



Этот процесс часто называют окислением метанола, хотя в соответствии с принятыми представлениями об окислении, как о

Таблица 13. Равновесный выход формальдегида в реакции гидрирования оксида углерода (расчетные данные) [1]

Температура, °С	Мольное содержание формальдегида в равновесной смеси, %			
	0,1 МПа	10 МПа	100 МПа	1000 МПа
27	0,002	0,16	1,6	13
127	0,001	0,06	0,6	5,5
227	0,0005	0,01	0,3	3

Таблица 14. Структура производства формальдегида за рубежом [13, 17, 18]

Метод	Доля в общем производстве, %		
	1972 г.	1977 г.	1990—2000 гг. (прогноз)
Окислительная конверсия метанола на серебряном катализаторе	65—82	66—68	65—70
То же на окисном катализаторе	15—30	28—30	30—35
Окисление углеводородных газов	3—5	3—5	3—5

реакции присоединения кислорода, это название следовало бы заменить на окислительное дегидрирование. С учетом того, что на практике при взаимодействии метанола с кислородом протекают также реакции обычного дегидрирования, крекинга и некоторые другие, правильнее, по-видимому, говорить об окислительной конверсии метанола в формальдегид.

Исторически первый вариант окислительной конверсии метанола — процесс с применением металлических, в настоящее время (в основном) серебряных катализаторов. Однако в последние десятилетия за рубежом довольно большое распространение получила и существенно отличная технология с использованием окисных контактов (табл. 14).^{*} В Советском Союзе практическое применение получил только метод с использованием серебряных катализаторов. Сравнительно небольшую долю в общем балансе производства формальдегида занимают методы окисления природного газа и низших алканов. Предложения об использовании для получения формальдегида других видов сырья (диметиловый эфир, метилаль) развития не получили ввиду ограниченности сырьевой базы.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНОЛА

Получение формальдегида на металлических катализаторах

Окислительная конверсия метанола в присутствии раскаленной меди (сетка, спирали, трубки) относится к числу старейших химических процессов. Пионерские работы в этой области появились в 70-х—80-х годах, а первая установка была сооружена в Германии в начале 90-х годов XIX в. В качестве сырья долгое время применялся метанол лесохимического происхождения. В России производство формальдегида было освоено в 1900-х гг. в основном благодаря усилиям акад. Орлова. В 20-х годах многими исследователями было показано, что серебро и его сплавы бо-

^{*} В рекламной литературе для процесса получения формальдегида на окисных катализаторах в последнее время применяется сокращенное название Формокс. По аналогии для производства формалина на серебре можно предложить название Формар.

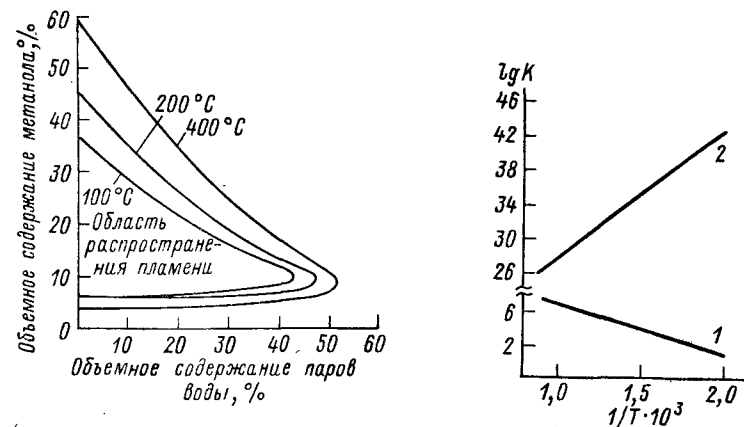


Рис. 9. Влияние воды на размеры области распространения пламени в смесях метанола с воздухом [40].

Доля воздуха (в %) = 100 — [доля CH_3OH (в %) + доля H_2O (в %)].

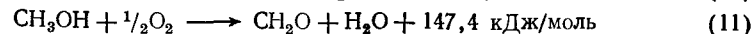
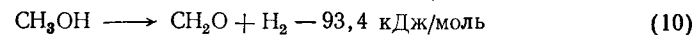
Рис. 10. Температурная зависимость константы равновесия реакции дегидрирования (2) и окисления (1) метанола в формальдегид.

лее эффективны в качестве катализаторов, чем медь. В последующие годы серебряные катализаторы полностью вытеснили медные, хотя патенты на применение катализаторов на основе меди продолжают появляться и в самое последнее время [36]. Доминирующее положение этих катализаторов по сравнению с другими металлическими контактами сохраняется и в настоящее время.

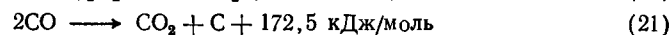
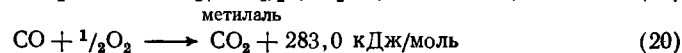
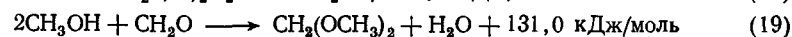
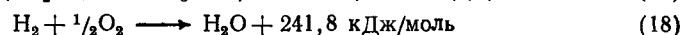
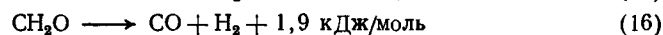
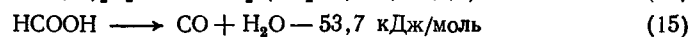
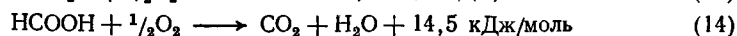
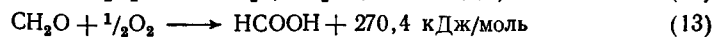
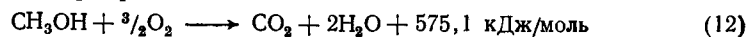
Как известно, смеси метанола с кислородом или с воздухом взрывоопасны. При атмосферном давлении область распространения пламени в смесях метанол — воздух находится в диапазоне объемного содержания метанола от 6,7 до 36,4%. При добавлении инертного газа, например азота, пределы взрывных концентраций сужаются. Аналогичный эффект оказывает добавление паров воды (рис. 9). С повышением температуры указанные пределы несколько расширяются. Окислительная конверсия метанола на серебре проводится при соотношении метанол : воздух выше верхнего предела взрывной концентрации, то есть при большом избытке метанола по отношению к кислороду.

Реакция превращения метанола в формальдегид на первый взгляд представляется весьма простой. Однако более детальные исследования показали, что брутто-процесс состоит из более чем десятка индивидуальных реакций, не говоря о большом разнообразии субмолекулярных превращений.

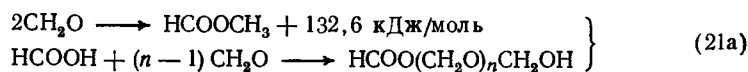
Собственно образование формальдегида осуществляется в результате протекания параллельных реакций простого и окислительного дегидрирования метанола (тепловые эффекты ΔQ_{298} найдены на основе данных [29], $\Delta Q_{298} = -\Delta H_{298}$):



Наряду с этими реакциями в системе протекает целый комплекс побочных превращений.



К перечисленным реакциям в работе [41] предлагается добавить следующие:



Наибольший вклад в побочные превращения вносят реакции (12), (13), (14) и (16).

Реакции (10) и (11) являются равновесными в термодинамическом смысле. Как видно из рис. 10, равновесие обоих превращений существенно сдвинуто в сторону образования продуктов реакции. Значение константы равновесия для реакций окислительно-дегидрирования значительно выше, чем для простого дегидрирования. Это означает, что реакция (11) может развиваться до практически полного исчерпания реагента, взятого в недостатке, в данном случае кислорода. Неизрасходованный метанол может подвергаться лишь простому дегидрированию или побочным превращениям. Расчеты, проведенные на основе анализа экспериментальных данных, показали, что доля метанола, израсходованного по реакции (11), составляет, в условиях процесса на серебряном катализаторе, около 60%, а остальное — по реакции (10). В соответствии со знаками теплового эффекта рассматриваемых реакций, прямые на рис. 10 имеют противоположный наклон.

Из сопоставления уравнений (10)—(21a) можно сделать заключение о тепловом эффекте брутто-превращения метанола. Так, положительный тепловой эффект реакции (11) в полтора раза превышает по абсолютной величине отрицательный тепловой эффект для реакции (10). Подавляющее большинство побочных реакций экзотермичны. Поэтому суммарный тепловой эффект положителен. В условиях технического процесса значение ΔQ составляет 90—110 кДж. На практике, с учетом того, что исходная смесь, попадая в реактор, нагревается более, чем на 500°C, процесс осуществляется без отвода тепла, т. е. в условиях адиабатического режима.

Рассмотрение стехиометрии реакций (10)—(21a) показывает, что ключевые превращения протекают с увеличением объема, а побочные — как с увеличением, так и с уменьшением объема реакционной смеси. С учетом большого разбавления азотом, система в целом мало чувствительна к изменению давления (объема). Термодинамические расчеты показывают, что изменение общего давления от 0,01 до 1 МПа практически не влияет на состав продуктов.

Развитие каждой из приведенных выше реакций по-своему зависит от таких факторов, как наличие катализатора, температура, фазовое состояние и т. д. Ключевые превращения (10) и (11) осуществляются на поверхности катализатора. Первым актом этих реакций является адсорбция метанола на поверхности окисленного серебра. Характерно, что на поверхности свободного неокисленного серебра метанол сорбируется лишь очень слабо, причем с ростом температуры количество поглощенного продукта уменьшается [51, 52]. Превращение метанола в формальдегид происходит в результате контакта молекул спирта с кислородом, хемосорбированным на атомах серебра. Иными словами, активными центрами катализатора являются поверхностные окислы серебра. Интересно, что за счет разложения (восстановления) оксидной пленки, всегда имеющейся на поверхности серебра, соприкасающегося с воздухом, превращение метанола в формальдегид в течение некоторого времени наблюдается и в отсутствие кислорода в сырье.

Отрицательное значение изменения поверхностного потенциала в процессе адсорбции кислорода на серебре при малых заполнениях поверхности свидетельствует о том, что в процессе хемосорбции осуществляется перенос зарядов с атомов серебра на адсорбированный кислород и поверхность заряжается отрицательно [53]. Этот вывод подтверждается работами по изучению изменения работы выхода электрона при адсорбции кислорода на серебре. Большинство исследователей считает, что адсорбция кислорода на серебре сопровождается диссоциацией его на атомные ионы (атомарная адсорбция) [54, 55]. В то же время в области больших заполнений поверхности имеет место и недиссоциативная (молекулярная) адсорбция [56]. Однако взаимодействие кислорода с серебром не ограничивается одной адсорбцией. В поверхностных слоях серебра происходит растворение кислорода в металл [52], причем растворенный кислород, в свою очередь, оказывает влияние на дальнейшую адсорбцию кислорода из газовой фазы [57].

Исследования кинетики изотопного обмена кислорода на серебре, проведенные в области больших заполнений поверхности, показали энергетическую однородность кислорода [55, 58]. Однако наличие параллельного протекания реакции селективного и глубокого окисления исходных молекул сделали вероятным также предположение о существовании различных форм кислорода, адсорбированного на поверхности серебра. В связи с этим выделя-

ют три области адсорбции в зависимости от степени окисления серебра [59]. При степени окисления до 0,10—0,12 см³ O₂/м² Ag, то есть в пределах покрытия поверхности монослоем кислорода, один атом кислорода связан с двумя поверхностными атомами серебра (Ag^s₂O). С увеличением степени окисления до 0,22—0,26 см³ O₂/м² Ag преобладают соединения, в которых атом кислорода связан с одним атомом поверхностного серебра (Ag^sO или Ag^s₂O₂). При дальнейшем возрастании степени окисления возникают структуры с большим содержанием кислорода на один атом серебра. Эти структуры можно представить в виде следующих форм:

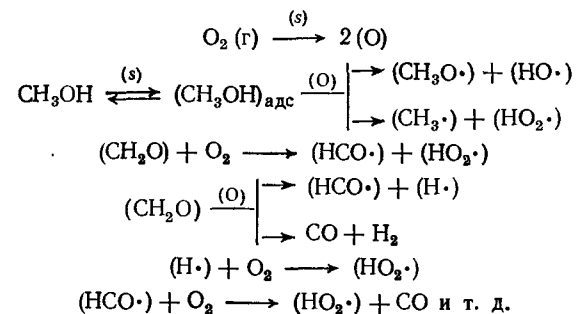


По мнению авторов работ [60, 61], каталитическая специфичность серебра обуславливается особым состоянием кислорода на серебре. В то время как на других металлах при активированной адсорбции кислорода образуются только атомные ионы O⁻ (или O²⁻), вызывающие сгорание исходного продукта до диоксида кислорода, на серебре образуются поверхностные молекулярные ионы типа O₂⁻ (или O₂²⁻). Поверхностный ион входит в состав поверхностного оксида Ag²⁺O₂⁻, существование и строение которого убедительно доказано в работе [62].

Данные пирометрии, ИКС и высокотемпературной адсорбции, полученные при изучении превращения метанола на серебре, также подтверждают предположение о том, что активным центром катализатора является не кристаллическое серебро, а окисел, образующийся в момент реакции [63].

При обсуждении механизма окислительной конверсии метанола в формальдегид авторы работы [48] предполагают, что из находящихся на поверхности серебра ионов кислорода O⁻, O²⁻, O₂⁻, наименее прочно связан с катализатором ион O₂⁻, благоприятствующий образованию диоксида углерода, более прочно связан с катализатором ион O⁻, ответственный за мягкое окисление метанола в формальдегид, и, наконец, наиболее прочно связанный с катализатором ион O²⁻, способствует образованию формальдегида по реакции дегидрирования метанола. Таким образом, наличие наиболее прочно связанных с серебром ионов O⁻ и O²⁻ повышает селективность процесса. Это предположение подтверждается исследованием [64] по окислению спиртов на серебре в условиях наложения на катализатор электрического заряда. Результаты показали, что отрицательный заряд увеличивает выход формальдегида, а положительный — уменьшает. Наложение заряда меняет соотношение между кислородными ионами и, следовательно, изменяет вклад отдельных реакций. Наложение отрицательного заряда, т. е. избыток электронов, увеличивает долю ионов O²⁻ и O⁻, как наиболее прочно связанных с поверхностью катализатора, и селективность процесса повышается. Наоборот, наложение положительного заряда, вероятно, уменьшает долю

указанных ионов, но увеличивает долю менее электрононасыщенных ионов O₂⁻, в результате чего селективность образования формальдегида снижается. Авторы работы [65] согласны с работой [60] в том, что с повышением температуры число ионов O₂⁻ уменьшается и возрастает число атомных ионов O²⁻. Однако основной причиной падения селективности с повышением температуры считается увеличение степени термического распада формальдегида [65]. Таким образом, по мнению большинства авторов, превращение метанола в формальдегид на серебре — поверхностная окислительно-восстановительная реакция. Однако в последние годы появились интересные работы, дополняющие ионную концепцию представлениями об участии в элементарных превращениях и частиц с неспаренными электронами, т. е. свободных радикалов. Так, сочетанием методов ЯМР, ЭПР и масс-спектрологии было найдено [43, 44], что при 380—630 °С на поверхности s серебра образуются свободные радикалы (CH₃O[•]), (OH[•]), (HO₂[•]) и т. д. (скобки указывают на поверхностный характер частиц). Предполагается, что под действием хемосорбированного на поверхности серебра кислорода (O) происходит диссоциативная адсорбция метанола, в отличие от кислорода распадающегося не на ионы, а на радикалы. Некоторые из протекающих на поверхности реакций представлены схемой:



Как свободные радикалы, так и молекулы реагентов могут диффундировать с поверхности в объем. Теми же авторами показано, что появлению формальдегида предшествует образование некоторого неидентифицированного соединения, четко проявляющегося однако на ЯМР-спектрах и хроматограммах. В работах [45, 46] методом масс-спектрологии также обнаружены свободные радикалы в продуктах взаимодействия метанола с серебром в присутствии кислорода при 27 и 677 °С, но при глубоком вакууме (1,33 Па). Однако в отличие от работ [43, 44] считается, что эти радикалы не содержат метильных групп.

Большинство побочных реакций — (12)—(16), (18), (20) и (21) — развивается под влиянием высокой температуры в свободном пространстве между зёрнами катализатора, а также, что очень важно, в объеме под слоем катализатора до зоны резкого охлаждения (закалки) продуктов реакции. К числу этих превра-

шений относятся реакции полного окисления и распада, протекающие по свободнорадикальному цепному механизму.

Первый акт окисления формальдегида, как и других альдегидов, — превращение карбонильной группы в карбоксильную, приводящее к образованию муравьиной кислоты. Последняя подвергается полному окислению до диоксида углерода и воды — ур. (13) и (14), а также термическому распаду по уравнению $\text{НСООН} \rightarrow \text{СО} + \text{Н}_2\text{О}$.

Как было показано, реакции окисления метанола и формальдегида до диоксида углерода и воды частично развиваются уже на поверхности серебра. Однако в свободном объеме доля этих реакций резко возрастает, поскольку целенаправленное действие катализатора в этих условиях прекращается, а наличие свободного пространства благоприятствует развитию цепных процессов. По механизму свободнорадикальных газофазных цепных реакций протекают также стадии (15), (16), (18), (20). Реакция термического распада формальдегида (16) была охарактеризована в гл. 1.

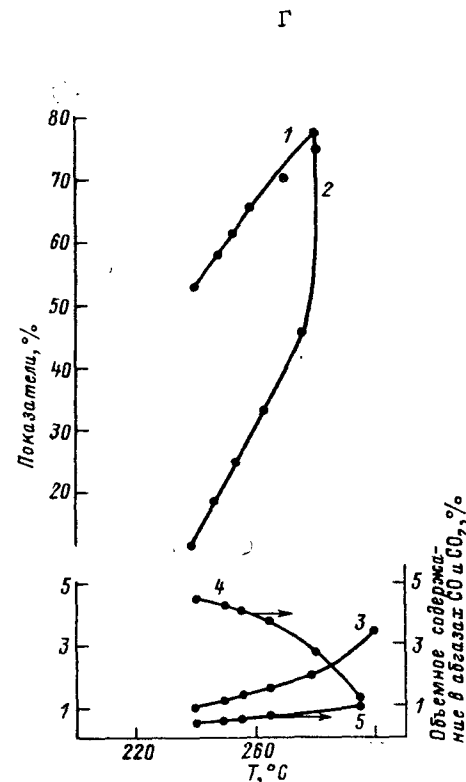
Хорошо известно, что скорость газофазных цепных реакций существенно зависит от размеров и формы реакционного пространства, состояния стенок, наличия микропримесей и т. д. И хотя объем свободного пространства в реакторах получения формальдегида в общем невелик, именно воздействием перечисленных факторов в значительной мере объясняется недостаточно удовлетворительная воспроизводимость и согласованность показателей процесса как в лабораторных, так и в производственных условиях.

Ряд побочных превращений (17), (19) и (21а) — протекает в жидкой фазе, т. е. в смеси продуктов реакции после их охлаждения и конденсации. Эти реакции, как правило, лишь в незначительной мере сказываются на балансе превращения основных компонентов. Из числа этих реакций следует выделить взаимодействие формальдегида с водой с образованием муравьиной кислоты по уравнению (17). Дело в том, что образующаяся в паровой фазе по реакции (14) муравьиная кислота тут же разлагается в результате полного окисления или термического распада. Разложение этой кислоты ощущимо уже при 160°C [248]. По данным работы [49], при 600—700°C конверсия НСООН в соответствии с уравнением (15) превышает 70%, а по уравнению (15) — около 5%. Обнаруживаемая в конечном продукте — формалине — муравьиная кислота в значительной степени образуется в процессе конденсации и охлаждения продуктов реакции, а также при дальнейшей переработке формалина (обезметаноливание), либо при хранении последнего.

Предпринимались попытки построения математической модели брутто-реакции [68]. Однако протекание трудно предсказуемых побочных превращений, в частности реакций разложения метанола и формальдегида за слоем катализатора, придает моделям приближенный характер [109]. Полное сведение материального

Рис. 11. Зависимость показателей процесса в кинетической области от температуры.

Катализатор — серебро на пористом корунде; мольное отношение $\text{O}_2 : \text{СН}_2\text{ОН} = 0,067$; высота слоя катализатора 36 мм: 1 — селективность образования $\text{СН}_2\text{О}$; 2 — конверсия O_2 ; 3 — выход $\text{СН}_2\text{О}$; содержание в абгазах O_2 — 4, CO — 5.



баланса процесса, по всей видимости, возможно лишь на основе детального рассмотрения химического баланса по всем элементам (С, Н, О).

При температурах, характерных для производства, скорость превращения метанола в формальдегид лимитируется подводом реагентов к поверхности зерен катализатора, т. е. процесс протекает во внешне-диффузионной области. Однако для понимания особенностей реакции в чистом виде, без влияния диффузионных затруднений, полезно рассмотреть и результаты ее исследования при более умеренных температурах, при которых определяющей стадией становится скорость собственно химического превращения.

Кинетическая область протекания процесса реализуется при температуре ниже 300°C, хотя признаки превращения метанола в формальдегид наблюдаются уже при 200—240°C [38, 39]. Выход формальдегида в этих условиях составляет $\approx 1\%$ при конверсии метанола 1,5—2,0%. С повышением температуры до 290°C выход формальдегида и конверсия метанола возрастают, но не превышают соответственно 3,6% и 4,6% мол. (рис. 11). Содержание в абгазах диоксида углерода увеличивается, а проскок кислорода снижается. Отсутствие в газообразных продуктах оксида углерода, а также незначительные количества водорода (менее 1%) заставляют предполагать, что реак-

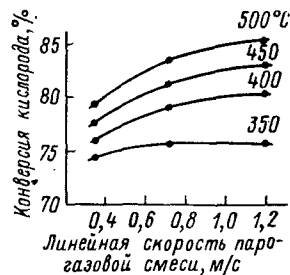


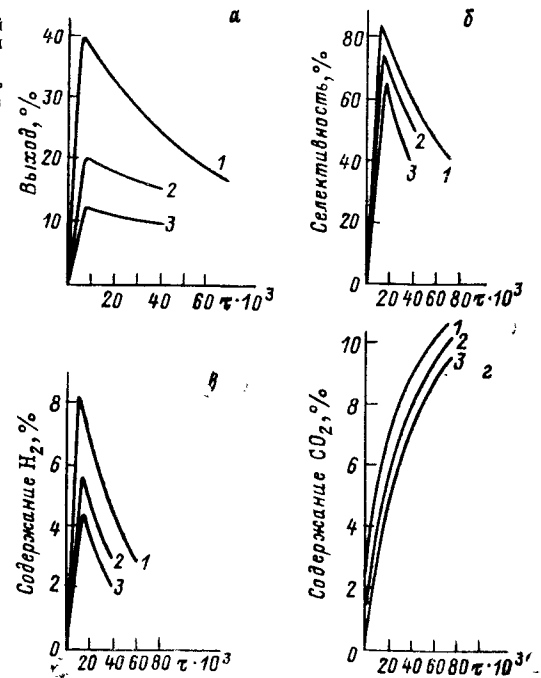
Рис. 12. Зависимость конверсии кислорода от линейной скорости потока реагентов и от температуры реакции. Циркуляционно-проточная установка; катализатор — нарезанная серебряная проволока 0,5×1,0 мм.

ция протекает по чисто окислительному механизму (без простого дегидрирования). Энергия активации реакции, рассчитанная по уравнению первого порядка, составляет 88—92 кДж/моль. Скорость реакции в этой области зависит от объемной скорости потока (пропорциональна количеству загруженного катализатора). Размер зерен контакта на скорость реакции не оказывает влияния. Из данных работы [38] следует, что объемная скорость по жидкому сырью в кинетической области составляет примерно $0,2 \text{ ч}^{-1}$. При температурах выше 290—300 °С реакция смещается в так называемую переходную область. Внешне это проявляется в нестабильности протекания реакции: температура самопроизвольно колеблется, затруднено управление процессом. При температуре около 300 °С происходит «зажигание» катализатора, т. е. переход от изотермического режима к адиабатическому. Этот момент, хорошо известный специалистам, характеризуется быстрым и самопроизвольным повышением температуры «горячей точки» катализатора до 600—700 °С, соответствующей заданному мольному отношению кислород : метанол, причем весь слой начинает светиться тускло-красным светом. Обратному переходу процесса в кинетическую область способствует не только снижение температуры, но и увеличение линейной скорости потока реагентов [41]. Так, по данным работы [42], увеличение линейной скорости в 10 раз (от 0,1 до 1,3 м/с) расширяет кинетическую область до 350 °С. При этой температуре конверсия кислорода практически не зависит от линейной скорости потока $w_{\text{лин}}$ (при $w_{\text{лин}} > 0,7 \text{ м/с}$), что привело авторов к выводу об отсутствии диффузионного торможения (рис. 12). Некоторые зависимости параметров процесса представлены на рис. 13. В частности, видно, что формальдегид является промежуточным продуктом реакции: при времени контакта $(5 \div 10) \cdot 10^{-3} \text{ с}$ происходит накопление его, а при дальнейшем увеличении времени контакта наблюдается его расходование. Водород также является промежуточным продуктом. При времени контакта $(10 \div 15) \cdot 10^3 \text{ с}$ содержание его в газообразных продуктах реакции максимально: в дальнейшем, по-видимому, происходит окисление водорода до воды. Конечный продукт реакции — диоксид углерода.

При температурах выше 370—400 °С процесс переходит в область внешней диффузии. Протекание процесса в диффузионной области обуславливает значительную разность концентраций реагентов и продуктов реакции на поверхности серебра и в потоке. Само химическое взаимодействие между молекулами метанола и кислорода происходит очень быстро и разогрев катализатора настолько велик, что он оказывается достаточным для поддержания высокой температуры реакции.

Конверсия кислорода в области внешней диффузии резко возрастает и при повышенных температурах близка к полной. Кривая температурной зависимости мольной селективности имеет максимум в области 450—650 °С и достигает значений 91—93%. На промышленных установках этот максимум смещен в область

Рис. 13. Зависимость показателей процесса от времени контакта и температуры:
а — выход CH_2O ; б — селективность процесса по CH_2O ; содержание в газах H_2 — в, CO_2 — г;
1 — 350 °С; 2 — 330 °С; 3 — 300 °С.



600—700 °С. Объемное содержание водорода в газообразных продуктах реакции достигает 18—20%. Энергия активации в рассматриваемой области весьма невелика и составляет 8—16 кДж/моль [38].

Сопоставление приведенных фактов позволяет выявить преимущества проведения реакции в диффузионной области с практической точки зрения. Так, с переходом во внешедиффузионную область резко возрастает активность и селективность катализатора, что приводит к значительному повышению производительности катализатора (на 1,5—2,0 порядка), кроме того, исключается необходимость подвода тепла извне для поддержания температуры в реакторе и т. д. При наличии внутридиффузионного торможения в тонких порах происходит полное сгорание метанола и формальдегида до диоксида углерода и воды. Как видно на рис. 14, с повышением температуры конверсия метанола монотонно возрастает. Селективность образования формальдегида практически постоянна при увеличении температуры от 400 до 700 °С, а с дальнейшим ростом ее резко снижается. В соответствии с этим выход водорода и оксидов углерода с увеличением температуры растет [42].

Поскольку основным параметром, определяющим температуру в зоне реакции, при адиабатическом режиме проведения процесса является соотношение кислород : метанол, характер влияния этого соотношения на конверсию и селективность аналогичен воздействию температуры. Максимальная селективность образования формальдегида (около 90%) наблюдается при значении мольного соотношения β около 0,3. Полная конверсия метанола достигается при значении β в пределах 0,68—0,70.

Изучение влияния температуры «закалки» на выход формальдегида [69] показало (рис. 15), что при движении горячей реакционной смеси от каталитического слоя происходит нарастание количества оксида углерода и водорода с одновременным умень-

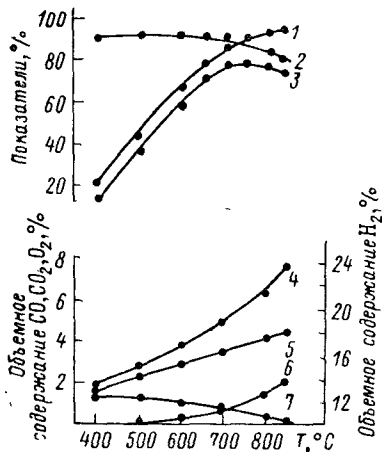


Рис. 14. Зависимость показателей процесса и состава отходящих газов от температуры реакции. Катализатор — 20% серебра на алюмосиликате, нагрузка по метанолу — 250 г/(см²·ч); сырье — 90% метанол: 1 — конверсия CH₃OH; 2 — селективность процесса по CH₂O; 3 — выход CH₂O; содержание в абгазах H₂ — 4, CO₂ — 5, CO — 6, O₂ — 7.

шением выхода формальдегида. Охлаждение реакционной смеси поверхностью с температурой не выше 70°C при прочих равных условиях значительно повышает селективность процесса.

Закалку можно проводить разными способами: впрыскиванием формалина или воды в

продукты реакции [70, 71]; использованием для этого охлажденных отходящих газов, причем их вводят или после слоя катализатора [72] или в нижнюю часть слоя [73]; охлаждением взвешенного слоя инертного материала (в случае проведения флюид-процесса) [74, 75] и другими методами [76]. Однако наиболее распространенный способ охлаждения продуктов реакции — применение «подконтактного» холодильника, т. е. теплообменника, расположенного непосредственно под слоем катализатора.

При разбавлении исходной смеси инертным компонентом пропорционально возрастает общая теплоемкость потока, в связи с чем появляется возможность увеличения отношения β практически без повышения температуры в реакторе. Поскольку, как было показано, добавление инертного газообразного продукта сужает концентрационные пределы взрывоопасной области, даже при увеличенном отношении β не требуется добавлять к исходному метанолу воду. Разбавление спирто-воздушной смеси инертными газами — один из способов повышения общей конверсии метанола [82], которая приближается при этом к полной. Применяя безводный метанол, массовую долю формальдегида в готовом продукте можно довести до 50—60% при содержании метанола на уровне 1—2%.

Исследование влияния степени разбавления реакционной смеси инертными компонентами на показатели процесса (рис. 16) показало, что при увеличении

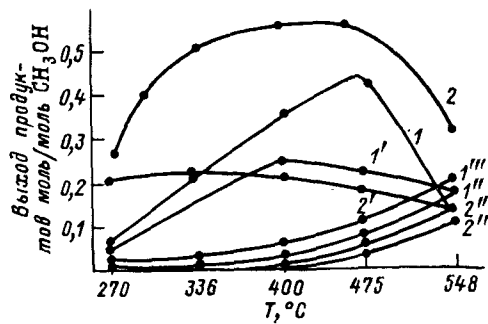


Рис. 15. Влияние закалки на выход продуктов реакции при различных температурах: 1 и 2 — выход CH₂O без закалки и в условиях закалки; 1' и 2' — то же для выхода CO₂; 1'' и 2'' — то же для выхода CO; 1''' и 2''' — то же для выхода H₂.

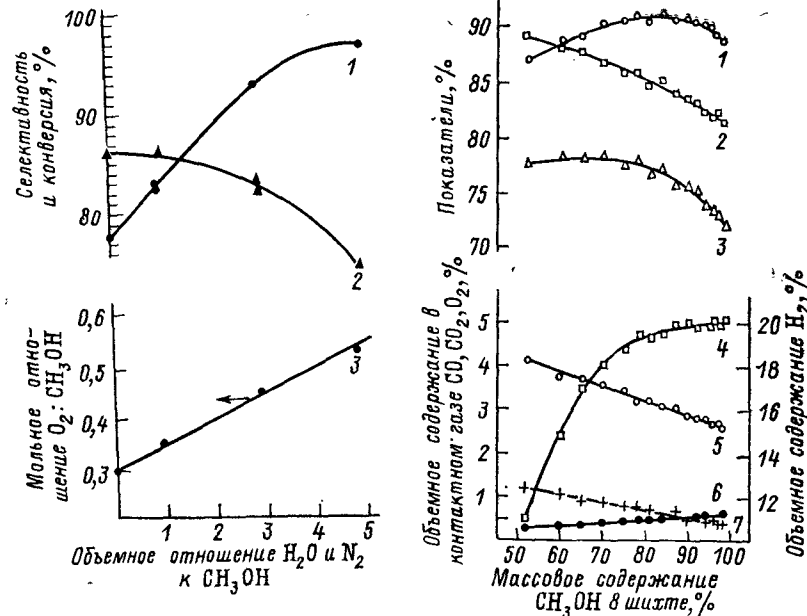


Рис. 16. Влияние разбавления реакционной смеси инертными компонентами на показатели процесса и мольное отношение реагентов: 1 — конверсия CH₃OH; 2 — селективность процесса по CH₂O; 3 — мольное отношение O₂: CH₃OH.

Рис. 17. Зависимость показателей процесса и состава отходящих газов от концентрации водно-метанольной шихты. Катализатор — 20% серебра на алюмосиликате, нагрузка по CH₃O — 250 г/(см²·ч): 1 — селективность процесса; 2 — конверсия CH₃OH; 3 — выход CH₂O; содержание в абгазах H₂ — 4, CO₂ — 5, CO — 6, O₂ — 7.

содержания разбавителя селективность снижается сначала медленно, а при достижении соотношения инерт:метанол = (2,0—3,0):1 падение ее становится резким. Противоположный характер носит изменение конверсии метанола: сначала она заметно возрастает, а затем рост ее замедляется, асимптотически приближаясь к 97—98%. Таким образом, оптимальным разбавлением является отношение инерт:метанол = 1,5:1 ÷ 2:1. В этих пределах разбавления инерт:метанол и лежат рекомендации патентов [83].

В качестве разбавителя помимо абгазов, рекомендуется применять азот, аргон, гелий [82, 84] или диоксид углерода [83]. Во избежание вредного воздействия оксида углерода на катализатор предлагается обрабатывать отходящие газы соединениями основного характера либо окисляющими агентами [89], либо просто предварительно дожигать оксид углерода в токе воздуха [87].

Технология получения формальдегида с рециркуляцией отходящего газа реализована одной из ведущих фирм в этой отрасли — BASF (табл. 15). Катализатор — кристаллическое электролитическое серебро.

Таблица 15. Сравнительные показатели процесса получения формальдегида на серебряном катализаторе по данным фирмы BASF [90]

Показатели	Схема	
	без рециркуляции абгаза	с рециркуляцией абгаза
Мольная селективность образования формальдегида, %	89,8	89,3
Конверсия метанола, %	77—87	97—98
Температура в реакторе, °C	600—650	680—720
Выход абгазов (на 1 т формалина), м ³	1938	1984
Массовое содержание формальдегида в формалине, %	40—44	50—55
Содержание (в расчете на 100% формальдегид) метанола, %	2,6	2,4
муравьиной кислоты, %	200—300	250—350
Содержание воды в продуктах реакции (в расчете на 1 т формалина), м ³	1,04	0,54

Из таблицы видно, что применение рецикла абгаза позволяет повысить концентрацию формальдегида в формалине с 40—44 до 50—55%. Селективность процесса при этом практически не меняется.

Увеличение содержания кислорода в спирто-воздушной смеси за счет добавления чистого O₂ должно приводить к соответствующему повышению концентрации формальдегида в контактном газе (что облегчило бы работу узла абсорбции и т. д.). Однако несмотря на то, что в большинстве патентов описывается способ получения формальдегида окислением метанола «кислородом или кислородсодержащим газом», прямых данных о применении чистого кислорода в этом процессе пока нет. Напротив, есть указание [91] на то, что такой процесс неэкономичен.

Хорошо известно, что добавление к исходному метанолу воды, помимо уменьшения взрывоопасности процесса, благоприятно сказывается на таких показателях, как селективность, стабильность работы катализатора и т. д. [47].

Изучалось влияние разбавления метанольной шихты водой [96]. Зависимость селективности образования формальдегида от состава шихты имеет экстремальный характер, причем максимум отвечает концентрации метанола 80—90% (рис. 17). Конверсия метанола по мере роста содержания метанола монотонно падает. Совместное влияние этих факторов приводит к тому, что выход формальдегида на пропущенный метанол до содержания последнего 80—85% практически не меняется, а при меньшем содержании воды снижается. Использование разбавленных растворов метанола приводит к повышению конверсии спирта и уменьшению концентрации формальдегида в формалине. Поэтому на тех производствах, где существуют жесткие требования по содержанию метанола в продуктах реакции, но не требуется концентрированный формалин, целесообразно применять разбавленные

растворы метанола (60—70%). Предприятиям, выпускающим концентрированный безметанольный формалин и имеющим узел обезметаноливания, можно рекомендовать концентрированные растворы метанола (до 85—90%). В литературе имеются рекомендации по применению чистого метанола [97], однако сведения о сроке службы катализатора в этом случае отсутствуют.

Скорость окислительной конверсии метанола как гетерогенно-каталитической реакции, протекающей во внешнедиффузионной области, не зависит от объемной скорости подачи метанола (при уменьшении объемной скорости несколько возрастает лишь доля побочных превращений, протекающих в свободном пространстве). Роль временного параметра в реакциях рассматриваемого типа играет линейная скорость потока, рассчитываемая как отношение объема парогазовой смеси (метанол, вода, воздух), прошедшего за единицу времени, к площади сечения реактора. Чем выше линейная скорость, тем большее количество метанола (и кислорода) соприкасается за единицу времени с поверхностью катализатора и, следовательно, подвергается превращению, что позволяет говорить о повышении коэффициента использования поверхности катализатора [98]. Лишь при предельно низких линейных скоростях конверсия метанола возрастает. Обычно это происходит из-за резкого увеличения вклада побочных реакций, т. е. падения селективности образования формальдегида. И лишь при увеличении линейной скорости примерно на порядок и конверсия, и селективность образования начинает падать, теперь уже вследствие постепенного смещения системы во «внекаталитическую область». Отмеченные зависимости наглядно видны и в том случае, когда вместо линейной скорости потока в качестве аргумента принимают пропорциональную ей величину, называемую нагрузкой по метанолу, и выражают массой последнего, которая подается на единицу сечения реактора в единицу времени. Очевидно, что нагрузка по метанолу наглядно характеризует производительность катализатора. Как показывает рис. 18, изменение нагрузки в пределах от 50—70 до 350—380 г/(см²·ч) (линейная скорость потока увеличивается при этом от 1,5 до 6,0 м/с) практически не сказывается ни на конверсии метанола, ни на выходе формальдегида (рис. 18). В промышленных аппаратах линейная скорость поддерживается на уровне 0,7—1,5 м/с, что соответствует объемной скорости по жидкому сырью 24—33 ч⁻¹. Сопоставление этой величины с объемной скоростью процесса в кинетической области (0,2 ч⁻¹) свидетельствует о том, что производительность серебряного катализатора во внешнедиффузионной области примерно на 2 порядка выше, чем в кинетической. Это соотношение примерно соблюдается и при сравнении производительности серебряного контакта с железомолибденовым.

С вопросом о нагрузке катализатора по сечению тесно связана задача выбора оптимальной высоты слоя. Учитывая совокупность имеющихся наблюдений, следует заключить, что для каждой нагрузки существует своя минимальная высота, при которой

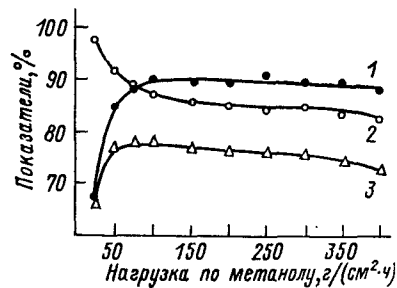


Рис. 18. Зависимость показателей процесса от нагрузки по метанолу.

Катализатор — 20% серебра на алюмосиликате, высота слоя — 6 см, температура реакции — 675 °С, сырье — 90% CH₂O: 1 — конверсия CH₂O; 2 — селективность процесса по CH₂O; 3 — выход CH₂O.

весь слой находится при расчетной (заданной) рабочей температуре (650—700 °С), а показатели процесса (конверсия, селективность) — на максимальном уровне. Дальнейшее увеличение высоты слоя при той же нагрузке практически не приводит к улучшению показателей. Наоборот, уменьшение нагрузки позволяет соответственно уменьшить высоту слоя. Для производственных систем высота слоя трегерного серебряного катализатора меняется в пределах от 6—8 до 13—14 см.

При окислительной конверсии метанола в кипящем слое зависимость выхода формальдегида от линейной скорости сырьевого потока имеет четко выраженный экстремальный характер, что связывается с более узкими диапазонами оптимальной работы катализатора [99].

Хорошо известно, что такие показатели процесса, как срок службы катализатора, интенсивность углеотложения и т. п. в значительной мере зависят от чистоты применяемого сырья [79, 100]. Для удобства рассмотрения влияния примесей на показатели процесса целесообразно разделить их на две группы. Первую группу составляют примеси, содержащиеся в исходном (или «прямом») метаноле. Эти же соединения могут образовываться в ходе превращения метанола в формальдегид. К примесям этой группы относятся формиаы, карбонаты и бикарбонаты натрия, а также соединения серы, свинца, железа и других элементов. Хотя содержание их не превышает 10⁻³—10⁻⁴%, длительное использование сырья, загрязненного указанными примесями, приводит к снижению активности катализатора. Для удаления указанных соединений рекомендуется установка разделительных перегородок, отбойных тарелок на пути спиртовоздушной смеси к реактору [101]. Наиболее активным каталитическим ядом является легколетучий пентакарбонил железа, молекулы которого сорбируются на поверхности активных центров и разлагаются с образованием свободного или оксидного железа, ускоряющего разложение формальдегида. Отмечено также, что оксиды железа катализируют гидрирование метанола до метана [19, 95]. Пентакарбонил железа, содержащийся в метаноле — сырье, можно удалять ректификацией [102]. Поскольку пентакарбонил железа может образовываться при действии оксида углерода при высоких температурах на углеродистые стали, основная аппаратура формалиновых производств изготавливается из легированных сплавов. Очистку от органических примесей (диметиловый эфир, метилформиат) так-

же проводят ректификацией [103], возможно, с предварительным подщелачиванием метанола [104]. Вместе с тем, по мнению некоторых исследователей [105], содержание диметилового эфира в спиртовоздушной смеси в количестве 0,4—0,8% не только не тормозит процесс, а напротив, даже либо увеличивает селективность образования формальдегида на 6%, либо позволяет понизить температуру в контактном аппарате на 20 °С.

Чистоту применяемого метанола предложено контролировать методом УФ-спектроскопии [106]. Воздух, направляемый на реакцию, рекомендуется очищать от соединений серы, хлора, паров органических кислот и других соединений пропусканием его через щелочные растворы [107].

Во вторую группу входят примеси, содержащиеся в так называемом «возвратном» метаноле, т. е. в продукте, отогнанном из формалина-сырца или из продуктов дальнейшей переработки формалина. Число таких примесей весьма велико, поскольку содержание их в возвратном метаноле обусловлено разнообразием процессов, использующих формалин. Из обширного ряда таких примесей наиболее подробно изучено влияние соединений, характерных для производств карбамидных смол и изопрена (через 4,4-диметил-1,3-диоксан).

Так, было исследовано влияние самого формальдегида, а также фенола, ацетальдегида и уксусной и муравьиной кислот, присутствующих в надсмольных водах производства карбамидных смол [108]. Содержание формальдегида (до 10%), фенола (до 5 мг/л) и ацетальдегида (до 6%) оказывает иницирующее действие на процесс, причем выход формальдегида возрастает на 2—5%. Большие количества фенола приводят к обратимому отравлению катализатора. Напротив, муравьиная и уксусная кислоты отравляют контакт необратимо, в частности присутствие уксусной кислоты снижает выход формальдегида на 20% и способствует повышенной зауглероженности катализатора. Аммиак дезактивирует серебряный катализатор, блокируя его поверхность образовавшимся уротропином. Содержание аммиака 6·10⁻⁴% снижает выход формальдегида от 72 до 68% [110].

С точки зрения производства изопрена представляет интерес изучение влияния таких примесей, как диметилдиоксан, триметилметанол и метилаль. При использовании метанола, содержащего 10% диметилдиоксана и триметилметанола «зажигание» катализаторного слоя в лабораторных условиях не представляло трудности. Однако в присутствии метилаля реакция протекала стабильно при содержании его в сырье не более 1,5%. При этом наблюдалось снижение выхода формальдегида (на 5—6%). Вместе с тем, по данным работы [111], добавление небольших количеств метилаля не тормозит, а наоборот, интенсифицирует реакцию. В присутствии диметилдиоксана и триметилметанола выход увеличивается на 4—5%. Наличие указанных примесей в сырье в количествах, характерных для производства формальдегида на заводах СК, при кратковременных экспериментах практически не

Таблица 16. Зависимость показателей окислительной конверсии метанола от состава примесей*

Температура реакции 675 °С, нагрузка по метанолю 320 г/(см²·ч), массовая доля воды в метаноле 10%.

Примесь	Содержание, %	Конверсия метанола, %	Мольная селективность (на метаноле), %	Мольный выход формальдегида (на метаноле), %
—	—	84,3	89,4	75,4
Триметилметанол	10,0	93,6	86,3	80,8
Диметилдиоксан	10,0	91,3	89,1	81,4
Метилаль	1,5	81,0	85,7	69,4
Триметилметаноле	3,0			
Диметилдиоксан	2,5	83,9	88,7	74,4
Метилаль	1,5			

* Примеси характерны для производства изопрена из изобутилена и формальдегида.

сказывается на показателях процесса (табл. 16). Отрицательное воздействие большинства органических соединений заключается в интенсивном углеотложении. Однако это проявляется лишь в длительных многочасовых экспериментах.

Имеются указания на возможность применения для получения формальдегида и неочищенного метанола, полученного из синтез-газа [112] или продукта, являющегося отходом в производстве полиэфирного волокна [113]. В последнем случае метанол содержит до 0,1% исходного эфира и до 2,5% гликоля. С целью снижения объема сточных вод вместо парового конденсата для приготовления водно-метанольной шихты допускается использование конденсата, образующегося в производстве смол из мочевины [114], а также сточных вод производства формальдегида или карбамидных смол [115].

Имеется целый ряд патентов, рекомендуемых для повышения эффективности процесса вводить различные органические и неорганические добавки. Так, введение $(6-7) \cdot 10^{-3}\%$ фенола или крезолов (в пересчете на метанол) повышает конверсию спирта на 10% [116]. Добавление $(10-13) \cdot 10^{-3}\%$ тяжелых масел (содержащих спирты C_8-C_{14} , диалкильные эфиры C_8-C_{10} , алкилацетаты C_9-C_{10}) предупреждает пенообразование при испарении спирта и увеличивает выход формальдегида [117]. Введение $(2-3) \cdot 10^{-2}\%$ диметил- и триметиламина, пиперидина, пирролидона снижает кислотность формалина в 50 раз [118]. Имеются также рекомендации по проведению процесса в присутствии нитрата аммония [113] и едкого натра [119].

Как отмечалось выше, в Советском Союзе на всех промышленных установках по получению формальдегида из метанола применяются трегерные серебряные контакты типа известного катализатора серебро на пемзе. Характеристика этого катализатора [33] приведена ниже:

Внешний вид

Серебряные блестящие зерна правильной формы

Размер зерен, мм
Массовый фракционный состав, %
просев через сито 2×2 мм, не более
остаток на сите 5×5 мм, не более
удельная поверхность, м²/г

2—5

2,0

5,0

0,5—1,0

На большинстве зарубежных формалиновых производств используют металлическое серебро без носителя (сетки, кристаллы, губчатое серебро и т. д.).

По селективности образования формальдегида компактный и трегерный катализаторы, как и следовало ожидать, являются практически равноценными [120]. Однако по конверсии метанола, а следовательно, и по выходу формальдегида за проход серебряная сетка, обладающая минимальной удельной поверхностью, существенно уступает высокодисперсному электролитическому серебру и трегерному контакту (табл. 17).

Основные различия трегерных и компактных катализаторов относятся к их эксплуатационным характеристикам. К преимуществам трегерных контактов относятся следующие: а) устойчивость по отношению к перегревам; б) пониженная требовательность к чистоте сырья; в) длительность межрегенерационного цикла работы (год и более); г) меньшая одновременная загрузка серебра и т. д.

Хотя опубликованные данные о фактических показателях работы компактного серебра в условиях длительной эксплуатации весьма скудны, можно предположить, что использование нанесенного серебра имеет следующие достоинства: а) исключение комплекса вопросов, связанных с получением и подготовкой носителя; б) «безреагентная» система приготовления катализатора; в) практическое отсутствие потерь серебра за счет истирания и измельчения контакта и т. п.

По всей вероятности, при выборе той или иной формы серебряного катализатора решающее значение имеют такие факторы, как накопленный опыт и традиции.

Таблица 17. Сравнение технологических показателей процесса на разных типах серебряных катализаторов [120]

Тип катализатора	Мольная селективность образования формальдегида, %	Мольный выход формальдегида в расчете на пропущенный метанол, %
Серебряные сетки	85—90	60—65
Электролитическое серебро	90—92	75—85
Пемзосеребряный контакт СНП	89—92	75—80

Первые работы по применению пемзы в качестве носителя серебряного катализатора относятся к первому десятилетию XX в. В последующее время был предложен целый ряд синтетических материалов с целью замены природного продукта. Технология приготовления трегерного серебряного катализатора включает в себя две основные стадии: 1) пропитка или осаждение на поверхность носителя соли, содержащей серебро; 2) восстановление катиона серебра до свободнометаллического состояния.

В случае использования в качестве носителя пемзы вводятся дополнительные операции по получению зерен носителя определенного фракционного состава и по удалению соединений железа обработкой в азотной кислоте.

Осаждение на носитель соли серебра можно производить различными способами: упариванием воды из раствора, импрегнированием или «по влагоемкости» продукта. На практике используется, в основном, упаривание.

Восстановить катион серебра до металлического состояния можно термическим разложением соли (например, нитрата серебра). Наиболее распространен метод прокаливания катализатора, поэтому в дальнейшем будем рассматривать именно этот способ. В литературе известны и другие методы, например электрохимическое серебрение поверхности пемзы [121], химическое восстановление серебра по типу реакции серебряного зеркала и т. п. Впрочем, эти методы не нашли применения в промышленной практике.

Выше отмечалось, что основные технологические показатели промышленных компактных и трегерных серебряных катализаторов, вообще говоря, достаточно близки. Однако более детальное изучение влияния природы и физико-химических свойств разных носителей на показатели процесса свидетельствуют об активном участии многих носителей в химических превращениях. Это и понятно, поскольку при 650—750°C в присутствии кислорода практически любое твердое тело будет оказывать влияние на превращения метанола и формальдегида. Результаты изучения окислительной конверсии метанола представлены на рис. 19. Из рисунка видно, что в изученном интервале температур конверсия метанола на поверхности пемзы в несколько раз выше, чем в незаполненном объеме. В присутствии пемзы наблюдается образование формальдегида, хотя и незначительное (6—9%), начиная с 400°C. В свободном же объеме формальдегид появляется только при 700°C (выход не более 4%).

Как подтверждение активного участия носителя в процессах протекающих на поверхности серебряного катализатора, можно рассматривать и следующие факты [50]: количество кислорода, сорбированного металлическим серебром, увеличивается лишь при повышении температуры до 200°C, а затем, при нагревании до 700°C, равномерно снижается. При использовании серебра, нанесенного на алюмосиликатные носители, количество поглощенного O₂ растет во всем диапазоне температур от 100 до 600°C. Анало-

гичная зависимость, но при меньшей адсорбции кислорода, наблюдается и для отдельно взятых носителей (без серебра). Считается, что наибольшую активность к кислороду в этих условиях проявляет диоксид кремния. В отличие от металлического серебра, трегерные серебряные контакты сорбируют также значительные количества водорода.

Анализ литературных данных позволяет сформулировать требования, которым должен удовлетворять носитель для серебра.

1. Устойчивость к нагреванию и колебаниям температуры в пределах до 350—900°C. Некоторый запас требуется ввиду возможных изменений температуры в реакторе при колебаниях подачи сырья, воздуха и т. д. Особенно важно подчеркнуть стойкость нагретого носителя по отношению к растрескиванию при попадании на него каплей жидкости, что, как показывает практика, в производственных условиях иногда бывает.

2. Сравнительно небольшая удельная поверхность, отсутствие пор небольшого диаметра. По этой причине для приготовления серебряных катализаторов неприменимы такие носители (сорбенты), как силикагель, активный оксид алюминия, цеолиты. Однако и совершенно непористые материалы (стекло, фарфор) малоэффективны.

3. Отсутствие четко выраженных кислотно-основных свойств, ведущих к повышенной крекирующей способности и углетложению. С этой точки зрения полезно помнить, что поверхность пемзы практически нейтральна (рН 7,3), в то время как силикагель является веществом кислого (4,2), а корунд — основного характера (9,8) [65].

4. С эксплуатационной точки зрения имеют также значение такие свойства, как насыпная плотность (чем легче носитель, тем меньше расход серебра), адгезионные свойства по отношению к серебру, истираемость и т. д.

Ниже сопоставлены физико-химические свойства таких носителей для приготовления серебряного катализатора, как пемза «белая» и модифицированный синтетический алюмосиликат (МАС):

	Пемза	МАС
Удельная поверхность, м ² /г	0,5—1,0	0,5—1,1
Общая пористость, %	40—55	10—15
Плотность, г/см ³		
истинная	2—3	3—3,5
насыпная	0,3—0,9	1,1—1,5
Эффективный радиус пор, г·10 ² , нм	5—100	0,5—2
Механическая прочность на раздавливание, МПа	—	63—65
Массовое содержание железа, %	0,9—1,6	0,02—0,04

Пемза представляет собой пористый вулканический продукт, который образовался при быстром охлаждении лав, сопровождавшихся интенсивным газовыделением [122]. Ее усредненный хи-

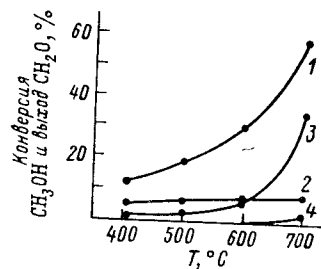


Рис. 19. Разложение метанола в среде воздуха на пемзе (без серебра) и в пустом реакторе: 1 — конверсия CH_3OH на пемзе; 2 — выход CH_2O на пемзе; 3 — конверсия CH_3OH в пустом реакторе; 4 — выход CH_2O в пустом реакторе.

мический массовый состав (в %): SiO_2 67—70, Al_2O_3 14,0—17,0, Fe_2O_3 0,9—1,6, TiO_2 0,13—0,24, MnO 0,06—0,09, MgO до 0,8, CaO 1,6—2,5, Na_2O 3,0—4,1, K_2O 3,0—3,9 [123].

Носитель МАС специально разработан с целью замены пемзы, и по свойствам близок к пемзе, хотя характеризуется более низкой удельной поверхностью и пористостью, а также большей насыпной плотностью.

Изучалась окислительная конверсия метанола в формальдегид на разных катализаторах (табл. 18). Из данных таблицы следует, что за счет более высокой конверсии метанола выход формальдегида на катализаторе Д-53, а также на контакте, приготовленном на основе МАС, заметно выше, чем на СНП.

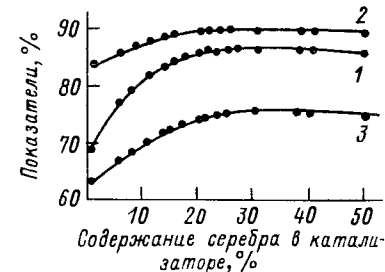
По мнению большинства исследователей повышение доли серебра, осажденного на носитель, выше определенного предела (по разным данным предел этот меняется от 12 до 40%), при кратковременных испытаниях практически не сказывается ни на активности, ни на селективности трегерного катализатора [65, 120, 124]. В соответствии с этим удельная активность катализатора, отнесенная к 1 г Ag , при увеличении количества нанесенного серебра падает [125].

В результате опытов по испытанию МАС, на который было нанесено серебро (от 1 до 50% по массе) было выяснено, что мольная селективность образования формальдегида меняется от 85 до

Таблица 18. Показатели реакции окислительной конверсии метанола в формальдегид на трегерных серебряных катализаторах

Т, °С	Д-53			Серебро на пемзе (40% Ag)			Серебро на носителе МАС (20% Ag)		
	мольная селективность, %	конверсия метанола, %	мольный выход формальдегида, %	мольная селективность, %	конверсия метанола, %	мольный выход формальдегида, %	мольная селективность, %	конверсия метанола, %	мольный выход формальдегида, %
600	89,9	65,3	58,7	89,8	62,9	56,7	89,5	65,1	58,3
630	90,2	72,1	65,1	90,4	69,2	62,6	90,3	72,4	66,4
660	90,9	79,1	71,8	90,3	76,0	68,7	90,8	79,0	71,7
690	90,1	82,9	74,6	89,8	80,5	72,4	90,1	83,2	75,7
720	88,9	86,0	76,4	88,0	84,1	74,0	89,1	86,2	76,8
750	86,3	88,3	76,1	84,9	86,3	73,2	86,5	88,6	76,7

Рис. 20. Зависимость показателей процесса от содержания серебра на носителе МАС: 1 — конверсия CH_3OH ; 2 — селективность процесса по CH_2O ; 3 — выход CH_2O .



91% (рис. 20). Конверсия метанола в значительно большей степени зависит от содержания серебра и меняется от 69 до 86%. Максимальное изменение показателей наблюдается при возрастании содержания серебра от 1 до 15—20%. При дальнейшем увеличении содержания серебра конверсия и селективность практически не меняются. Аналогичный вывод сделан в работе [66].

Однако на практике содержание серебра в катализаторе СНП, как правило, составляет около 40%. Катализаторы с меньшим содержанием серебра быстрее теряют активность и требуют «перенанесения». Судя по производственным данным, недостаточное содержание серебра на носителе начинает проявляться спустя сотни и даже тысячи часов после начала эксплуатации. Можно предположить, что в процессе длительной эксплуатации в восстановительной среде при 600—700°C протекает агломерирование частиц серебра в крупные колонии [129]. В результате этого пики и острые грани на поверхности носителя могут обнажаться и вызывать распад формальдегида и углеотложение. Поэтому для поддержания высокой активности катализатора в течение длительного периода эксплуатации (12—18 мес) слой серебра на поверхности носителя не должен быть слишком тонким.

В некоторых работах указывается, что активность трегерных катализаторов меняется в зависимости от температуры предварительной прокалики. При этом повышение активности отмечалось как в случае, когда температура прокалики (900°C) превышает рабочую [126], так и тогда, когда катализатор прокаливается при более низкой температуре (530—600°C), чем рабочая [65].

В лаборатории автора была исследована активность лабораторных образцов катализатора серебро на МАС, прокаленных при 450, 500, 600, 700, 800, 900 и 950°C. Выбор крайних точек определялся температурой разложения нитрата серебра (444°C) и температурой плавления серебра (960,8°C) [127]. Было найдено, что как конверсия метанола, так и селективность образования формальдегида при изменении температуры прокалики практически не меняются. Эти факты, в соответствии с данными работы [120], показывают, что определяющим фактором эффективности катализатора является именно рабочая температура, а не температура предварительной прокалики. О возможности «сползания» слоя серебра при длительном пребывании в зоне высоких температур уже говорилось выше. Имеются данные [128] о том, что многократная пропитка также не влияет на активность катализатора.

Свежеприготовленный катализатор, независимо от условий приготовления, нуждается в так называемой «разработке». В течение этого периода повышаются конверсия метанола и селективность процесса. В газообразных продуктах реакции содержание водорода возрастает, а оксида углерода и кислорода снижается. По-видимому, во время разработки происходит не только рекристаллизация серебра, но и его активация, заключающаяся в значительном увеличении поверхности металла, что подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями [129], и в повышении количества адсорбированного на серебре кислорода. Кроме того, в процессе разработки может происходить выгорание угля, образовавшегося во время выхода системы на режим.

В работе [128] предлагается для регулирования характера активации кислорода на поверхности серебра в период разработки (и в период стабильной работы) вводить в реакционную смесь на 1 моль метанола отходящие газы или водород в количестве $(0,4-2,0) \cdot 10^{-2}$ моль.

Известно, что активность многих катализаторов можно повысить внедрением небольших количеств веществ, которые сами по себе для данного катализатора — яды. Типичными каталитическими ядами для серебряных контактов, кроме упоминавшегося выше пентакарбонила железа, являются соединения серы, фосфора, мышьяка, галогенов, селена, теллура и др. Некоторые из этих веществ — эффективнейшие модификаторы. Так, в работе [130] модифицирование серебряного контакта проводилось добавками селена и теллура (0,1% к массе серебра). При таком содержании эти добавки подавляют реакцию полного окисления метанола до диоксида углерода, что позволяет повысить молярное отношение $O_2 : CH_3OH$ до 0,41—0,45. При этом, по данным авторов, конверсия метанола возрастает до 95—100%, а селективность процесса до 93—95%. Имеются предложения использовать также сплавы серебра с селеном или сурьмой с содержанием последних 0,5—12,0%. Однако при длительной работе показатели процесса ухудшаются из-за уноса модификаторов с поверхности катализатора. В связи с этим многими авторами рекомендуется способ непрерывной подачи микродобавок в газовую смесь, поступающую на контактирование. Так, введение серы (от 5 до 100 ч. на 1 млн. ч. спирта) приводит к значительному подавлению побочных реакций [131]. Некоторые исследователи предлагают вводить галогенпроизводные как в виде бром- и хлороводорода [132], так и в виде других соединений: хлорида фосфора (III), иодида аммония и т. д. [133]. Среди галогеноводородов более сильным модифицирующим воздействием обладает бромоводород, меньшим хлороводород, а иодоводород вызывает усиленный распад формальдегида до оксида углерода и водорода. Из других галогенпроизводных рекомендуют применять именно соединения иода (PI_3 , SN_3I и др.). Рекомендуемое содержание галогенпроизводных в газовой смеси — 10^{-5} — 10^{-6} моль на 1 моль метанола. Недостаток этого способа — загрязнение формалина модификаторами,

что вызывает необходимость очистки продукта, например анионитами [133].

Большое распространение приобрело модифицирование серебряного катализатора различными металлами и их оксидами. Так, было выявлено промотирующее действие оксидов цинка, бериллия, циркония, сурьмы (III) и некоторых других. С другой стороны, такие оксиды, как олова (IV), марганца (VI), железа (VI), кальция, натрия, титана (IV) в той или иной степени ингибируют процесс окислительного дегидрирования метанола [134]. Имеется ряд патентов, в которых рекомендуется применять сплавы серебра с медью, теллуrom, кадмием [135] и золотом [136, 137]. Если содержание кадмия в сплаве составляет 4—15%, то рекомендуемое соотношение золота с серебром составляет от 0,5:1 до 1:1. В обоих случаях выход повышается на 4—5%.

Была исследована также каталитическая активность сплавов серебра с алюминием, магнием, медью, цинком, галлием, германием, селеном, индием, кадмием, оловом, теллуrom, висмутом [138]. Показано, что степень превращения метанола на серебре и его сплавах с различными добавками, за исключением цинка, германия, галлия, висмута возрастает с увеличением отношения $O_2 : CH_3OH$. Селективность процесса окисления в формальдегид на серебре и его сплавах с теллуrom нечувствительна к повышению этого отношения, тогда как у сплавов серебра с германием, галлием и индием — увеличивается, а у остальных уменьшается. Введение в серебро 10% магния [139], меди и кадмия увеличивает дегидрирующую способность катализатора, повышая тем самым общую конверсию метанола, а присутствие селена и сурьмы увеличивает селективность процесса. Существенно пониженной каталитической активностью обладают сплавы серебра с цинком, галлием и германием. Сплавы серебра с алюминием, теллуrom, оловом по сравнению с чистым серебром также проявляют пониженную активность. Однако по другим наблюдениям, добавки алюминия интенсифицируют процесс [140]. Для сплавления с серебром рекомендуется платина (0,45—0,75%) [113]. Есть указания на целесообразность применения в качестве добавок и оксидов некоторых металлов: молибдена (VI) [141], титана (IV), магния и кальция [142]. В последнем случае массовая доля серебра составляет от 5 до 30% от всего катализатора. Предложено использовать в качестве добавок к серебру пероксиды щелочных и щелочноземельных металлов [114], а также соли серебра — карбонаты и оксалаты [143]. Однако сведений о практическом применении сплавов и модифицирующих добавок пока нет.

Как отмечалось выше, срок службы серебряных катализаторов существенно зависит от целого ряда параметров: от способа приготовления и состава контакта, от степени чистоты сырья, от материалов, из которых изготовлена аппаратура, от резких колебаний режима и т. д. На практике длительность непрерывной работы образца колеблется в пределах от 2—3 до 18—24 мес. Основанием для перегрузки является как снижение активности ката-

лизатора (повышенный «проскок» метанола), так и падение селективности (возрастание содержания оксида и диоксида углерода в контактном газе). Часто оба этих явления возникают одновременно.

Причины снижения эффективности катализатора можно разделить на следующие группы: 1) блокировка поверхности каталитическими ядами; 2) зауглероживание поверхности; 3) изменение дисперсности серебра; 4) потеря механической прочности, растрескивание, переход в пылевидное состояние, спекание и т. д.

При отравлении катализатора сернистыми соединениями рекомендуется регенерация, основанная на окислении отработанного катализатора азотно-воздушной смесью при 450—550 °С с последующим восстановлением водородом при 530—550 °С. Однако при окислении происходит лишь частичное удаление сернистых соединений, а часть их окисляется до сульфатов, которые не удаляются с поверхности катализатора. Поэтому в результате этой операции содержание сернистых соединений в контакте снижается от 0,4% до 0,15%. Восстановление сульфатов водородом до сероводорода приводит к полному удалению серы и полной регенерации катализатора. Во избежание попадания на катализатор оксидов кремния или солей кремниевой кислоты, содержащихся в минерализованной воде, спиртовоздушную смесь рекомендуется перегреть до 200 °С.

Формирование высокомолекулярных углеродистых соединений, образования которых имеют дендритовидную структуру и проникают глубоко в поры контакта, характерно для подавляющего большинства высокотемпературных гетерогенных процессов. Характерным свойством этих соединений, часто условно называемых углем или коксом, является способность существовать при высоких температурах в присутствии кислорода, т. е. в условиях, при которых обычный углерод полностью сгорает. Более того, повышение температуры окислительной конверсии метанола увеличивает коксоотложение.

Ниже представлена зависимость количества углеродистых отложений от температуры окислительной конверсии метанола (катализатор — 20% серебра на корунде, мольное отношение кислород: метанол = 0,36, продолжительность опытов 20 ч.) [144, 145]

	580 °С	630 °С	650 °С	700 °С
Количество угля, (от массы катализатора), %	0,4—0,6	0,7—1,0	1,1—1,3	4,5—5,0

Количество углеродистых отложений резко возрастает при наличии в метаноле примесей других, менее прочных органических соединений — углеводов, спиртов, кислот и т. д. Процесс образования этих отложений протекает довольно медленно и в кратковременных опытах малозаметен.

Определенное влияние на закоксование катализатора оказывает природа носителя. Наиболее важную роль здесь играет наличие кислотных центров, ускоряющих распад органических мо-

лекул. Так, количество продуктов уплотнения (выраженное в мг на 1 м² поверхности), для корунда, характеризующегося значительно более высокой кислотностью, чем кристобаллит, превышает углеотложение на последнем на порядок [145]. Интенсивности закоксования способствует увеличение доли пор малого диаметра, а также увеличение общей поверхности [146, 147].

Поскольку эффективный выжиг кокса с поверхности трегерных серебряных катализаторов требует повышения температуры по крайней мере до 800—850 °С и выше, при которых возможно «сползание» и агломерирование серебра, окислительная регенерация зауглероженного катализатора практически не применяется. Выжиг кокса целесообразно сочетать с рекристаллизацией серебра, заключающейся в растворении металла в слабой азотной кислоте с последующим выпариванием воды и прокаливанием.

По мнению некоторых исследователей, конверсию метанола можно повысить, практически без потерь селективности, если слой катализатора секционировать. Наибольший эффект был получен при использовании многослойных или секционированных реакторов с компактным (нанесенным) катализатором. Применение системы из нескольких слоев серебра, обладающего высокой теплопроводностью, по-видимому, позволяет в значительной мере уменьшить адиабатический разогрев.

В начале 60-х годов японская фирма Sumitomo взяла патент на использование трехслойного компактного катализатора, причем верхние два слоя представляли собой кристаллы размером 0,8—1,0 мм, а нижний слой — серебро в виде тонких нитей [148].

По предложению фирмы BaSF [149] серебряный катализатор делится на четыре слоя общей высотой 20—30 мм, а серебряное кольцо по периметру реактора выполняет функции пятого слоя. Характерной особенностью патентов фирмы является применение бидисперсных гранул серебра. Так, в нижней части слоя рекомендуется размещать гранулы с размером менее 0,3 мм, количество которых составляет 1/8 от общего количества серебра. Оставшаяся часть катализатора в виде гранул размером до 1—3 мм насыпается поверх мелких частиц [117, 150]. Мольный выход формальдегида по одному из примеров равен 88%. Применение двухслойного катализатора позволяет проводить процесс с конверсией метанола до 97,4% при мольной селективности 89—90% [151]. Многослойные серебряные катализаторы нашли применение на практике.

Другим вариантом рассматриваемого направления является использование секционированных реакторов. Основное отличие секционированного реактора от односекционного многослойного заключается в том, что часть воздуха подается совместно с потоком сырья, а часть отдельно — на каждую секцию. Первое предложение применять двухсекционный реактор с компактным серебряным контактом относится к 1949 г. Значительно позднее (в 1976 г.) появилось более детальное описание метода [152]. На первой секции рекомендуется использовать серебро в виде сетки

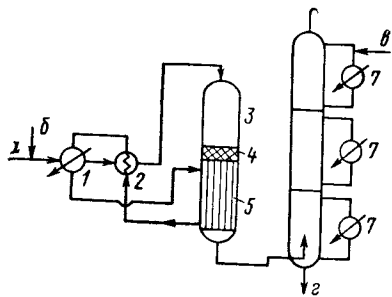


Рис. 21. Технологическая схема производства формальдегида окислительной конверсией метанола на серебряном катализаторе:

1 — испаритель; 2 — теплообменник; 3 — реактор; 4 — катализатор; 5 — подконтактный холодильник; 6 — абсорбер; 7 — теплообменник. а — воздух; б — метанол; в — вода; г — метанольный формалин.

или нанесенное на оксид алюминия, во второй секции применялись кристаллы серебра размером 0,2—1,5 мм. Мольное отношение кислород:метанол на первой секции (0,20—0,25) обеспечивало температуру процесса 600—650 °С. Суммарное мольное отношение реагентов на обеих секциях не превышало стехиометрическое. Конверсия метанола в этом процессе составляла 97,2%, мольная селективность образования формальдегида 90,7%. Содержание непрореагировавшего спирта в 60% формалине не превышало 2%.

Последующие усовершенствования касались, в основном, способа приготовления катализатора. Так, в патенте [153] рекомендуется — применять в качестве контакта второй секции состав, приготовленный спеканием двух слоев серебра. Верхний слой (высота 10—100 мм) имеет объем пор 75—90%, пористость нижнего слоя (высота 5—20 мм) — 65—75%. Также рекомендуется применять сплав серебра с золотом в соотношении $Ag: Au = 50:50$ и 40:60 при температуре реакции на обеих секциях не выше 600 °С. Максимальное мольное отношение $O_2: CH_3OH$ также не превышает 0,5. В этом варианте достигаются следующие показатели: конверсия метанола 98,0—98,6%, мольная селективность 88,1—89,6%. В случае проведения процесса с использованием указанного сплава на одной секции конверсия составляла 89,8%, а мольная селективность 91,8%.

Имеются предложения о секционировании реакторов с треггерным серебряным катализатором типа СНП [154]. Однако практического применения такие системы не нашли, по-видимому, вследствие падения селективности основной реакции при повышении конверсии метанола.

На схеме производства формальдегида (рис. 21) на катализаторе серебро на носителе [33] метанол, содержащий 20—25% воды, поступает в испаритель 1, где испаряется в токе воздуха. Паровоздушная смесь перегревается до 110 °С в теплообменнике 2 и подается в верхнюю часть реактора 3. При пуске системы слой катализатора в реакторе разогревается до 250—300 °С с помощью специальных электроподогревателей, а после «зажигания» слоя (для контроля за этим явлением в некоторых реакторах установлено смотровое окошко) температура катализатора поддерживается на заданном уровне за счет тепла реакции. Пройдя

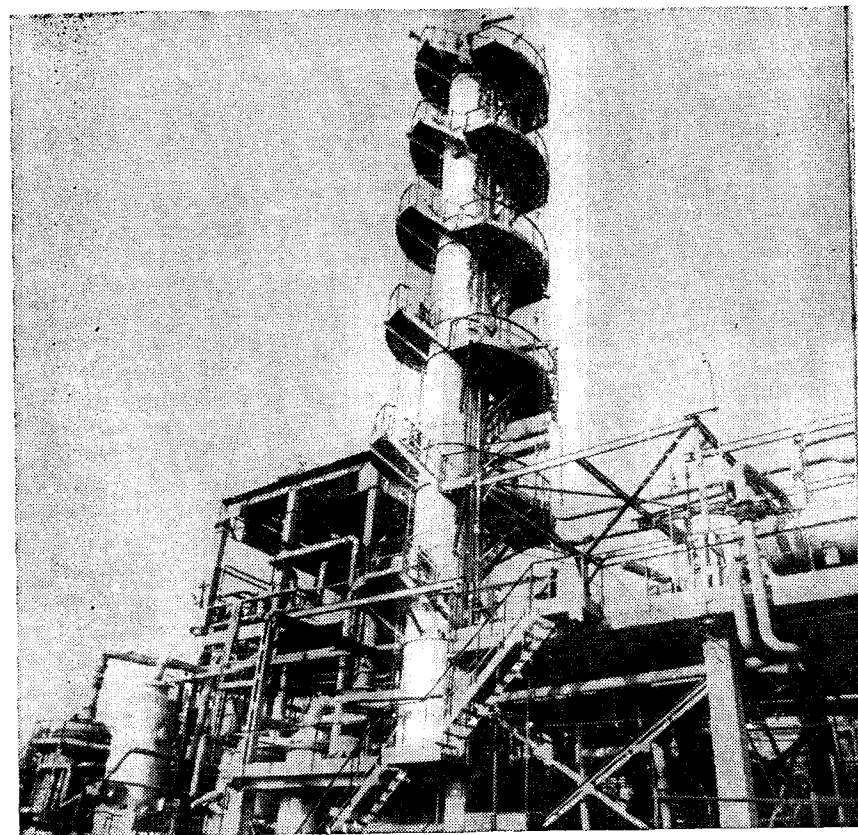


Рис. 21а. Общий вид установки по получению формальдегида окислительной конверсией метанола на серебряном катализаторе (производительность 30 тыс. т/год).

с высокой скоростью через слой катализатора, реакционная смесь охлаждается в подконтактном холодильнике 5, выполненном как одно целое с реактором. Далее газообразные продукты реакции поступают в абсорбер 6, где из них извлекаются формальдегид и непрореагировавший метанол. Абсорбер, представляющий собой тарельчатую колонну, разделен на три секции. Нижняя секция орошается формалином, средняя — раствором, содержащим 15—20% формальдегида, а верхняя — чистой водой. Из низа абсорбера выходит товарный формалин. В случае необходимости формалин подвергают обезметаноливанью (см. гл. 6).

Часть промышленных установок работает под умеренным вакуумом, что улучшает экологическую обстановку на производстве. Однако большинство технологических линий эксплуатируется при небольшом избыточном давлении.

Практически не отличается от описанной технологической схемы (рис. 21а) структура установок, на которых применяется ме-

галлический серебряный катализатор [41, 109]. С целью распределения парогазового сырьевого потока по сечению реактора и для повышения конверсии рекомендуется [155] под слоем катализатора помещать слой инертного материала (например, кварцевый песок), обладающего значительно большим (в 1,2—5,0 раз) сопротивлением, чем слой катализатора. Это позволяет повысить конверсию метанола до 94%. Однако мольная селективность процесса снижается до 87,8%, вероятно, за счет увеличения времени пребывания формальдегида в реакционной зоне, а также вследствие удлинения пути контактных газов до подконтактного холодильника.

Высказывалось предложение загружать свежий катализатор по мере дезактивации ранее загруженного, не прибегая к остановке системы. С этой целью в верхний конус вмонтировано герметичное вращающееся устройство (в виде изогнутой трубы), через которое вводятся кристаллы свежего серебра [156]. Форма «трубы» и скорость ее вращения рассчитаны таким образом, чтобы обеспечивалось равномерное нанесение добавляемого катализатора.

Для повышения эффективности закаливания контактного газа рекомендуется верхнюю трубную решетку делать вогнутой и помещать между реакционной зоной и подконтактным холодильником гибкую металлическую пластинку [157]. Указанное устройство позволяет сократить потери формальдегида до 1% от количества, образовавшегося в реакционной зоне.

В ряде патентов предлагается использовать тепло отходящих газов для обогрева реактора [158], подогрева воздуха [159], получения водяного пара, используемого для испарения метанола [160]. Для упрощения аппаратного оформления процесса предлагается испарять водно-метанольную шихту не в отдельном аппарате, а в межтрубном пространстве подконтактного теплообменника [161].

Рекомендуются схемы, обеспечивающие мягкое испарение метанола и позволяющие более четко поддерживать скорости подачи реагентов и мольное отношение кислород: метанол [162].

Предлагается схема [163], по которой реакционный газ, выходя из реактора, попадает в поглотительный резервуар, заполненный паром, состоящим из формальдегида (8%), метанола (2%) и воды. Благодаря усовершенствованию удалось повысить мольный выход формальдегида от 82 до 95%.

Имеются работы по усовершенствованию контроля за работой реактора и оптимизации производства формальдегида [164], а также по выбору критерия оптимального управления этим процессом [166].

Получение формальдегида на оксидных катализаторах

Первое подробное исследование по получению формальдегида из метанола в присутствии смеси оксидов железа и молибдена проведено в начале 30-х годов [167]. Обширный поток публика-

ций по научному обоснованию и технологии применения оксидных контактов возник в конце 50-х годов, после появления информации о промышленной реализации метода вначале фирмой du Pont de Nemours, а затем Reichhold Chemical, Montecatini, Lummus и др. [1]. В Советском Союзе систематические исследования в данной области проводятся, главным образом, Боресковым и его школой [168], причем некоторые варианты технологии доведены до стадии опытно-промышленной проверки [169, 170].

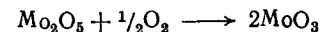
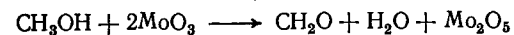
Каталитическая активность оксидов металлов (т. е. конверсия метанола) меняется в ряду $\text{MoO}_3 < \text{TiO}_2 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{NiO} < \text{V}_2\text{O}_5 < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{CuO} < \text{Co}_3\text{O}_4$, а селективность по формальдегиду почти в обратной последовательности: $\text{Co}_3\text{O}_4 < \text{CuO} < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{NiO} < \text{V}_2\text{O}_5 < \text{TiO}_2 < \text{MoO}_3$ [168, 171].

Как показал Попов [168], соответствующие показатели для молибдатов металлов меняются в рядах $\text{Na} \approx \text{Ca} < \text{Sr} \leq \text{Ni} < \text{MoO}_3 < \text{Ba} < \text{Pb} < \text{Cr} < \text{Cd} \leq \text{Bi} \leq \text{Co} < \text{Fe}$ и $\text{Cr} < \text{Co} < \text{Fe} < \text{Bi} < \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Ba} < \text{Ca} < \text{Na} < \text{Pb}$.

Однако наибольшей эффективностью по обоим показателям обладают катализаторы, содержащие избыточный оксид молибдена (мольная доля 10% и более). В этом случае наблюдаются следующие последовательности: по активности — $\text{MoO}_3 < \text{Na} < \text{Sr} \leq \text{Ni} \leq \text{Pb} \leq \text{Ba} < \text{Cd} < \text{Co} < \text{Ca} < \text{Bi} < \text{Cr} < \text{Fe}$, а по селективности — $\text{Ba} \approx \text{Sr} < \text{Ni} < \text{Ca} < \text{Bi} \approx \text{Pb} < \text{Co} < \text{Cd} < \text{Cr} \approx \text{Fe}$.

На практике в качестве катализатора наибольшее распространение получила смесь оксидов железа(III) и молибдена(VI) MoO_3 с атомным соотношением молибдена к железу от 1,7 до 2,5. Готовят катализатор соосаждением подходящей соли железа(III), например хлорида или нитрата, с молибдатов аммония. При нагревании и прокалке исходная смесь превращается в твердый раствор оксида молибдена(VI) в молибдате железа. Атомы Mo находятся внутри кислородных тетраэдров и октаэдров.

Окисление метанола на оксидных катализаторах протекает по окислительно-восстановительному механизму, например:



или



Некоторые авторы считают, что в окислительно-восстановительном акте участвуют также ионы железа [172, 173].

Таким образом, в основе превращения метанола на окисном контакте, как и на серебре, лежит реакция окислительного дегидрирования метанола. По существу единственной побочной реакцией данного процесса является дальнейшее окисление образовавшегося формальдегида. См. ур. (13) — (14).

Лимитирующая стадия как основной, так и побочной реакции — взаимодействие метанола с поверхностным кислородом,

* Уравнение (10).

собственно основной химический акт. Образующаяся вода оказывает тормозящее действие на обе реакции. Кроме того, метанол тормозит окисление формальдегида до оксида углерода и воды.

Окисные катализаторы значительно менее чувствительны к примесям, чем серебряный и его аналоги.

Выражения для скорости реакции (11) и (13)—(14) при постоянной температуре, согласующиеся с результатами кинетических исследований различных авторов, имеют вид [168]:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{d\tau} = \frac{k_1[\text{CH}_3\text{OH}]}{1 + a_1[\text{CH}_3\text{OH}] + a_2[\text{H}_2\text{O}] + a_3\frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{O}_2]}}$$

и

$$-\frac{d[\text{CH}_2\text{O}]}{d\tau} = \frac{k_2[\text{CH}_2\text{O}]}{1 + b_1[\text{CH}_3\text{OH}] + b_2[\text{H}_2\text{O}] + b_3\frac{[\text{CH}_2\text{O}]}{[\text{O}_2]}}$$

где k_1 и k_2 — константы скорости лимитирующей стадии, a_1, a_2, a_3, b_1, b_2 и b_3 — кинетические коэффициенты (комбинации констант скорости элементарных стадий).

Аррениусовские уравнения для k_1 и k_2 [в мл/(м²·с)] и зерен катализатора определенного размера предложены в форме:

$$k_1 = 2,33 \cdot 10^8 \exp(-18500/RT)$$

$$k_2 = 2,05 \cdot \exp(-3600/RT)$$

Из схемы видно, что для поддержания активности катализатора реакцию необходимо проводить в избытке кислорода, поскольку в противном случае под действием метанола и формальдегида катализатор быстро восстановится. Из этого, с учетом пределов взрываемости реакционных смесей, следует важнейшая особенность получения формальдегида на окисдных контактах: реакцию проводят при соотношении реагентов и воздуха ниже нижнего предела взрываемости, а именно, при содержании метанола в исходной смеси не выше 7—8%. Из сопоставления уравнений для k_1 и k_2 видно, что энергии активации основной реакции более, чем в пять раз превышает соответствующий показатель побочной реакции и, следовательно, выход формальдегида должен увеличиваться при возрастании температуры. Однако экспериментально было показано, что при температуре выше 400°C катализатор теряет активность из-за уноса сравнительно летучих продуктов оксидов молибдена: по мнению Попова [168], состав этих летучих соединений может быть выражен формулами $\text{MoO}_2(\text{OSn})_2$, $\text{MoO}_2(\text{OH})\text{OSn}$, $\text{MoO}_2(\text{OH})$ и т. д. Кроме того, при превышении этого предела, как было показано, становятся ощутимыми потери формальдегида из-за термического распада. С учетом этих соотношений, рабочая температура процесса поддерживается на уровне 350—390°C. Стабильность катализатора можно повысить путем применения различных добавок, например соединений хрома [168]. По данным работы [174], олово способствует удерживанию молибдена на поверхности катализатора:

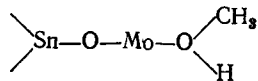
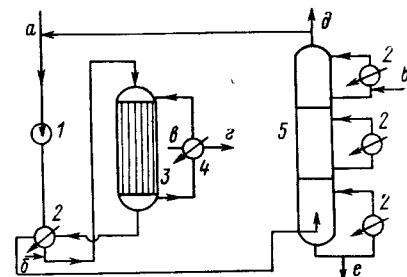


Рис. 22. Технологическая схема производства формальдегида окислительной конверсией метанола на оксидном катализаторе:

1 — компрессор; 2, 4 — теплообменники; 3 — реактор; 5 — скруббер. а — свежий воздух; б — метанол; в — вода; г — вторичный водяной пар; д — отработанный воздух; е — формалин.



Существенно отметить, что, изменяя состав оксидного контакта, а также условия, можно в той или иной степени перевести реакцию превращения метанола на получение в качестве конечного продукта не формальдегида, а метилформиата. Так, при использовании в качестве катализатора смеси оксидов олова и молибдена в атомном соотношении 7:3 и 160°C мольная селективность образования метилформиата достигает 90%, при конверсии метанола 72% [27]*. С более низкой селективностью (20—70%) получается метилформиат и при применении систем Fe—Mo, Sn—W, Sn—P и др.

Метилформиат с мольным выходом 35—40% за переход может также быть получен димеризационным дегидрированием метанола над восстановленным медным катализатором, промотированным металлами III^a или IV^a группы (цирконий, иттрий), причем мольная селективность по метилформиату достигает 95% [398].

Характеристика одного из промышленных образцов железомолибденового катализатора приведена ниже [29]:

Внешний вид	Гранулы желто-зеленого цвета
Химический состав	Смесь молибдата железа и триоксида молибдена
Диаметр и высота гранул, мм	3—3,5
Плотность, кг/м ³	3600—3800
истинная	1350
кажущаяся	950—1300
насыпная	(6—9) · 10 ⁻³
Удельная поверхность, $s \cdot 10^{-3}$, м ² /кг	0,3 · 10 ³
Пористая структура	140—220
объем пор, м ³ /кг · 10 ³	
преобладающий радиус пор, им	
Механическая прочность на раздавливание (прибор МП-2М), МПа	
средняя	1,5
минимальная	0,6

За счет проведения процесса в кинетической области для основной реакции и высокой селективности оксидного контакта

* Соотношение $\text{CH}_3\text{OH} : \text{O}_2 : \text{N}_2 \approx 3 : 2 : 180$.

конверсия метанола может быть доведена до 98—99%, при мольном выходе формальдегида на пропущенное сырье 95—96%.

По технологии фирмы Montecatini (в настоящее время Montedison), окисление метанола проводят в кожухотрубных изотермических реакторах с трубками небольшого диаметра.

Характеристика промышленных реакторов получения формальдегида на оксидном катализаторе [170]:

Производительность (по 37% формалину), тыс. т/год	10	25
Размеры реактора, м		
диаметр	2	2,5
высота	2,3	3,5
внутренний диаметр трубки	14,5 · 10 ⁻³	20 · 10 ⁻³
Температура, °С		
хладагента	275—290	250—260
в трубке («горячая точка»)	360—380	370—390
Гидравлическое сопротивление, МПа	0,017—0—0,27	0,025—0,035

Ниже приведены основные показатели работы промышленных агрегатов по получению формалина на оксидном катализаторе [170]:

Годовая производительность, тыс. т	10—25
Массовая доля в формалине, %	
метанола, не более	0,6
муравьиной кислоты, не более	0,02
Массовая доля метанола в паровоздушной смеси на входе в реактор, %	6—7
Расход (на 37% формалин)	
электроэнергии, кВт·ч/т	160
охлаждающей воды, м ³ /т	25—28
Выход формалина, кг/(т·ч)	1300—1600
Гидравлическое сопротивление реактора, МПа	0,05—0,06

Как следует из сопоставления приведенных данных, применение оксидного катализатора позволяет получать формалин с содержанием метанола не выше 0,6% и, что весьма важно, с крайне низким содержанием муравьиной кислоты (менее 0,02%).

На рис. 22 дана схема этого процесса [33, 170].

Очищенный воздух с помощью воздуходувки подается в теплообменник 2, где нагревается за счет тепла контактных газов. В трубопровод после теплообменника впрыскивается метанол. Нагретая до 180 °С спиртовоздушная смесь, содержащая 6—7% (по массе) метанола, поступает в верхнюю часть реактора 3. Температура внутри трубок с катализатором составляет 360—380 °С, а в межтрубном пространстве 250—290 °С. Термостатирование реактора осуществляется с помощью нагретого теплоносителя (хладагента). По данным фирмы Montecatini [1], срок службы оксидного катализатора составляет около полутора лет, причем производительность 1 кг катализатора превышает 20 т

Таблица 19. Сопоставление методов окислительной конверсии метанола

Метод	Преимущества	Недостатки
На серебряном катализаторе	<ol style="list-style-type: none"> 1. Практически нет ограничений по мощности единичной установки 2. Простота конструкции реактора 3. Низкая металлоемкость и энергоемкость 4. Высокая производительность 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Высокий расходный коэффициент по сырью 2. Наличие в формалине до 8—11% метанола 3. Повышенное содержание муравьиной кислоты в обезметанолённом формалине 4. Расход драгоценного металла — серебра
На оксидном катализаторе	<ol style="list-style-type: none"> 1. Низкий расходный коэффициент по сырью 2. Товарный формалин содержит не более 0,6—1% метанола и не выше 0,02% муравьиной кислоты 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Повышенный расход энергии и воздуха 2. Ограничения по единичной мощности установки 3. Сложность эксплуатации и ремонта реактора 4. Повышенная металлоемкость 5. Низкая производительность

37%-ного раствора формальдегида. Избыточное тепло реакции используется в теплообменнике 4 для получения вторичного пара. Контактный газ, охлажденный до 140 °С, из реактора направляется в нижнюю часть скруббера 5. Примерно одна треть газов после абсорбера поступает на факел, а оставшееся количество подается в рецикл. Из нижней части абсорбера выводится 37% формалин.

Естественно возникает вопрос о технико-экономическом сопоставлении двух рассмотренных фундаментальных вариантов окислительной конверсии метанола — на металлических (серебряных) и оксидных (железомолибденовых) катализаторах. Эта задача непростая, так как помимо опубликованных, часто рекламных показателей, необходимо учитывать и изменяющиеся цены на сырье, и энергоресурсы, и материалы, и требуемое качество продукта, а также оценивать даже такие, например, детали, что безметанольный формалин не может храниться сколько-нибудь длительное время, особенно в холодную погоду, а должен немедленно перерабатываться и т. д. и т. п. Однако можно выделить и сопоставить преимущества и недостатки обоих методов (табл. 19). Как следует из данных таблицы, оба метода имеют определенные преимущества и недостатки. Однако попытки более детального сопоставления, неоднократно предпринимавшиеся специалистами, показали, что различия в расчетной себестоимости формальдегида не выходят за пределы погрешности расчетов. В целом, по-видимому, можно заключить, что применение технологии с оксидным катализатором заслуживает некоторого предпочтения в случаях, когда требуемая производительность по формальдегиду не-

велика (не более 8—10 тыс. т/год), причем формалин может «с ходу» перерабатываться на месте. Этот метод полезен также, когда на товарный продукт накладываются жесткие ограничения по содержанию муравьиной кислоты. Для создания крупных производств, в том числе рассчитанных на продажу формалина на экспорт, определенного предпочтения заслуживает процесс на серебре.

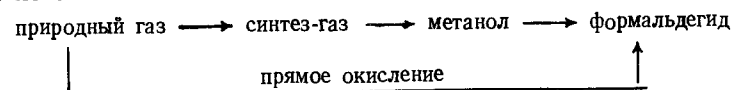
Сопоставляя достоинства и недостатки обоих методов, естественно предположить, что первые можно объединить, а вторые, в известной мере уменьшить, если вначале пропустить метанол через серебряный, а затем через оксидный контакт. Первое предложение было сделано Пэйном [175]. На первой секции предлагалось поместить кристаллическое серебро, а на второй (по ходу сырья) — оксидный железомолибденовый катализатор. Поскольку реакция на серебряном катализаторе проводится в недостатке, а на оксидном — в избытке кислорода, к смеси газообразных продуктов, выходящей из секции, добавляется расчетное количество воздуха. Как следует из описания патента, суммарная мольная конверсия метанола после обеих секций составляет 99,1%, при мольной селективности образования формальдегида 90,5%. В других патентах [175] для второй секции рекомендуются окисные катализаторы, содержащие оксиды фосфора, висмута, молибдена и др.

Комбинированная система из трегерного серебряного и оксидного железомолибденового катализатора обеспечивает практически полную конверсию метанола при мольной селективности около 90%. Содержание формальдегида в контактном газе составляет 17—20%, что приближается к соответствующему значению для односекционного реактора с серебром (21—23%) и значительно превосходит этот показатель для односекционного реактора с оксидным контактом (6—8%). Однако практическая реализация комбинированного катализатора встречает ряд трудностей. Так перепад температур между секциями достигает 400°C и более, что сложно реализовать в одном блоке. Обращает на себя внимание большая разница в объемах катализатора на первой и второй секциях (почти в 25 раз!). При добавлении воздуха и смеси газообразных продуктов из первой секции необходимо перейти через область взрывных концентраций и т. д. Сведений об испытаниях комбинированной системы в производственных условиях пока нет.

ОКИСЛЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА И НИЗШИХ ПАРАФИНОВ

С точки зрения доступности и дешевизны сырья, а также простоты технологии, получение формальдегида прямым окислением природного газа, состоящего, в основном, из метана, кислородом воздуха заслуживает предпочтения перед сравнительно сложным

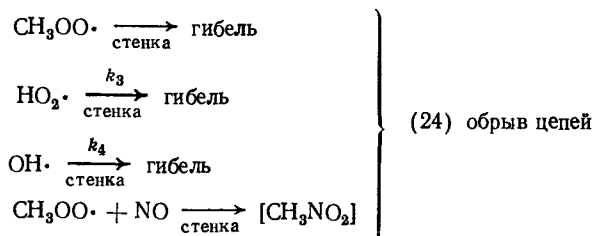
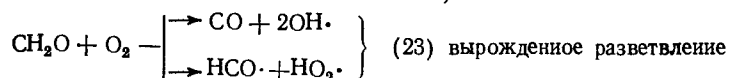
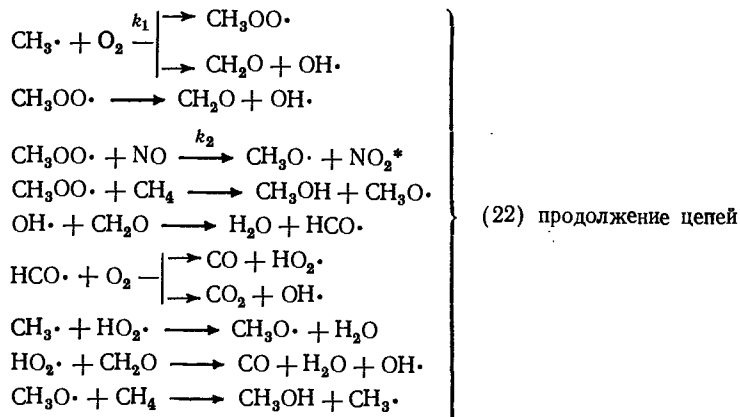
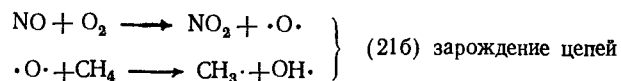
и многостадийным синтезом формальдегида через метанол, что видно из схемы:



Однако на практике получение формальдегида окислением метана сопряжено с целым рядом трудностей, важнейшие из которых связаны с недостаточной устойчивостью формальдегида в условиях реакции. Известно, что некатализируемое (неиницированное) окисление метана с заметной скоростью происходит при температуре выше 600°C (под вакуумом выше 540°C [176]). В то же время термическое разложение формальдегида наблюдается уже при 400°C [1]. Образовавшийся формальдегид, кроме того, в присутствии кислорода, легко подвергается дальнейшему окислению. В силу этих причин на практике окисление метана, даже в присутствии инициаторов проводят при малых значениях конверсии, причем и в этих условиях селективность образования формальдегида невысока. Поэтому рассматриваемый метод в балансе производства формальдегида как в СССР, так и за рубежом, занимает весьма скромное место (см. табл. 14). Тем не менее, в ближайшей перспективе, с учетом возрастающей дефицитности метанола и сравнительной доступности природного и попутного газа, можно ожидать известного прогресса как в исследовательских работах и поисках новых технологических приемов окисления, так и в расширении соответствующих производств.

Гомогенное окисление метана представляет собой типичную свободнорадикальную реакцию. В отсутствие инициаторов реакция характеризуется наличием индукционного периода [1, 176, 177]. Для устранения или уменьшения последнего к метано-воздушной смеси добавляют вещества, легко распадающиеся на свободные радикалы — чаще всего азотную кислоту или оксид азота (II), а также озон, пероксид водорода, галогены, галогеноводороды и галогеналкиды, летучие алкилы свинца и т. д. [1, 176, 178, 179]. В работах [180] в качестве инициатора рекомендуется применять диметиловый эфир, не загрязняющий продукты реакции посторонними примесями. Для облегчения зарождения цепей на стенках реактора последние обрабатываются раствором борной кислоты и ее производных [181, 182]. Реакция ускоряется также под влиянием УФ- и γ -излучения, ультразвука [183], тихого электрического разряда [184], водородного пламени [185] и плазменной струи [186]. В последнем случае в качестве окислителя применяют диоксид углерода. Характерно, что реакция фотоокисления метана в формальдегид в присутствии оксидов азота рассматривается как модель процесса, протекающего в атмосфере Земли [187]. В результате систематических исследований реакции окисления метана кислородом воздуха с добавлением оксидов азота при 600—700°C была предложена схема протекающих элементарных превращений, состоящая из 15 реакций [176]. В более

поздних работах [188—190] в эту схему включается от 24 до 39 индивидуальных реакций. С учетом работ [190—192] механизм рассматриваемой цепной реакции может быть представлен следующим образом:



Для отдельных превращений системы (216)—(24) рекомендовались следующие соотношения:

$$\lg k_1 = 12,30 - 13340/RT \text{ см}^3/(\text{моль}\cdot\text{с}); \quad 600 - 1400^\circ\text{C} [191]$$

$$k_2 = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}; \quad 25^\circ\text{C} [192]$$

$$k_3 = 30 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}; \quad 476^\circ\text{C} [191]$$

$$k_4 = 26 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}; \quad 476^\circ\text{C} [191]$$

Энергия активации суммарной реакции (216) равна 117, а реакции (22) 301 ± 13 кДж [176].

Превращение метана ускоряется при добавлении к исходной смеси продуктов окисления. Автокаталитический эффект возрастает в ряду $\text{CO} < \text{CH}_2\text{O} < \text{H}_2 < \text{OH}\cdot$ [189].

* Наличием радикала $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ объясняется голубое свечение, предшествующее воспламенению смеси метан — кислород [192].

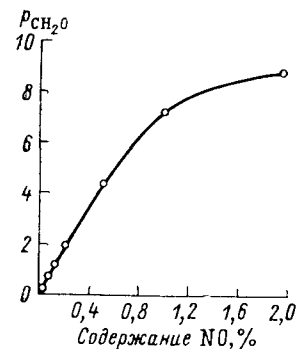


Рис. 23. Зависимость выхода формальдегида от содержания NO в метано-воздушной смеси при 650°C [176].

Время пребывания смеси в зоне рабочих температур 0,1 с, соотношение $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 9 : 1 : 10$.

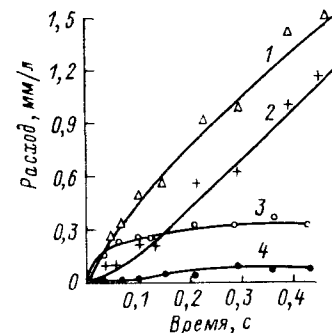
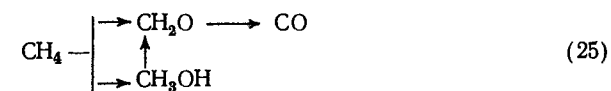


Рис. 24. Кинетические кривые расходования метана и накопления продуктов окисления при 700°C [45].

Содержание N_2O_2 в исходной смеси 0,1%;
1 — метан; 2 — оксид углерода; 3 — формальдегид; 4 — метанол.

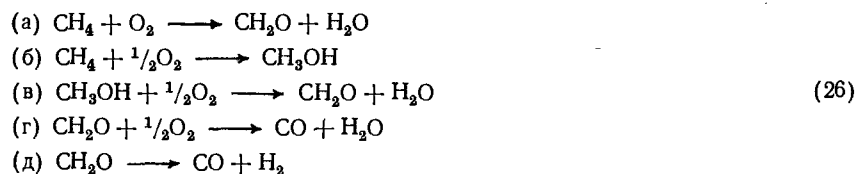
Зависимость выхода формальдегида от содержания оксида азота (II) (рис. 23), указывает на наличие предела эффективного действия, характерного для инициаторов цепной реакции. Сопоставление кривых расходования метана (рис. 24) приводит к заключению, что при окислении очень быстро устанавливаются стационарные концентрации формальдегида и метанола. Соотношение этих продуктов; а следовательно, и скоростей их образования, в ходе реакции практически не меняется и составляет примерно 1:9. По мере дальнейшего развития реакции происходит лишь накопление больших количеств оксида углерода, во много раз превосходящих содержание и метанола, и формальдегида. Применение метода радиоактивных индикаторов (метанол $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ и формальдегид $^{14}\text{CH}_2\text{O}$) позволило установить последовательность элементарных превращений в виде:



На схеме (25) видно, что метанол и формальдегид образуются параллельно, а на последующих стадиях метанол превращается в формальдегид, а последний — в оксид углерода. Понижение температуры и повышение общего давления увеличивает выход метанола [193, 194]. Концентрация метана в смеси с воздухом обычно находится выше верхнего предела взрываемости (табл. 20).

Схема (216)—(24) эквивалентна системе стехиометрических уравнений, в которой дополнительно фигурирует уравнение тер-

мического распада формальдегида:



По мнению Уокера [1], наиболее существенной статьей потерь формальдегида является реакция его окисления до оксида углерода и воды (г). В целом, при гомогенном газофазном окислении метана выход формальдегида за проход, как правило, не превышает 3%, при селективности на уровне 10—25%.

С целью интенсификации процесса окисления предложен целый ряд гетерогенных катализаторов. При 500—700°C ускоряющее действие на превращение метана, по-видимому, оказывают многие твердые материалы, например алюмосиликаты, кварц и т. п., благодаря наличию геометрически и энергетически неоднородных участков поверхности и, в особенности, кислотных центров. Реакцию можно проводить как в стационарном, так и в кипящем слое [195]. Для повышения активности алюмосиликаты пропитывают растворами кислот, например фосфорной, борной [196]. Значительное число работ посвящено применению контактов, на которые нанесены оксиды различных элементов, главным образом металлов [196—200]. Так, в работе [197] найдено, что каталитическая активность металлов меняется в ряду: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Ni}_2\text{O}_3 > \text{MoO}_3 > \text{CuO} > \text{CdO} > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3$. Контакт, представляющий собою шарики из алюмосиликата диаметром 0,75 мм (катализатор для крекинга нефтепродуктов), на которые было нанесено 1,5% оксида железа(III), обеспечивал выход формальдегида 1,8—1,9% на пропущенный метан, а катализатор с 3—7% оксида магния 2,1—2,3%. Несколько более высокие показатели были получены с катализатором, в котором в качестве носителя применялся алюмосиликат, содержащий 10—11%

оксида алюминия, а в качестве активного компонента — фосфат церия (2%) и оксид фосфора (0,05—0,06%). В этом случае при 750°C выход формальдегида составлял 2,6%. В работе [198] на упоминавшийся выше шариковый алюмосиликат был нанесен оксид хрома(III). При конверсии метана 16—17% выход формальдегида составил примерно 10 г/м³ (1,3%). Применение фосфа-

Таблица 20. Пределы воспламенения (взрываемости) смесей углеводородов с воздухом [33]

Углеводород	Объемное содержание углеводородов, %	
	нижний предел	верхний предел
Метан	5	15
Этан	3,2	12,5
Пропан	2,1	9,5
Бутан	1,5	9,1
Пентан	1,4	7,8

тов алюминия и железа [199] в компактном виде, т. е. без носителя, обеспечивало лишь невысокую селективность образования формальдегида (7—9% при 650°C). В свете этих результатов несколько неожиданно выглядит весьма высокая селективность нанесенного алюмосиликатного катализатора [196]. Исходный алюмосиликат, содержащий 0,3—0,4% оксида алюминия, был пропитан раствором ортофосфорной кислоты, после чего кислота нейтрализовалась гидроксидом железа(III). Обработанный таким образом в осадке ортофосфат железа(III) катализатор имел удельную поверхность 28,3 м²/г. Образец катализатора помещали в реактор проточно-циркуляционной установки с высотой слоя 25 мм. Метан окислялся кислородом при отношении 2:1. При 650°C, объемной скорости подачи сырья 250 и скорости циркуляции 170 л/ч селективность по формальдегиду достигла 65,3%. Селективность на уровне 30—40% в этих же условиях показали образцы катализаторов с другими способами нанесения ортофосфата железа(III). Представляет несомненный интерес продолжение испытаний катализаторов данного типа в условиях, приближенных к производственным.

Отдельную группу составляют трегерные катализаторы на основе металлов I группы, а также палладия. Так, в присутствии катализатора 0,5% Pd/Al₂O₃ и небольших добавок галогеналкилов конверсия метана при 480°C составила 22,6%, а селективность образования формальдегида 34% [201]. Трегерные контакты, содержащие медь или серебро [202], по-видимому, сходны с катализаторами окислительной конверсии метанола.

По механизму высокотемпературное гетерогенно-каталитическое окисление метана представляет собою поверхностно-объемную реакцию, аналогичную рассмотренной выше окислительной конверсии метанола на серебряных контактах [203].

Несмотря на благоприятные показатели лабораторных исследований практического применения гетерогенно-каталитические методы окисления метана в формальдегид пока не нашли.

Производство формальдегида инициированным гомогенным газофазным окислением природного газа создано в ФРГ фирмой Gütehoffnungshutte AG [205, 206] (рис. 25). В качестве инициатора применяется смесь оксидов азота. Последняя получается в рамках основного производства сжиганием аммиака над платиновым катализатором. Исходный природный газ, содержащий около 98% метана, смешивается с воздухом в объемном соотношении 1:3,7 и добавляется к рециркулирующему потоку непрореагировавшего сырья (1 часть свежей смеси на 9 объемов рециркулирующего потока). Полученная газовая смесь нагревается до 400°C за счет тепла продуктов окисления, после чего к ней добавляется 0,08% оксидов азота. Нагретая смесь направляется в трубчатый стальной реактор печного типа, футерованный керамическими материалами. Температура реактора доводится до 600°C за счет сжигания части отходящих газов. Продукты реакции охлаждаются до 200°C в теплообменнике и поступают на

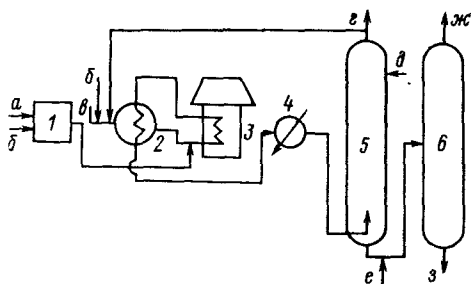


Рис. 25. Технологическая схема процесса производства формальдегида окислением метанола по методу фирмы Guttenhoffnungshutte [206]: 1 — горелка; 2, 4 — теплообменники; 3 — реакционная печь; 5 — скруббер; 6 — колонна. а — аммиак; б — воздух; в — метан; г — отдувка; д — вода; ж — формалин; з — сбросная вода.

скруббер, орошаемый водой, где поглощается формальдегид с примесями метанола и муравьиной кислоты. Полученный раствор нейтрализуют и направляют на ректификационную колонну, по-видимому, работающую под давлением. В качестве погона этой колонны отбирают формалин, содержащий 34% формальдегида и 3% метанола. Выход формальдегида за проход в расчете на свежий метан составляет около 35% (фактически, с учетом рецикла, в 10 раз меньше!), при селективности около 10%. Среди побочных продуктов 97% составляют оксиды углерода, а остальное — метанол и примеси муравьиной кислоты.

По методу фирмы Hibernia метан окисляется с применением кислорода с добавкой озона [206]. Для дополнительного иницирования реакции используют пероксид бария. Процесс проводится при атмосферном давлении и 120°C. Соотношение кислород:метан составляет 2:3. Выход формальдегида равен 26,4% от теоретического. Распространению процесса препятствует высокая стоимость озона.

Окисление углеводородов C_2-C_4 в сравнении с окислением метана имеет много общего хотя и характеризуется некоторыми специфическими особенностями. Как и в случае метана, процесс проводят в области выше верхнего предела взрывных концентраций углеводородов.

Выход формальдегида несколько возрастает при замене воздуха чистым кислородом (табл. 21); одновременно увеличивается количество и других продуктов окисления. Доля формальдегида, образующегося при окислении бутана, несколько выше по сравнению с пропаном и изобутаном. Более высокая реакционная способность позволяет проводить реакцию при значительно более низких температурах, как правило, не выше 400—480°C. В результате этого удается в значительной мере избежать образования продуктов полного окисления, т. е. оксида и диоксида углерода. Однако селективность образования формальдегида мало отличается от окисления метанола, поскольку в силу самого строения молекул углеводородов C_2-C_4 при их окислительной конверсии образуется практически весь ассортимент соответствующих альдегидов, кетонов, спиртов и т. д. Для преимущественного образования соединений того или иного класса успешно применяют различные многофункциональные катализаторы.

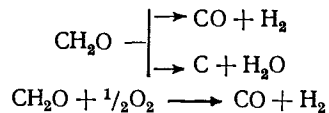
Таблица 21. Выход продуктов при окислении парафинов C_3-C_4 кислородом и воздухом (в кг/га 1 л жидкого углеводорода) [206]

Продукт окисления	Кислород			Воздух		
	пропан	бутан	изобутан	пропан	бутан	изобутан
Формальдегид	0,19	0,24	0,14	0,18	0,19	0,12
Метанол	0,17	0,12	0,02	0,14	0,12	0,07
Ацетальдегид	0,22	0,19	0,09	0,17	0,18	0,09
Ацетон	0,02	0,02	0,17	0,01	0,02	0,14
Прочие	0,12	0,08	0,19	0,04	0,07	0,06
Всего	0,72	0,75	0,61	0,54	0,58	0,48

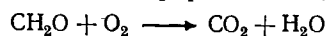
Первая промышленная установка по получению формальдегида и других кислородсодержащих продуктов окислением смеси простейших алканов была сооружена в г. Толланта (США) в 1926 г. [1]. Окислению подвергался газ, содержащий 25% этана. Судя по патентному описанию, процесс проводится при 430—480°C и давлении от 0,7 до 2 МПа, в присутствии твердого катализатора, представляющего собой смесь фосфата алюминия с оксидами металлов. Сконденсированный жидкий продукт содержал 34—36% метанола, 20—23% формальдегида и 5—6% ацетальдегида, а также небольшие количества ацетона, метилала, воды и т. д.

Технология окисления пропана, бутана или их смесей, разработанная фирмой Celanese Chemical Corp., была реализована в г. Бишоп (Техас, США) в 1946 г. [205]. Исходное сырье (в данном случае — бутан) смешивают с воздухом и водяным паром в массовом соотношении 1:5:34 и пропускают через реактор, нагретый до 400°C, под давлением 2—3 МПа (рис. 26). Окисление проводится в отсутствие катализатора при времени пребывания смеси в реакторе 1,15 с. На выходе из реакторной печи продукты реакции охлаждаются до 150°C вспрыскиванием воды. Охлажденные реакционные газы под давлением направляются в орошаемый водой скруббер, где из них извлекаются кислородсодержащие продукты реакции. Оставшийся газообразный поток направляется в масляный абсорбер, также работающий под давлением, где поглощаются непревращенные углеводороды (на рис. 26 этот абсорбер не показан). Водный раствор продуктов реакции направляется в ректификационную колонну, в качестве погона которой отбираются все органические вещества, кроме формальдегида, а из куба — разбавленный водный раствор последнего. Этот раствор направляется на систему концентрирования, состоящую из трех колонн, в которой концентрация формальдегида доводится до 37%. Из смеси органических продуктов

С практической точки зрения, наибольшее значение имеет результат реакции в смысле того, каким именно химическим превращениям подвергались исходные реагенты в процессе их преобразования в продукты. Здесь различают реакции присоединения, отщепления, замещения и перегруппировки [207]. Анализ обширного экспериментального материала показывает, что свойственными для формальдегида являются лишь превращения первого из перечисленных типов, т. е. присоединение. В самом деле, молекуле формальдегида практически нечего отщеплять. Исключение, по-видимому, представляют собой реакции крекинга и неполного окисления, которые формально можно рассматривать как отщепление атомов водорода и кислорода



Реакцию полного окисления формальдегида,



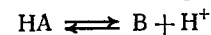
также чисто формально,* можно интерпретировать, как замещение двух атомов водорода на атом кислорода. Однако приведенные реакции, по существу, являются примером деградиционных превращений, свойственных любым органическим соединениям, и для реакций формальдегида как реагента не характерны. Легко видеть, что формальдегид не подвергается также реакциям перегруппировки.

Подавляющее большинство реакций формальдегида протекает в растворах под влиянием свободных кислот или оснований, играющих роль катализаторов.

Необходимо подчеркнуть, что линейное соотношение между скоростью реакций специфического кислотно-основного катализа и концентрацией катализатора на практике наблюдается лишь применительно к разбавленным водным растворам. В водно-органических и неводных средах, а также при повышенных концентрациях компонентов, первый порядок по катализатору обычно меняется на дробный. Для объяснения таких фактов многие авторы прибегали к сложным построениям, касающимся механизма реакции на уровне субмолекулярных частиц и активированных комплексов. Просто и убедительно решил этот вопрос Гаммет [209], предложивший применить для количественной оценки кислотно-основных свойств реакционных сред величину H_0 , названную функцией кислотности. В основе метода Гаммета лежит измерение в исследуемой среде степени диссоциации какого-либо вещества — индикатора, равновесное содержание недиссоциированной и ионизированных форм которого удобно для экспериментального определения (например, спектрофотометрическим

методом). Для кислых сред следует пользоваться индикаторами слабокислой природы, а для основных — слабощелочными.

При диссоциации кислого индикатора (НА) по схеме



смысл величины H_0 ясен из формулы-определения:

$$H_0 = -\lg a_{\text{H}^+} = pK^0 - \lg ([\text{HA}]/[\text{A}]) \quad (27)$$

где a_{H^+} — активность ионов водорода; $pK^0 = -\lg K^0$ (K^0 — константа диссоциации индикатора); $[\text{HA}]$ и $[\text{A}]$ равновесные концентрации кислоты и сопряженной с ней основы.

Очевидно, что чем выше кислотность, т. е. ионизирующая способность среды, тем меньше отношение $[\text{HA}]/[\text{A}]$; из ур. (27) также следует, что за термин «функция кислотности» скрывается величина, хорошо известная из термодинамики Льюиса [210], а именно активность a_{H^+} . Эта величина связана с концентрацией свободных (т. е. находящихся в избытке по отношению к OH^-) протонов $[\text{H}^+]$ соотношением:

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \quad (28)$$

В случаях, когда коэффициент активности γ_{H^+} близок к единице (например, разбавленный водный раствор)

$$\text{и} \quad \left. \begin{array}{l} a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \\ \gamma_{\text{H}^+} \longrightarrow 1 \\ H_0 = p\text{H} \\ \gamma_{\text{H}^+} \longrightarrow 1 \end{array} \right\} \quad (29)$$

Зависимости между функцией H_0 и концентрацией ряда минеральных и органических кислот в водных и водно-органических средах носят сугубо индивидуальный и пока теоретически непредсказуемый характер.

Численное значение отношения $[\text{HA}]/[\text{A}]$ зависит от природы применяемого индикатора. Так, определение функции H_0 полностью основано на измерении индикаторного отношения нитроанилинов и их производных, которые по этой причине названы Гамметом* «индикаторами типа H_0 ». Для оценки кислотных свойств среды предлагались и другие индикаторы, для которых находились свои значения функции кислотности. Например, с помощью пары индикаторов *N,N*-диметил-4-нитроанилина и *N*-метил-2,2',4,4'-тетрафениламина определена функция кислотности, получившая символ H'' , сочетанием *N*-оксидов пиридинол и 5,10-диоксида фенезина — функция H_A , с использованием ряда арилкарбинолов — функции H и H'_R и т. д. [209]. Однако при приближении к нулю как содержания индикатора (C_A), так и

* По этому поводу Гаммет замечает: «Функция H_0 , как мера кислотности, не имеет никаких преимуществ перед другими функциями кислотности, если не считать большого количества накопленных данных, вследствие более раннего появления». — [209], стр. 353.

* Ср. ур. (13) и (14).

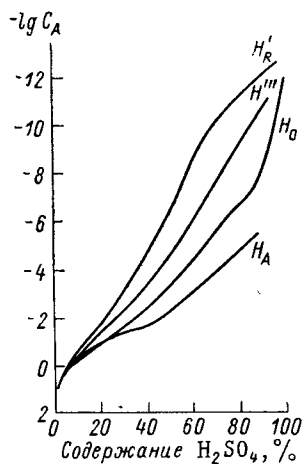


Рис. 27. Различные функции кислотности для водных растворов серной кислоты.

c_A — концентрация кислотной формы индикатора.

кислоты, значение всех функций кислотности сближается (рис. 27). Из рисунка следует, что в области низких и средних концентраций серной кислоты (до 70—80%) величины H_0 , H'_R , H''' и H_A различаются между собой на некоторый постоянный множитель, практически не зависящий от концентрации кислоты. При обработке результатов кинетических экспериментов этот множитель может включаться в значение константы скорости, в связи с чем единообразие кинетических уравнений при замене общей функции кислотности на другую может не нарушаться.

Рассуждая аналогично, легко показать, что в основных средах аналогом выражения (27) будет следующее:

$$B_0 = -\lg a_{\text{ОН}} = pK^0 - \lg ([\text{ОН}]/[\text{В}]) \quad (30)$$

где B_0 — функция основности.

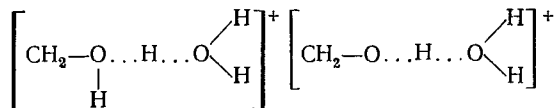
Индикатор в этом случае диссоциирует по схеме:



В последние годы формируется новый этап в развитии теории кислотно-основного катализа. На смену представлений о «валовой», интегральной кислотности или основности реакционных сред приходит значительно более детализированная картина дифференцированного влияния на скорость брутто-процесса или его отдельных стадий заряженных частиц различных сортов. Помимо индивидуальных гидроксидов, протонов и их гидратированных форм, доказано каталитическое влияние различных органических ионов, причем в одной и той же реакции катализаторами могут служить частицы противоположных зарядов. Так, детальное исследование некоторых превращений, сопровождающих взаимодействие формальдегида с изобутиленом в кислой среде (реакция Принса), привело к следующим выводам [211]:

а) в реакциях обратной изомеризации изоамиленовых спиртов катализирующим действием обладают как катионы H^+ , H_2O_5^+ , так и анион кислоты или соли;

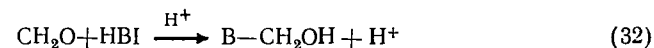
б) усиление каталитического действия кислот в реакции обратимой дегидратации изоамиленовых спиртов в присутствии формальдегида связано с образованием ионов из CH_2O и воды:



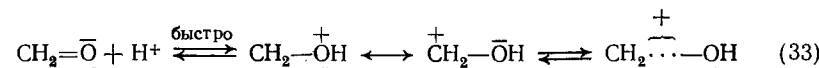
Предполагается, что первый из этих ионов способен передать реагирующей молекуле протон и гидроксильную группу, а второй, наоборот, — отщепить от реагента те же частицы и т. д.

Можно предположить, что подобные выводы можно сделать и с механизме реакций Канниццаро — Тищенко, Манника, Бутлерова и т. п.

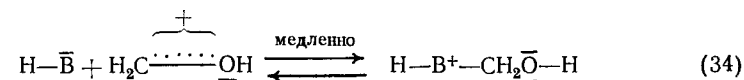
Кислотный катализ встречается при взаимодействии формальдегида со слабыми недиссоциированными основаниями. Уравнение брутто-реакции может быть предложено в виде:



Зарождением реакции является равновесная протонизация формальдегида с образованием так называемого первичного иона-оксиметилкарбокатиона (или сочетания резонансных форм)



Легко видеть, что эта стадия представляет собой электрофильное присоединение протона к атому кислорода. Однако в данном превращении это лишь элементарный акт. Несмотря на то, что равновесие протонизации смещено влево — значение K_p имеет порядок 10^{-5} [212], — эта реакция протекает весьма быстро и не является лимитирующей стадией. Следующий этап — электрофильная атака первичного катиона по месту расположения неподеленных пар электронов в молекуле субстрата. В результате этого взаимодействия, протекающего сравнительно медленно, образуется так называемый вторичный карбокатион:



Это стадия — лимитирующая, причем из ур. (34) следует, что кинетическое уравнение брутто-реакции должно иметь вид:

$$-(d[\text{CH}_2\text{O}]/dt) \approx k^* [\text{H}^+] [\text{CH}_2\text{O}] [\text{НВ}] \quad (35)$$

где k^* — эффективная константа скорости, т. е. брутто-реакция должна иметь первый порядок по обоим реагентам и катализатору, а в сумме — третий.

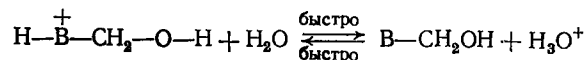
Более точным, в соответствии с изложенным выше, будет соотношение, в котором концентрация свободных протонов заменена на кислотность среды:

$$-(d[\text{CH}_2\text{O}]/dt) = kh_0 [\text{CH}_2\text{O}] [\text{НВ}]$$

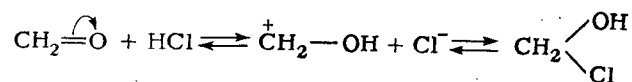
где $h_0 = -\lg H_0$.

* Или функция кислотности H''' , H_A и т. д.

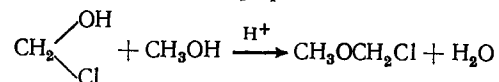
На заключительной стадии вторичный карбкатион, теряя протон, превращается в конечный продукт. Важную роль в стабилизации этого иона играет среда, в которой происходит превращение. Так, в присутствии воды процесс облегчается образованием иона оксония:



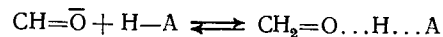
Частный случай превращений рассматриваемого типа — взаимодействие формальдегида со свободными кислотами как с реагентами. Так, при действии галогеноводородов образуются галогенгидрины [213]:



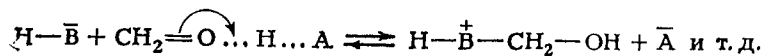
Правда, продукт реакции настолько непрочен, что выделить его в свободном виде не удастся. Однако, проводя превращение в спиртовом растворе, можно выделить образующийся при этерификации метилхлорметиловый эфир



Реакция протекает под влиянием не только свободных протонов, но также и недиссоциированных кислот или других веществ кислой природы. В этом случае образуется не гидроксиметиленкарбкатион, а более сложный комплекс, существующий за счет водородной связи:



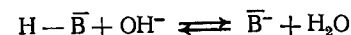
Образование комплекса также способствует повышению реакционной способности карбонильной группы, хотя и в меньшей степени, чем под влиянием свободного протона:



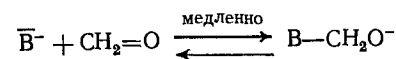
Последняя схема, по-видимому, может служить и для объяснения протекания реакции в органических средах, где электролиты плохо диссоциируют на ионы.

Кислотно-катализируемые реакции нуклеофильного присоединения к формальдегиду получили широкое распространение на практике. К их числу относится взаимодействие формальдегида с фенолом и его производными, с олефинами (реакция Принса), образование линейных и циклических формалей, полимеризация формальдегида под влиянием кислот Льюиса и т. д. Возникновение реакции нуклеофильного присоединения к С-атому может происходить также не за счет повышения кислотных свойств формальдегида, а как результат усиления основности субстрата.

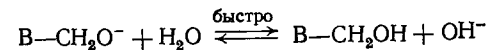
Это достигается введением в систему щелочных агентов. Первый акт — отрыв протона от молекулы основания:



Образовавшийся первичный анион атакует молекулу формальдегида по месту валентной орбитали у С-атома:

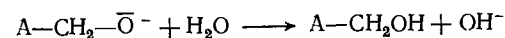
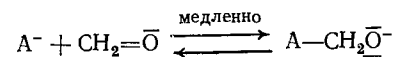
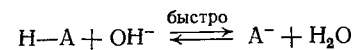


В данном акте в роли субстрата выступает молекула формальдегида. Вторичный карбанион отдает свой заряд растворителю:

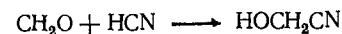


На практике такой механизм реализуется при синтезе многоатомных спиртов из формальдегида и его гомологов, а также реакции образования полиоксиметиленгидратов и сахароподобных веществ, в которых часть молекул формальдегида расходуется на образование первичного аниона, а другая выполняет функцию субстрата (см. гл. 3 и 7).

Развивая эти представления, нетрудно перейти и к случаю, когда присоединяемая к формальдегиду молекула вообще не является основанием, а представляет собой нейтральное вещество или даже слабую кислоту [208], например:

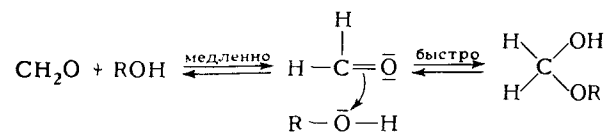


Пример такого превращения — взаимодействие формальдегида с синильной кислотой с образованием циангидрина (гликоленитрила):



Из изложенного видно, что свободные кислоты и основания в реакциях нуклеофильного присоединения формальдегида по существу выполняют одну и ту же функцию, увеличивая различие в полярности реагентов. Разница заключается лишь в том, что кислотные агенты повышают электрофильность формальдегида, а основные — нуклеофильность субстрата. Промежуточное положение между реакциями этих двух типов занимают так называемые спонтанные, т. е. некатализируемые превращения. Последние, очевидно, становятся возможными в следующих случаях: а) субстрат представляет собой достаточно сильное основание (нуклеофил); б) молекулы формальдегида реагируют друг с другом «крест на крест», т. е. путем соединения нуклеофильного центра одной молекулы с электрофильным участком другой. Примеры

первого случая — многочисленные реакции формальдегида с аминами и их производными, а также реакции сольватации формальдегида протонными растворителями, в основном, водой и спиртами. Например, некатализируемое взаимодействие формальдегида с протонными растворителями можно представить схемой:



где R — H, CH₃, C₂H₅ и пр.

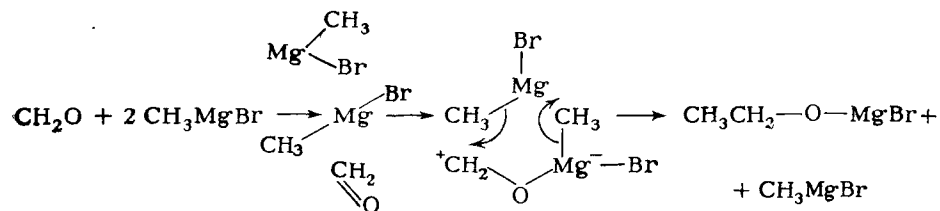
Очевидно, что сольватация способствует образованию водородной связи между H-атомом гидроксила и кислородом карбонильной группы.

Ко второй группе относятся интрамолекулярные превращения формальдегида с образованием циклических и линейных олигомеров — триоксана, оксиметиленгидратов и т. д., а также диспропорционирование формальдегида (некатализируемая реакция Канниццаро — Тищенко).

Характерное свойство многих реакций формальдегида — их способность протекать как в кислой, так и в щелочной, и нейтральной средах. Это является доказательством наличия четкой, монотонной и непрерывной зависимости реакционной способности формальдегида в гетеролитических реакциях от кислотных свойств среды.

А как же с реакциями присоединения к формальдегиду по электрофильному механизму? Поскольку положительный и отрицательный заряд в изолированной молекуле формальдегида по абсолютному значению равны, можно было ожидать, что присоединение к отрицательно заряженному атому кислорода получит не меньшее распространение, чем электрофильное к С-атому. И действительно, присоединение протона к атому кислорода, — необходимая стадия всех кислотнокатализируемых превращений этого реагента. Аналогично ведут себя и некоторые другие агенты, например гидрид-ионы.

При взаимодействии формальдегида с реактивами Гриньяра, например с метилмагнийбромидом, атом металла и в конечном продукте соединен с атомом кислорода [213]:

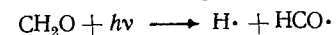


Превращение атома кислорода в гидроксильную группу наблюдается как результат подавляющего большинства реакций присоединения формальдегида к самым разнообразным веществам. Например, присоединение по кислородному атому представляет собой важнейший элемент взаимодействия молекул формальдегида между собой с образованием полимерной цепочки —O—CH₂—O—CH₂— и т. д. Однако во всех этих примерах присоединение по атому кислорода либо носит промежуточный характер, либо по существу сопровождается подробно рассмотренное выше присоединение нуклеофильного фрагмента реагирующей молекулы или иона к положительно заряженному С-атому. Реакции, основанные на «чистом» присоединении электрофильных реагентов к кислородному атому, для формальдегида следует считать нехарактерными.

Таким образом, все многообразие гетеролитических реакций формальдегида, по существу, сводится к нуклеофильному присоединению по карбонильной группе, лимитирующая стадия которого протекает по второму порядку (Ad_N2) [214].

Итак, реакции присоединения с участием формальдегида, как и подавляющее большинство других реакций этого типа, обычно имеют первый порядок по каждому из реагентов, а в сумме (по реагентам) — второй. В отличие от этого молекулярность реакций присоединения формальдегида (т. е. стехиометрический коэффициент) может достигать 4—6, а с учетом полимеризационных или конденсационных превращений — сотен и тысяч.

Практически все рассмотренные выше реакции гомеополлярны (гомолитические), т. е. протекают без разделения валентной пары электронов. Гетерополярные (свободнорадикальные) реакции менее свойственны формальдегиду. Молекула его весьма прочна, и для превращения ее в свободный радикал требуется подвод энергии извне, например в виде УФ-излучения [1]:



Довольно легко происходит образование радикалов при температурах выше 300—400 °С. Характерными примерами свободнорадикальных реакций формальдегида являются термический распад и окисление в газовой фазе.

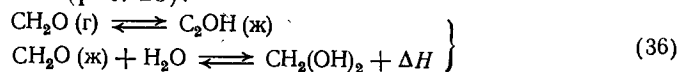
Химические превращения с участием формальдегида далеко не исчерпываются реакциями кислотно-основного катализа. Хорошо известно, что многие реакции формальдегида вообще не требуют катализаторов, а протекают спонтанно как при нагревании, так и на холоду. При повышенных температурах развиваются реакции Канниццаро — Тищенко, Бултерова, без нагревания интенсивно протекает образование полиоксиметиленгидратов и гемиформалей, уротропина, параформа и т. д. На некоторые из перечисленных превращений оказывают каталитическое действие нейтральные соли, а также металлы и их оксиды. Не укладывается в рамки кислотно-основного катализа такие, например, реакции, как взаимодействие формальдегида с тетрахлоридом кремния над ок-

сидом алюминия [215], образование дибромметилового эфира из брома, фосфора и параформа [216], протекание реакции Принса под влиянием смеси хлоридов палладия и меди [217], либо солей рутения [218] и т. д. Обобщенный анализ таких реакций — дело будущего.

ХАРАКТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Превращение формальдегида в водных и спиртовых растворах

Хорошо известно, что в протонных полярных растворителях (вода, спирты) формальдегид находится в химически связанном состоянии, причем в результате взаимодействия с растворителем образуется обширное семейство ассоциатов, находящихся в равновесии друг с другом. Характерная особенность этого равновесия — его высокая лабильность, вследствие чего, связывая формальдегид каким-либо реагентом, можно легко и количественно сместить все эти равновесия в сторону мономера. Даже выделение части продуктов из раствора в виде твердой фазы лишь в малой степени мешает такому смещению равновесия, поскольку под действием активных реагентов твердый осадок быстро растворяется (рис. 28). Выделение индивидуальных продуктов взаимодействия формальдегида с растворителем ввиду их непрочности представляет собой весьма сложную и во многих случаях нерешенную задачу. Однако совокупность кинетических и аналитических методов позволила достаточно четко разграничить основные типы превращений и даже охарактеризовать многие из них на количественном уровне. Растворяясь в воде, мономерный формальдегид гидратируется с образованием метиленгликоля. Эта реакция гетерофазная (рис. 28).



Скорость реакции весьма велика, а ее продукт — метиленгликоль непрочен и селективному воздействию большинства реагентов не поддается. В 30-х годах [1] удалось методом дробной экстракции выделить из 30—40%-ного водного раствора вязкую сиропообразную жидкость, содержащую 58% связанного формальдегида (расчетное массовое содержание формальдегида в метиленгликоле 62,5%). Однако при стоянии или при попытках дальнейшего концентрирования эта жидкость быстро превращалась в смесь твердых полиоксиметиленгидратов. Неудачей закончились и все другие попытки выделить метиленгликоль в чистом виде. Тем не менее, последующие подробные исследования растворов формальдегида методами УФ- и Раман-спектроскопии [1] указали на практически полное отсутствие признаков свободной карбонильной группы, т. е. подтвердили, что формальдегид в растворе находится в гидратированном состоянии. В работе [219] впервые удалось путем прямого эксперимента определить долю метиленгликоля (в смеси с мономером и триоксаном) по отноше-

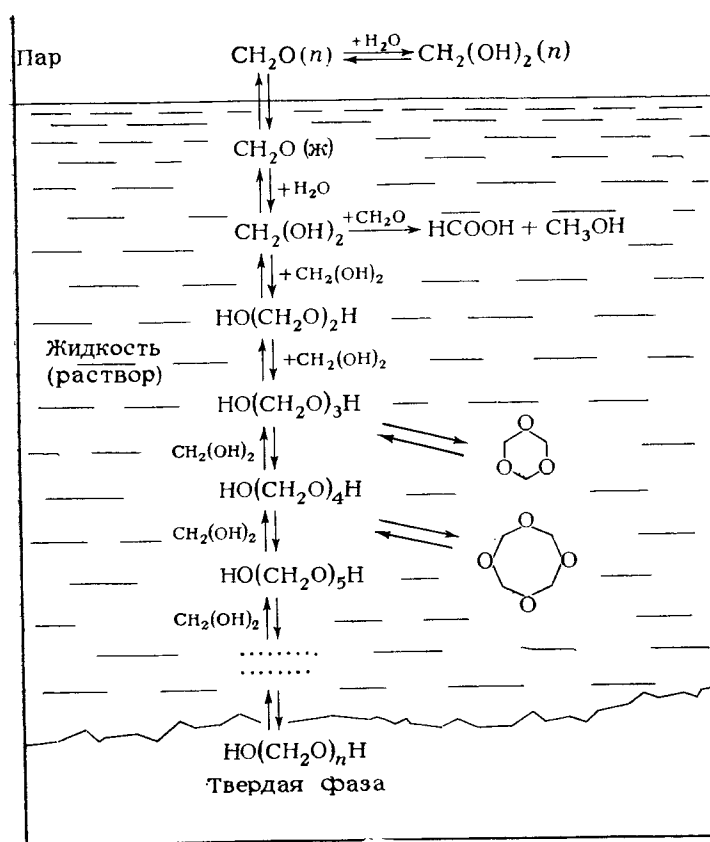


Рис. 28. Схема основных превращений формальдегида в водном растворе.

нию к сумме оксиметиленгидратов большой молекулярной массы (см. рис. 28). Задача была решена благодаря найденным условиям «замораживания» подвижного равновесия между метиленгликолем и более сложными ассоциатами — температура 0 °С, pH 4,75, быстрое разведение раствора до концентрации формальдегида 0,2—0,4%. В этих условиях обеспечивается количественное определение метиленгликоля традиционным бисульфитным методом.

Равновесие реакции (36) изучалось в довольно большом числе работ, в основном методами спектрофотометрии и полярографии.* Результаты большинства авторов удовлетворительно согласуются между собой (рис. 29). Обработка литературных данных методом наименьших квадратов приводит к следующей температурной зависимости:

$$\lg K_p^{(1)} = 2,9602 - 8544/4,575T \quad (37)$$

где

$$K_p^{(1)} = [\text{CH}_2\text{O}]/[\text{CH}_2(\text{OH})_2] \quad (37a)$$

* В дополнение к обзорам [1, 22, 220] в последнее время появились работы [23, 221—225].

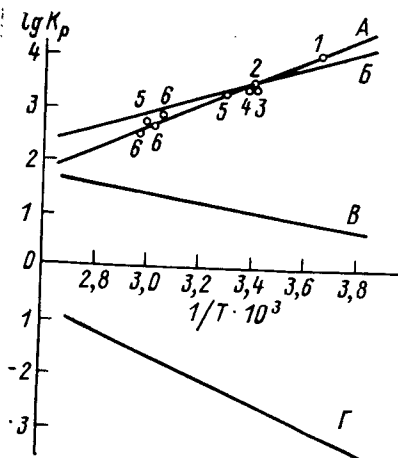


Рис. 29. Температурные зависимости константы равновесия реакции гидратации мономерного формальдегида $K_p^{(1)}$, а также констант скорости прямой (k_p) и обратной (k_d) реакций.

A — расчет по ур. (37); B — расчет по уравнению из работы [224]; B — расчет по ур. (39); Г — расчет по ур. (38).
1, 3–6 — данные из работы [22]; 2 — из работы [224].

Как видно из рис. 29, несколько отличные результаты дает уравнение, представленное в работе [224]. Однако ур. (37), по-видимому, заслуживает предпочтения, так как содержит значение теплового эффекта (35,89 кДж), лучше согласующееся с

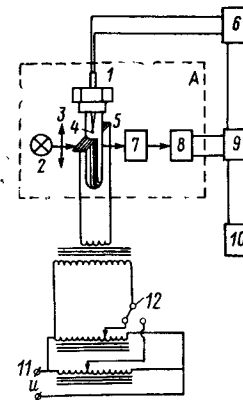
найденной из спектроскопических наблюдений (35, 70 кДж) или термодинамически (см. гл. 5) чем аналогичное значение из сопоставляемого уравнения.

В работе [225] на основе измерений плотности пара водных и метанольных растворов формальдегида найдено, что сольватация последнего протекает и в паровой фазе (см. рис. 28). Однако значение $K_p^{(1)}$, для водно-формальдегидных паров имеет порядок 10^2 , т. е. в паровой фазе преобладает негидратированный мономер.

Для изучения быстрых реакций, к которым относится реакция дегидратации метиленгликоля, обычные кинетические методы, основанные на последовательном отборе и анализе проб реакционной смеси, практически неприменимы, так как время завершения таких реакций (равновесие, полная конверсия реагента) несоизмеримо мало в сравнении со временем, требующимся для отбора и обработки даже минимального числа проб. Однако в последние десятилетия разработан целый комплекс методов исследования кинетики быстрых реакций [227]. Основным принципом большинства этих методов в применении к обратимым равновесным превращениям является изучение системы при движении последней не к состоянию равновесия, что имеет место, например, при смешении реагентов или внесении катализатора, а наоборот, при движении «от состояния равновесия». Наиболее простой и наглядный прием — выведение из равновесной системы одного из продуктов путем химического связывания, отгонки и т. п. Очевидно, что если скорость вывода продукта выше скорости самого исследуемого превращения, то наблюдение (желательно, инструментальное) за каким-либо подходящим физико-химическим свойством системы может дать необходимые данные для на-

Рис. 30. Принципиальная схема установки для изучения кинетики десольватации формальдегида методом температурного скачка [23]:

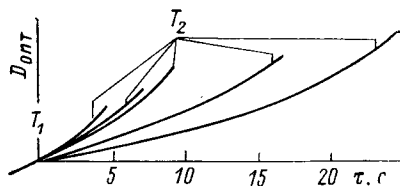
1 — спектрофотометрическая кювета; 2 — водородная лампа; 3 — шторка; 4 — термопара; 5 — нагреваемый элемент; 6, 10 — самописцы; 7 — светофильтр; 8 — фотоэлектроусилитель; 9 — эмиттерный повторитель; 11 — система электронагрева; 12 — переключатель.



хождения константы скорости. Характерный пример такого приема — рассмотренное в следующей главе полярографическое восстановление мономерного формальдегида с превращением последнего в метанол. Наблюдая за убывлю предельного тока во времени, судят о скорости дегидратации метиленгликоля.

Другой прием исследования быстрых обратимых превращений — так называемый релаксационный метод, или метод вынужденных отклонений (возмущений). Сущность этого метода заключается в целенаправленном выводе системы из состояния равновесия и наблюдения за ее возвращением в это состояние. При наличии какого-либо свойства, пропорционального скорости возвращения к равновесию (релаксации), можно оценить и скорость превращения, без вмешательства в химический состав системы. Вблизи от состояния равновесия скорость обратимого превращения минимальна, и, следовательно, наиболее удобна для измерения. Интересным примером релаксационного метода является так называемый метод температурного скачка, позволивший определить кинетические параметры дегидратации метиленгликоля в широком диапазоне температуры. Быстро меняя температуру водного раствора формальдегида, авторы работы [23] непрерывно фиксировали изменения УФ-спектра раствора, для чего образец нагревали или охлаждали непосредственно в кювете регистрирующего спектрофотометра СФ-4А. При обработке результатов делалось вполне обоснованное допущение, что изменение оптической плотности разбавленного раствора при изменении температуры однозначно определяется содержанием негидратированного мономера формальдегида. На экспериментальной установке (рис. 30) высокотемпературная кварцевая спектрофотометрическая кювета 1 освещается водородной лампой 2 со шторкой 3. Через уплотнительную головку кюветы выведены концы термопары 4. Кювета снабжена двухсекционным нагревательным элементом 5. Сигнал термопары поступает на самописец 6, оборудованный авторегиструющим устройством. Пройдя кювету, свет направляется на светофильтр 7, фотоэлектроусилитель 8 и, далее, на эмиттерный повторитель 9 и самописец 10, служащий для записи кинетических данных. Система нагрева 11 обеспечивает медленное повышение температуры раствора в кювете до исходной температуры T_1 , после достижения которой с помощью переключателя 12 включается вторая, более мощная секция, нагрева-

Рис. 31. Изменение сигнала оптического поглощения несольватированного мономерного формальдегида как функция скорости нагрева системы от T_1 до T_2 .



ющая образец до температуры T_2 . Изменяя скорость нагрева с использованием автотрансформатора, можно получить исходные данные для построения кинетической кривой (рис. 31). При повторении операции в других температурных интервалах (T_2 — T_3 , T_3 — T_4 и т. д.) можно определить константу скорости при других температурах и энергию активации реакции дегидратации метиленгликоля.

Расчет кинетических параметров производится следующим образом. Накопление негидратированного мономера формальдегида по реакции (36) за время τ и при изменении температуры на ΔT подчиняется выражению:

$$\ln [C_{\infty}/(C_{\infty} - C)] = k_d \tau$$

где c_{∞} и c — концентрация формальдегида при температурах, соответственно, T_2 и T_1 , а k_d — константа скорости (в с^{-1}).

В небольшом интервале температур изменение оптической плотности раствора $D_{\text{опт}}$ (рис. 31) прямо пропорционально изменению концентрации, поэтому в кинетическое уравнение вместо C_{∞} и C можно подставить D_{∞} и D . Величина k_d находится как тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln [D_{\infty}/(D_{\infty} - D)] = f(\tau)$.

Полученные результаты удовлетворительно аппроксимируются соотношением:

$$\lg k_d = 4,733 - 9800/4,575T \quad (38)$$

Тем же методом, но проводя наблюдения за спектром поглощения мономера не при нагревании, а при охлаждении образцов, можно измерить скорость обратной реакции, т. е. превращения формальдегида в метиленгликоль. Однако поскольку скорость гидратации мономера примерно на три порядка выше, чем дегидратации метиленгликоля, при повышенной температуре даже метод температурного скачка дает не вполне надежные результаты. Поэтому в работе [224] измерения скорости прямой реакции (36) проводились в диапазоне от 25 до 60 °С. Найденная в этой работе температурная зависимость k_r (в с^{-1}) в предположении, что реакция протекает по первому порядку, учитывает также влияние ионов H^+ и OH^- :

$$\lg k_r' = 3,892 - 3800/4,575T + \lg (1 + 8,7 \cdot 10^2 [\text{H}^+] + 6,3 \cdot 10^6 [\text{OH}^-]) \quad (39)$$

Аррениусовская зависимость для k_r' приводится также в работе [225].

В соответствии с уравнением (39) и наблюдениями других авторов как прямая, так и обратная реакции (36) ускоряются под

Таблица 22. Физико-химические свойства простейших полиоксиметиленгидратов [1, 21, 219, 225, 226]

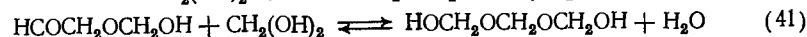
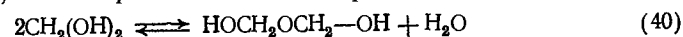
Формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{20}^0, \text{г/см}^3$	V_T	$\eta_{20}^0, \text{Па}\cdot\text{с}$	Растворимость в ацетоне
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H}$	0 ($T_{\text{кип}} 157^\circ\text{C}$)	1,228	39,2	$9,0 \cdot 10^{-3}$	Легко растворяется на холоду
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$	82—85	1,260	61,9	$11,0 \cdot 10^{-3}$	То же
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$	82—85	1,290	83,7	$18,0 \cdot 10^{-3}$	» »
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$	95—105 (с разложением)	1,320	104,5	—	» »
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$	—	—	—	—	Растворяется при нагревании
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{H}$	—	—	—	—	С трудом растворяется при кипении

* Расчет на основе измерений вязкости водного раствора формальдегида с учетом рис. 33.

влиянием свободных кислот и оснований, причем эффект последних примерно на четыре порядка сильнее, чем кислот. Впрочем, поскольку действие кислотно-основного катализа, помимо рассматриваемой реакции, одновременно проявляется в целом ряде других превращений формальдегида, точный учет воздействия протонов и ионов гидроксила на скорость отдельно взятой реакции (36) затруднителен.

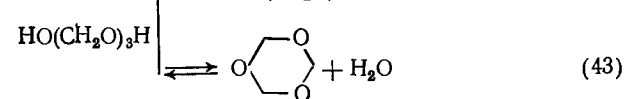
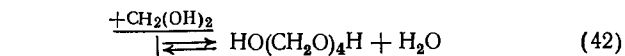
Как отмечалось выше, одной из наиболее важных и интересных особенностей формальдегида является способность к спонтанному образованию линейных полимерных цепочек.

В водных растворах полимеризация формальдегида протекает постепенно, начиная с простейшей реакции образования диоксиметиленгидрата, затем триоксиметиленгидрата:

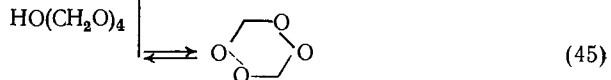
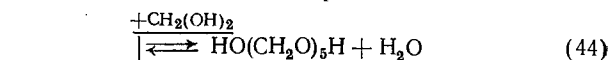


Как видно из ур. (40) и (41), при образовании линейных полиоксиметиленгидратов выделяется вода. Этот процесс выделения воды с образованием продуктов более глубокого уплотнения аналогичен известному явлению старения коллоидных растворов, носящему название синерезиса.

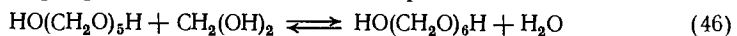
Триоксиметиленгидрат реагирует в двух направлениях (рис. 33): присоединяя молекулу метиленгликоля, он превращается в соответствующий тетрамер, а циклизуясь — в циклотример — триоксан



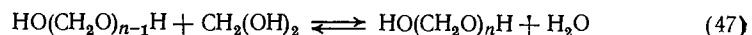
Аналогично ведет себя и тетраоксиметиленгидрат. Продуктом его циклизации является так называемый тетраоксан:



Тетраоксиметиленгидрат и его последующие гомологи циклических модификаций, по-видимому, не дают [21]. Дальнейший рост цепочки превращений может быть выражен схемой:



и т. д.



Для спонтанных (некаталитических) превращений значение n достигает 100 [21]. Предполагается, что удлинение цепи происходит именно за счет последовательного присоединения молекул моногидрата, а не путем взаимодействия менее реакционноспособных молекул олигомергидратов друг с другом.

Для количественного исследования соотношений между различными производными формальдегида в гомогенных растворах весьма плодотворным оказался метод ЯМР [228—232]. С помощью этого метода можно определить сигналы протонов, находящихся в различных возможных положениях в молекулах мономерного формальдегида, а также его линейных и циклических ассоциированных форм. Интенсивность сигналов (высота пиков на спектрограммах) позволила достаточно точно определить долю той или иной структуры. Поскольку ЯМР-спектры формальдегида и обычной воды частично совпадают, в качестве растворителя обычно применяется дейтерированная вода D_2O (рис. 32).

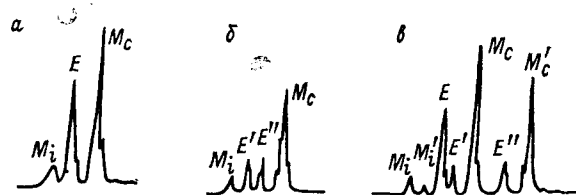
На рис. 33 представлены результаты определения относительного равновесного содержания продуктов превращений, соответствующих соотношениям (36) и (40)—(47) до $n \leq 10$ (за исключением тетраоксана (доля которого в равновесной смеси пренебрежимо мала) [228]. Для сравнения изображен также результат работ [219]. Если учесть, что в этих работах доля метиленгликоля находилась суммарно с негидратированным мономером

Таблица 23. Параметры равновесия реакций образования полиоксиметиленгидратов при 35 °С

Реакция	K_p	ΔH , кДж/моль	Литературный источник
$2\text{CH}_2(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	0,33 0,27	3,6 —	219 234
$\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_{n-1}\text{H} \rightleftharpoons \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} + \text{H}_2\text{O}; n \geq 3$	0,205 0,238 0,158	2,5 — 1,3	219 234 225

Рис. 32. ЯМР-спектры водных, метанольных, и водно-метанольных растворов формальдегида на спектрометре JNM-100. Эталон гексаметилдисилоксан [232]:

a — водный раствор; b — метанольный раствор; δ — водно-метанольный раствор.



и триоксаном, то совпадение результатов, полученных столь разными методами, следует признать превосходным.

На рисунке заметно непрерывное и монотонное нарастание доли более высокомолекулярных олигомеров по мере увеличения брутто-концентрации раствора, в то время, как в разбавленных растворах практически весь формальдегид находится в виде метиленгликоля. Доля негидратированного мономера среди других структур не превышает десятых долей процента и от общего содержания формальдегида в растворе практически не зависит.

Параметры равновесия реакций образования линейных полиоксиметиленгидратов определялись несколькими исследователями (табл. 23). Как следует из данных таблицы, константа равновесия реакции образования диоксиметиленгидрата при 35 °С равна 0,2—0,3, при весьма малом значении теплового эффекта (3,6 кДж/моль). Относительно реакций образования полиоксиметиленгидратов с $n \geq 3$ распространено мнение, что значение K_p и ΔH для всех этих превращений практически тождественны. Из табл. 23 следует, что по результатам различных авторов значение $K_p^{(3)}$ колеблется в пределах 0,16—0,24, а тепловой эффект составляет от 1,3 до 2,5 кДж (соответствие различных наблюдений неплохое). Для температурной зависимости $K_p^{(3)}$ в работе [225] предложено соотношение:

$$\lg K_p^{(3)} = -1,024 + 315/4,575T \quad (48)$$

Сведения о кинетике реакций (42), (44), (46) и (47) весьма скудны. В одной из пионерских работ [233] скорость брутто-реакции деполимеризации (гидролиза) изучалась путем точных измерений показателя преломления (с помощью интерферометра) растворов низких концентраций (менее 3% CH_2O), полученных быстрым разведением растворов средних концентраций. Было найдено, что реакция протекает по псевдоперво-

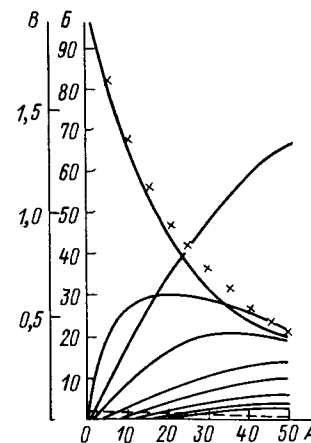


Рис. 33. Равновесное соотношение различных продуктов превращения формальдегида в водном растворе.

A — массовое брутто-содержание CH_2O , %; B — относительное содержание оксиметиленгидратов, %; B — относительное содержание негидратированного мономера и триоксана, %
Сплошные линии — данные работы [228]; крестиками обозначено суммарное содержание метиленгликоля, триоксана и негидратированного мономера по данным работ [219].

му порядку, причем аррениусовская зависимость константы скорости $k_{дп}^{(n)}$ (в мин^{-1}) имеет вид:

$$\lg k_{дп}^{(n)} = 11,01 - 17400/5,575T \quad (49)$$

Существенное влияние на скорость гидролиза полиоксиметиленгидратов оказывает рН раствора. Минимальное значение скорости имеет в диапазоне рН от 2,6 до 4,3, причем влияние OH^- -иона в 10^7 раз выше, чем иона H^+ [см. комментарии к реакции (36)]. Оказывает влияние рН и на равновесие рассматриваемого превращения, изменяя ионный механизм [233].

Совместное решение ур. (48) и (49) позволяет [по соотношению (47)] найти выражение для константы скорости реакции образования n -оксиметиленгидрата k (в мин^{-1}):

$$\lg k_{ол} = 10,92 - 18060/4,575T \quad (50)$$

По сравнению с реакциями гидролиза метиленгликоля и простейших оксиметиленгидратов допущение о том, что и образование n -полимергидратов может рассматриваться как реакция первого порядка, безусловно наименее обоснованно. Но для реакций образования олигомергидратов со сравнительно небольшим числом n , протекающих в избытке метиленгликоля (см. рис. 33), такое предположение, по-видимому, допустимо.

Поскольку растворенные в воде полиоксиметиленгидраты являются крайне непрочными соединениями, выделение их в чистом виде — весьма сложная задача. Правда, Штаудингер в упоминавшихся выше работах 30-х годов сообщил о выделении им простейших полиоксиметиленов из водных растворов дробной экстракцией смешанных растворителем ацетон — петролейный эфир [1]. Однако доказательства того, что в ходе этих экспериментов были выделены именно индивидуальные оксиметиленгидраты, представляются не вполне достаточными, тем более, что воспроизвести наблюдение Штаудингера в последующий период времени никому не удалось. В табл. 22 суммированы данные разных авторов о физико-химических свойствах простейших полиоксиметиленгидратов, многие из которых получены на основе косвенных наблюдений. Например, в работе [226] значение плотности и вязкости оксиметиленгидратов с числом 3—4 были найдены на основе брутто-измерений с учетом рис. 33.

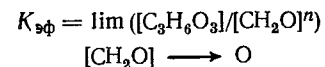
Отдельную группу превращений формальдегида в водных растворах составляют реакции образования циклических негидратированных структур — триоксана и тетраоксана [см. рис. 33, ур. (43) и (45)].

В отличие от метиленгликоля и полиоксиметиленгидратов оба циклооксиметилена — вполне устойчивые соединения, которые сравнительно легко синтезировать и выделить в чистом виде, хотя свойства тетраоксана изучены весьма слабо. Кроме того, в состав молекул рассматриваемых циклических производных не входит вода, т. е. они представляют собой 100% формальдегид.

Спонтанная реакция образования циклооксиметиленов в водном растворе известна мало. Равновесная доля триоксана среди других производных не превышает нескольких процентов, а тетраоксана — примерно такую же долю от триоксана [1, 21]. Кислоты активно катализируют реакцию циклизации три- и тетраоксиметиленгидратов, что используется на практике при их синтезе (см. ниже). В присутствии сильных кислот триоксан легко разлагается: в водных растворах протекает гидролиз с образованием равновесной смеси оксиметиленгидратов, а в безводной среде выделяется негидратированный мономер. В ледяной уксусной кислоте деполимеризация триоксана при 95°C и выше интенсивно протекает и без добавления сильных кислот [1]. Гидролиз триоксана в разбавленных водных растворах осуществляется по первому порядку.

При повышении температуры от 15 до 55°C константа скорости гидролиза в 1 н. растворе n -толуолсульфо-кислоты меняется от $0,0150 \cdot 10^{-5}$ до $24,1 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ [1].

В работе [235] экспериментально определено соотношение между триоксаном и общим количеством формальдегида в водном растворе при 80 , 100 и 120°C . Это отношение, экстраполированное к нулевой концентрации формальдегида, в свете изложенного выше представляет собой не истинную, а кажущуюся константу равновесия реакции образования триоксана $K_{эф}$:



Величина n представляет собой кажущийся порядок реакции по мономерному формальдегиду. Полученные результаты приведены ниже:

Температура, $^\circ\text{C}$	n	$K_{эф}$
80	1,9	$5,93 \cdot 10^{-4}$
100	2,8	$9,2 \cdot 10^{-5}$
120	3,4	$2,3 \cdot 10^{-5}$

На условный характер приведенных данных, в частности, указывает дробное и резко меняющееся в зависимости от температуры значение n . Найденное на основе $K_{эф}$ значение функции ΔH° равно — $9,3$ кДж/моль $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Несмотря на то, что результаты исследования кинетики и равновесия рассмотренных выше реакций взаимодействия формальдегида с водой во многом носят приближенный характер, они имеют исключительно важное значение для понимания многих особенностей системы формальдегид — вода в целом. Особая ценность этих данных заключается в том, что на их основе можно установить достаточно четкие пределы влияния химических превращений на фазовые равновесия и переходы, т. е. ответить на вопрос о том, в каких условиях система может рассматриваться

Таблица 24. Константы скорости k (в с^{-1}) и периоды полупревращений $\tau_{1/2}$ (с) в реакциях превращения формальдегида в водном растворе

$T, ^\circ\text{C}$	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})_2$		$\text{CH}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	
	k_r	$\tau_{1/2} (r)$	k_d	$\tau_{1/2} (d)$
0	7,07	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^2$
25	12,73	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$3,51 \cdot 10^{-3}$	$1,97 \cdot 10^2$
50	20,90	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	35
75	32,01	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,78 \cdot 10^{-2}$	18
100	46,27	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	6

T, C	$\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_{n-1}\text{H} \rightarrow \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} + \text{H}_2\text{O}$		$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_{n-1}\text{H} + \text{CH}_2(\text{OH})_2$	
	$k_{\text{ол}}^*$	$\tau_{1/2} (\text{ол})$	$k_{\text{дп}}^*$	$\tau_{1/2} (\text{дп})$
0	$4,75 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^4$
25	$7,76 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^3$	$2,95 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^3$
50	$8,22 \cdot 10^{-4}$	$8,40 \cdot 10^2$	$2,86 \cdot 10^{-3}$	$2,40 \cdot 10^2$
75	$6,21 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^2$	$1,70 \cdot 10^{-2}$	41
100	$3,57 \cdot 10^{-2}$	20	$1,09 \cdot 10^{-1}$	6

* Псевдопервый порядок.

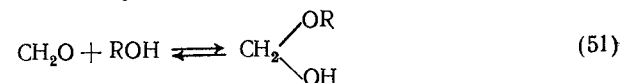
как равновесная, а в каких — как меняющаяся во времени реакционная система. Очевидно, что этот вопрос имеет принципиальное значение при выборе и анализе методов разделения смесей формальдегида и воды такими методами, как перегонка, ректификация, кристаллизация и т. д., когда необходимо точно знать, не искажутся ли результаты равновесных фазовых переходов протеканием чисто химических превращений. В табл. 24 сопоставлены результаты расчета констант скорости и периодов полупревращения* в наиболее важных реакциях образования и разложения метиленгликоля и n -мерного оксиметиленгидрата в диапазоне температур от 0 до 100°C . Расчеты были основаны на допущении, что все эти превращения протекают по первому порядку.

Как видно из таблицы, время 50%-ной конверсии для отдельных реакций различается весьма существенно. Так, для наиболее быстрой реакции гидратации мономерного формальдегида период полупревращения даже при 0°C изменяется десятками долями секунды. Наоборот, для наиболее медленной в данном комплексе реакции образования n -оксиметиленгидрата эта величина при 0°C составляет около 40 ч. Следовательно, оценку влияния протекания комплекса превращений на поведение системы целесообразно проводить с учетом конкретных условий поставленной задачи**.

* По уравнению $\tau_{1/2} = 0,693/k$.

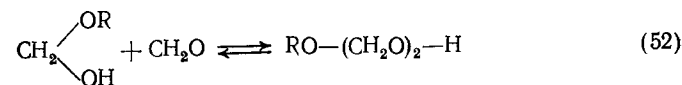
** Об этом более подробно см. гл. 5 и 6.

Первым актом взаимодействия формальдегида со спиртами является образование аналогичного метиленгликоля моносульвата — гемиформаль соответствующего спирта

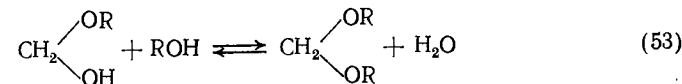


где $R - \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и т. д.

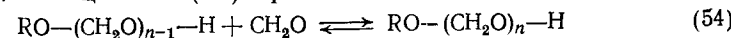
Гемиформаль в принципе может реагировать дальше в двух направлениях, присоединяя либо еще одну молекулу формальдегида, либо спирта



или



Однако реакция (53) на практике протекает лишь в присутствии сильных минеральных кислот, причем ее продукты — полные формали (или просто формали) — представляют собой вполне стабильные вещества. Так, простейший формаль — диметоксиметил (метилаль) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ — это легкокипящая жидкость ($T_{\text{кип}} 42^\circ\text{C}$). Реакция же (52) продолжается дальше



При малом брутто-содержании формальдегида основной формой существования последнего является метоксиметанол, а в более концентрированных растворах постепенно и монотонно возрастает доля полиоксиметиленсульватов (табл. 25). Содержание в растворе несольватированных мономеров, даже при высоком брутто-содержании формальдегида не превышает 0,2—0,3%. Растворы формальдегида в метаноле не проявляют склонности к выделению твердой фазы даже при содержании 70—75%. Сравнение ЯМР-спектров водно-метанольных и метанольных растворов (см. рис. 32) позволяет предположить, что в смешанном растворителе формальдегид реагирует с водой и метанолом параллельно и независимо. Из этих факторов вытекает, что наиболее вероятным объяснением стабилизирующего действия метанола на водные растворы формальдегида являются более высокая растворимость гемиформалей по сравнению с полиоксиметиленгидратом.

Из результатов определения плотности паровой фазы, находящейся в равновесии с жидкостью, в работах [226, 236] вычислена константа равновесия образования простейшего гемиформалья $K_{\text{гф}}$, который можно рассматривать как монометилвый эфир метиленгликоля

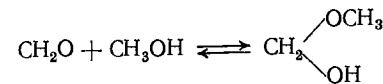


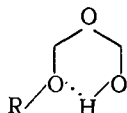
Таблица 25. Мольный состав метанольных растворов формальдегида при 80 °С из данных ЯМР-спектроскопии (в %) [232]

Брутто-концентрация формальдегида	Несвязанный метанол	Несвязанный мономер	Полформали $\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ с числом n					
			1	2	3	4	5	6
10	89,09	0,0074	10,69	0,20	0,01	0,00	0,00	0,00
20	76,01	0,0187	22,99	0,93	0,05	0,00	0,00	0,00
30	60,49	0,0371	36,33	2,84	0,22	0,02	0,00	0,00
40	43,09	0,0696	48,52	7,10	1,04	0,15	0,02	0,00
50	26,49	0,1259	53,98	14,30	3,79	1,00	0,27	0,07
60	14,64	0,2049	48,53	20,92	9,01	3,88	1,67	0,72
70	7,82	0,2876	36,39	22,02	13,22	8,06	4,87	2,95

Для определения температурной зависимости константы равновесия этой реакции предложено соотношение [92]:

$$\lg K_{\text{рф}} = 2806,47/T - 9,9471$$

Изучение ИК-спектров растворов формальдегида в 18 одно- и двухатомных спиртах C_1-C_{10} в области длин волн от 700 до 3800 см^{-1} [237] показало, что свободный мономерный формальдегид в этих растворах практически отсутствует. Наличие в спектрах растворов в метаноле и изопропаноле полос, указывающих на образование внутримолекулярной водородной связи (3450 см^{-1}), позволило предположить, что некоторая доля формальдегида присутствует в виде циклических сольватов типа:



Весьма сходными со спиртовыми растворами оказались спектры растворов формальдегида в дихлорметане.

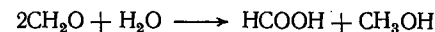
Таблица 26. Константы скорости разложения метиленгликоля (k_1) и гемиформалей спиртов (k_2) в водно-спиртовом растворе (органическая фаза) в (с^{-1}) [238]

Спирт	$k_1 \cdot 10^3$		$k_2 \cdot 10^3$	
	20 °С	40 °С	20 °С	40 °С
1-Бутанол	1,7	13,7	0,61	3,7
1-Пентанол	2,4	8,4	0,88	2,4
3-Метил-1-бутанол	2,0	8,0	0,76	2,5
2-Пентанол	2,8	12,7	0,17	1,8
1-Гексанол	1,5	6,8	0,68	2,6
Циклогексанол	2,9	8,9	0,89	2,2
Бензольный спирт	1,5	8,1	0,59	2,7
1-Октанол	1,3	9,2	0,50	2,8

В работе [238], на основе результатов измерения скорости достижения равновесного распределения формальдегида между водой и спиртами C_4-C_8 вычислены константы скорости диссоциации метиленгликоля (k_1) и гемиформалей соответствующих спиртов (k_2) в спиртовой фазе. Данные табл. 26 указывают, что скорость разложения гемиформалей в 2—3 раза ниже скорости диссоциации метиленгликоля, т. е. подтверждают вывод о том, что метиленгликоль уступает по прочности гемоформалам.

Реакция Канницаро — Тищенко

К числу интереснейших интрапревращений формальдегида относится реакция диспропорционирования с образованием метанола и муравьиной кислоты



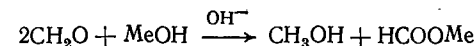
или



(55)

Впервые диспропорционирование альдегидов в присутствии едких щелочей изучалось Канницаро в 1853 г., а в присутствии алколюлятов металлов — Тищенко (1906 г.). Позднее было обнаружено, что данная реакция протекает также под влиянием кислот, солей и оксидов, а также вообще без катализаторов. Имеются наблюдения, что реакция ускоряется также под действием ионизирующего или светового излучения [1]. В настоящее время диспропорционирование альдегидов, вне зависимости от условий протекания, обычно называют реакцией Канницаро — Тищенко.

Наиболее подробно изучены особенности протекания реакции диспропорционирования в присутствии щелочного агента, где последний играет роль и катализатора, и реагента, связывающего муравьиную кислоту:

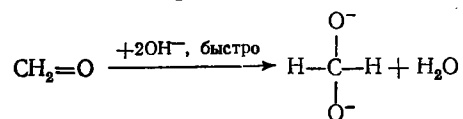


где Me — Na, K, $1/2\text{Ca}$ и т. д.

Реакция имеет второй порядок по формальдегиду, а по щелочи — дробный, от 1 до 2, причем с увеличением содержания щелочи порядок возрастает. Следовательно, в целом порядок реакции меняется от 3 до 4 [239]. Реакция протекает довольно быстро уже при комнатной температуре [240].

При повышении температуры до 50—80 °С интенсивно развивается реакция образования сахароподобных веществ. Изучению механизма редко встречающейся реакции столь высокого порядка посвящено большое число работ, авторы которых постулировали весьма различающиеся реакционные схемы. Так, Гамметом была

высказана гипотеза об образовании в качестве первичного реагента биполярного иона [79]:

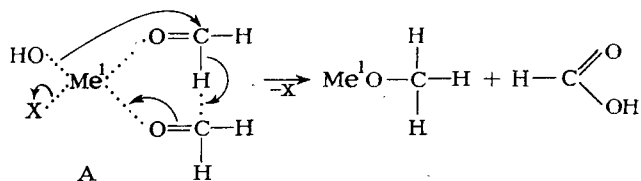


Биполярный ион медленно реагирует с другой, нейтральной молекулой формальдегида. Эта стадия, лимитирующая скорость превращения в целом, включает интрамолекулярный перенос гидрид-иона:



Данный механизм обосновывает четвертый порядок брутто-превращения, но не объясняет третий и дробный.

Позднее Лютер и Кох [241], развивая воззрения Пфайля [242], предложили другую схему диспропорционирования альдегидов в щелочной среде. По их мнению, на лимитирующей стадии реакции образуется хелатное соединение, в центре которого находится ион щелочного или щелочноземельного металла Me^1



В качестве лиганда X могут выступать OH^- -группы, а также молекулы H_2O или CH_3OH (последний вариант более вероятен при проведении реакции в водно-метанольном растворе):

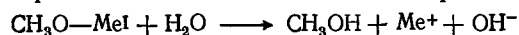


Схема Лютера и Коха до некоторой степени объясняет и четвертый порядок брутто-реакции (если $\text{X}=\text{OH}^-$) и третий (при смешанном замещении X), а также зависимость скорости от концентрации катиона Me^1 . Однако убедительных доказательств образования комплекса A авторы работы [241] не приводят.

Необходимость в сложных спекулятивных построениях в значительной мере отпадает, если к данной реакции применять одно из наиболее аргументированных положений кислотно-основного катализа, а именно, принцип линейной корреляции между скоростью реакции и функцией кислотности (основности). Этот прин-

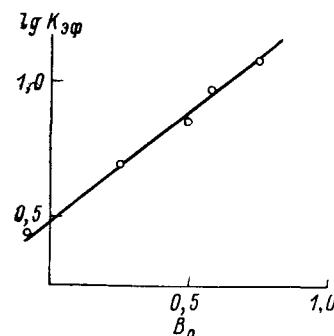


Рис. 34. Зависимость $\lg K_{\text{эф}}$ от B_0 в водных растворах КОН при $c_{\text{KOH}} < 17\%$ [243].

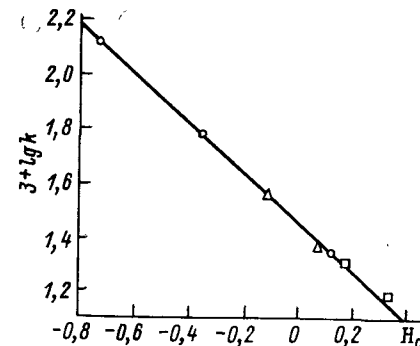
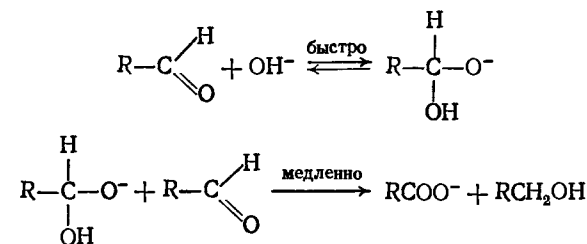


Рис. 35. Зависимость скорости реакции Каниндаро — Тищенко от кислотности среды [245, 246]:

T 150 °C

○ — H_2SO_4 ; △ — бензолсульфокислота; □ — бензолдисульфокислота.

цип позволил отказаться от целого ряда гипотез, объясняющих дробный порядок по катализатору в реакциях рассматриваемого типа. Так, в работе [243], изучая кинетику диспропорционирования нитробензальдегида в присутствии едкого натра и едкого кали при 25 °C пришли к довольно сложной S-образной зависимости эффективной константы скорости $k_{\text{эф}}$ от массового содержания щелочи. Однако, найдя функцию основности среды B_0 , и построив зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от B_0^* (рис. 34), авторы работы получили практически прямолинейную зависимость, аппроксимирующуюся соотношением Гаммета $\lg k_{\text{эф}} = \lg k_0 + B_0$, причем константы скорости для лимитирующей стадии для едкого кали и едкого натра оказались практически равными. В рассматриваемой работе предложен следующий механизм щелочного диспропорционирования:



Применительно к соответствующему превращению формальдегида подобная схема представлялась вероятной и ранее [239]. Таким образом, из изложенного видно, что катализируемая основаниями реакция диспропорционирования должна иметь второй

* До массового содержания щелочи 17%, что во много раз превосходит истинно каталитические количества.

порядок по формальдегиду и первый — по основности среды и, следовательно, выражается соотношением

$$-(d[\text{CH}_2\text{O}]/dt) = k_{(0)} [\text{CH}_2\text{O}]^2 \quad (56)$$

где $k_{(0)} = k_{\text{кст}} b_0$, а $B_0 = -\lg b_0$.

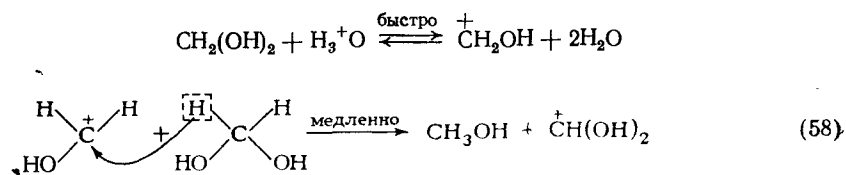
Значение энергии активации рассматриваемого превращения формальдегида составляет 93,4 кДж [239].

Хотя ускоряющее влияние кислотных агентов на диспропорционирование формальдегида известно довольно давно [1], подробные исследования этой модификации реакции были предприняты лишь в последние годы. В одной из первых работ [244] был найден дробный порядок по катализатору — серной кислоте. Однако в более поздних публикациях [245, 246] было показано, что скорость реакции линейно зависит от функции кислотности H_0 , с тангенсом угла наклона, близким к минус единице (рис. 35). Подтверждением того, что кислотный катализ в данном случае действительно является специфическим, служит то, что эта корреляция не зависит от природы аниона кислоты.

Аррениусовская зависимость константы скорости кислотно-катализируемой реакции [в л/(моль·ч)] для среды с нулевой кислотностью, т. е. с $H_0=0$, выражается соотношением:

$$\lg k_{(k)} = 7,50 - 24\,670/2,303RT \quad (57)$$

Исследование реакции Канинциаро — Тищенко в дейтерированной воде показало, что дейтерообмен между растворителем и продуктами реакции не происходит [247]. С учетом совокупности полученных данных был предложен следующий механизм кислотно-катализируемого превращения:



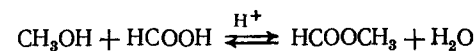
Аналогично случаю основного катализа, кинетическое уравнение для этого превращения имеет вид:

$$-d[\text{CH}_2\text{O}]/dt = k_{(k)} [\text{CH}_2\text{O}]^2 \quad (59)$$

где $k_{(k)} = k_{\text{кст}} h_0$, а $H_0 = -\lg h_0$.

Кислотное диспропорционирование формальдегида может иметь практическое применение как способ синтеза муравьиной кислоты, поскольку, в отличие от катализа щелочами, в данном

случае последняя получается в свободном состоянии, а не в виде соли. Еще более привлекательным представляется получение на основе этой реакции метилформиата, который может непрерывно выделяться из реакционной среды методом ректификации. За счет этой операции равновесная реакция может быть практически полностью смещена вправо:



Хорошо известно, что при нагревании водных растворов формальдегида образование муравьиной кислоты происходит и в отсутствие веществ кислотного или основного характера. Именно с протеканием некатализируемой (термической) реакции Канинциаро — Тищенко связана высокая коррозионная агрессивность водного формальдегида, особенно при повышенных температурах. В отличие от реакции, протекающей в кислотной или основной средах, некатализируемое превращение имеет первый порядок по формальдегиду [246, 247], т. е. скорость этого превращения выражается следующим соотношением

$$-d[\text{CH}_2\text{O}]/dt = k_{(T)} [\text{CH}_2\text{O}]$$

Зависимость Аррениуса (в ч⁻¹) $k_{(T)}$ для диапазона температур от 140 до 170 °С и исходной концентрации формальдегида до 33% имеет вид:

$$\lg k_{(T)} = 10,98 - 24\,510/2,303RT$$

Для растворов формальдегида с концентрацией от 50 до 82% эта зависимость несколько отлична:

$$\lg k_{(T)} = 9,685 - 23\,180/2,303RT$$

Обращает на себя внимание близость значений энергии активации всех трех рассмотренных вариантов реакции, что свидетельствует о том, что основные различия в скорости лимитирующей стадии вносит энтропийный, т. е. вероятностный множитель [209].

Таблица 27. Влияние конструкционных металлов на скорость конверсии формальдегида

Условия конверсии	Стекло	Титановый сплав ВТ-1	Сталь 10Х17Н13М2Т	Сталь ЭИ-943	Сталь* Ст10, Ст20	Латунь**
150 °С в течение 10 ч						
Конверсия CH_2O , %	10	—	10,9	11,6	—	12,4
160 °С в течение 4 ч						
Конверсия CH_2O , %	19,0	18,9	19,5	—	92,1	21,4
Массовое содержание HCOOH , %	2,04	1,96	2,04	—	<1	1,97

* В продуктах обнаружены сахароподобные вещества.
** Аналогично ведут себя медь и алюминий.

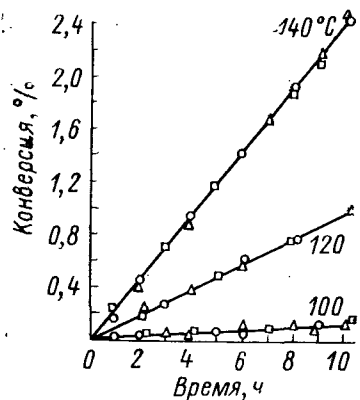


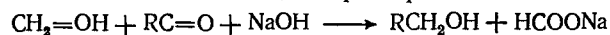
Рис. 36. Конверсия формальдегида в концентрированных водных растворах [247].
 Массовое содержание: ○ — 80% формальдегида; 0,4% муравьиной кислоты; □ — 80% формальдегида; 0,04% муравьиной кислоты; △ — 50% формальдегида; 0,04% муравьиной кислоты.

Можно было бы ожидать, что образующаяся в результате термической реакции муравьиная кислота будет оказывать автокаталитическое действие на скорость суммарного превращения. Однако в присутствии довольно заметных количеств муравьиной кислоты (до

0,4%, рис. 36) скорость термической реакции практически не меняется.

В табл. 27 помещены результаты опытов по степени превращения формальдегида при 150—160°C в присутствии различных конструкционных материалов, полученные в лаборатории автора. Испытывавшиеся образцы водных растворов, содержащих 20% (по массе) формальдегида, с помощью анионита АН-31 предварительно очищались от муравьиной кислоты до содержания менее 0,001%. Образцы термостатировались в атмосфере аргона. Как видно из таблицы, чисто термическая (*in vitro*) реакция приводит к конверсии формальдегида, равной 10%, за 10 ч при 150°C, и 19% за 4 ч при 160°. Содержание муравьиной кислоты в продуктах при 160°C составило около 2,0%. Проведение реакции в присутствии титанового сплава ВТ-1 привело к практически идентичным результатам. В присутствии высоколегированных сталей и латуни конверсия CH_2O возросла, в среднем, на 10—20%, а содержание HCOOH осталось на прежнем уровне. По всей вероятности, металлическая поверхность ускоряет разложение муравьиной кислоты, что, впрочем, согласуется с литературными данными [249]. Исключительно сильное влияние на рассматриваемое превращение оказывает углеродистая сталь ст10: при 160°C конверсия формальдегида превысила 90%; одновременно с CH_2O разложению подверглась и муравьиная кислота. В продуктах реакции обнаружены сахароподобные вещества.

С практической точки зрения большое значение имеет так называемая перекрестная реакция Канинциаро — Тищенко, т. е. взаимодействие формальдегида с молекулой другого альдегида (или кетона). Последний в этом случае как бы гидрируется (восстанавливается) до соответствующего спирта, а формальдегид превращается в муравьиную кислоту. На практике (при получении многоатомных спиртов см. ниже) перекрестная реакция проводится в щелочной среде, так что ее продуктами являются спирт и формиат щелочного металла, например:



Интересный, хотя и слабо освещенный в литературе, вариант реакции Канинциаро — Тищенко — превращение в паровой фазе над поверхностью меди, оксидов свинца (II) или железа (III) [263, 398]. Основным продуктом является метилформиат, причем суммарное превращение рассматривается как димеризация формальдегида. Так, по данным патента японской фирмы Mitsubishi [398], при пропускании формальдегида в смеси (III) с инертным разбавителем при 200—270°C над смешанным контактом оксид свинца (II) — оксид железа продукты реакции содержат 40—50% метилформиата, 30—40% метанола и 15—20% формальдегида.

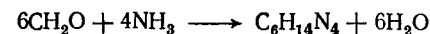
Восстанавливающая способность формальдегида проявляется и в других реакциях, например при действии на оксиды и гидроксиды многих металлов в щелочной среде. В этих условиях серебро, золото, медь, ртуть, висмут и никель восстанавливаются до металлов [1]:



$\text{Ag}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{NaOH} \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$ (реакция серебряного зеркала).

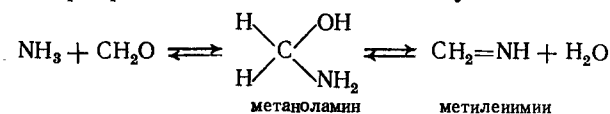
Получение уротропина

Формальдегид энергично реагирует с аммиаком и некоторыми его производными с получением гексаметилентетрамина (уротропина):

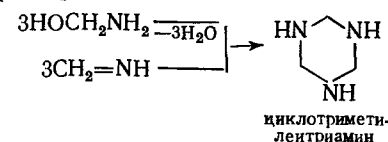


Реакция идет гладко и количественно при комнатной температуре, причем реагенты могут применяться как в виде растворов, так и в парообразном состоянии, в щелочной или кислой среде. На этой реакции основан применяемый на практике прием ликвидации последствий разгерметизации аппаратуры формалиновых производств (розливы, загазованность и т. д.) обработкой аммиаком или аммиачной водой. Резкий запах и слезоточивое действие формальдегида исчезают в считанные минуты.

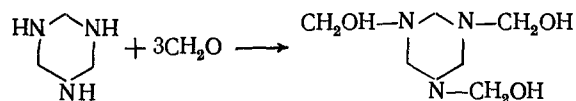
Механизм сложной децимолекулярной реакции образования уротропина изучен недостаточно. Предполагается, что в щелочной среде брутто-прекращение состоит из следующих этапов [1]:



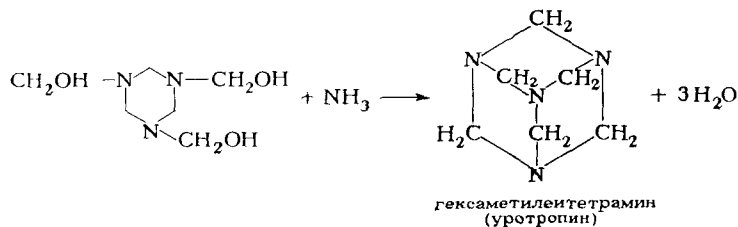
Далее осуществляется конденсация трех молекул метаноламина или циклотримеризация метиленимина:



Циклотриметилентриамин присоединяет еще три молекулы формальдегида, образующие боковые ответвления:



И, наконец, еще одна, четвертая молекула аммиака, как бы поднимает боковые гидроксиметиленовые группы вверх над плоскостью кольца, соединяя их пучком:



Молекула продукта в пространстве имеет фигуру трехгранной пирамиды, базирующейся на шестиугольном основании.

Гексаметилентетрамин образуется также из солей аммония, однако для осуществления реакции необходимо связать выделяющуюся кислоту и создать щелочную среду. При нагревании уротропин разлагается: в нейтральной водной среде образуется аммиак и формальдегид, а в кислом водном растворе — соли аммония и формальдегид. Выделяющиеся вещества, обладающие *in statu nascendi* повышенной реакционной способностью, способствуют развитию конденсационных и полимеризационных реакций. Особенно важная особенность уротропина заключается в том, что в безводной среде распадающийся продукт сохраняет способность формальдегида вступать в реакции метилирования, в частности к образованию метиленовых мостиков и сшивок. Однако в отличие от формальдегида, такое действие уротропина не связано с выделением из реакционной массы пузырьков кислорода или водяного пара, что имеет существенное значение при отверждении монолитных пластмасс. Используется уротропин также в фармакологии, производстве взрывчатых веществ, текстильной и бумажной промышленности и т. д.

Чистый уротропин представляет собою бесцветное вещество со сладковатым вкусом, не имеющее запаха. Наибольшее распространение получила негидратированная форма уротропина, однако встречается и гидрат $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Уротропин кристаллизуется в виде ромбических додекаэдров, обладающих пьезоэлектрическими свойствами.

Безводный уротропин при нагревании на воздухе возгоняется с небольшим разложением. В вакууме он легко возгоняется при 230—270 °С, особенно в токе водорода. При нагревании в запаян-

ной трубке выше 280 °С гексаметилентетрамин разлагается и обугливается.

Таблетки или гранулы уротропина применяются в качестве топлива для небольших очагов («сухой спирт»). Теплота сгорания его до CO_2 , H_2O и N_2 составляет при 25 °С 30,0 кДж/г (вода в паровой фазе).

Давление паров уротропина в чистом виде в диапазоне температур от 20 до 280 °С выражается соотношением [1]:

$$\lg p = -(3937/T) + 10,01$$

Уротропин растворяется в воде с выделением тепла. Теплота растворения при бесконечном разведении равна 20 кДж/моль. Растворимость мало зависит от температуры:

Температура, °С	Массовая растворимость уротропина в воде, %
0	47,3
25	46,5
50	45,0
100	46,3

Водные растворы обладают слабощелочной реакцией (рН 8—8,5).

Данные о растворимости уротропина в органических растворителях представлены в табл. 28. Как показывает последняя, наибольшей растворяющей способностью обладают глицерин, хлороформ и метанол.

Таблица 28. Растворимость уротропина в органических растворителях (в г на 100 мл растворителя) [1]

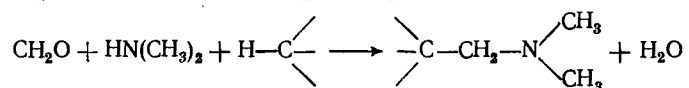
Растворитель	При комнатной температуре	При повышенной температуре
Петролейный эфир	Нерастворим	Нерастворим
Диэтиловый эфир	0,06	0,38
Трихлорэтилен	0,11	—
Ксилол	0,14	—
Сероуглерод	0,17	—
Бензол	0,23	—
Тетрахлорэтан	0,50	—
Ацетон	0,65	—
Четыреххлористый углерод	0,85	—
Аммиак	1,3	—
Амилловый спирт	1,84	—
Этанол	2,89	—
Метанол	7,25	11,93
Хлороформ	13,40	14,84
Глицерин (86,5%)	26,5	—
Глицерин (98,5%)	20,5	—

Значения основных термодинамических функций уротропина при 298,15 К приведены ниже [1]:

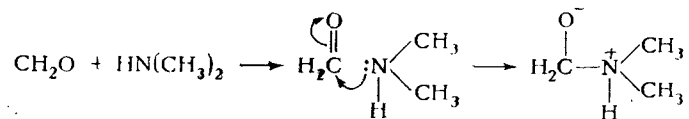
ΔH_f^0	120,6 кДж/моль
ΔF_f^0	430,0 кДж/моль
S^0	150,8 Дж/(моль·К)
C_p	152,4 Дж/(моль·К)

Реакция Манниха

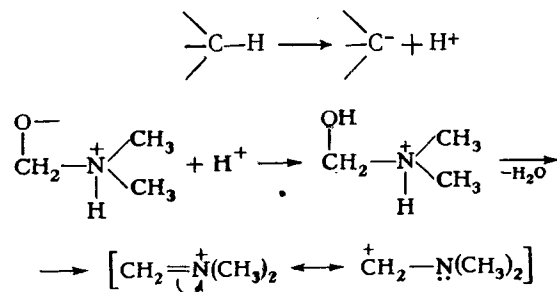
Реакция Манниха представляет собой тримолекулярное взаимодействие формальдегида одновременно с основным и кислым реагентами [250]. В качестве первого обычно применяют диметиламин, реже — аммиак или метиламин, а в качестве второго — соединения, содержащие активные протоны — спирты, кетоны, циановодород, алкены и т. д. [1, 213]:



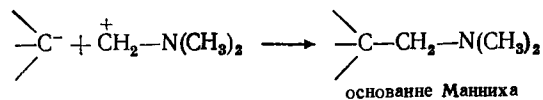
Реакция идет в несколько стадий. На первой стадии происходит нуклеофильная атака С-атома карбонильной группы формальдегида свободной электронной парой атома азота:



Образовавшийся положительно-отрицательно заряженный ион присоединяет свободный протон кислого агента и превращается в катион, отщепляя молекулу воды:



Карбанион кислого агента присоединяется к положительно заряженному С-атому с получением основания Манниха:

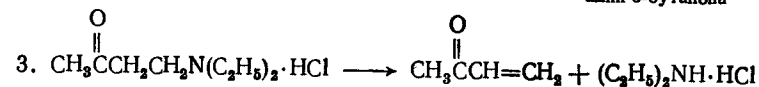
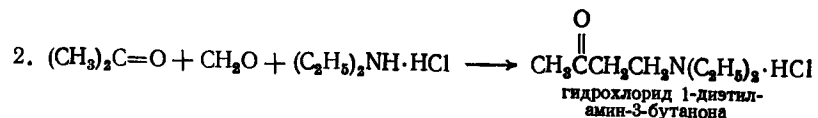
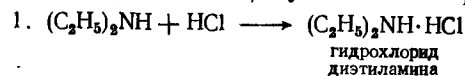


В случае, если β-углеродный атом связан хотя бы с одним атомом водорода, основание Манниха легко отщепляет молекулу ди-

метиламина, давая соответствующий олефин:



Из приведенной схемы видно, что рассматриваемая реакция открывает широкие возможности для синтеза полифункциональных соединений. Она используется на практике для синтеза ингибиторов, присадок (см. гл. 7). Характерным примером практической реализации реакции Манниха является синтез метилвинилкетона (1-бутен-3-она) сущность которого видна из схемы:

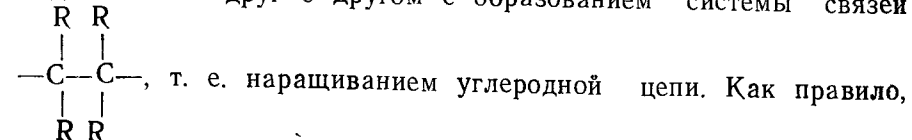


Реакция Бутлерова

Выше было показано, что мономерный формальдегид, а также его сольватированные формы, например метиленгликоль $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, легко вступают в реакции олигомеризации с образованием соединения типа $\text{RCH}_2\text{OCH}_2\text{O}\dots\text{CH}_2\text{OR}$, где $\text{R}=\text{H}, \text{OH},$

CH_3 и т. д., в котором чередуются связи $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$. Однако в

определенных условиях молекулы формальдегида способны взаимодействовать друг с другом с образованием системы связей

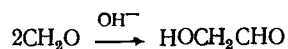


это приводит к образованию многоатомных спиртов, кетонов и альдегидов, т. е. $\text{R}=-\text{H}, =\text{O}, -\text{OH}$ и т. д. Хотя в молекуле формальдегида отсутствует α-углеродный атом и обычная для многих других альдегидов интрамолекулярная конденсация в данном случае невозможна, механизм образования перечисленных продуктов сходен с альдольной конденсацией. Рассматриваемая реакция может протекать как каталитическим, так и чисто термическим путем.

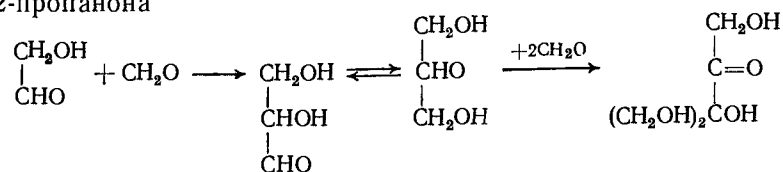
Впервые образование сахароподобных продуктов наблюдал Бутлеров, добавляя к кипящему водному раствору формальдегида бариевую или кальциевую щелочи. Выпарив воду в вакууме

и проэкстрагировав остаток спиртом, он получил сиропообразную жидкость, названную метилинитом (по аналогии с маннитом) [251]. Автор этих строк неоднократно замечал, что вязкий и сладковатый на вкус смолоподобный продукт образуется при длительном контактировании 90%-ного газообразного формальдегида (остальное — вода) со стенкой трубопровода, температура которой составляла 130—140 °С.

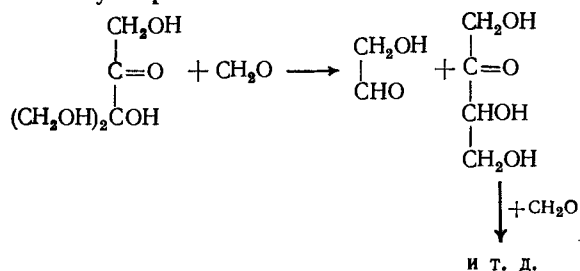
Образование сахароподобных веществ при нагревании формальдегида в щелочной среде описано в целом ряде работ [1]. Многие исследователи отмечают, что и при наличии щелочного катализатора реакция отличается довольно большим индукционным периодом, что указывает на ее автокаталитический характер. Согласно данным работы [252], на первом этапе из двух молекул формальдегида образуется гликолевый альдегид:



Эта реакция является весьма медленной. Тем не менее она продолжается, приводя к образованию 1,1-диметил-1,3-гидрокси-2-пропанона



Последний, взаимодействуя с очередной молекулой формальдегида, снова образует гликолевый альдегид, благодаря чему грунто-реакция ускоряется

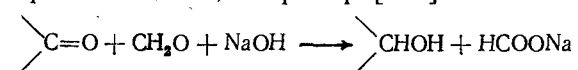


В качестве конечных продуктов рассматриваемой цепочки превращений получают сахара или их производные.

Каталитическим действием в реакции Бутлерава обладают и гидроксиды некоторых нещелочных металлов. Так, при нагревании раствора формальдегида со свежесажженным оксидом свинца может быть получена формоза (смесь синтетических сахаров) с выходом 70% [1]. Аналогичный эффект дает добавление тонкоизмельченного олова, свинца и цинка, хотя предполагается, что первым актом реакции в этом случае является образование соответствующих гидроксидов.

Для синтеза углеводов конденсацией формальдегида в щелочном водном растворе в работе [253] рекомендуются следующие условия: концентрация формальдегида 0,36—0,40 моль/л, оксида кальция 0,046—0,049 моль/л, органического сокатализатора формозы 0,009—0,011% (по массе), температура 54—62 °С. В этих условиях суммарный выход сахаров составляет 76,5%. Получаемая смесь характеризуется следующим групповым составом (в %): гексозы 71, пентозы 23, тетразы 6. Характерно, что продукты конденсации (формоза) оказывают автокаталитическое действие на реакцию.

Гидрированием карбонильной группы сахара могут быть превращены в двух- и многоатомные спирты. В качестве восстанавливающего агента может быть опять-таки использован сам формальдегид, на этот раз в качестве компонента перекрестной реакции Канниццаро — Тищенко, например [254]:



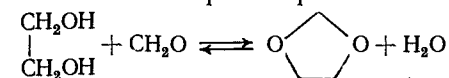
С применением в качестве катализатора анионита — фенацил-полиаминостирола получен [225] следующий выход основных продуктов: гликоля 44—46, глицерина 8—10 и пентаэритрита 21—25%. Однако на практике многоатомные спирты обычно получают, конденсируя формальдегид с каким-либо его высшим гомологом, например с уксусным или изомаляным альдегидом (см. гл. 7).

В последние годы реакция Бутлерава привлекла интерес с точки зрения синтеза биохимических продуктов. Так, показано [257], что формоза, полученная конденсацией формальдегида в щелочной среде, является эффективным стимулятором биосинтеза протеолитических ферментов, а также лимонной кислоты. По данным патента [258], биохимическим окислением рассматриваемой смеси сахаров может быть получена L-глутаминовая кислота.

Получение циклических формалей

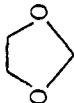
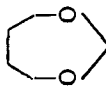
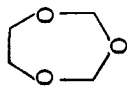
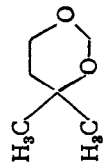
При взаимодействии формальдегида с гликолями и многоатомными спиртами образуются циклические формали. Эти вещества, как правило, — прекрасные растворители. Однако наибольший интерес циклические формали привлекли в последнее время в качестве сополимерных добавок к полиформальдегиду [21], в связи с чем эти вещества получают в производственных масштабах.

Диоксолан (гликольформаль) образуются при действии формальдегида на этиленгликоль при нагревании в кислой среде



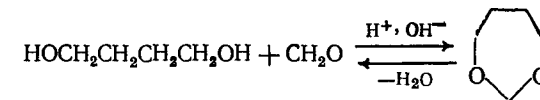
Исходный формальдегид можно применять как в виде водного раствора, так и в виде параформа. В качестве катализаторов рекомендуется применять кислоты Льюиса (например, ZnCl_2 , FeCl_3).

Таблица 29. Свойства простейших циклических формалей

Формаль	Формула	Внешний вид	ρ , г/см ³	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Массовая растворимость в воде, %	Свойства водного азеотропа	
							$T_{кип}$, °C	массовое содержание воды, %
Диоксолан		Прозрачная, бесцветная жидкость	1,060 ²⁰	—	76 ⁷⁵	∞	Неазетропна	
1,3-Диоксепан		То же	1,0038 ²⁰	—	119	—	—	
1,3,5-Триоксепан		»	—	—	132	—	—	
4,4-Диметил-1,3-диоксан		»	0,964	—88,5	133,4	17,9	35,2	

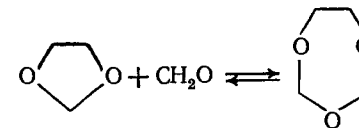
Диоксолан представляет собой эфироподобную подвижную жидкость, кипящую при температуре около 75 °C (табл. 29). Наиболее распространенным способом его получения является проведение реакции в кубе ректификационной колонны, с непрерывным выводом (отгонкой) образующегося продукта из зоны реакции.

1,3-Диоксепан является представителем семичленных 1,3-диокса-циклоалканов. Получается диоксепан взаимодействием формальдегида с 1,4-бутандиолом [256]



В качестве катализаторов возможно применение как разнообразных кислотных агентов, так и щелочей. Равновесие сдвигается вправо за счет вывода воды в виде гетероазетропов с подходящими разделяющими агентами.

Триоксепан получают при нагревании диоксолана с формальдегидом (параформом, триоксаном) в кислой среде, в результате чего происходит реакция расширения цикла [1]:



Реакцию обычно проводят под давлением при температуре до 200 °C. Триоксепан выделяют из смеси продуктов реакции перегонкой в вакууме.

Образование циклических формалей во всех случаях сопровождается образованием линейных, в том числе полимерных, структур, выход которых зависит от условий реакции.

Циклические формали образуются также в комплексе превращений, сопровождающих взаимодействие формальдегида с олефинами в кислой среде (реакция Принса, см. гл. 7). Свойства продукта реакции формальдегида с изобутиленом 4,4-диметил-1,3-диоксана приведены в табл. 29.

Окисление и восстановление формальдегида

В газообразном состоянии при повышенной температуре формальдегид легко окисляется чистым кислородом или воздухом [см. ур. (13), (14)].

В условиях, близких к процессу образования формальдегида из метанола на оксидном железомолибденовом катализаторе (320—360 °C, избыток кислорода), скорость брутто-реакции окисления подчиняется выражению [168]:

$$-d[\text{CH}_2\text{O}]/dt = 6,3 \cdot 10^{14} V_p (\text{CH}_2\text{O})^2 \exp(48\,000/RT)$$

где V_p — объем реактора.

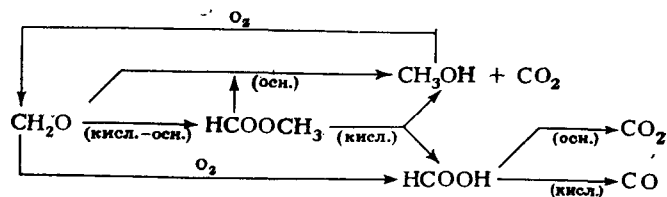


Рис. 37. Превращения формальдегида в присутствии кислорода.

По другим данным [1], энергия активации реакции полного (до CO_2) окисления составляет 83,5—87,5 кДж.

Интересные исследования превращений формальдегида в окислительной среде в присутствии различных оксидов и их смесей выполнены в Японии [263]. Пары формалина в смеси с кислородом и азотом (соотношение $\text{CH}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2:\text{O}_2 \approx 2:6:23:1$) пропускались при температуре от 100 до 280 °С над поверхностью катализаторов, представлявших собой оксиды элементов I—VIII групп, в основном металлов, нанесенные на пемзу и прокаленные при 500 °С. В качестве первичных (промежуточных) продуктов превращения формальдегида во всех случаях образуются метилформиат и муравьиная кислота. Конечные продукты — оксид и диоксид углерода, а также метанол. Максимальный выход метилформиата наблюдается в случае применения смеси оксидов олова и вольфрама (67:33), а также олова и молибдена (70:30). Мольный выход НСООСН_3 в присутствии первой смеси оксидов при 140 °С и конверсии формальдегида 70% приближается к 60%, что соответствует селективности около 80%. При использовании каталитической системы Sn—Mo выход метилформиата несколько ниже, однако при этом образуется муравьиная кислота с выходом около 25%. Характерно, что в последнем случае в продуктах реакции отсутствует метанол. Высокий выход метилформиата и муравьиной кислоты объясняется оптимальным сочетанием кислотных и основных свойств компонентов катализатора. Преобладание в катализаторе компонента с четко выраженными кислотными свойствами, например оксида фосфора(V), оксида молибдена(VI), способствует распаду метилформиата на метанол и муравьиную кислоту, а последней до оксида углерода. Наоборот, усиление основности катализатора (SnO_2 , Fe_2O_3 , добавки K_2O) ускоряет конверсию формальдегида в метанол, а муравьиной кислоты — до диоксида углерода. Наконец, наличие в катализаторе оксидов ванадия и молибдена, способствующих, как было показано, окислительной конверсии метанола в формальдегид, приводит к полному превращению образовавшегося метанола.

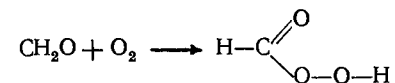
Суммарное превращение формальдегида в присутствии кислорода над поверхностью оксидных контактов выражается схемой (рис. 37).

О горении газообразного формальдегида см. гл. 1.

оми-е ч восстановления CH_2O

В водном растворе при температуре до 100 °С скорость взаимодействия формальдегида с кислородом ничтожно мала. Однако в присутствии некоторых металлов, например губчатой платины, формальдегид уже при комнатной температуре быстро превращается в диоксид углерода.

Отмечено, однако, что при взаимодействии формальдегида с кислородом образуются небольшие количества надмуравьиной кислоты [1]:

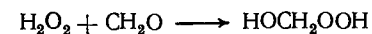


Направление реакции окисления формальдегида в растворе меняется при применении таких окисляющих агентов, как озон, пероксид водорода, иод и т. д. Действием озона в мягких условиях формальдегид может быть превращен в муравьиную кислоту. Взаимодействие формальдегида с пероксидом водорода ускоряются в присутствии щелочей и кислот. В щелочной среде формальдегид гладко реагирует с пероксидом водорода с образованием формиата натрия и водорода:



Эта реакция, в частности, используется для количественного определения формальдегида (см. гл. 4). В кислой среде при умеренном нагревании преимущественно образуется муравьиная кислота. Так, в лаборатории автора было найдено, что в присутствии 2% серной кислоты и при 60 °С за 4,5 ч конверсия формальдегида составила 62%, а мольная селективность образования муравьиной кислоты 83%. Оба реагента (O_3 и H_2O_2) могут быть использованы и для препаративного получения муравьиной кислоты или ее производных.

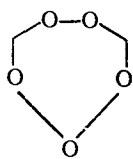
При осторожном действии пероксида водорода на формальдегид в нейтральной, желательно безводной среде образуются метилолгидропероксиды [1]. Первичный продукт — метилолгидропероксид — получается при взаимодействии безводного пероксида водорода с раствором мономерного формальдегида в абсолютном эфире



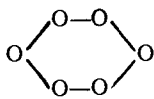
Метилолгидропероксид представляет собой довольно устойчивый продукт, по виду напоминающий негустое масло. Продукт этот нечувствителен к трению, но при нагревании в пламени взрывается с выделением значительной энергии.

Выпариванием концентрированных растворов формальдегида и пероксида водорода под вакуумом может быть получен и вторичный продукт — диметилпероксид $\text{НОСН}_2\text{ООСН}_2\text{ОН}$. Это кристаллическое вещество, плавящееся при 62—65 °С; при нагревании выше 70 °С взрывается.

Под действием оксида фосфора(V) производные метиллопероксидов превращаются в пероксиды циклических олигомеров формальдегида:



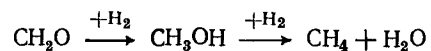
пероксид триоксана



дипероксид тетраоксана

Пероксиды могут быть получены взаимодействием пероксида водорода с параформом. Действием таких агентов, как перманганат калия, хромовая кислота или иод, формальдегид в водном растворе полностью окисляется до диоксида углерода и воды.

При гидрировании формальдегид превращается в метанол, а затем в метан.

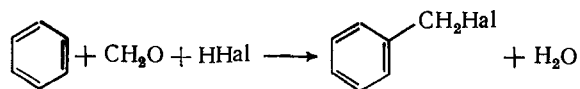


Равновесие первого этапа этого превращения, т. е. гидрирование формальдегида в метанол, практически полностью смещено вправо. Гидрирование протекает в присутствии катализаторов, обычно применяемых для гидрирования альдегидов в спирты, например меднохромового, никеля Ренея и т. п., примерно в тех же условиях (давление 20—60 МПа, температура до 150°C), хотя срок службы катализатора в этом случае меньше, чем при работе с другими альдегидами.

Восстановление формальдегида можно проводить и электрохимически, в щелочном водном растворе, причем метанол выделяется на катоде [1].

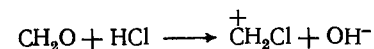
Реакция Блана

При действии формальдегида и галогенводорода на ароматические углеводороды последние подвергаются галогенметилированию:

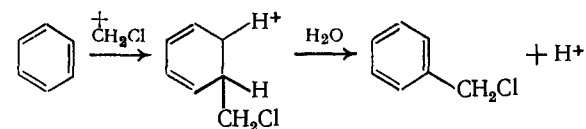


Это превращение, получившее название реакции Блана [259], является удобным методом получения соединений, в которых атом галогена находится не в ароматическом ядре, а в боковой цепи. Реакция Блана протекает при умеренном нагревании, причем формальдегид может находиться как в водном растворе, так и в виде параформа. В качестве катализаторов применяют минеральные и кислоты Льюиса, в частности хлорид цинка. Наибольшее число публикаций и патентов посвящено различным аспектам реакции хлорметилирования.

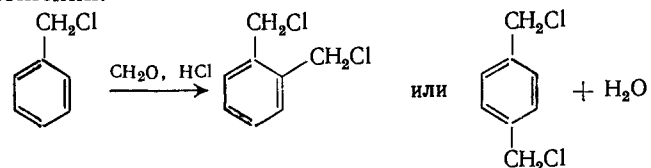
По мнению Уокера [1], первым этапом реакции Блана является превращение формальдегида в карбокатион:



Эта стадия аналогична соответствующему этапу реакции Принса. Последующие превращения можно выразить схемой:



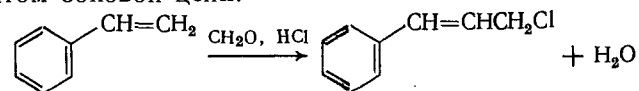
Нагреванием параформа или α -полиоксиметилена с бензолом и хлоридом водорода в присутствии хлорида цинка получают бензилхлорид с выходом 80% и более. В дальнейшем бензилхлорид может присоединить еще одну группу $-\text{CH}_2\text{Cl}$ в *орто*- или *пара*-положении:



Процесс отработан в масштабах пилотной установки. Несколько меньший выход бензилхлорида наблюдается при использовании формалина.

Хлорметилирование толуола осуществляется преимущественно в безводной среде, без растворителя или в ледяной уксусной кислоте. На первой стадии образуются *о*- и *п*-метилбензилхлориды, которые также способны к дальнейшему хлорметилированию. Многоядерные ароматические углеводороды, например, нафталин, реагируют и в отсутствие катализаторов. Вместо формальдегида и хлороводорода можно использовать хлорметилловый эфир или смесь хлороводорода и метилаля.

При хлорметилировании стирола атаке подвергается β -углеродный атом боковой цепи:



Хлорметилирование полистирола — характерный пример практического применения рассматриваемой реакции.

Аналогично хлору в реакции Блана ведут себя и другие галогены — фтор, иод, бром. Отмечается, что селективность образования монобромметилпроизводных несколько ниже, чем при получении аналогичных соединений хлора. В качестве побочных продуктов при галогенметилировании получают диарилметаны.

Помимо ароматических углеводородов, в реакцию Блана вступают и многие гетероциклические соединения, например фуран и его производные.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Исторически, с учетом фазовой нестабильности концентрированных растворов и парогазовых смесей формальдегида, подавляющее большинство аналитических операций производится с водными или водно-метанольными растворами невысоких концентраций (не более 25—30% CH_2O). Даже если в подлежащей анализу пробе формальдегид находится в каком-либо ином состоянии, при подготовке к определению на ее основе готовят такой, удобный для хранения и манипулирования раствор. Так, при анализе параформа или триоксана их подвергают гидролизу в кислой среде, после чего определяют количество выделившегося формальдегида. Высококонцентрированный газообразный или жидкий формальдегид отбирают в воду или абсолютированный метанол. В случае, если в исходной смеси, кроме формальдегида, требуется найти содержание воды или метанола, в качестве растворителя применяют абсолютированный этанол, этиленгликоль и т. д. В отдельных случаях анализируют непосредственно нестабильный газ или жидкость. При этом, очевидно, необходимо исключить возможность соприкосновения пробы с охлаждаемой поверхностью или воздухом. При непосредственном отборе высококонцентрированного газообразного формальдегида в хроматограф пользуются специальным обогреваемым краном — дозатором [260]. Иногда пробу нестабильной смеси отбирают в отвешенное количество поглотительного раствора, например гидросиламина, быстро реагирующего как с растворенным формальдегидом, так и с образовавшимся полимером. Для анализа нерастворимых в воде и других растворителях высокополимерных форм применяют специальные методики [21].

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Реакция с хромотроповой кислотой (метод Эгрива) [1, 261]. При нагревании разбавленного водного раствора формальдегида с хромотроповой кислотой (1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислотой) в присутствии крепкой серной кислоты раствор приобретает фиолетовую окраску, по интенсивности которой судят с количестве формальдегида.

Ход анализа. Градуированной пипеткой отбирают в пробирку 1 мл анализируемого раствора и 1 мл свежеприготовленного 0,5%-ного раствора натриевой соли хромотроповой кислоты в воде. К смеси по каплям прибавляют 8 мл 81%-ной серной кислоты. После перемешивания кислый раствор нагревают на водяной бане при 60 °С в течение 20 мин и охлаждают в течение 45—60 мин. Оптическую плотность окрашенного раствора определяют с помощью фотокolorиметра или спектрофотометра при длине волны 570 нм. Содержание формальдегида находят с помощью предварительно построенной калибровочной кривой. Хромотроповый раствор не дает окраски с уксусным, пропионовым, масляным,

изомасляным, изовалериановым и кротоновым альдегидами, с хлоральгидратом, глиоксалем, бензойным, салициловым и фталевым альдегидами, ацетоном, глицерином, глюкозой, муравьиной, гликолевой галловой и левулиновой кислотами и т. д. Метод может использоваться и для качественного определения формальдегида.

Метод Дениже. В основе метода лежит цветная реакция между формальдегидом и фуксинбисульфитным реактивом Шиффа [262]. В последующий период в рецептуру приготовления реактива были внесены изменения, в связи с чем он получил название «модифицированного реагента Шиффа» [1].

Приготовление модифицированного реагента Шиффа. Растворяют 0,2 г гидрохлорида разанилина в 120 мл горячей воды. Охладив раствор, добавляют к нему 2 г гидросульфата натрия, а затем 2 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь разбавляют водой до 200 мл и оставляют стоять в течение 1 ч. При условии хранения в темноте и при температуре не выше 15 °С реагент сохраняет свойства в течение двух лет.

Ход анализа. К 5 мл испытуемого раствора формальдегида добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты, охлаждают до комнатной температуры и приливают 5 мл модифицированного реагента Шиффа. При наличии формальдегида спустя 10—15 мин раствор приобретает сине-фиолетовую окраску. Раствор имеет специфические полосы поглощения в оранжевой части спектра (максимум поглощения при 570—590 нм), что позволяет применять для количественного определения фотометрическую технику. Так, при фотокolorиметрировании рекомендуется применять кюветы толщиной 50 мм с использованием света с длиной волн от 595 до 610 нм в сочетании с желтым светофильтром.

Чувствительность определения 0,01 мг формальдегида в 25 мл раствора. В присутствии больших количеств формальдегида окраска раствора становится темной и трудно различимой. В этом случае исходную смесь следует разбавить в 10 раз и провести анализ повторно.

Ацетальдегид, ацетон, фурфурол, салициловая и муравьиная кислоты не мешают определению. Акролеин и глиоксалева кислота должны быть удалены или определены независимо.

Краткие сведения о других цветных реакциях на формальдегид [1, 261, 262] приведены ниже*:

Реагент (реакция)	Среда	Окраска
Ацетонил-ацетон + ацетат аммония (метод Ганча)	Кислая	Желтая
Бензолсульфогидроксамовая кислота + хлорид железа (III) (реакция Анжели — Римини)	Щелочная	Красно-желтая
Диазобензолсульфокислота	»	Красно-фиолетовая
1,4-Дигидрокси-нафталин (реагент Раудница)	Кислая	То же
Нитропруссид натрия + фенилгидразин (реакция Римини)	Слабощелочная	Сине-зеленая
Резорцин	Щелочная	Красная
Гидрохлорид феилгидразина + гекса-цианоферрат (III) калия (проба Фризе и Рихштейгера)	»	»
Гидрохлорид морфина	Кислая	Пурпурная
Альбумин + нитрит калия	»	Розово-фиолетовая
Сульфат железа (III) + кодеин	»	Синяя
Реагент Фелинга	Щелочная	Красный осадок

* Некоторые из этих реакций протекают и с другими альдегидами и кетонами.

Для качественного обнаружения формальдегида применяют также димедоновый метод, реакции окислирования и т. д.

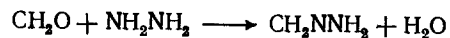
Полярографический метод. Это один из наиболее надежных и точных способов определения малых количеств формальдегида в водных и водно-органических средах. Сущность его заключается в том, что некоторые вещества способны восстанавливаться на капельном ртутном электроде, причем восстановление происходит при строго индивидуальном напряжении, названном потенциалом полувольты [264]. В середине 30-х годов было найдено [1], что формальдегид полярографически активен, потенциал полувольты его $E_{1/2}$ (при использовании каломелевого электрода сравнения) равен $-1,63$ В. При pH 12,7 $E_{1/2} = -1,465$ В [264]. По высоте волны на полярограмме судят о содержании формальдегида в растворе. Ацетальдегид и высшие альдегиды восстанавливаются при более высоких потенциалах, метанол, этанол и другие спирты определению не мешают.

В качестве фона применяют растворы нейтральных солей (KCl) или щелочей (LiOH, KOH, NaOH). Так как щелочи даже при умеренной температуре вызывают химические превращения формальдегида, рекомендуется снимать полярограмму сразу же после смешения пробы с фоном.

Ход анализа [1]. Смешивают 3 мл испытуемого раствора с 1 мл 0,2 н. раствора едкого кали или 0,4 н. раствора хлорида калия. Через раствор в течение 15 мин пропускают азот, после чего снимают полярограмму в диапазоне от $-1,4$ до $-1,8$ В. Во время анализа необходимо термостатировать ячейку, поскольку изменение температуры на 1°C вызывает изменение высоты полувольты примерно на 6,5%. Чувствительность определения 3%, при погрешности $\approx 10\%$.

В некоторых случаях удобнее подвергать полярографированию не непосредственно формальдегид, а его полярографически активные производные. Эти производные могут давать более высокие волны, проявляются на более свободных участках полярограмм и т. д. В качестве примера можно привести определение формальдегида в виде гидразона в водном растворе, содержащем серную кислоту (или сульфат калия), *n*-диоксан и 4,4-диметил-1,3-диоксан.*

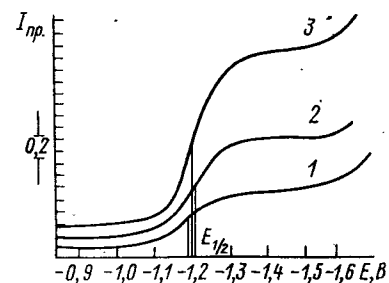
Гидразон формальдегида получается действием гидразина на формальдегид:



Полярографическим фоном и одновременно реагентом является раствор гидрохлорида гидразина, нейтрализованный раствором едкого кали до pH $7,35 \pm 0,05$ и содержащий фосфатный буфер с тем же pH. Полярографирование проводится в термостатированной при 25°C ячейке в интервале потенциалов от $-0,5$ до $-1,8$ В. Потенциал полувольты гидразона формальдегида ($E_{1/2}$) в этих условиях колеблется в пределах от $-1,17$ до $-1,25$ В относительно каломельного электрода (рис. 38).

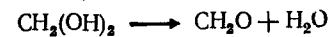
Рис. 38. Полярограмма восстановления формальдегида в виде гидразона.

1 — водный раствор, содержащий 0,0017 масс. % CH_2O , 2 — смесь, содержащая 0,0034 % CH_2O , 4,37% 4,4-диметил-1,3-диоксана и 95,6% масс. воды; 3 — смесь, содержащая 0,0102% CH_2O , 48–87% *n*-диоксана, 1,43% серной кислоты и 49,6% масс. воды.



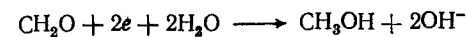
Чувствительность определения $5 \cdot 10^{-4}\%$ (по массе) на формальдегид, погрешность 7%. Эта же методика рекомендована для определения содержания формальдегида в сточных водах производства изопрена диоксановым методом (см. гл. 7), а также в метанольном и метанольно-бензольном растворах.

При переходе к растворам формальдегида средних концентраций исходные смеси необходимо предварительно разбавлять в сотни и тысячи раз, что, безусловно, снижает точность анализа. Однако полярография не слишком разбавленных растворов формальдегида является источником весьма важной информации о состоянии формальдегида в растворах. Дело в том, что несколькими исследователями независимо друг от друга было показано [1], что из всех многочисленных форм существования формальдегида в воде (см. гл. 3), только мономерные негидратированные молекулы формальдегида способны восстанавливаться на капельном ртутном электроде. Поскольку известно, что равновесная концентрация мономера в воде ничтожно мала, то единственным рациональным объяснением наблюдаемой высокой полярографической волны является реакция дегидратации метилентгликоля — основной гидратированной формы формальдегида в не слишком концентрированном растворе



Сканирование полярограмм во времени и сравнение предельного тока (высота волны) с брутто-концентрацией раствора позволило измерить скорость дегидратации. Это было одно из первых количественных измерений скорости данной реакции.

В небуферных нейтральных растворах формальдегида не существует никакой пропорциональности между концентрацией и предельным током. Это объясняется [1] образованием ионов гидроксидов при восстановлении формальдегида на катоде в водном растворе:



Накапливаясь в катодном пространстве, ионы OH^- вызывают локальное повышение pH, что приводит к ускорению дегидратации метилентгликоля (гл. 3) и, следовательно, к увеличению предельного тока и т. д.

* Методика разработана Д. М. Майоровым и Г. Н. Скрынниковой.

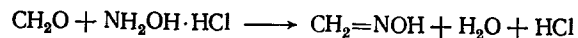
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА И СОПУТСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ (МЕТАНОЛ, ВОДА, МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА, МЕТАЛЛЫ)

Химические и инструментальные методы анализа

Определение формальдегида

Хотя основной метод анализа смесей органических веществ в настоящее время — хроматография, для определения содержания свободного формальдегида чаще всего по-прежнему пользуются химическими (волюмометрическими) методами, а из последних чаще всего гидросилиаминовым или сульфитным. Основное усовершенствование более позднего периода — лишь замена, там где это возможно, визуального определения момента конца титрования инструментальным.

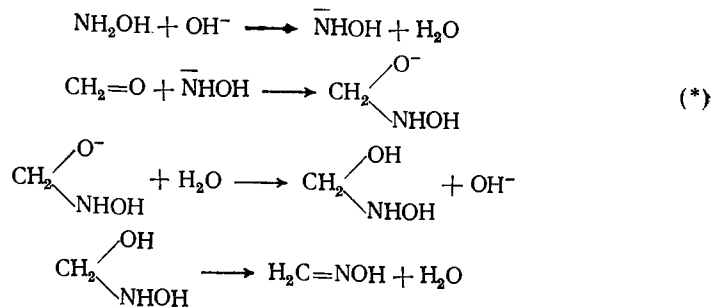
Гидросилиаминовый метод. Сущность метода — взаимодействие формальдегида с гидроксидом гидросилиамина с образованием формальдоксима и свободной соляной кислоты



Приблизительно-методическое оформление анализа зависит от способа определения выделяющейся соляной кислоты или оксима и связано, в основном, с наличием тех или иных примесей, влияющих на погрешность. В наиболее простой модификации метод заключается в прямом алкилметрическом определении соляной кислоты [1, 265].

Ход анализа. Две порции 10%-ного раствора гидроклорида гидросилиамина, по 10 мл каждая, вносятся пипеткой в две конические колбы вместимостью 125 мл. В одну из колб помещают стаканчик, содержащий навеску анализируемого раствора (проба должна содержать примерно 1 г формальдегида). Если в пробе имеются смолистые вещества или осадки, то в качестве растворителя в стаканчик добавляют 10 мл метанола. Такой же объем последнего прибавляют и во вторую (сравнительную) колбу. Спустя 15—20 мин, необходимых для завершения приведенной выше реакции, содержимое обеих колб титруют 1 н. раствором едкого кали с индикатором бромфеноловым синим. Конец титрования фиксируется по переходу желтой окраски в светло-пурпурную. В некоторых случаях определение ведут в растворе пиридина.

В щелочной или слабощелочной (до pH 4—5) среде взаимодействие формальдегида с гидросилиамином протекает быстрее, чем в нейтральной или кислой [266]. В присутствии оснований реакция протекает через следующие стадии:

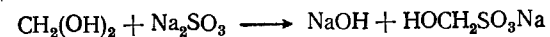


Наиболее медленная стадия — реакция (*). Анализ формальдегида в щелочной среде основан на потенциометрическом определении момента появления в растворе свободной неразложившейся соли гидросилиамина (вместо гидроклорида может применяться также сульфат гидросилиамина $\text{NH}_2\text{OH} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$). Образование формальдоксима происходит настолько быстро, что предварительная выдержка приготовленных реакционных смесей не требуется. В стаканчик емкостью 100 мл, в котором ведут титрование, наливают 55 мл воды и 5 мл 50%-ного раствора едкого кали [267]. К этому раствору добавляют навеску, содержащую 0,04—20 мг формальдегида. Стаканчик устанавливают на магнитной мешалке и опускают в раствор два электрода — платиновый и насыщенный каломелевый. Титрование ведут при перемешивании 0,1 н. раствором гидроклорида гидросилиамина с помощью микробюретки. Точка эквивалентности находится в интервале от —250 до —300 мВ. Вначале отрицательный потенциал под влиянием возрастающего содержания оксима увеличивается, однако стрелка милливольтметра не останавливается на новом значении, а возвращается обратно к исходному положению. Концом титрования считается момент, когда стрелка перестает отклоняться назад и очередная капля титранта отклоняет ее только вперед. Относительная ошибка метода составляет 0,2% [266].

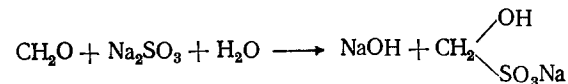
Определению не мешают метанол, этанол, уксусная кислота, ацетон и др. [266].

В соответствии с гостированной методикой [268] определение примесей формальдегида как в кислых, так и в щелочных растворах проводится pH-метрическим титрованием. В этом случае добавлением необходимого количества кислоты или щелочи pH исследуемого раствора предварительно доводится до 4. После этого к водно-этанольному раствору, содержащему навеску, добавляют 5 мл 5%-ного раствора гидроклорида гидросилиамина, смесь перемешивают и выдерживают в течение 30 мин. Затем в стакан со смесью опускают пару электродов (стеклянный в сочетании с хлорсеребряным или каломельным) и титруют 0,1 н. раствором едкого натра до достижения исходного значения pH 4. Вместо добавления щелочи можно использовать предварительно построенную тарированную кривую pH — содержание CH_2O [1]. Титрование можно проводить и с индикатором бромфеноловым синим.

Сульфитный метод. В основе метода — реакция формальдегида с сульфитом натрия, в результате которой образуется как бы продукт присоединения гидросульфита натрия к формальдегиду и свободная щелочь:



или



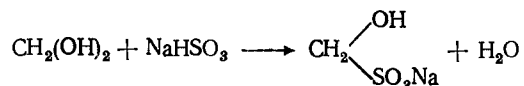
Гидросульфитное соединение имеет именно приведенную структуру гидроксисульфоновой кислоты, а не строение гидроксиметилсульфита $\text{HOCH}_2\text{—O—SO}_2\text{Na}$, приписывавшееся этому соединению ранее. Взаимодействие сульфитов с формальдегидом является примером метоксилирования неорганического соединения — реакции, часто встречающейся в органических синтезах с участием формальдегида.

Ход анализа. Взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, 3—3,5 г анализируемого раствора приливают 10 мл воды, две капли тимолфталеина и нейтрализуют 0,1 н. едким натром до бледно-голубой окраски. В другую колбу наливают 75 мл раствора сульфита натрия, прибавляют две капли тимолфталеина и нейтрализуют 0,1 н. раствором соляной кислоты до исчезновения голубой окраски. В том случае, если исходный раствор сульфита имеет кислую реакцию, титрование ведут раствором едкого натра до появления бледно-голубой

окраски. Нейтральный раствор сульфита натрия переливают в колбу с навеской, перемешивают в течение 2 мин и титруют 1 н. раствором соляной кислоты, как указано выше. Допустимое расхождение параллельных определений содержания формальдегида в техническом формалине не более 0,2%.

В руководстве [262] отмечается, что приведенная выше реакция протекает до конца лишь в случае, когда выделяющаяся щелочь немедленно связывается небольшим избытком предварительно добавленной кислоты. В соответствии с этим наблюдением к смеси нейтрализованного раствора сульфита натрия и исследуемой пробы рекомендуется вначале добавить точно измеренный объем 1 н. раствора (найденный в предварительном эксперименте), оставить на 10 мин при 20 °С (при более низкой температуре на 30 мин), а затем оттитровать избыток кислоты 1 н. раствором щелочи. В обоих случаях необходимо предохранять раствор сульфита натрия от соприкосновения с воздухом; желательно хранить раствор в темноте.

Как модификацию сульфитного метода можно рассматривать взаимодействие формальдегида с гидросульфитом натрия. В отличие от реакции с сульфитом в последнем случае свободная щелочь не выделяется. Избыток гидросульфита находят иодометрически:



Ход анализа. В две мерные колбы вместимостью 50 мл вносят пипеткой по 20 мл 0,3—0,4 м раствора гидросульфита натрия [262]. К содержимому одной колбы добавляют исследуемый раствор (0,1—0,3 г CH_2O), доводят объем растворов в обеих колбах до метки, перемешивают и оставляют на 30—60 мин при комнатной температуре. В колбу вместимостью 250 мл вносят 50 мл 0,1 н. раствора иода и при встряхивании добавляют 10 мл приготовленной смеси, содержащей формальдегид. Избыток иода находят титрованием 0,1 н. раствором тиосульфата натрия; точно так же поступают и с холостой пробой.

Гидросульфитный метод был использован итальянским исследователем Иличетто для отдельного определения содержания мономерных форм формальдегида (метиленгликоль и небольшие примеси негидратированного мономера) в смеси с полиоксиметиленгидратами $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, где $n > 2$, в водном растворе [219]. В серии тщательно выполненных экспериментов ему удалось показать, что олигомерные производные формальдегида — полиоксиметиленгидраты — непосредственно с гидросульфитом не реагируют. Реакция может произойти только после полного гидролиза полиоксиметиленгидратов, т. е. после превращения их в метиленгликоль.

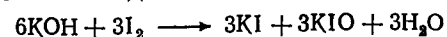
Скорость гидролиза минимальна при pH 4—5 и уменьшается при понижении температуры.

С учетом этих заключений, отдельное определение доли мономера производится следующим образом. Исходный водный раствор формальдегида охлаждается и при 0 °С разбавляется буферной ацетатной смесью ($\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$) с тем, чтобы pH смеси равнялся 4,75, а грубо-содержание формальдегида составляло 0,2—0,4%. В этих условиях при быстром титровании избытка иода тиосульфатом натрия определяется практически только мономер; полностью гидролиз полиоксиметиленов завершается в течение 24 ч.

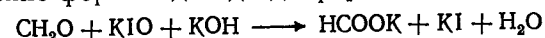
Иодометрический метод (метод Ромийна). Это один из наиболее старых способов количественного определения формальдегида. Наиболее эффективно этот метод применяется для нахождения небольших количеств формальдегида в водных растворах, не содержащих примесей других органических веществ. Последнее обстоятельство вытекает из самой природы метода, основанного на окислении формальдегида солями иодноватистой кислоты, поскольку окислению в таких условиях могут подвергаться многие

другие соединения. Определение состоит из следующих стадий [1, 265]:

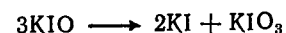
1) образование гипоiodата калия



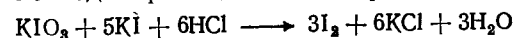
2) окисление формальдегида до формиата в щелочной среде



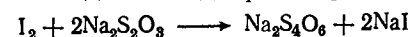
3) превращение KIO в смесь иодида и иодата калия



4) выделение иода при подкислении раствора смеси солей



5) титрование свободного иода раствором тиосульфата натрия



Ход анализа. Пробу, содержащую около 1 г формальдегида, разводят в мерной колбе до 500 мл. Затем 25 мл полученного раствора переносят в колбу вместимостью 500 мл, содержащую 50 мл 0,1 н. раствора иода, куда добавляют 8 мл 2 н. раствора едкого натра и оставляют смесь на 10 мин при комнатной температуре. После этого к смеси прибавляют 8 мл 2 н. раствора соляной кислоты и титруют выделяющийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. В более концентрированных растворах могут образоваться соединения формальдегида с иодом, что вносит ошибку в определение.

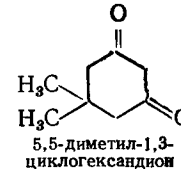
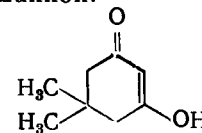
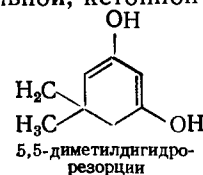
Не мешают определению примеси метанола и муравьиной кислоты.

Метод с помощью пероксида водорода [1, 265]. Метод основан на окислении формальдегида:

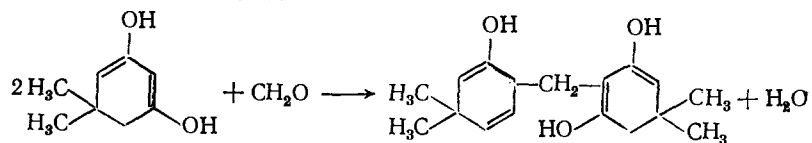


При действии пероксида водорода формальдегид превращается в муравьиную кислоту, которая тут же нейтрализуется предварительно добавленным избытком щелочи. По количеству непрореагировавшей щелочи (титрование 1 н. раствором соляной или серной кислот с индикатором бромтимоловый синий) вычисляется содержание формальдегида в исходном растворе. Очевидно, что методу присущ тот же недостаток, что и предыдущему: в присутствии пероксида водорода окисляются соединения различных классов, так что анализируемый раствор не должен содержать никаких примесей.

Димедоновый (метоновый) метод. Применяется метод как для качественного, так и для количественного определения формальдегида [1, 262, 265]. Димедон (метон, 5,5-диметилдигидрорезорцин, 5,5-диметил-1,2-циклогександион, диметол) является таутомерным соединением, существующим в виде смеси трех форм — енольной, кетонной и смешанной:



Метон количественно реагирует с формальдегидом в нейтральных, щелочных и слабокислых средах (вода, этанол) с образованием метиленбисметона:



Метиленбисметон — это кристаллическое вещество с $T_{пл}$ 189 °С. Соединение ведет себя как одноосновная кислота, растворяется в щелочах и может быть оттитрована спиртовыми растворами последних; в противоположность этому в нейтральных или слабокислых водных растворах метиленбисметон практически нерастворим. В 100 мл воды при 15—20 °С растворяется от 0,5 до 1,0 мг.

Ход анализа. При анализе весовым методом осадок фильтруют, промывают, сушат до постоянной массы при 90—95 °С и взвешивают. Раствор слегка подкисляют (например, доводят до pH 4,6 смесью $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl}$). При объемном определении влажный осадок растворяют в спирте и титруют щелочью. В другом варианте вначале титруют щелочью раствор метона без формальдегида, сравнивая результат с титрованием такого же раствора, но после прибавления последнего (на титрование метанолбисметона расход щелочи в два раза меньше, чем на чистый метон).

При обычных условиях метон не реагирует с кетонами, вследствие чего они не мешают определению формальдегида (табл. 30). Для анализа в присутствии ацетальдегида требуется специальная процедура [1].

Анализ сопутствующих веществ

Определение метанола. Методы определения метанола сложны и недостаточно селективны. Большинство методов связано с полным окислением всех органических компонентов хромовой кислотой [1]. Если содержанием муравьиной кислоты и других примесей можно пренебречь, концентрация метанола находится вычитанием из суммы окисленных продуктов количества формальдегида, которое предварительно определяется одним из описанных выше методов. Впрочем, количество муравьиной кислоты также можно найти алкалиметрическим титрованием, хотя это и увеличивает погрешность определения метанола. В отсутствие формальдегида метанол окисляют и находят количество образовавшегося формальдегида. По одному из предложений формальдегид связывают избытком аммиака с получением уротропина, после чего раствор дважды перегоняют с последующим дензиметрическим определением метанола в погоне.

На предварительном связывании формальдегида в уротропин основан также *фотоколориметрический метод*. Это метод для определения небольших количеств метанола в формалине [269]. Он базируется на образовании окрашенного соединения метанола с церий-аммонийнитратом $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

Ход анализа. Отбирают 10 мл исследуемого раствора в мерный цилиндр вместимостью 50 мл, помещенный в водяную баню с температурой 10—

Таблица 30. Краткая характеристика некоторых других химических методов определения формальдегида [1, 265]

Основной реагент	Реакция	Ход определения; продолжительность	Примеси, мешающие и не мешающие определению
$\text{NH}_3, \text{AlCl}_3$	$6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \rightarrow (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Титрование избытка аммиака кислотой с бромтимоловым синим; 1,5 ч.	Мешает ацетальдегид; не мешают этанол, ацетон
Реактив Несслера K_2HgI_4 , или $\text{HgCl}_2 + \text{KCl}$	$\text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{CH}_2\text{O} + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Hg} + \text{HCOONa} + 2\text{NaI} + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}$	Титрование избытка йода тиосульфатом в кислой среде в присутствии крахмала	Мешает ацетальдегид, гидропероксиды; не мешают метанол, этанол, ацетон
KCN	$\text{KCN} + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{CN} + \text{KOH}$	Добавление азотной кислоты и нитрата серебра, титрование цианида серебра раствором роданида в присутствии Fe(III)	Мешают ацетальдегид, пропионовый альдегид; не мешают кетоны
NaOH, KOH	Реакция Канницаро — Тищенко (см.)	Титрование избытка щелочи кислотой; 2 сут.	—
$\text{BrO}_3^- + \text{Br}^-$	Окисление вначале в щелочной, затем в кислой среде	Титрование избытка йодида тиосульфатом	Мешают окисляемые соединения
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	Окисление до HCOOH и далее до CO_2 в присутствии Ce^{4+} и H_2SO_4	Титрование избытка сульфата церия оттитровывают раствором соли Fe^{2+} в присутствии <i>N</i> -фенилантрапиновой кислоты; 1,5 ч	То же
$\text{KClO}_3 + \text{AgNO}_3$	Окисление до HCOOH в присутствии HNO_3	Избыток Ag^+ оттитровывают роданидом	—
Хлорамин Т	—	Титрование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ щелочная среда; 30 мин	—
СII	Окисление в присутствии NaOH и KBr.	Прибавляют Br^- , HCl , CCl_4 или CHCl_3 и титруют IO_4^- , MnO_4^- , BiO_3^- , Ce^{4+} или хлорамином Т до исчезновения окраски органической фазы; 15 мин	—

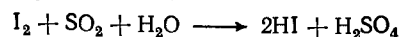
15 °С. Цилиндр закрывают пробкой с двумя отверстиями, одно из которых соединяют с колбой Вюрца, содержащей 25% раствор аммиака, а другое — с газоотводной трубкой. Выделяющийся при нагревании колбы Вюрца аммиак связывает формальдегид, содержащийся в исходном растворе, с образованием гексаметилентетрамина. Конец реакции (длящейся 10—15 мин) фиксируют по появлению резкого запаха аммиака в газоотводной трубке. Раствор в цилиндре разбавляют водой до метки и перемешивают. Нейтрализуют потенциометрически 10 мл разбавленного раствора азотной кислотой до рН 8, после чего смесь переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают. Отбирают 5 мл раствора в кювету толщиной 10 мм фотоэлектроколориметра ФЭК-М, добавляют 2 мл раствора церийаммонийнитрата и через 5 мин измеряют оптическую плотность с зеленым светофильтром. Содержание метанола определяют с помощью предварительно построенной калибровочной кривой. Определению мешают органические примеси, сульфат-ионы, восстановительные реагенты и гидроксилсодержащие органические соединения.

Содержание в исходном растворе до 50% формальдегида не вносит погрешности. Относительная ошибка $\pm 6\%$. Продолжительность анализа 20—30 мин.

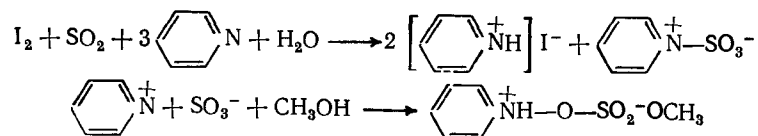
Рефрактоденситометрический метод. В некоторых случаях для приближенного определения содержания метанола и формальдегида в растворах типа технического формалина пользуются рефрактоденситометрической методикой. Показатель преломления n_D^{20} определяется при $20,0 \pm 0,1$ °С с использованием рефрактометров типа Аббе (например, ИРФ-22) или Пульфриха (например, ИРФ-23) с погрешностью, соответственно $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ или $\pm 1 \cdot 10^{-4}$. Плотность раствора находят с помощью набора денситометров (ареометров) с погрешностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Содержание метанола и формальдегида находят с использованием интерполированной таблицы (см. Приложение 2). Расхождение в содержании метанола не превышает 0,5% [270].

Определение воды. Содержание воды в этом и во многих других случаях может быть найдено по разности. Однако «разностное» определение воды, очевидно, неприменимо при анализе смесей, в которых вода является не преобладающим по числу компонентов (обычно, растворителем), а присутствует в виде небольших примесей (высококонцентрированный газообразный или жидкий формальдегид, метанольный раствор формальдегида и т. п.).

Метод с реактивом Фишера. Это наиболее распространенный химический метод определения небольших количеств воды — [262, 271]. Реактив Фишера представляет собой раствор иода и оксида серы(IV) в смешанном растворителе пиридин — метанол (84,7 г иода и 64 г SO₂ на 269 мл абсолютного пиридина и 667 мл абсолютного метанола). Метод основан на восстановлении иода оксидом серы(IV) в присутствии воды:

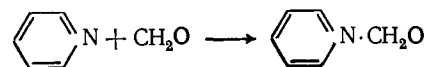


В метанольно-пиридиновом растворе реакция протекает несколько по-иному:



Существенно, что в обоих случаях при добавлении воды образующаяся смесь приобретает характер электролита. Поэтому определение удобнее всего проводить электрометрическим титрованием.

Формальдегид и другие карбонильные соединения мешают определению воды, поэтому их предварительно необходимо перевести в какие-либо другие, не реагирующие с реактивом Фишера, продукты. Чаще всего для этой цели определение проводят в растворе пиридина, связывающего формальдегид в комплекс



Предложено также связывать карбонильные соединения 20% раствором циановодорода.

Ход анализа. В колбу для электрометрического титрования с двумя платиновыми электродами вносят 5—10 мл пиридина, затем навеску анализируемого раствора (0,5—2 г в зависимости от содержания воды) и перемешивают магнитной мешалкой при продувании колбы сухим азотом. После этого смешивают реактивом Фишера из микробюретки, причем в момент конца титрования микроамперметр покажет резкое, скачкообразное возрастание силы тока. Предварительно в таких же условиях проводят холостой опыт. Относительная ошибка в определении воды не превышает 5%. Конец титрования можно фиксировать и визуальным по изменению окраски раствора (за счет выделяющегося свободного иода). Однако при этом ошибка возрастает, в особенности если анализируемый раствор окрашенный или мутный.

В прошлые годы для определения воды пользовались также карбидным методом, методом с помощью нитрида магния, гетероазеотропной отгонкой и т. д. [272]. Однако в настоящее время эти методы применяются редко.

Определение муравьиной кислоты. Этот анализ не представляет трудностей, если в анализируемой смеси отсутствуют другие кислоты. Содержание муравьиной кислоты находят алкалометрически [268]. В зависимости от природы присутствующих примесей пользуются одной из следующих методик. Большинство методов основано на восстанавливающих свойствах муравьиной кислоты. На практике применяют методы восстановления ионов Hg²⁺ до Hg⁺ с образованием нерастворимой в воде соли хлоридом ртути(I), либо превращения нитрата серебра в металлическое серебро. Можно саму муравьиную кислоту восстановить до формальдегида действием металлического магния с последующим определением формальдегида [262].

Для совместного определения небольших количеств формальдегида и муравьиной кислоты применяется метод ферментативного окисления [273]. Под действием иммобилизованного фермента альдегидоксидазы формальдегид превращается в пероксид водорода, содержание которой находят с помощью хемилюминесцентного фотометра. Муравьиная кислота в другой пробе восстанавливается до формальдегида и т. д.

Хроматография

Известно, что в последние десятилетия основная масса традиционных химических и инструментальных методов анализа смесей органических веществ полностью вытеснена бурно прогрессирующей хроматографией. С учетом того, что разделительная способность хроматографических колонок (аналогия с ректификацией!) достигает тысяч теоретических тарелок, причем относительная летучесть анализируемых веществ может целенаправленно варьироваться в широких пределах применением селективных стационарных фаз, хроматография практически не имеет ограничений, связанных с близостью и сходством физико-химических свойств анализируемых веществ. По существу единственным условием применимости метода газожидкостной хроматографии является способность компонентов заданной смеси испаряться при нагревании в токе инертного газа; для разделения и анализа термически нестабильных веществ эффективно используются методы тонкослойной и распределительной колоночной хроматографии. Однако применение хроматографических методов осложняется в случаях, когда анализируемые вещества характеризуются способностью к взаимодействию с электростатически неоднородным сорбционным полем твердых носителей, особо высокой реакционной способностью и т. д. Всеми этими свойствами, к сожалению, отличается и формальдегид, и сопутствующие ему обычно вещества — вода, метанол и в особенности муравьиная кислота. Без преувеличения можно сказать, что хроматографирование перечисленных веществ, за исключением, может быть, метанола, в течение долгого времени представляло задачу, решение которой потребовало разработ-

Таблица 31. Эффективность газохроматографического разделения смеси формальдегид — метанол — вода на различных насадках [274, 275]

Характеристика насадки	Длина колонки, м	Температура, °С	Тип детектора	Относительное время удерживания		
				метанол	формальдегид	вода
30% ПЭГ-600 на фторопласте-4	1	115	Катарометр	0,45	2,9	1,0
5% гвина-60 на полисорбе-1	3	110	»	1,46	1,7	1,0
20% ПЭГА на фторопласте-4	2,5	103,5	»	0,59	2,2	1,0
20% ОС-20 на полихроме-1	0,8	102	»	0,53	2,6	1,0
20% ОП-10 на полихроме-1	0,8	102	»	0,58	2,9	1,0
20% стеарокса-6 на полихроме-1	1,6	105	»	0,65	4,3	1,0
16,5% ПЭГА+0,8% ортофосфорной кислоты на целите 545	2,0	—	Окисление анализируемых веществ до CO ₂ в сочетании с катарометром	1,0	2,8	—

ки специальных методик и даже техники. Достаточно вспомнить, например, что именно сложность анализа водных растворов обусловила создание пламенно-ионизационных детекторов, вообще игнорирующих («не замечающих») воду. На подавляющем большинстве насадок вода выходит в виде несимметричных расплывчатых пиков, трудных для количественного измерения. Примерно так же ведет себя и формальдегид, химически взаимодействующий, кроме того, со многими соединениями, применяемыми в качестве стационарных фаз, и тонко реагирующий на изменение pH в колонке. Недостаточно симметричную и воспроизводимую форму часто имеют и пики муравьиной кислоты. Формальдегид и вода, кроме того, плохо разделяются. Однако в результате усилий целого ряда исследователей были найдены условия, при которых перечисленные затруднения в значительной мере устраняются (табл. 31) [274]. Так, в качестве твердых носителей при анализе метанольных растворов формальдегида применяют инертные неполярные сорбенты, обладающие небольшой поверхностью при полном отсутствии «узких» пор (фторопласты, полихромы, пористые стекла). Наиболее эффективными стационарными жидкими фазами являются, по-видимому, неионогенные ПАВ, сочетающие гидрофильность и гидрофобность и полностью покрывающие в силу этого обстоятельства, поверхность субстрата (ОП-10, ОС-20, стеарокс и т. п.). Неплохие результаты получены также с некоторыми высокомолекулярными эфирами, например полиэтиленгликольадипатом (ПЭГА) и др. Температура колонки обычно поддерживается на уровне 102—110 °С. Программирование температуры требуется лишь при определении малых количеств формальдегида и метанола. При использовании абсолютной калибровки относительная ошибка в определении содержания формальдегида не превышает 2—5% [274].

Для устранения методических трудностей с определением формальдегида последний в некоторых случаях переводят в другие соединения, более удобные для хроматографирования. Так, было предложено действием этанола в присутствии *n*-толуолсульфокислоты превратить формальдегид в диэтилформаль (ацеталь). Присутствующие в изучавшихся смесях муравьиная и уксусная кислоты преобразуются в соответствующие этиловые эфиры (рис. 39) [276]. Как видно из рисунка, описанным методом можно с достаточной точностью определить содержание и формальдегида и муравьиной кислоты. С применением пламенно-ионизационного детектора находят относительное содержание метанола и формальдегида в контактном газе формалинового производства [277]. Полный состав смесей, содержащих водород, кислород, оксид и диоксид углерода и т. п., выполняется с применением трех колонок [278]. Анализ водных растворов муравьиной и уксусной кислот можно проводить и с применением катарометра [279].

Убежденный сторонник и пропагандист хроматографии, автор этих строк, к сожалению, не может не констатировать, что полностью преодолеть перечисленные выше трудности хроматографи-

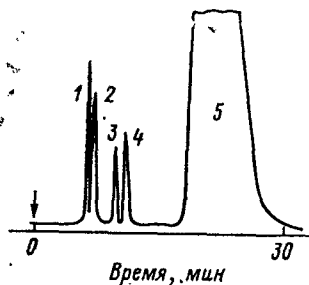


Рис. 39. Хроматограмма водного раствора формальдегида и муравьиной кислоты после этерификации этанолом [276].

Хроматограф «Цвет-2» с пламенно-ионизационным детектором, колонка длиной 2 м, насадка — 20% полиэтиленгликоля-400 на хроматоне N-AW-DMCS; 65 °С. 1 — этилформиат; 2 — ацеталь формальдегида; 3 — этилацетат; 4 — метилэтилкетон (стандарт); 5 — этанол.

ческого анализа водно-метанольных растворов формальдегида пока не удалось. Основным недостатком метода, в особенности при систематических, массовых определениях, остается недостаточная воспроизводимость как площадей, так и формы пиков. Результаты анализа сильнее, чем для других смесей, зависят от размера пробы, соотношения компонентов, предыстории колонки и т. д. Поэтому газохроматографическое определение формальдегида чаще всего практикуется для контроля работы опытных установок, состав потоков в которых меняется сравнительно мало. В лабораторной химии, а также в производственных схемах контроля для нахождения содержания формальдегида по-прежнему пользуются простыми и надежными химическими методами.

Для разделения высококипящих производных формальдегида, и в частности, соединений, в виде которых он подвергается аналитическому определению, применяется распределительная хроматография (тонкослойная, бумажная и колоночная). Так, смеси альдегидов C_1-C_6 могут быть разделены с помощью хроматографии на бумаге после перевода в соответствующие 2,4-динитрофенилгидразоны [280].

Ход анализа. На специальную хроматографическую бумагу, пропитанную растворителем, наносят каплю исследуемой смеси динитрофенилгидразионов, после чего сюда же добавляют небольшое количество второго растворителя. Последний, двигаясь от «стартовой линии» за счет капиллярных сил бумаги, увлекает с собой и разделяемые вещества, которые образуют окрашенные пятна, отвечающие индивидуальным гидразонам. Сравнительно размер и степень окраски пятен с хроматограммами модельных смесей, находят количественное содержание альдегидов в исходной смеси. Достаточную четкость разделения обеспечивают пары растворителей диметилформамид — декалин и 5% раствор оливкового масла в четыреххлористом углеводе — водный раствор метилацетата. Для определения этих же альдегидов, но в форме так называемых гидразионов II Жерара (карбогидразидометил — пиридиний хлорид), в качестве первого растворителя применяют смесь бутанола, этанола и воды, а проявление ведут с помощью иодоплатината калия. Величины R_f для описанных методик (отношение расстояния, пройденного пятном, к расстоянию, пройденному фронтом второго растворителя) приведены в табл. 32.

Для разделения на бумаге смеси альдегидов C_1-C_5 последнее удобно переводить также в гидроксаматы действием бензолсульфогидроксамовой кислоты. Разделение гидроксаматов проводят с применением трехкомпонентного растворителя изоамиловый спирт (71%) — уксусная кислота (14,5%) — вода. Для разделения

Таблица 32. Растворители и значение R_f для разделения гидразионов альдегидов C_1-C_6 методом хроматографии на бумаге [280]

Альдегид	2,4-Динитрофенилгидразоны		Гидразоны II Жерара
	1. 5,1% раствор оливкового масла в четыреххлористом углеводе 2. 5% раствор метилацетата в воде	1. Диметилформамид 2. Декалин	
Формальдегид	0,65	0,18	0,00
Ацетальдегид	0,59	0,28	0,19
Пропионовый альдегид	0,49	0,46	0,29
Масляный альдегид	0,35	0,60	0,58
Изомасляный альдегид	0,37	—	0,38
Гексаанал	0,18	0,75	0,52

сахаров можно пользоваться как методом нисходящей хроматографии на бумаге, так и методом распределительной колоночной хроматографии [262] и т. д.

Бумажная хроматография применяется и для непосредственного анализа водных растворов муравьиной, уксусной и других низкомолекулярных кислот [280].

Анализ растворенных металлов

Для нахождения содержания растворенных металлов (чаще всего железа (табл. 33), а также меди, алюминия, а при коррозионных исследованиях также никеля, хрома, молибдена) исходный раствор вначале досуха упаривают. Затем выделившийся параформ разлагают осторожным прокаливанием, либо действием пероксида водорода. Оставшуюся золу растворяют в серной кислоте или в царской водке и в полученном растворе определяют нужный металл.

Наиболее распространенным методом определения примесей металлов является фотоколориметрия.

Как показывает табл. 33, чувствительность фотоколориметрического метода достигает 0,002—0,005 мг железа на 1 см² слоя раствора с экстинкцией 0,001. На практике чаще всего пользуются такими реактивами, как дипиридин [270], роданид или фенантролин.

Разнообразные фотоколориметрические методики разработаны для определения других металлов [281]. Иногда для определения примесей металлов в растворах формальдегида пользуются методом атомно-абсорбционной спектроскопии. В этом случае проба раствора распыляется в пламени специальной горелки или какого-либо другого устройства с тем, чтобы растворитель испарился (сгорел), а анализируемый металл перешел в состояние атомных паров. Освещающая пламя источником света, также содержащего пары данного металла, по усилению спектральных линий поглоще-

сложным для анализа, как было показано выше, водно-метанольным растворам, содержащим формальдегид.

Метод реактивной хроматографии. Этим методом устраняются трудности, связанные с хроматографированием воды [284].

Ход анализа. На выходе из колонки разделения компоненты окислялись до оксида углерода и воды, в связи с чем пик воды на хроматограмме не проявлялся. На рис. 40 дана хроматограмма фракции водного азеотропа триоксана, полученная в процессе синтеза последнего в реакционно-ректификационной колонии. В качестве внутреннего стандарта применялся пропанол. Анализируемая смесь разделялась на колонке длиной 2 м, содержащей (по массе) 20 ч. ПЭГА и ч. фосфорной кислоты на 100 ч. целита-545.

Средняя относительная ошибка в определении триоксана, метанола, формальдегида и метилаля составила $\pm 4\%$, время анализа 28 мин.

В исходных условиях, но с применением пламени-ионизационного детектора, расплавленный триоксан анализировался на содержание микропримесей (чувствительность 0,001—0,005%).

Глава 5

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОХИМИЯ СИСТЕМ, ОБРАЗОВАННЫХ ВОДОЙ И ПРОТОННЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Переходя от рассмотрения чисто химических аспектов поведения формальдегида к изложению особенностей фазового равновесия систем, содержащих последний, т. е. к вопросам сугубо термодинамическим, полезно уточнить содержание применяющегося в термодинамике понятия компонент. Известно, что с позиций обычной химии под компонентом (реагентом) понимаются все без исключения сорта реагирующих частиц, включая атомы, ионы, молекулы и свободные радикалы. С этой точки зрения, в частности, все формы существования формальдегида в водном растворе — и мономер, и триоксан, и метиленгликоль, и семейство полиоксиметиленидидов, и вода — равноценные компоненты. Частицы, не принимающие непосредственного участия в химическом взаимодействии, особенно в газофазных реакциях, из числа компонентов реагирующей системы часто исключаются. В отличие от этого в термодинамике в качестве компонент признается лишь некоторое минимальное число частиц, реагирующих друг с другом или инертных, комбинации которых полностью выражают состав системы в целом. Подчеркивая важное значение выбранных в таком смысле компонентов, их иногда называют независимыми. Очевидно, что далеко не все перечисленные соединения, присутствующие в водном растворе формальдегида, могут быть признаны независимыми компонентами, поскольку продукты взаимодействия можно рассматривать как сочетание исходных реагентов и т. д. Вопрос о правильном выборе числа компонентов имеет важнейшее значение именно при анализе различных вариантов возмож-

ного фазового поведения системы и, в частности, при определении числа степеней свободы в заданном сочетании параметров состояния. Ответ на этот вопрос может быть получен с помощью правила фаз:

$$n_c = k - f + 2 - z$$

где n_c — число степеней свободы; k — число независимых компонентов; f — число фаз; z — число уравнений, дополнительно связывающих концентрации компонентов.

Концентрации всех производных формальдегида в водном, например, растворе связаны друг с другом иерархической системой соотношений, на вершине которой находится негидратированный мономер CH_2O [рис. 28, 33, ур. (36), (40)—(41)]. Образованию каждого определенного производного из мономерного формальдегида соответствует столь же определенное стехиометрическое уравнение: гидратаций формальдегида в метиленгликоль — ур. (36), образование диоксиметиленидидата — ур. (40), триоксана — ур. (43) и т. д. С другой стороны, наличие системы подвижных равновесий предопределяет и тот факт, что равновесное соотношение всех производных не зависит от того, исходим мы при приготовлении растворов из мономера, гликоля, параформа и т. д. Мысленно добавляя к двум исходным веществам в качестве третьего компонента какой-либо из продуктов взаимодействия последних, например метиленгликоль, мы одновременно должны принять и значение z равным единице, т. е. n_c остается неизменной. Рассуждая аналогично, нельзя не прийти к выводу, что, принимая во внимание n производных формальдегида в водном растворе, следует и значение z принять равным n . Таким образом, с термодинамической точки зрения безразлично считать систему формальдегид — вода бинарной или $n+2$ -компонентной, но при n уравнениях, связывающих концентрации компонентов. С точки зрения формально термодинамических подходов удобнее и проще рассматривать систему как бинарную. Аналогичный вывод следует сделать и относительно растворов формальдегида в спиртах и, в частности, в метаноле.

Число степеней свободы системы формальдегид — вода, естественно, может стать меньше двух при возникновении каких-либо дополнительных связей между формальдегидом и водой. Так, $n_c = 1$ в точке, в которой состав жидкости и пара одинаков, т. е. если коэффициент относительной летучести $\alpha = (y_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}) / (x_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}) = 1$, где x и y — мольные доли компонентов в жидкости и в парах и т. д.

СИСТЕМА ФОРМАЛЬДЕГИД — ВОДА

Исследованию фазовых равновесий данной системы посвящены десятки работ [1, 22], причем поток публикаций не прекращается и в настоящее время. Сочетание комплекса химических превращений с широким ассортиментом фазовых переходов делает

систему исключительно важной и интересной как в практическом, так и в научном отношении. Однако подавляющему большинству авторов, по-видимому, не удалось четко определить пределы влияния химических реакций на чисто фазовые превращения, разграничить кинетику и равновесие химических взаимодействий от кинетики и равновесия фазовых переходов.

Многие традиционные методы расчетного и экспериментального изучения фазовых равновесий, успешно применявшиеся при исследовании других смесей, в приложении к системе формальдегид — вода оказались малопригодными, давали плохо воспроизводимые и трудно интерпретируемые результаты. Долгое время к оценке достоверности и взаимной согласованности данных с фазовых равновесиях этой системы не привлекались методы термодинамической проверки и т. п. Изложенные обстоятельства привели к тому, что до самого последнего времени исследования фазовых равновесий в большинстве работ носили фрагментарный характер, т. е. охватывали небольшие диапазоны изменения параметров P , T , x , причем во многих случаях результаты разных авторов плохо согласовались между собой. Совершенно недостаточно была изучена область фазовых переходов для смесей, содержащих выше 60—70% формальдегида, отсутствовали представления о характере равновесия твердая фаза — жидкость и т. д. Все это приводило к тому, что исключительное значение для практики процессы концентрирования водных растворов формальдегида методами перегонки, ректификации, парциальной конденсации и т. д. не имели необходимого теоретического или расчетного обоснования, а фазовое поведение систем во многих интервалах изменения параметров P , T , x было непонятным и непредсказуемым. К счастью, работы 70—80-х годов пролили достаточно света на эти вопросы.

В монографии [1] содержатся сведения, которые могли бы быть использованы хотя бы для приближенного суждения о характере равновесия твердая фаза — жидкость. Однако автор монографии ограничился лишь табулированием отдельных групп фигуративных точек под следующими заголовками:

«Время, необходимое для осветления концентрированного раствора формальдегида, хранившегося 15 дней при низких температурах», с подзаголовком: «Время в минутах, необходимое для осветления 25 г раствора при 92—95°, после хранения его при температурах от 5—15° до 25—30°».

«Максимальное время хранения в днях, после которого проба раствора (25 г) может стать прозрачной не более чем за 8 мин при 90—92°».

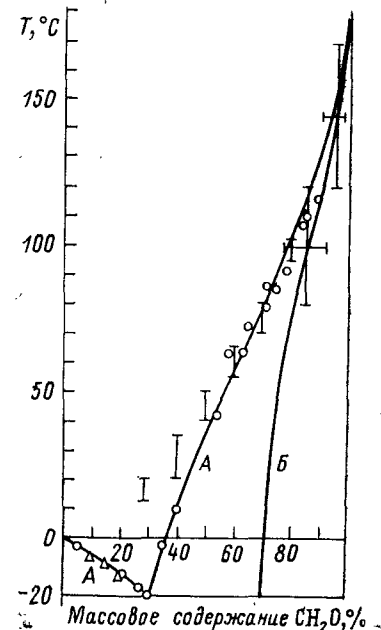
«Температуры замерзания водных растворов формальдегида с концентрацией от 10 до 25% CH_2O , приготовленных разведением водного раствора», или «...область температур, в которой происходит затвердевание растворов или выпадение полимера».

Но работа [1] по существу объединяет такие важнейшие для теории гетерогенного равновесия понятия, как состояние начала выпадения твердой фазы (точка ликвидуса) и состояние окон-

Рис. 41. Равновесие твердая фаза — жидкость в системе формальдегид — вода.

А — кривая ликвидуса, Б — кривая солидуса.
I — данные Уокера и Муни [1]; Δ — данные работы [290].

I — данные Уокера; O — данные Соболевой и Огородникова.



чательного затвердевания раствора (точка солидуса). А ведь именно на принципиальном раздельном существовании соответствующих линий основана метрика фазовых диаграмм жидкость — твердое, точно так же, как различие кривых начала закипания и точек росы необходимо для понимания диаграмм равновесия между жидкостью и паром. На необходимость наличия не совпадающих друг с другом кривых солидуса и ликвидуса на фазовой диаграмме системы формальдегид — вода впервые указано, правда, в сугубо количественной форме, в работе [285]. Результаты этой работы, как и других работ в данной области [286, 287] имеют фрагментарный характер. О. Д. Соболевой и автором предпринято исследование фазового перехода жидкость — твердое (кривая ликвидуса) в практически полном диапазоне концентраций визуальном-политермическим методом, т. е. путем определения температуры начала кристаллизации (точек помутнения) растворов при медленном охлаждении, причем смеси готовились растворением газообразного формальдегида в воде. В соответствии с результатами оценочных расчетов времени образования и гидролиза n -оксиметиленигидратов (см. табл. 24), скорость охлаждения образцов менялась от 3—5°C/ч при 60—70°C и выше, до 0,5—1°C/ч при температуре ниже 10°C.

С учетом того, что температура плавления 100%-ного полиформальдегида равна 185°C (табл. 3), совокупность данных из перечисленных выше работ позволяет довольно точно определять положение кривой ликвидуса (рис. 41). Как видно из рисунка, система формальдегида — вода относится к эвтектическому типу, характерному для систем с ограниченной взаимной растворимостью в твердой фазе [289]. Эвтектика содержит 28,8% (по массе) формальдегида и плавится при $-19,5^\circ\text{C}$. Левая ветвь кривой ликвидуса соответствует выделению из раствора кристаллов льда, а правая — твердых полиоксиметиленигидратов. Отсутствие на правой ветви сингулярных точек (перегибов, изломов), характерных для образования дискретных сольватов, по-видимому, связано с последовательно-параллельным протеканием реакций образования и разложения полиоксиметиленигидратов. Верхняя часть кри-

Таблица 35. Равновесие твердая фаза — жидкость в системе формальдегид — вода при атмосферном давлении

T, °C	Массовое содержание формальдегида, %		T, °C	Массовое содержание формальдегида, %	
	ликвидус	солидус		ликвидус	солидус
0	0,0	0,0	70	65,0	79,0
-5	9,5	0,0	80	70,5	81,0
-10	18,0	0,0	90	85,0	83,0
-15	25,0	0,0	100	80,0	85,0
-19,5	28,8	0,0, 70,0*	110	84,0	88,0
-10	32,0	70,5	120	87,0	91,0**
0	36,0	71,0	130	90,0	93,5**
10	40,0	72,0	140	92,0	95,0**
20	43,5	73,0	150	95,0	97,0**
30	47,5	74,0	160	96,8	97,8**
40	52,0	75,0	170	98,5	99,0**
50	56,0	76,0	180	99,0	99,5**
60	61,0	77,0	185	100,0	100,0**

* Эвтектическая точка.

** Давление выше атмосферного.

вой ликвидуса, отвечающая пределу стабильного существования растворов с концентрацией формальдегида выше 80—85% (температура выше 103—110 °C) реализуется лишь при избыточном давлении в системе.

Весьма скуден объем опубликованных данных, позволяющих судить о положении на фазовой диаграмме кривой солидуса. Для ориентировочного определения метрики этой кривой в области высоких содержаний формальдегида могут быть использованы данные Уокера [1] о температурах плавления параформа с различным содержанием воды (на рис. 41, высота и ширина крестов отвечает пределам измерения по температуре и составу).

Менее ясен вопрос о ходе правой ветви кривой ликвидуса в интервале температур от эвтектической точки до 100 °C. Твердая фаза в рассматриваемой области не может содержать не связанной воды, а представляет собой смесь полиоксиметиленгидратов, растворимость которых в воде обратно пропорциональна их молекулярной массе. Вблизи от эвтектической точки в твердую фазу, очевидно, выпадают метиленгликоль и диоксиметиленгликоль. Легко видеть, что массовая доля связанного формальдегида в первом соединении равна 62,5, а во втором 77,0%. Следовательно, правая ветвь солидуса пересекается с горизонтальным изотермическим участком эвтектической температуры в точке, отвечающей массовому содержанию формальдегида около 70%. Поскольку лёд, выделяющийся при охлаждении разбавленных растворов, практически не содержит формальдегида, можно заключить, что левая ветвь кривой солидус совпадает с осью ординат.

Практическое совпадение точек, полученных визуально-полимерическим методом при скорости охлаждения 0,5—1 °C/ч, с дан-

ными работы Уокера, выдерживавшего растворы после их приготовления в течение 24 ч, служит дополнительным подтверждением факта, что реакция образования и гидролиза высших оксиметиленгидратов в этих условиях находятся вблизи от состояния равновесия.

Интерполированные данные для построения кривых солидуса и ликвидуса приведены в табл. 35, погрешность составляет 2—3 °C. С позиции повседневной практики относительно стабильности водных растворов формальдегида бытуют разные мнения. Так, Уокер пишет, что чистые растворы формальдегида с содержанием его до 30% при хранении в обычных температурных условиях остаются прозрачными и бесцветными. Растворы с содержанием свыше 30% формальдегида требуют несколько повышенной температуры хранения; в противном случае наблюдается постепенное их помутнение растворов и выпадение полимера.

Чтобы предотвратить осаждение полимера из 37%-ного раствора формальдегида, раствор нужно поддерживать нагретым примерно до 37 °C. При температуре ниже комнатной растворы с содержанием 30% формальдегида (и даже меньше) постепенно мутнеют и т. д. Очевидно, что точным ответом на эти рассуждения являются данные рис. 41 и табл. 35. При 10 °C стабильны по отношению к выделению твердой фазы растворы, содержащие до 40% формальдегида, при 20 °C — до 43,5% и т. д. Однако при длительном хранении (месяцы, годы) иногда наблюдаются факты, как будто бы противоречащие этим выводам. В частности, известно, что емкости для хранения формалина, даже находясь в обогреваемом помещении, постепенно зарастают параформом, в то время как из рис. 46 и табл. 35 следует, что даже без добавки метанола при 0 °C стабильны растворы с содержанием формальдегида 36%.

Для проверки этих данных автор этих строк проделал следующий эксперимент. В пять плотно закрытых пробирок были залиты растворы, содержавшие соответственно 20, 25, 30, 35 и 40% формальдегида, при практическом отсутствии каких-либо других веществ (метанола, муравьиной кислоты и т. д.). Эти пробирки хранились в лаборатории при 20 ± 3 °C в течение четырех месяцев, причем все образцы оставались прозрачными. Лишь после того, как в течение суток температура воздуха понизилась до 8 °C (из-за неисправности отопления) в пробирке с 40%-м раствором выпал небольшой осадок. Осадок этот не растворился при последовавшем подъеме температуры до исходного уровня. После этого все пробирки были на сутки помещены в холодильник с температурой около 0 °C. Количество осадка в пробирке с 40% раствором несколько увеличилось, а в 35% растворе появилась муть. Остальные растворы оставались прозрачными еще в течение нескольких месяцев, после чего опыт был прекращен.

По всей видимости, выпадение осадка из водных растворов формальдегида (фигуративные точки которых расположены на рис. 46 выше кривой ликвидуса) на практике возможно лишь в случаях понижения температуры ниже этой кривой, пусть даже кратковременного. Такие падения температуры на 10—15 °C ниже ординара, понятно, возможны и в лабораториях и, тем более, в производственных условиях. Кажущаяся причина разногласий — сохранение осадка при возврате температуры к исходному уров-

ню: наблюдатель видит, например, что температура воздуха 18 °С, а в растворе, содержащем 43% формальдегид, сохраняется осадок. Отсюда делается вывод, что исходный раствор нестабилен по своей своей природе. В действительности же накануне по какой-то причине раствор был охлажден до 10—12 °С и т. д. Таким образом, отличительным свойством водных растворов формальдегида правильнее считать не нестабильность, а нерастворимость образовавшегося осадка в маточном растворе при повышении температуры. Эта особенность связана с образованием нерастворимых полиоксиметиленгидратов и замедленной скоростью их обратного превращения в более растворимые низкомолекулярные производные.

Существенное влияние химическое взаимодействие формальдегида и воды может оказать на результаты изучения равновесия между жидкостью и паром. В некоторых случаях чисто химический кинетический фактор может определяющим образом сказываться на поведении системы. Наибольший эффект в рассматриваемой системе, как это ни странно, вносят не сравнительно медленно протекающие реакции — образование и гидролиз полиоксиметиленгидратов, а наиболее быстрая реакция гидратации мономерного формальдегида, период полупревращения для которой измеряется сотыми долями секунды (см. табл. 24). Дело в том, что равновесие между жидкостью и паром чаще всего исследуется при кипячении растворов с одновременной конденсацией образующихся паров, причем состав конденсата, в подавляющем большинстве случаев, равен составу паров кипящей жидкости.

Совершенно иная картина может наблюдаться при испарении — конденсации смесей формальдегида с водой. Уместно вспомнить, что конденсация насыщенных паров на охлажденной поверхности протекает практически мгновенно, по оценочным расчетам, за 10^{-8} — 10^{-9} с. Негидратированный мономер, в виде которого формальдегид находится в паровой фазе, плохо растворим в воде, особенно при повышенной температуре. Чтобы формальдегид растворился в пленке воды, образующейся при конденсации паров, необходимо, чтобы он превратился по крайней мере в метиленгликоль, т. е. чтобы осуществилась реакция (36), для чего требуется время 10^{-1} — 10^{-2} с. Сравнивая это время со временем конденсации паров воды, нетрудно прийти к выводу, что быстро выводя пленку жидкости из зоны контакта с паровой фазой, содержащей формальдегид, можно резко повысить содержание последнего в парах, а воды — в жидкой фазе.

На акцентированном, целенаправленном использовании эффекта парциальной конденсации воды основан целый ряд интересных способов концентрирования водных растворов формальдегида, которые будут рассмотрены в следующей главе. В традиционные же методы определения равновесия между жидкостью и паром (а также в исследования растворов методом перегонки) эффект парциальной конденсации вносит трудноустраняемые погрешности. В самом деле, именно в результате этого явления происходит хо-

рошо известный «проскок» в той или иной мере сконцентрировавшегося газообразного формальдегида через конденсационные устройства, после чего этот продукт немедленно осаждается на охлажденных участках стенок в виде твердого полимера. Нежелательное фракционирование паровой фазы с изменением ее состава может происходить также при изучении парожидкостного равновесия методом струи инертного газа [291], где возможно образование пленки твердого полимера на стенках прибора. Кроме того, при низкой температуре (10—20 °С) в результате измерений вносится погрешность за счет замедленного протекания реакций гидролиза высших полиоксиметиленгидратов. Если, наоборот, быстро испарять часть водного раствора формальдегида (желательно при пониженной температуре, т. е. под вакуумом) и быстро удалять образовавшиеся пары из зоны контакта с жидкостью, то на сцену выходят ограничения, вносимые замедленным по сравнению с интенсивным испарением (например, в пленке) протеканием реакции дегидратации метиленгликоля (см. табл. 24). В этом случае проявляется эффект парциального испарения воды, которая теперь концентрируется в парах, а формальдегид — в неиспаренном остатке.

Определенные трудности в изучении равновесий под давлением, т. е. при повышенной температуре, вносит протекающая в этих условиях с заметной скоростью реакция диспропорционирования формальдегида в муравьиную кислоту и метанол. Весьма сложны манипуляции с растворами, содержащими выше 50—60% формальдегида, так как даже при небольшом охлаждении из них выделяется полимер.

Изложенные обстоятельства, по-видимому, обусловили крайнюю противоречивость многих работ в области равновесия жидкость — пар данной системы. Рассмотрим кратко результаты последних сообщений, выполненных в той или иной мере с учетом высказанных соображений.

Наиболее надежные результаты определения парожидкостного равновесия в системах, содержащих формальдегид, по всей видимости, получают с применением так называемого статического метода, когда исследуемая смесь при всех условиях находится под давлением своих неконденсируемых насыщенных паров, но не кипит. Дополнительный массообмен между жидкостью и паром осуществляется путем применения механических перемешивающих устройств. В последние годы распространение получил прибор, известный под названием изотенскопа [291]. Конструкция прибора удобна для отбора проб паровой фазы, для последующего анализа методом газожидкостной хроматографии. Для получения данных при повышенном давлении применяются термостатированные бомбы, снабженные чувствительными манометрами. Статическим методом было изучено изотермическое равновесие между жидкостью и паром в системе формальдегид — вода при температурах от 40 до 90 °С [292], а также 110—200 °С. В лаборатории автора были определены также температуры кипения смесей

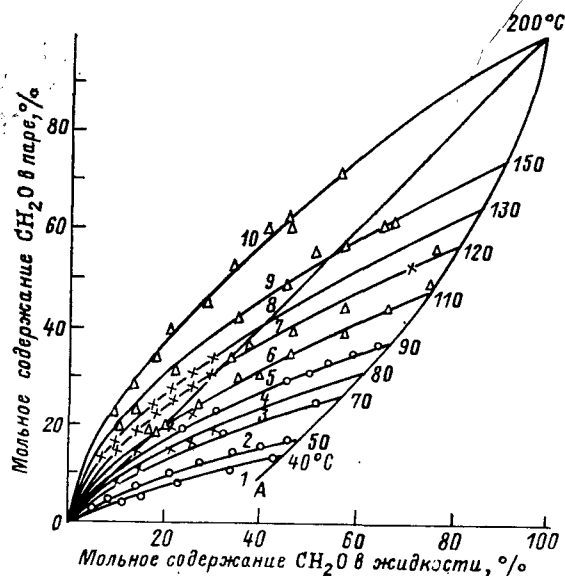
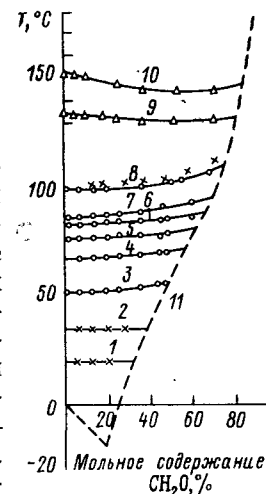


Рис. 42. Изотермические данные о составах равновесных паровой и жидкой фаз в системе формальдегид — вода. Данные работы [292]: 1 — 40 °С; 2 — 50 °С; 3 — 70 °С; 4 — 80 °С; 5 — 90 °С. Данные работы [294]: 6 — 110 °С; 8 — 130 °С. Данные Соболевой и Огородникова; 7 — 120 °С; 9 — 150 °С; 10 — 200 °С; А — граница выделения твердой фазы.

Рис. 43. Изобары температур кипения в системе формальдегид — вода.



О — данные работы [1]; Δ — данные Соболевой и Огородникова; X — данные работы [293]. Давление (в кПа): 1 — 2,4; 2 — 5,6; 3 — 13,3; 4 — 26,6; 5 — 39,9; 6 — 53,2; 7 — 66,5; 8 — 100,3; 9 — 300 кПа; 10 — 500 кПа; 11 — кривая ликвидуса.

при давлении 13,3—101,3 кПа. Есть сведения о равновесии при 0,3 и 0,5 МПа [293]. Изотермическое равновесие в диапазоне от 80 до 130 °С исследовано методом струи инертного газа при массовом содержании формальдегида в жидкости, не превышавшем 42% [294].

При температурах выше 150 °С заметную погрешность в результате изучения равновесия между жидкостью и паром начинают вносить реакция термического диспропорционирования формальдегида. При 200 °С конверсия формальдегида за 2—3 ч достигает 5—7%, причем часть образующейся муравьиной кислоты подвергается декарбоксилированию с получением газообразных продуктов и т. д. Поэтому данные о равновесии при 200 °С носят приближенный характер.

Данные перечисленных работ сопоставлены графически (рис. 42, 43). Из рассмотрения рисунков следует, что данные цитированных работ в общем согласуются между собой, хотя результаты, полученные методом струи инертного газа, по-видимому, характеризуются несколько большей погрешностью [294]. Изобары, в особенности при давлении до 26,7—53,3 кПа весьма плоские и не имеют четко выраженных экстремальных точек. Однако при повышении общего давления на этих кривых появляется минимум, обычно связанный с явлением азеотропии. Еще более убедительные доказательства наличия в системе фигуративных точек, в которых жидкость и пар имеют одинаковый состав, представляет так называемая диаграмма $x-y$ (рис. 42). Из сопоставления рис. 42 и 43 следует, что в довольно широком диапазоне температур (давлений) в рассматриваемой системе отчетливо проявляются формальные признаки азеотропии. О наличии предела концент-

рирования водных растворов формальдегида как при умеренном вакууме, так и при не слишком высоком избыточном давлении, убедительно свидетельствуют также результаты ректификации в лабораторных и производственных условиях [1, 22]. Однако нераздельнокипящие смеси формальдегида и воды не являются истинными азеотропами. Легко видеть, что мономерный негидратированный формальдегид, содержание которого в воде ничтожно (см. рис. 33), азеотропа давать не может. Метиленгликоль и полиоксиметиленгидраты образуют с водой смеси, близкие к идеальным [24]. Доля триоксана в равновесной смеси производных формальдегида настолько мала, что не может определять поведение системы в целом и т. д. Причина рассматриваемых фактов — подвижное и существенно зависящее от температуры равновесие гетерофазной реакции дегидратации метиленгликоля, приводящей к довольно широкому изменению содержания мономера в паровой фазе.

В случае, когда сумма парциальных давлений мономера и воды (а также, строго говоря, метиленгликоля и триоксана) превышает внешнее давление, на изобарах температур кипения появляется минимум и т. д. Подобные, системы не столь уже редкие на практике*, получили название псевдоазеотропных или хемиазеотропных [1, 295].

Данные работ различных авторов о составе псевдоазеотропа при разном давлении, за исключением более ранней работы [296], удовлетворительно аппроксимируются соотношением:

$$\lg p = 2,301 + 0,421 (\lg x_{\text{пар}}^{\text{м}})^2 \quad (58)$$

где p — давление; $x_{\text{пар}}^{\text{м}}$ — мольное содержание формальдегида в псевдоазеотропе, %.

Пользуясь этим соотношением, легко найти «азеотропные пределы» [297], т. е. интервал параметров T, p^{**} , в котором существует псевдоазеотроп. Эти пределы соответственно составляют 26,6 (60—65 °С) и 1300 кПа, (190—200°). Ниже нижнего предела во всем диапазоне концентрации более летучим компонентом является вода, а выше верхнего — формальдегид.

В публикациях последних лет предложен целый ряд зависимостей, описывающих те или иные аспекты парожидкостного равно-

* Например, $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ и др.

** p дано в мм рт. ст.

весья рассматриваемой системы. Так, в состав равновесной паровой фазы при различных температурах предлагается вычислять с помощью эмпирических соотношений типа степенных рядов [294], рассчитывать на основе известных значений констант равновесия реакции диссоциации метиленгликоля и полиоксиметиленгидратов [232, 299]. Однако согласие экспериментальных и расчетных значений нельзя признать удовлетворительным.

Представляет интерес выяснить применимость к данной системе общетермодинамических подходов, которые успешно используются для аппроксимации свойств огромного массива других систем и являются основой для расчета процессов ректификации и перегонки с помощью стандартизованных программ. Уже первые попытки расчета коэффициентов активности компонентов показали, что ставшие традиционными методы проверки и предсказания данных о равновесии жидкость — пар Редлиха — Кистера, Херингтона и т. п. к данной системе неприменимы, так как один компонент — вода, в широком диапазоне концентраций по своему поведению близок к идеальному, а другой — формальдегид — проявляет сильно отрицательные отклонения от идеального поведения [292, 293, 294]. Однако последующий анализ показал, что применение методов этого типа, основанных на сравнении свойств реального раствора с результатами расчета на основе закона Рауля, не вполне корректно. Поведение мономерного негидратированного формальдегида как вещества в чистом виде газообразного при всех температурах существования водных растворов в принципе не может подчиняться закону Рауля, поскольку растворимость газообразных веществ в жидкостях коррелируется законом Генри.

Поэтому более плодотворными и легче интерпретируемыми оказались результаты, основанные на применении к рассматриваемой системе уравнения Гиббса — Дюгема в канонической форме [292]. Основываясь на достаточно аргументированном [300]

Таблица 36. Проверка экспериментальных данных по равновесию между жидкостью и паром в системе формальдегид — вода при 40 °С [292]

Δ — разность между левой и правой частями ур. (59)

x	y	$\frac{y(1-y)}{y-x}$	$\frac{d \lg P}{dx}$	$\frac{dy}{dx}$	$2,303 \frac{y(1-y)}{y-x}$	$\frac{d \lg P}{dx}$	$ \Delta $
0,05	0,021	-0,709	-0,230	0,378	0,375	0,003	0,003
0,10	0,038	-0,594	-0,265	0,362	0,363	0,001	0,001
0,15	0,057	-0,576	-0,265	0,350	0,352	0,002	0,002
0,20	0,074	-0,549	-0,265	0,337	0,335	0,002	0,002
0,25	0,091	-0,520	-0,265	0,314	0,317	0,003	0,003
0,30	0,104	-0,474	-0,265	0,290	0,289	0,001	0,001
0,35	0,115	-0,434	-0,265	0,262	0,265	0,003	0,003
0,40	0,128	-0,411	-0,265	0,250	0,251	0,001	0,001
							$ \Delta _{cp} = 0,002$

допущении об идеальном поведении паровой фазы, авторы этой работы пришли к следующему простому соотношению:

$$dy/dx = 2,303 [y(1-y)/(y-x)] d \lg P/dx \quad (59)$$

где y и x — брутто-содержание формальдегида соответственно в парах и жидкости, мол. доли, а P — общее давление паров системы.

Проверка изотермических данных по ур. (59) заключается в сравнении тангенсов углов наклона кривых $y=f(x)$ и $\lg P=f(x)$ (табл. 36).

Как следует из данных табл. 36, абсолютное значение Δ в среднем равно 0,002 (0,5—1% от dy/dx и $d \lg P/dx$), что свидетельствует о достаточной надежности экспериментальных данных.

Для описания равновесия жидкость — пар рассматриваемой системы предложено принять уравнение Ренона — Праусница [301, 302] (так называемое уравнение NRTL):

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 \{ [\tau_{12} \Lambda_{12} / (x_2 + x_1 \Lambda_{12})^2] + [\tau_{21} \Lambda_{21} / (x_1 + x_2 \Lambda_{21})^2] \} \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 \{ [\tau_{12} \Lambda_{12} / (x_2 + x_1 \Lambda_{12})^2] + [\tau_{21} \Lambda_{21} / (x_1 + x_2 \Lambda_{21})^2] \} \\ \Lambda_{ij} &= \exp(-\alpha \tau_{ij}); \quad \tau_{ji} = n(G_{ij} - G_{ii})/RT \end{aligned} \right\} \quad (60)$$

где x_i и γ_i — мольная доля i -го компонента в жидкости и его коэффициент активности; α , τ_{ij} , Λ_{ij} — параметры уравнения; G_{ij} , G_{ii} — энергетические характеристики взаимодействия молекул в смеси и в чистом виде, $n=1,2$

Уравнение (60) в последние годы получило широкое распространение в машинных расчетах ректификации, в связи с чем в распоряжении исследователей и производителей имеются многократно апробированные и отлаженные программы, опыт и т. д. Как видно, в этом уравнении также фигурируют коэффициенты активности компонентов. Поскольку, как указывалось выше, вопрос о давлении паров формальдегида как компонента в чистом виде в настоящее время, до некоторой степени является открытым, в работе [301] предлагают находить необходимые для расчета параметры уравнения Ренона — Праусница в два этапа. На первом этапе из экспериментальных данных о фазовом равновесии системы находятся константы A , B и C в уравнении Антуана, описывающего температурную зависимость давления паров некоторого гипотетического состояния формальдегида «в чистом виде, но с учетом взаимодействия с водой». Полученное выражение имеет вид:

$$\lg P = 7,934 - 1647,8 / (206,0 + T) \quad (61)$$

На втором этапе, с использованием этого уравнения находятся параметры соотношения (60).

Состав паровой фазы находится по соотношению:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^0}{P}$$

где P — общее давление.

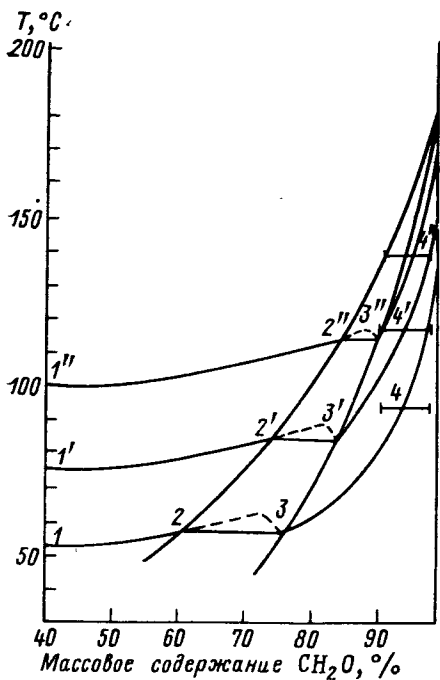


Рис. 44. Фрагмент фазовой диаграммы системы формальдегид — вода.
1—4; 1'—4'; 1''—4'' — изобары [303].

При сравнении экспериментальных и расчетных данных по фазовому равновесию (табл. 37) видно, что несмотря на несколько условный характер сделанных допущений, ур. (60) обеспечивает достаточную точность описания равновесия жидкость — пар (см. также Приложение 3). Это открывает перспективы для проведения расчетов ректификации водных растворов формальдегида с помощью ЭВМ.

Точки пересечения изобар температур кипения на фазовой диаграмме с кривой

ликвидуса отвечают началу выделения твердой фазы из кипящего раствора (рис. 44). В соответствии с правилом фаз, в этих точках система теряет одну степень свободы (поскольку к двум равновесным фазам добавляется третья) и превращается в моновариантную, т. е. изобары превращаются в прямые, параллельные оси абсцисс. Эти горизонтальные отрезки продолжают до кривой солидуса. Однако на практике, ввиду замедленного протекания реакций образования высших, нерастворимых в воде полиоксиметиленгидратов (см. гл. 1), кипящий свежеприготовленный раствор, фигуративная точка состава которого расположена между кривыми ликвидуса и солидуса, может в течение некоторого времени оставаться гомогенным, причем температура кипения такого «пересыщенного» раствора будет выше той, которая установится после завершения всех превращений в растворе и выпадения осадка полимера. Отрезки кривых отвечающих метастабильному равновесию [285], на рис. 44 обозначены пунктиром.

Между правой ветвью кривой солидуса и ординатой, соответствующей 100% формальдегиду, располагается область двухфазового равновесия твердая фаза — пар, т. е. область, в которой происходит возгонка полиоксиметиленгидратов и обратный процесс непосредственного превращения паров в твердый полимер. Для ориентировочного определения положения изобар в этой области могут быть использованы данные о давлении паров формальдегида ($p_{\text{пфм}}$) над полимером типа параформа. Для нахождения приближенных величин этого давления Уокер [1] рекомендует

Таблица 37. Сопоставление экспериментальных данных по равновесию жидкость — пар в системе формальдегид — вода [292] с результатами расчета по ур. (60)

y — мольное содержание формальдегида в парах

Мольное содержание формальдегида в жидкости, %	Содержание формальдегида и температура кипения при разном давлении							
	17,8 кПа		35,5 кПа		53,3 кПа		71,1 кПа	
	y , %	$T_{\text{кип}}$, °C	y , %	$T_{\text{кип}}$, °C	y , %	$T_{\text{кип}}$, °C	y , %	$T_{\text{кип}}$, °C
3,1	1,8	51,9	2,9	66,4	3,5	75,4	4,1	62,7
6,2	3,5	52,3	4,9	66,6	5,8	75,8	6,5	82,6
9,6	5,2	52,5	6,6	67,2	7,6	76,2	8,6	82,7
13,0	6,8	52,8	8,6	67,6	9,8	76,5	10,9	82,8
16,7	8,2	53,2	10,5	67,9	12,2	76,8	13,3	83,0
20,4	10,2	53,5	12,4	68,1	14,1	77,1	15,3	83,1
24,4	11,6	53,9	14,3	68,6	16,4	77,4	17,7	83,5
28,6	12,9	54,4	16,0	68,9	18,2	77,8	19,9	83,9
32,9	14,4	55,2	17,8	69,4	20,1	78,0	22,0	84,3
37,5	16,1	55,7	19,7	69,8	22,3	78,3	24,3	84,7
42,3	17,7	56,3	21,4	69,9	24,0	78,7	26,4	85,1
47,3	—	—	23,7	70,2	26,3	79,1	28,5	85,6
52,7	—	—	25,7	70,9	—	—	30,5	86,0

Мольное содержание формальдегида в жидкости, %	Разность между экспериментальными и расчетными значениями состава и температуры кипения при разном давлении							
	17,8 кПа		35,5 кПа		53,3 кПа		71,1 кПа	
	y , %	$T_{\text{кип}}$, °C	y , %	$T_{\text{кип}}$, °C	y , %	$T_{\text{кип}}$, °C	y , %	$T_{\text{кип}}$, °C
3,1	-0,41	0,16	0,05	-0,05	0,52	-0,50	0,90	-0,20
6,2	-0,47	0,38	-0,31	0,08	0,25	-0,13	0,49	-0,30
9,6	-0,38	0,36	-0,72	0,56	-0,40	0,17	-0,14	-0,25
13,0	-0,20	0,42	-0,51	0,80	-0,37	0,34	-0,27	-0,24
16,7	-0,10	0,56	-0,33	0,89	-0,09	0,46	-0,29	-0,17
20,4	0,55	0,55	0,01	0,86	0,11	0,55	-0,39	-0,23
24,4	0,51	0,57	0,31	1,08	0,26	0,60	-0,12	-0,04
28,6	0,35	0,67	0,37	1,05	0,13	0,70	0,01	0,11
32,9	0,12	0,96	0,46	1,16	0,12	0,57	0,10	0,22
37,5	-0,17	0,88	0,44	1,09	0,29	0,46	0,33	0,27
42,3	-0,91	0,74	-0,03	0,62	-0,19	0,39	0,29	0,26
47,3	—	—	-0,23	-0,24	-0,28	0,23	0,14	0,28
52,7	—	—	-1,32	0,08	—	—	-0,43	0,08

следующее соотношение:

$$\lg p_{\text{пфм}} = 9,941 - 2905/T \quad (61a)$$

В работе [1] не приводятся данные о точном содержании воды в испытывавшихся образцах параформа. Как известно, в среднем эта величина может быть принята равной 5—6%.

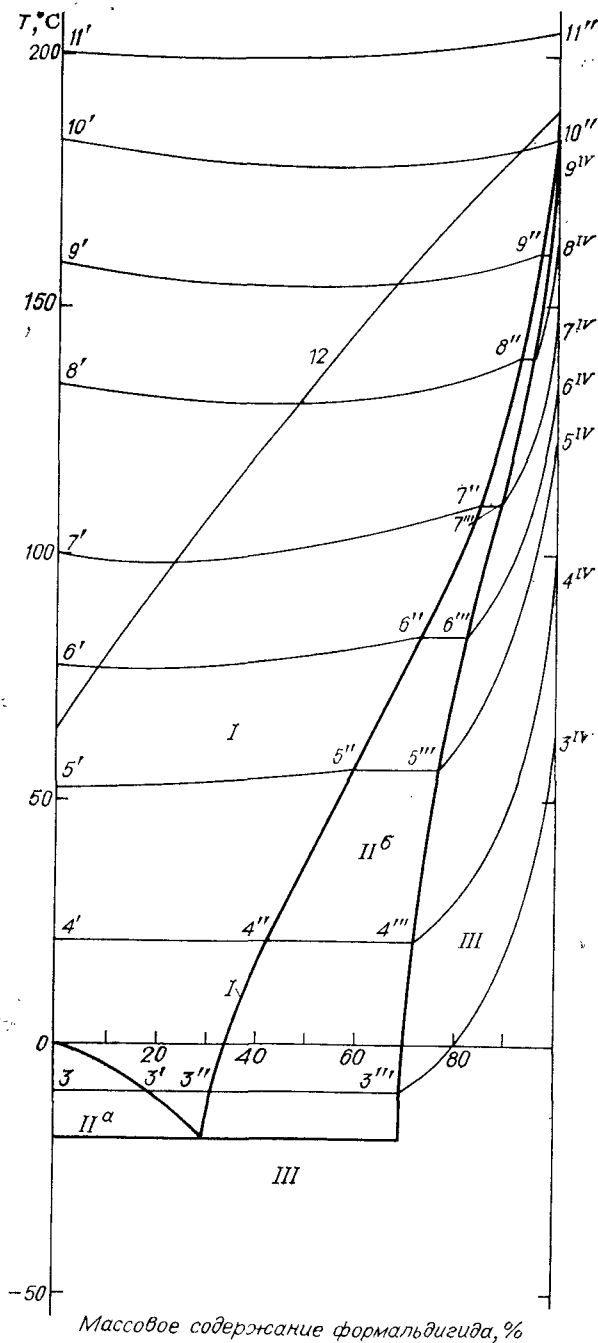


Рис. 45. Полная фазовая диаграмма системы формальдегид — вода:

1 — кривая ликвидуса; 2 — кривая солидуса; 3—11 — изобары; Давление (в кПа): 3—3'' — 0,27; 4—4''' — 2,4; 5—5''' — 13,3; 6—6''' — 39,9; 7—7''' — 100,3; 8—8''' — 300; 9—9''' — 500; 10—10''' — 1000 МПа; 11—11''' — 1500 МПа; 12 — линия псевдоазеотропных составов.

I — область равновесия жидкость — пар; II^a—II^b — области равновесия твердая фаза — жидкость — пар; III — область равновесия твердая фаза — пар.

Изобары пересекаются с ординатой в точках, соответствующих фиксированному для каждой изобары давлению насыщенных паров над безводным полимером. Данные о температурной зависимости давления паров над 100% кристаллическим высокомолекулярным полиоксиметиленом $p_{\text{пом}}$ приведены в работе [1]. Эти данные удовлетворительно аппроксимируются соотношением:

$$\lg p_{\text{пом}} = 12,654 - 3829/T \quad (62)$$

На рис. 45 изображена полная фазовая диаграмма системы формальдегид — вода. Верхняя левая часть диаграммы характеризует область сосуществования паровой и жидкой фаз I. Эта область простирается вверх до зоны критических температур (для воды $T_{\text{крит}}$ равна 374, а для мономерного формальдегида 414,2 °C), выше которой жидкая фаза не существует. Область I пересекает семейство изобар 3—11, характеризующих температуры кипения гомогенных растворов. Часть изобар пересекает линию псевдоазеотропных составов 12. Ниже рассматриваемой области располагаются две зоны трехфазного равновесия твердая фаза — жидкость — пар (II^a и II^b), смыкающиеся в эвтектической точке. Обе зоны снизу ограничены горизонтальной ветвью кривой солидуса, проходящей через эту точку. К правой ординате примыкает область двухфазного равновесия твердая фаза — пар III.

На рисунке видно, что в виде гомогенных жидких растворов система существует только в области I. При пересечении кривой ликвидуса из раствора начинается выпадение твердой фазы (в области II^a — льда, а II^b — смеси оксиметиленгидратов). Наиболее низкой температурой, при которой еще возможно существование жидкости отвечает точка E. Значительная часть фазовой диаграммы, даже при повышенных температурах, соответствует твердому состоянию системы. Диаграмма позволяет предсказать фазовое состояние системы при любом наборе параметров P, T, x .

СИСТЕМЫ ФОРМАЛЬДЕГИД — МЕТАНОЛ И ФОРМАЛЬДЕГИД — МЕТАНОЛ — ВОДА

Особенности взаимодействия формальдегида со спиртами отчетливо видны при изучении фазового поведения системы формальдегид — метанол. Опубликованные работы, касающиеся этой системы, весьма немногочисленны и касаются, в основном, фазового перехода жидкость — пар. Равновесие при 60, 70 и 80 °C изучено с помощью изотенископа в работе [25]. Изобарные данные при —26,7 и 101,1 кПа получены с помощью циркуляционного грибора в работе [303]. Ассоциативно-сольватационный эффект в метанольном растворе проявляется более резко, чем в водном. Так, при всех изученных температурах (включая изобарные данные), метанол — менее летучий компонент, причем никаких признаков псевдоазеотропии в системе не наблюдается; падение общего давления паров с увеличением концентрации формальдегида происходит весьма круто.

В работе [232] было показано, что основной продукт взаимодействия формальдегида и метанола в растворе — гемиформаль $\text{НОСН}_2\text{ОСН}_3$. С учетом этого результата был выполнен расчет состава паровой фазы при допущении, что мономерный формальдегид подчиняется закону Генри, а метанол и простейший гомоформаль — закону Рауля [25]. Удовлетворительное согласие результатов вычислений с экспериментом позволило найти температурную зависимость давления пара гомоформала метанола в чистом виде ($p^0_{\text{ГМ}}$):

$$p^0_{\text{ГМ}} = 8,5911 - 2193,6/T \quad (63)$$

С помощью этого уравнения легко убедиться, что температура кипения простейшего гомоформала при 101,1 кПа равна 111,0 °С.

Сведения о фазовом переходе твердая фаза — жидкость для системы формальдегид — метанол, по существу, ограничиваются данными работы [304], массовая растворимость в метаноле параформа при 20 °С равна 57,5%.

С практической точки зрения весьма важное значение имеют данные о фазовых равновесиях тройной системы метанол — формальдегид — вода. Равновесие между жидкостью и паром в этой системе при атмосферном давлении с помощью циркуляционных приборов разных типов изучено в работах [303, 305, 306]. Изобарные данные для 60, 70 и 80 °С получены с использованием изотеннископа [24]. Результаты работ [24, 232] проверялись на термодинамическую согласованность. Использованный в работе [24] метод проверки основан на расчете состава и суммарного давления пара системы с учетом всех форм химического взаимодействия, при допущении, что поведение мономерного формальдегида подчиняется закону Генри, а несвязанная вода и метанол, а также оксиметиленсольваты — закону Рауля [307]. Проверка экспериментальных данных проводится на основе уравнения:

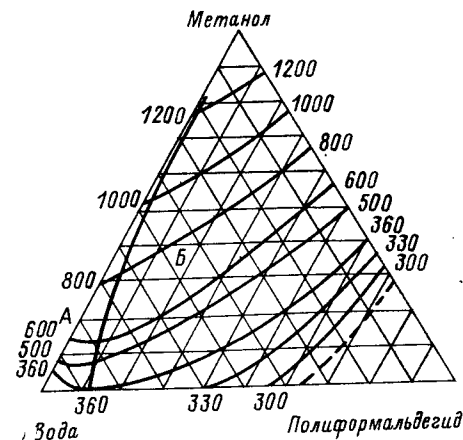
$$d \lg a_{\text{СН}_3\text{ОН}}/d\bar{x}_{\text{Ф}} = -\{\bar{x}_{\text{Ф}}/[1 - \bar{x}_{\text{Ф}}(1 + c)]\} d \lg (a_{\text{СН}_2\text{О}} a_{\text{Н}_2\text{О}})/d\bar{x}_{\text{Ф}}$$

где $c = \bar{x}_{\text{Н}_2\text{О}}/\bar{x}_{\text{Ф}}$, $\bar{x}_{\text{Ф}}$ и $\bar{x}_{\text{Н}_2\text{О}}$ — брутто-мольные доли формальдегида и воды в растворе; $a_{\text{СН}_3\text{ОН}}$, $a_{\text{СН}_2\text{О}}$ и $a_{\text{Н}_2\text{О}}$ — активность метанола, мономерного формальдегида и воды (в несвязанном состоянии).

На практике проверка сводится к сравнению углов наклона кривых $\lg a_{\text{СН}_3\text{ОН}} = f(\bar{x}_{\text{Ф}})$ и $\lg (a_{\text{СН}_2\text{О}} a_{\text{Н}_2\text{О}}) = \varphi(\bar{x}_{\text{Ф}})$.

Экспериментальные данные работы [24] для 60, 70 и 80 °С при изменении состава жидкости по секущим концентрационным треугольникам, соответствующим постоянным мольным соотношениям формальдегида и воды (0,30 : 1, 0,60 : 1 и 1,17 : 1) см. в Приложении 3. Как следует из сопоставления таблиц и рис. 46, при 20 °С в системе существуют две области ректификации, разделенные хребтовой линией на поверхности давлений. Эта линия соединяет вершину, соответствующую чистому метанолу, с псев-

Рис. 46. Изотермо-изобары и хребтовая линия в системе метанол — формальдегид — вода при 80 °С [24].



доазеотропной точкой системы формальдегид — вода. Области ректификации различаются по составу кубового продукта: при четкой ректификации смесей, состав которых отвечает области А, в кубе колонны может быть получена чистая вода; кубовый остаток от ректификации смесей из области Б представляет собой водный раствор формальдегида, максимальная концентрация которого определяется пределом стабильности водного раствора при температуре в кубе (поскольку этот предел достаточно точно известен лишь для водных растворов (см. табл. 35 и рис. 45), граница стабильности на диаграмме показана пунктиром). Сравнивая данные рис. 46 со свойствами псевдоазеотропа, нетрудно убедиться, что при повышении давления (температуры) хребтовая линия на рисунке смещается вправо, а при понижении — влево. При выходе за «псевдоазеотропные пределы», хребтовая линия сливается с соответствующей стороной концентрационного треугольника и все поле последнего представляет собой одну область ректификации.

Из данных работы [303] следует, что изменение общего давления от 26,7 до 101,3 кПа лишь в весьма незначительной степени влияет на относительную летучесть метанола по отношению к воде (рис. 47).

Формализованный принцип описания равновесия между жидкостью и паром, примененный к бинарной системе формальдегид — вода, был использован и для аппроксимации соответствующих свойств трехкомпонентной системы формальдегид — метанол — вода [308]. При расчете принималось, однако, что параметр С уравнения Антуана для формальдегида «в чистом виде, но с учетом взаимодействия с растворителем», имеющий для двойных систем $\text{СН}_2\text{О} - \text{Н}_2\text{О}$ и $\text{СН}_2\text{О} - \text{СН}_3\text{ОН}$ различные численные значения, в тройной системе зависит от состава последней. Расчеты показали, что аналогичное заключение следует сделать и относительно метанола.

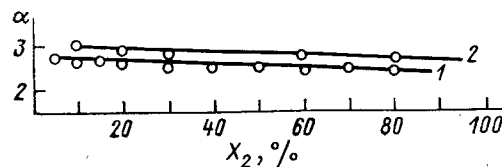


Рис. 47. Зависимость коэффициента относительной летучести $\alpha_{\text{СН}_3\text{ОН}/\text{Н}_2\text{О}}$ в тройной системе от мольного содержания метанола в жидкости x_2 (%) при изменении состава по секущей концентрационного треугольника $x_1/x_3 = 0,33$. Давление: 1 — 101,3 кПа; 2 — 26,7 кПа.

В соответствии с этим значения параметра c для формальдегида и метанола в тройной системе находились с помощью полиномов второго порядка относительно мольного содержания этих компонентов в жидкости:

$$c_m = BM + \sum_{j=1}^{N-1} CM_j x_j + \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k=1}^{N-1} DM_{jk} x_j x_k \quad (64)$$

$$c_\phi = B\Phi + \sum_{j=1}^{N-1} C\Phi_j x_j + \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k=1}^{N-1} D\Phi_{jk} x_j x_k \quad (65)$$

где c_m и c_ϕ — параметры уравнения Антуана для метанола и формальдегида; BM , CM_j , DM_{jk} , $B\Phi$, $C\Phi_j$ и $D\Phi_{jk}$ — параметры полиномиальных моделей для метанола и формальдегида; x_j и x_k — мольные доли компонентов j и k в жидкости; N — число компонентов в системе.

Для аппроксимации зависимости температуры кипения тройных растворов от состава была применена полиномиальная зависимость вида:

$$T_{\text{кип}} = BT + \sum_{j=1}^{N-1} CT_j x_j + \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k=1}^{N-1} DT_{jk} x_j x_k \quad (66)$$

в которой BT , CT_j и DT_{jk} — параметры полиномиальных моделей для $T_{\text{кип}}$.

Расчет коэффициентов активности компонентов γ_i проводился с помощью уравнения NRTL в форме:

$$\gamma_i = \exp \left\{ \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ij} g_{ij} x_j}{\sum_{i=1}^N g_{ji} x_i} + \sum_{j=1}^N \frac{g_{ij} x_j}{\sum_{i=1}^N g_{ij} x_i} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^N \tau_{ij} g_{ij} x_i}{\sum_{i=1}^N g_{ji} x_i} \right] \right\} \quad (67)$$

где $g_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$ (здесь τ_{ji} , α_{ji} — параметры уравнения NRTL).

Каждому давлению соответствует свой комплект численных значений параметров уравнений (64) — (67). В работе [308] приведены эти значения для давлений 26,7 и 101,3 кПа. Так, при остаточном давлении 26,7 кПа значения этих параметров следующие.

Параметры уравнения NRTL:

$$\tau = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1,4689 \\ 0 & 0 & -2,1656 \\ 2,48 & 3,6912 & 0 \end{pmatrix}; \quad \alpha = \begin{pmatrix} 0 & 0,1 & 0,1 \\ 0 & 0 & 0,1 \\ 0,1 & 0,1 & 0 \end{pmatrix}$$

Параметры полиномиальных моделей:

$$\begin{aligned} BM = 244,259; \quad CM = \begin{pmatrix} -23,232 \\ -114,947 \end{pmatrix}; \quad DM = \begin{pmatrix} 21,5044 & 89,144 \\ 0 & 175,409 \end{pmatrix} \\ B\Phi = 210,96; \quad C\Phi = \begin{pmatrix} 21,892 \\ -12,7401 \end{pmatrix}; \quad D\Phi = \begin{pmatrix} -14,698 & 51,8213 \\ 0 & -0,585543 \end{pmatrix} \\ BT = 64,2259; \quad CT = \begin{pmatrix} -62,0963 \\ 23,6278 \end{pmatrix}; \quad DT = \begin{pmatrix} 33,9521 & 26,5927 \\ 0 & -21,184 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Для давления 101,3 кПа рекомендуется следующий набор параметров:

$$\begin{aligned} \tau = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0,1832 \\ 0 & 0 & 0,6246 \\ 0,598 & 0,6274 & 0 \end{pmatrix}; \quad \alpha = \begin{pmatrix} 0 & 0,5 & 0,1 \\ 0,5 & 0 & 0,5 \\ 0,1 & 0,5 & 0,1 \end{pmatrix} \\ BM = 240,011; \quad CM = \begin{pmatrix} -7,35164 \\ -111,287 \end{pmatrix}; \quad DM = \begin{pmatrix} 11,5283 & 92,002 \\ 0 & 137,172 \end{pmatrix} \\ B\Phi = 213,578; \quad C\Phi = \begin{pmatrix} -16,0827 \\ -16,827 \end{pmatrix}; \quad D\Phi = \begin{pmatrix} 24,7358 & 9,4 \\ 0 & 8,888 \end{pmatrix} \\ BT = 93,6206; \quad CT = \begin{pmatrix} -54,4832 \\ 39,6895 \end{pmatrix}; \quad DT = \begin{pmatrix} 25,6056 & 7,6215 \\ 0 & -47,568 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Параметры уравнения Антуана:

	A	B	C
Метанол	8,08097	1582,271	Зависит от состава
Формальдегид	7,93400	1647,800	То же
Вода	7,93420	1647,860	226,089

Как следует из рассмотрения табл. 38, средняя массовая погрешность расчета состава паровой фазы составляет менее одного %, а температуры около 1 °С, что с учетом возможных ошибок в более ранних работах можно признать удовлетворительным. О выборе условий ректификации водно-метанольных растворов формальдегида см. гл. 6.

СИСТЕМА ФОРМАЛЬДЕГИД — СПИРТЫ C₃—C₉

Фазовые равновесия в системах, образованных формальдегидом и спиртами C₃—C₉ различного строения, было изучено в работах [304, 309] в связи с исследованием возможности применения не смешивающихся с водой спиртов для экстракции (хемосорбции) формальдегида из водных растворов. По свойствам эти системы мало отличаются от растворов формальдегида в метаноле. Формальдегид ведет себя как малолетучее вещество, менее летучее, например, чем бутанол, хотя и несколько более летучее, чем бензиловый спирт. В предположении, что в спиртах C₄ и выше единственной формой взаимодействия компонентов является гемиформаль (это предположение подтверждается ре-

Таблица 38. Результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных по равновесию жидкость — пар в системе метанол(1) — формальдегид(2) — вода(3) при разном давлении [308]

Система	Число экспериментальных точек	Номер компонента	Средняя молярная погрешность по составу паровой фазы, %	Средняя погрешность по температуре, °С	Литературный источник
$P=26,6$ кПа					
Метанол — формальдегид	6	1	0,62	1,21	305
		2	0,62		
Метанол — вода	10	1	1,21	1,35	305
		3	1,21		
Формальдегид — вода	13	2	0,97	0,51	292
		3	0,97		
Метанол — формальдегид — вода	10	1	1,41	1,04	303
		2	0,59		
		3	1,18		
$P=101,3$ кПа (0,1013 МПа)					
Метанол — формальдегид	6	1	0,66	0,92	305
	2	2	0,66		
Метанол — вода	10	1	0,80	1,38	305
		3	0,80		
Формальдегид — вода	5	2	0,21	0,87	24
		3	0,21		
Метанол — формальдегид — вода	28	1	0,97	0,54	303
		2	0,37		
		3	0,86		
			ср. 0,61	ср. 0,93	

результатами изучения ИК-спектров), был выполнен расчет давления паров системы формальдегид — спирты, показавший, что в такой интерпретации система близка к идеальной. К аналогичному выводу приводят результаты расчета коэффициентов активности в системах, состоящих из формальдегида и амиловых, гексилового и бензилового спиртов, на основе экспериментальных данных о динамической вязкости растворов.

Несмотря на до некоторой степени условный характер значений растворимости параформа, содержание воды в котором, по видимому, не определялось, из рассмотрения табл. 39 следует, что растворимость формальдегида уменьшается с увеличением молекулярной массы и степени разветвленности спиртов. Наибольшей растворяющей способностью обладают первичные спирты, а минимальной — третичные. Этот вывод согласуется с наблюдением, что коэффициент распределения формальдегида между спиртовой и водной фазами в случае первичных спиртов C_4 — C_5 больше единицы, для вторичных близок к единице, а для трет-амилового — меньше единицы.

Доля несольватированного мономера формальдегида в метанольном растворе была определена методом УФ-спектроскопии

Таблица 39. Массовая растворимость формальдегида в спиртах при 20 °С (в %) [304]

Спирт	Параформ	Безводный газообразный формальдегид
Метанол	57,5	—
2-Пропанол	21,4	—
1-Бутанол	31,3	41,4
2-Бутанол	21,6	—
2-Метил-2-пропанол	10,2	—
1-Пентанол	27,5	—
3-Метил-1-бутанол	27,3	—
2-Пентанол	17,7	36,2
1-Метил-2-бутанол	3,0	4,6
1-Гексанол	25,3	31,4
Циклогексанол	14,4	30,1
Бензиловый спирт	25,0	39,3
1-Октанол	21,5	22,2
1-Нонанол	19,4	—

[23, 223]. Эта величина возрастает при повышении температуры и пропорциональна брутто-концентрации формальдегида (табл. 40). В целом количество мономера по отношению к общему содержанию колеблется в пределах от 0,3 до 2%, что мало отличается от водных растворов.

Сведения о брутто-растворимости формальдегида, полученные насыщением соответствующего спирта как параформом, так и газообразным мономером, не имеют ничего общего с равновесным содержанием несольватированного мономера в растворе. Как и в случае воды, доля мономера по отношению ко всему растворенному формальдегиду и в спиртовых растворах составляет весьма малую величину. Количество мономера в равновесных условиях возрастает с увеличением молекулярной массы спирта-растворителя, общего количества растворенного формальдегида, а также температуры.

Теплота растворения газообразного мономерного формальдегида в воде, найденная калориметрически [1], равна 62 кДж/моль. Очевидно, что это значение представляет собой сумму скрытой теплоты испарения мономера и суммарного теплового эффекта реакций образования полиоксиметиленгидратов и циклических олигомеров формальдегида

$$\Delta H = -L_{CH_2O} + \Delta H_{\text{ном}} \quad (68)$$

Второе слагаемое в уравнении (64), в соответствии с изложенным выше, может быть найдено из выражения:

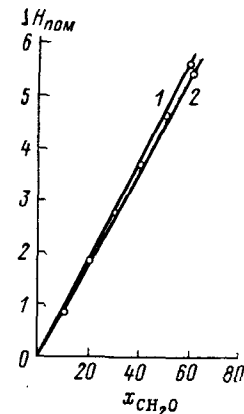
$$\Delta H_{\text{ном}} = \sum_{i=1}^n x_i \Delta H_i \quad (69)$$

где x_i — доля формальдегида, участвующая в одном из превращений (36), (49) — (47); ΔH — соответствующий тепловой эффект.

Таблица 40. Равновесное содержание мономерного несольватированного формальдегида в спиртах различного строения [23, 223]

Брутто-концентрация формальдегида, моль/л	T, K	Концентрация мономера с · 10 ² , моль/л	Брутто-концентрация формальдегида, моль/л	T, K	Концентрация мономера с · 10 ² , моль/л
<i>Метанол</i>			<i>Изопропиловый спирт</i>		
1,0	375	0,33	1,8	371	2,08
1,0	395	1,00	1,8	393	6,00
1,0	423	2,90	1,8	418	12,20
2,5	373	0,60	1,8	438	16,70
2,5	385	1,15	3,0	343	1,25
2,5	398	1,80	3,0	375	5,40
5,4	351	0,78	3,0	403	15,80
5,4	383	3,70	3,0	413	19,40
5,4	398	6,80	5,6	343	2,80
7,0	365	4,70	5,6	358	3,35
7,0	383	12,50	5,6	363	5,80
7,0	391	16,00	5,6	371	6,50
			5,6	383	12,10
<i>Этиленгликоль</i>			<i>Пропанол</i>		
1,0	409	1,30	1,0	371	0,83
1,0	418	1,80	1,0	393	2,10
1,0	435	2,45	1,0	413	4,30
3,33	358	1,20	1,0	435	7,65
3,33	387	3,30	1,9	353	0,70
3,33	401	5,10	1,9	383	3,06
3,33	415	7,20	1,9	405	7,65
4,44	338	1,00	1,9	417	11,70
4,44	389	5,20	4,0	349	1,67
4,44	405	7,50	4,0	373	6,10
4,44	418	10,0	4,0	393	13,30
			4,0	338	1,39
			6,0	357	5,00
			6,0	377	11,00
			6,0	389	18,30
			7,8	343	3,06
			7,8	358	6,25
			7,8	377	16,90
<i>Этанол</i>			<i>трет-Бутиловый спирт</i>		
1,0	367	0,33	1,0	347	1,20
1,0	387	0,67	1,0	367	4,50
1,0	397	1,45	1,0	387	11,00
1,0	413	2,70	1,0	398	19,30
1,0	423	4,00	2,0	335	1,10
2,0	373	1,10	2,0	357	4,30
2,0	394	2,90	2,0	375	13,00
2,0	409	5,80	2,0	383	18,50
2,0	419	8,20	2,0	338	1,70
3,0	361	1,20	3,0	353	4,70
3,0	387	3,70	3,0	365	9,60
3,0	409	7,80	3,0	373	15,50
4,0	355	2,30	3,0	345	6,90
4,0	381	5,00	6,0	351	9,00
4,0	397	8,80	6,0	361	13,40
4,0	409	12,00	6,0	365	18,30
6,2	347	2,80			
6,2	376	7,80			
6,2	393	12,50			
<i>Изопропиловый спирт</i>					
1,0	365	0,98			
1,0	393	3,05			
1,0	411	6,00			
1,0	433	10,40			

Рис. 48. Теплоты смешения в системах формальдегид — вода (кривая 1) и формальдегид — метанол (кривая 2) [24, 25].



Значение $\Delta H_{\text{ном}}$ для любой брутто-концентрации формальдегида может быть вычислено на основе данных о равновесном распределении различных модификаций (рис. 38), а также о значениях тепловых эффектов отдельных превращений. Однако из рис. 38 следует, что в разбавленных растворах по существу единственная форма взаимодействия формальдегида с водой — метиленгликоль. Это открывает возможность определения теплоты гидратации мономера $\Delta H_{\text{сн}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}$ из термодимических данных. Памятуя, что теплота испарения мономера равна 23,4 кДж/моль (гл. 1), находим: $\Delta H_{\text{сн}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} = 38,6$ кДж/моль.

Рассчитанное значение $\Delta H_{\text{сн}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}$ удовлетворительно согласуется со значениями, найденными другими методами (табл. 41).

Таблица 41. Теплоты растворения (испарения) и сольватации мономерного формальдегида в воде и спиртах (в кДж/моль)

Растворитель	Теплота растворения (испарения)	Теплота сольватации	
		Расчет по уравнению (65)	Литературные данные
Вода	62,0	38,6	35,8 (ур. 37) 35,6 [1]
Метанол	62,8	39,4	—
Пропанол	59,4	36,0	—
Бутанол	62,4	38,9	—

В работе [24] значение $\Delta H_{\text{сн}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}$ вычислено для разных концентраций формальдегида в растворе из данных о температурной зависимости констант равновесия реакций образования метиленгликоля и полиоксиметиленигидратов (рис. 48). Очевидно, что значение $\Delta H_{\text{сн}_2\text{O}}$ равняется фактической теплоте испарения формальдегида L из водного раствора, которую надо принимать при всех тепловых расчетах. Итак:

$$L_{\text{водн сн}_2\text{O}} = \Delta H_{\text{сн}_2\text{O}} = 14,8 \text{ ккал/моль} = 62,0 \text{ кДж/моль} = 2066 \text{ кДж/кг}$$

Как видно, на испарение 1 кг формальдегида необходимо затратить практически столько же теплоты, сколько требуется на испарение такого же количества воды (2269 кДж/кг).

Из табл. 41 видно, что теплота испарения растворенного формальдегида практически не меняется при замене воды на метанол,

пропанол и бутанол. Это означает, что и значение суммарной теплоты сольватации мономера в воде и в перечисленных спиртах практически идентично.

Глава 6

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ФОРМАЛЬДЕГИДА С ВОДОЙ И МЕТАНОЛОМ

Из материалов предыдущих разделов следует, что формальдегид в подавляющем большинстве случаев получают и применяют в виде водных или водно-метанольных растворов. Поэтому основные научно-технические проблемы разделения производственных смесей, содержащих формальдегид, по существу, сводятся к решению двух задач: 1) выделению метанола из водно-метанольных растворов формальдегида (обезметаноливание формалина); 2) концентрирование водных растворов формальдегида.

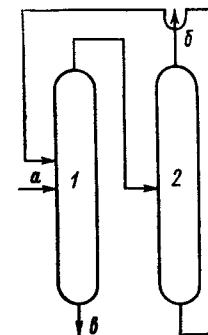
Наиболее распространенный метод решения этих задач — ректификация. Поскольку суммарное время контакта паровой и жидкой фаз в ректификационных колоннах обычно измеряется десятками минут и даже часами, а температура потоков достаточно высока (от 50—70 до 150 °С), основные химические превращения, протекающие как в бинарной, так и в тройной системах, на результатах массообмена практически не сказываются, в связи с чем анализ и расчет процесса ректификации может быть выполнен на основе данных о фазовом равновесии жидкость — пар. Однако расчет, технология и аппаратурное оформление процесса ректификации водных и водно-метанольных растворов формальдегида имеют и ряд специфических особенностей.

ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА ИЗ РАСТВОРОВ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

То или иное количество метанола всегда сопутствует формальдегиду при его производстве. Так, при окислительной конверсии метанола на трегерном серебряном катализаторе массовое содержание метанола в формалине колеблется в пределах от 7 до 11%*. Наиболее часто ректификации подвергают именно исходный формалин, выделяя метанол как с целью его возвращения в производство формальдегида, так и для сокращения побочных превращений в последующем синтезе. Задача разделения осложняется тем, что наряду с глубоким исчерпыванием метанола на практике допускается лишь минимальное попадание формальдегида в выделенный метанол. Кроме того, довольно длительное пребывание формалина в кубовой части колонны и в зоне интенсивного поверхностного нагрева в кипятильнике приводит к образованию

Рис. 49. Схема потоков двухколонной системы обезметаноливания формальдегида:

1, 2 — ректификационные колонны.
а — сырье; б — метанол; в — обезметаноленный формалин.



заметных количеств муравьиной кислоты по реакции Канницаро — Тищенко, в то время, как для многих производств, например при получении карбамидных смол требуется формалин с содержанием муравьиной кислоты не более 0,02—0,03%. Эти обстоятельства, по-видимому, привели к тому, что для обезметаноливания формалина — задачи, решаемой методом обычной ректификации, привлекались и более сложные методы, к подобного рода задачам обычно не применяемые, например азеотропная ректификация с углеводородами [310], экстрактивная ректификация с применением в качестве разделяющих агентов высших спиртов [311] или водных растворов солей [312], не получившие распространения ввиду громоздкости.

Сочетание результатов исследования фазовых равновесий и расчетов с накопленным производственным опытом позволило определить основные параметры ректификационного обезметаноливания формалина (табл. 42). В случае, когда содержание муравьиной кислоты в пределах до 0,2% не лимитирует качество формалина (например, в производстве изопрена), достаточно четкое отделение метанола может быть достигнуто с помощью одной ректификационной колонны, работающей при атмосферном давлении.

Если повышение содержания муравьиной кислоты по сравнению с сырьем в обезметанолённом продукте нежелательно, то удобнее применять двухколонную систему (рис. 49). Первая колонна, в которой находится поток наиболее концентрированного формальдегида, работает при пониженном давлении (температуре) и в некоторой степени способствует повышению относительной летучести метанола. Образование муравьиной кислоты во второй колонне, работающей при атмосферном давлении, ничтожно мало ввиду того, что средняя концентрация формальдегида в колонне не превышает 6—7%.

Приведенные рассуждения касаются проведения процесса в области ректификации В, где в качестве кубового остатка при периодической ректификации должен получаться раствор формальдегида высоких концентраций. Из диаграммы на рис. 46 видно, что с точки зрения отгонки метанола несущественно, находится ли фигуративная точка состава исходной трехкомпонентной смеси в области В или в области А. Различие заключается лишь в том, что в последнем случае при периодической ректификации после отгонки метанола и псевдоазеотропа формальдегид — вода в кубе должна оставаться чистая вода. Задача выделения метанола из водно-метанольных растворов с низким содержанием формальдегида на практике возникает редко.

* На заводах СК до 15—18%.

Таблица 42. Основные параметры ректификационных колонн обезметаноливания формалина

Параметр	Одноколонная схема		Двухколонная схема (расчетно-лабораторные данные)				Одноколонная схема, сочетающаяся с концентрированием
			колонна 1		колонна 2		
	питание	погон	кубовый продукт	питание (без учета рецикла)	погон	кубовый продукт	
Число тарелок	верх	60		60	15		58
	низ	0,10		0,05	0,1		0,01—0,02
Давление, МПа	верх	0,14		0,08	0,11		—
	низ	65		75	65		50—60
Температура, °С	верх	110		93	102		70—80
	низ	12—15		3,0	2,5		0,5—1,0
Массовое содержание, %	питание						
	погон						
	кубовый продукт						
	Остальное						
Метанол	7—15	95,0—95,5	0,3—0,4	15	46,4	0,1	7—15
	35—36	0,4—0,5	43—44	35—36	12,1	55,0	15—30
	0,03	—	0,1—0,2	0,03	—	0,03	35—47
	Остальное			Остальное		—0,05	18—20
Формальдегид	7—15	—	—	0,03	—	—	—
	35—36	—	—	0,03	—	—	—
	0,03	—	—	0,03	—	—	—
	Остальное			Остальное		—	—
Муравьиная кислота	7—15	—	—	0,03	—	—	—
	35—36	—	—	0,03	—	—	—
	0,03	—	—	0,03	—	—	—
	Остальное			Остальное		—	—
Вода	7—15	—	—	0,03	—	—	—
	35—36	—	—	0,03	—	—	—
	0,03	—	—	0,03	—	—	—
	Остальное			Остальное		—	—

В некоторых случаях, желая одновременно обезметанолить и дополнительно сконцентрировать формалин, не продуцируя при этом муравьиную кислоту, процесс проводят с использованием одной вакуумной колонны, отбирая совместно с метанолом и часть воды (см. табл. 42). Однако при этом в погон попадает и довольно много формалина.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ ФОРМАЛЬДЕГИДА

С помощью ур. (58) нетрудно убедиться, что при атмосферном давлении в псевдоазеотропе формальдегид—вода массовое содержание формальдегида 22,5%. На рис. 42 также следует, что при $\approx 100^\circ\text{C}$ кривая $x-u$ расположена довольно близко к диагонали диаграммы. Это означает, что для достижения псевдоазеотропного состава требуются колонны с большим числом тарелок и повышенные флегмовые числа. При ректификации смесей, содержание формальдегида в которых иное, чем в псевдоазеотропе, в погоне может быть получен последний, а в кубе—практически чистая вода. Погон примерно такого же состава получается, если исходная смесь содержит больше формальдегида, чем псевдоазеотроп. Кубовая жидкость по мере отгонки последнего обогащается не только формальдегидом, но и муравьиной кислотой. В обоих случаях в погоне получают не вполне удобный для практического использования разбавленный раствор формальдегида.

Таким образом, ректификация при атмосферном давлении является малоэффективным способом концентрирования водных растворов формальдегида и на практике применяется крайне редко. В зависимости от требований, предъявляемых как к сконцентрированному продукту, так и к остатку, в производственных условиях ректификацию проводят либо под вакуумом, либо при избыточном давлении.

Ректификация водных растворов формальдегида под вакуумом проводится в случаях: а) когда требуется получить раствор с концентрацией формальдегида 70—80% и выше (например, при получении параформа, см. гл. 7); б) когда при концентрировании водного раствора не допускается образование муравьиной кислоты.

В случае проведения ректификации при остаточном давлении, меньшем чем нижний псевдоазеотропный предел (ниже 26,7 кПа) (рис. 42) в качестве погона может быть получена чистая вода, причем четкость разделения резко увеличивается при возрастании вакуума.

Для проверки возможности отгонки воды, практически не содержащей формальдегида, из водного раствора средних концентраций непрерывной вакуумной ректификацией были проделаны следующие модельные эксперименты. В куб лабораторной ректификационной колонки с шестью колпачковыми тарелками, работающей при остаточном давлении верха 6,6 кПа, непрерывно подавали водный раствор формальдегида. На 1-м этапе массовое содержание формальдегида в исходном растворе составляло

Таблица 43. Ректификация водных растворов формальдегида при остаточном давлении 6,6 кПа

Этап	Т, °С		Флегмовое число	Массовое содержание формальдегида, %	
	в парах	в кубе		сырье (подача в куб)	погон
I	40,2	57,3	5—6	32,7	3,1
II	39,7	55,8	5—6	3,1	0,58
III	39,6	55,4	5—6	0,56	0,07
IV	39,6	55,7	5—6	1,11	0,12
IV	39,6	55,7	3	1,11	0,15
IV	39,6	55,7	1,5	1,11	0,21

32,7%. На 2-м этапе в куб подавали раствор, по составу аналогичный погону, полученному на 1-м этапе. На 3-м этапе в качестве сырья применяли раствор с содержанием формальдегида, равным погону от 2-го этапа. На 4-м этапе оценивалось влияние на состав дистиллята флегмового числа. Результаты опытов представлены в табл. 43. Суммируя данные этапов 1-го и 3-го, можно заключить, что ректификационная колонна, содержащая в укрепляющей (верхней) части 18—20 колпачковых тарелок, при флегмовом числе 5—6 может обеспечить отгонку воды с содержанием формальдегида менее 0,1%. Уменьшение флегмового числа (4-й этап) приводит к закономерному, хотя и не очень резкому снижению качества дистиллята.

Важнейшей особенностью вакуумной ректификации водных растворов формальдегида является необходимость тщательного увязывания температуры колонны с пределом стабильности жидкости, выраженным кривой ликвидуса (см. рис. 45). Понижение температуры в колонне, благоприятствующее четкости разделения, одновременно приближает эти смеси к границе выделения твердой фазы. Образование твердого полимера начинается на охладившихся (даже на самое короткое время) участках поверхности и практически необратимо. Поэтому во избежание постепенного зарастания и забивок аппаратуры, с учетом колебаний температуры наружного воздуха, особенно если установка расположена вне помещения, температура в любой точке колонны должна быть по крайней мере на 10—15 °С выше границы фазового перехода жидкость — твердая фаза. На практике остаточное давление редко снижают ниже уровня 13,3—26,7 кПа. Так, режим работы промышленных установок по концентрированию обезметаноленного формалина простой перегонкой под вакуумом характеризуется следующими показателями:

Остаточное давление, МПа	0,015—0,020
Температура, °С	
Массовое содержание формальдегида, %	
сырье	38—40
дистиллат	11—12
кубовый продукт	52—55

Как следует из приведенных данных, в этих условиях при вакуумной перегонке в погон попадает значительное количество формальдегида, которое требуется рекуперировать.

В свете изложенного, для повышения четкости разделения и, в частности, повышения концентрации формальдегида в кубовом продукте, необходимо 1) повышение эффективности разделительной аппаратуры, т. е. применение ректификационных колонн с достаточным числом тарелок; 2) повышение остаточного давления (температуры) в кубе колонны во избежание выпадения полимера.

Однако при расчете и проектировании аппаратуры необходимо учитывать еще одну характерную черту системы формальдегид — вода в условиях вакуумного фракционирования, а именно, резкое возрастание содержания формальдегида в равновесной паровой фазе по мере возрастания остаточного давления (температуры). Как видно из рис. 42, при возрастании давления выше 26,7 кПа в системе не только появляется псевдоазеотроп, но и сама форма кривой $x-y$ становится менее благоприятной для получения погона с минимальным содержанием формальдегида. Следовательно, конструкция ректификационных тарелок в укрепляющей части колонны должна обеспечивать их минимальное гидравлическое сопротивление, а перепад давления должен создаваться, в основном, между тарелкой питания и кубом.

На основе математического описания равновесия жидкость — пар системы формальдегид — вода с помощью уравнения $NRTL$ в работе [301] выполнен расчет различных вариантов процесса вакуумной ректификации обезметаноленного формалина (табл. 44). Как показывает последняя, при использовании колонны эффективностью 20 теоретических тарелок, при остаточном давлении верха 34 кПа и флегмовом числе 2—2,5 содержание формальдегида в кубовом продукте может быть доведено до 51—68% (при содержании CH_2O в погоне 8—9%). Для дальнейшего повышения содержания формальдегида необходимо сочетать вакуум в верхних секциях колонны с избыточным давлением в исчерпывающей части.

Ректификация водных растворов формальдегида под избыточным давлением применяется, главным образом, для рекуперации формальдегида из разбавленных растворов. В качестве погона при этом получают псевдоазеотроп, существенно обогащенный, по сравнению с атмосферным давлением, формальдегидом, а в кубе, что весьма существенно, воду, содержащую лишь примеси формальдегида. Недостатком метода является повышенное образование муравьиной кислоты по реакции Каниццаро — Тищенко. Вследствие этого выбор рабочего давления (температуры) определяется допустимым пределом развития этой реакции.

Обычно давление в колоннах не превышает 500—600 кПа (с помощью рис. 42 легко найти, что в этих условиях массовое содержание формальдегида в псевдоазеотропе около 70%). Однако поскольку важнейшая задача рекуперации — получение в качестве

Таблица 44. Результаты расчета процесса укрепления водных растворов формальдегида ректификацией при пониженном давлении

Давление верха колонны 34,6 кПа, давление в кубе 55,9 кПа. Содержание формальдегида в сырье 37%.

Т, °С		Флегмовое число	Отбор дистиллята, % (по массе)	Массовое содержание формальдегида, %	
верх	куб			дистиллят	кубовый продукт
72,9	87,3	0,5	50	18,6	55,4
72,9	87,4	0,5	51	18,6	56,1
72,9	87,5	0,5	52	18,6	56,9
72,8	87,9	1,0	50	13,1	60,9
72,8	88,1	1,0	51	13,1	61,9
72,8	88,3	1,0	52	13,1	62,9
72,7	88,4	1,5	50	10,3	63,7
72,7	88,6	1,5	51	10,3	64,7
72,7	88,7	1,5	52	10,3	65,9
72,7	88,6	2,0	50	8,8	65,2
72,7	88,8	2,0	51	8,8	66,3
72,7	89,0	2,0	52	8,8	67,5
72,7	88,8	2,5	50	7,9	66,1
72,7	89,0	2,5	51	7,9	67,3
72,7	89,2	2,5	52	7,9	68,6

кубового остатка воды с минимальным содержанием формальдегида, в производственных колоннах тарелка питания располагается ближе к верху, чтобы обеспечить лучшее исчерпывание. Кроме того, процесс ведут при небольших рабочих флегмовых числах. Поэтому массовое содержание формальдегида в погоне на практике в данных условиях обычно не достигает 50%. Показатели работы промышленных установок по укреплению водно-формальдегидных растворов под давлением приведены ниже:

Давление верха, кПа	500—600		
Температура, °С			
верх колонны	158—162		
куб колонны	163—167		
Число тарелок	40—50		
Флегмовое число	2,5—3,5		
Массовое содержание, %	Сырье	Погон	Кубовый продукт
формальдегид	6—8	43—47	0,05—0,10
метанол	—	0,10—0,15	—
муравьиная кислота	0,02—0,04	0,10—0,15	0,10—0,15
вода		Остальное	

В патентной литературе имеется предложение о получении раствора, содержащего 60% формальдегида перегонкой под давлением 2000 кПа [313].

Характерная черта ректификации водных растворов формальдегида, связанная с особенностями равновесия между жидкостью и паром — близость температур верха и куба. Различие этих температур обусловлено практически только перепадом давления из-

за гидравлического сопротивления тарелок. Поэтому при работе под давлением муравьиная кислота образуется равномерно на всех тарелках колонны и попадает в дистиллят, хотя основное количество кислоты уходит с кубовым продуктом, поскольку муравьиная кислота и вода образуют азеотроп с максимумом температуры кипения [288]. Для уменьшения образования муравьиной кислоты целесообразно применять тарелки с минимальной «задержкой» жидкости.

Поскольку данные о равновесии между жидкостью и паром в системе формальдегида — вода при температурах выше 150 °С носят ориентировочный характер из-за интенсивного образования муравьиной кислоты и газообразных продуктов, точный расчет процесса ректификации в этих условиях затруднен.

Получение высококонцентрированных растворов формальдегида ректификацией при переменном давлении

Сочетанием ректификации под вакуумом и при избыточном давлении можно получить стабильный водный раствор формальдегида с массовым содержанием 85—88% и выше. В самом деле, из изложенного следует, что основным препятствием к получению высококонцентрированных растворов формальдегида ректификацией под вакуумом является выпадение твердой фазы из-за переохлаждения нижних частей колонны. Наиболее простой способ повышения температуры — создание в этих частях колонн избыточного давления.

Как следует из рассмотрения кривой ликвидуса (см. рис. 45), предел стабильности раствора с массовым содержанием формальдегида 84% соответствует температуре 110 °С, 87%—120 °С, 90% — 130 °С и т. д. Сравнивая эти значения с результатами изучения равновесия жидкость — пар, с учетом необходимости некоторого запаса, легко убедиться, что при получении 80%-ного раствора давление в кубе колонны должно составлять 110—120, 85%-ного — 150—160, 90%-ного 230—250 кПа и т. д. В одном из первых предложений [314] для создания в кубе колонны давления выше атмосферного при поддержании вакуума в верху рекомендовалось оборудовать колонну тарелками со специально увеличенным гидравлическим сопротивлением (с повышенным слоем жидкости). Однако последующий анализ показал, что такое решение целесообразно применить лишь для получения раствора с концентрацией не выше 72—75%. При концентрировании раствора до 82—85% и выше данное решение менее эффективно по следующим причинам: 1) создание перепада давления в 200—250 кПа (с учетом вакуума в верхней части) за счет гидравлического сопротивления тарелок, хотя бы и с увеличенным слоем жидкости, в одной колонне — весьма сложная задача; 2) увеличение перепада давления в верхней (укрепляющей) части колонны ухудшает условия отделения воды; 3) увеличение слоя жидкости на тарелках в зоне максимальных температур ускоряет ре-

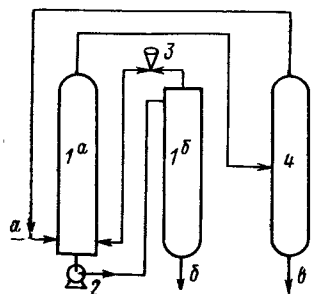


Рис. 50. Схема установки по получению водного раствора формальдегида с массовым содержанием не ниже 85% ректификацией обезметанолевого формалина при переменном давлении.

1а — вакуумная укрепляющая часть колонны получения концентрированного раствора формальдегида; 1б — испаряющаяся часть, работающая под давлением; 2 — насос; 3 — регулирующий клапан; 4 — колонна рекуперации формальдегида под давлением.
а — сырье; б — концентрированный раствор формальдегида; в — водный сток.

акцию Канниццаро — Тищенко, а по расчету в укрепляющей части колонны большого числа тарелок не требуется и т. д.

Перечисленных недостатков в значительной мере лишена система пониженно-повышенного давления (рис. 50). Концентрирование формальдегида проводится в колоннах (секциях) 1^а и 1^б, работающих при различном давлении и представляющих собой как бы одну колонну, разрезанную на две части. В верхней части секции 1^а создается вакуум (10—20 кПа). Колонна оборудована 30—40 тарелками, имеющими минимальное сопротивление. Флегма из этой секции наносом 2 перекачивается в колонну 1^б, эксплуатируемую при избыточном давлении. Пары из верха секции 1^б поступают в нижнюю часть колонны 1^а через клапан 3, обеспечивающий необходимый перепад давления между секциями. Так, при получении 85%-ного раствора давление верха колонны 1^б составляет 140—150 кПа. В этой секции число тарелок может быть уменьшено до 15—20. Кубовая часть колонны 1^б и все коммуникации, соприкасающиеся с концентрированным продуктом, должны быть снабжены компенсационным обогревом. Погон разрезной колонны 1 (дистиллят секции 1^а), содержащий несколько процентов формальдегида, поступает на колонну рекуперации последнего под давлением, аналогичную рассмотренной выше. Описанная схема проверена в опытно-промышленном масштабе, в результате чего был получен раствор с содержанием формальдегида около 90%.

Вместо блока ректификационных колонн для получения высококонцентрированного водного раствора формальдегида, может быть использована система из нескольких последовательно соединенных выпарных аппаратов, работающих при различном давлении [315]. Для интенсификации массообмена вакуумный выпарной аппарат может быть выполнен в виде быстро вращающегося барабана, внутренняя поверхность которого обогревается [313].

Азеотропная и экстрактивная ректификация

Имеется целый ряд публикаций и патентов по концентрированию водных растворов формальдегида методами азеотропной и экстрактивной ректификации [1, 22]. В качестве разделяющих агентов для азеотропной ректификации рекомендуется применять углеводороды C₅—C₆, образующие с водой гетероазеотропы. Тем-

пература кипения этих гетероазеотропов на 30—60 °С ниже, чем температура кипения исходных растворов, в результате чего паровая фаза существенно обедняется формальдегидом, причем с понижением температуры кипения азетропа этот эффект усиливается. Например, при азеотропной ректификации с пентаном 30—40%-ного раствора формальдегида содержание последнего в погоне не превышает 0,1—0,2%. Аналогичный эффект может наблюдаться и в случае использования других соединений, образующих с водой низкокипящие гетероазеотропы, — эфиров, галогенпроизводных углеводородов и т. п. Очевидно, что действие разделяющего агента в данном случае сводится к понижению температуры ректификации и в общем эквивалентно проведению процесса под вакуумом.

В отличие от этого, для экстрактивной ректификации применяют разделяющие агенты, повышающие температуру кипения водных растворов формальдегида, например спирты, гликоли, формали. При этом уже при атмосферном давлении температура в нижней части ректификационной колонны может достигать 140—150 °С, вследствие чего содержание формальдегида в парах резко возрастает, и последний концентрируется в погоне. Несколько отличным, по всей вероятности, является механизм действия некоторых минеральных солей, водные растворы которых также предлагалось применять в качестве разделяющих агентов для экстрактивной ректификации. С одной стороны, соли, склонные к взаимодействию с водой с образованием гидратов, резко понижают давление паров воды (табл. 45), а формальдегида — лишь в незначительной степени. С другой стороны, при добавлении солей должна уменьшаться растворимость мономерного формальдегида в воде. В силу этих обстоятельств минеральные соли должны обладать более специфичным воздействием на относительное давление пара формальдегида и воды, чем простое повышение температуры кипения.

В целом, поскольку необходимые для практики варианты задачи концентрирования водных растворов формальдегида сравнительно успешно могут решаться и без разделяющих агентов, применение которых неизбежно осложняет проведение процесса, методы азеотропной и экстрактивной ректификации распространения не получили.

Таблица 45. Давление паров водных растворов некоторых солей [316] и формальдегида [1] при 100 °С, кПа

Чистая вода	Растворы солей				Массовое содержание CH ₂ O в растворе, %	
	3M AlCl ₃	5M CaBr ₂	10M LiBr	10M LiI	10	30
101,3	58,9	53,1	42,9	41,9	99,8	95,9

Концентрирование растворов формальдегида парциальной конденсацией паров

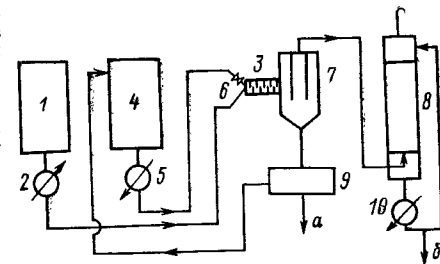
В предыдущей главе было показано, что, быстро отводя пленку конденсирующейся воды из соприкосновения с парами формалина, можно существенно обогатить паровую фазу формальдегидом. На этом эффекте, имеющем чисто химическую кинетическую основу, базируется исключительно интересный метод концентрирования водных растворов формальдегида парциальной конденсацией паров. Одно из первых наблюдений этого эффекта принадлежит Уокеру [1], осуществившему парциальную конденсацию паров кипящего 28%-ного раствора формальдегида в трубке Фильда. Несконденсировавшиеся в этой трубке пары, поступающие в обычный конденсатор, содержали 53% формальдегида, что никак не согласовывалось с результатами изучения равновесия жидкость—пар. Позднее были найдены условия, при которых концентрация формальдегида в паровой фазе, прошедшей через узел парциальной конденсации, может достигать 95—98% [22]. Пары обезметаноленного формалина подвергаются двухступенчатой конденсации в трубчатых теплообменниках с диаметром трубок, как подчеркивается в патенте, 10—12 мм

В последующих публикациях [21, 23, 317] были определены условия, при которых с помощью парциальной конденсации паров обезметаноленного формалина может быть получен газообразный продукт с концентрацией 96—99%. К этим условиям относится проведение парциальной конденсации в несколько стадий, применение трубок определенного диаметра и т. д.

Таблица 46. Основные показатели опытной установки по получению высококонцентрированного газообразного формальдегида двухступенчатой парциальной конденсацией паров обезметаноленного 60—65%-ного формалина [21]

Показатель	Испаритель	Парциальный конденсатор			
		I ступень		II ступень	
T, °C	110—115	110—115		115—120	
паров конденсата	—	40—50		30—35	
Давление на выходе, мПа	—	—		0,11—0,12	
Массовое содержание, % формальдегида метанола муравьиной кислоты воды	60—65 0,5 0,01 Остальное	пары на выходе	конденсат	пары на выходе	конденсат
		≈ 90	33—37	97—99	40—50
		—	0,1	0,1	0,5
		—	0,20—0,25	0,02	0,08—0,10
		≈ 10	Остальное	1—3	Остальное

Рис. 51. Схема экспериментальной установки по парциальной конденсации паров формалина непосредственным смешением с распыленным жидким хладагентом:
1 — емкость для исходного обезметаноленного формалина; 2 — испаритель; 3 — смеситель; 4 — емкость для хладагента; 5, 10 — теплообменники; 6 — форсунка; 7 — сепаратор; 8 — скруббер; 9 — отстойник. а, б — слабый водный раствор формалина.



На установке по получению газообразного формалина (табл. 46) уже после первой ступени продукт содержит около 90%, а после второй 97—99% формальдегида. Выход газообразного формальдегида предельно высоких концентраций сравнительно невелик и достигает всего 15—20% от поданного. Это обстоятельство, в сочетании с необходимостью перевести в парообразное состояние практически всю воду, содержащуюся в исходном формалине, делает описанный метод весьма энергоемким. Очевидно, что повышенные энергозатраты могут быть оправданными только в случае, если полученный газообразный формальдегид используется для получения особо дефицитных и дорогостоящих продуктов, к числу которых в частности, относятся некоторые сорта полиформальдегида. Однако для многих технических синтезов, в которых применяется формальдегид, и где вода — ненужный балласт и основа загрязненных стоков, вовсе не требуется полностью безводный формальдегид. В частности, технологические вопросы синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана существенно упростились бы, если бы исходный формальдегид приносил с собой не 150—180% воды, как это имеет место в случае формалина, а 5, 10 или даже 15%. С учетом имеющихся наблюдений [318], что на повышении выхода газообразного продукта положительно сказывается также снижение общего давления* (см. с. 170) изучены условия применения парциальной конденсации в трубчатых теплообменниках для

Таблица 47. Получение высококонцентрированного газообразного формальдегида одноступенчатой парциальной конденсацией паров обезметаноленного формалина в трубчатом теплообменнике [22]

Характеристика конденсатора			* Давление на входе в конденсатор, мПа	Подача сырья на одну трубку, л/ч	Массовое содержание формальдегида, %			Выход газообразного формальдегида (в расчете на поданный), %
число трубок	внутренний диаметр трубок, мм	высота трубки, мм			сырье	конденсат	газообразный формальдегид	
50	10	2,5	0,1	10—12	38—40	25—27	85—92	35—40
50	10	2,5	0,025—0,030	5—6	38—40	20—22	85—90	60—65
500	10	2,5	0,1	7,9	35—40	24—27	83—90	30—40

получения газообразного формальдегида с концентрацией 85—90%, в условиях, приближенных к производственным [22]. Было найдено (табл. 47), что, подвергая пары, содержащие 35—40% формальдегида, одноступенчатой парциальной конденсации при атмосферном давлении, можно получить газообразный продукт с концентрацией, в среднем 87—89% при выходе 30—40%, с использованием конденсаторов, содержащих как 50, так и 500 трубок диаметром 10 мм и высотой 2,5 м. Максимальная нагрузка по сырью на одну трубку в этом случае составляет 8—10 л/ч. В случае проведения этой операции при пониженном давлении, выход концентрированного газообразного продукта возрастает почти в два раза, однако в таких же, примерно, соотношениях падает нагрузка, т. е. снижается производительность аппарата. Последующие работы показали, что описанное выше конструктивное решение узла парциальной конденсации не является оптимальным. В самом деле, совместное движение пара и конденсата по всей длине трубки теплообменника благоприятствует как повышенному растворению мономера в пленке, так и, следовательно, развитию реакции образования метиленгликоля. Кроме того, применение теплообменников с трубками диаметром 10—12 мм для крупномасштабных производств, когда необходимое число трубок измеряется тысячами, встречает определенные затруднения с эксплуатационной точки зрения.

Значительно более эффективно проведение парциальной конденсации воды непосредственным контактом паров формалина с распыленными в воздухе каплями хладагента [22]. Схема экспериментальной стендовой установки с хладагентом смешения дана на рис. 51. Сырье — обезметаноленный формалин с массовым содержанием 33—35% — из емкости 1 поступает в испаритель 2 и в виде паров — в смеситель 3. Сюда же из емкости 4 подается хладагент, предварительно охлажденный в теплообменнике 5 и тонко диспергированный в форсунке 6. В качестве хладагента в принципе могут быть использованы любые химически инертные жидкости. В описываемом варианте применялись малолетучие углеводороды или их смеси, например дизельное топливо (соляровое масло). В смесителе пары формалина смешиваются с мелкими каплями охлажденного углеводорода, на поверхности которых конденсируется вода. Смеситель тангенциально присоединен к сепаратору циклонного типа 7, в котором недоконденсировавшиеся пары, обогащенные формальдегидом, отделяются от капель жидкости. Время пребывания формалина в системе смеситель — сепаратор измеряется сотыми долями секунды. Существенно подчеркнуть, что поскольку плотность углеводородов меньше, чем у воды или раствора формальдегида, поверхность водного конденсата в нижней части циклона защищена от нежелательного соприкосновения с паровой фазой пленкой хлад-

* Точнее, температуры, поскольку именно за счет понижения температуры уменьшается скорость реакции гидратации мономерного формальдегида и, следовательно, увеличивается его пропуск в паровой фазе.

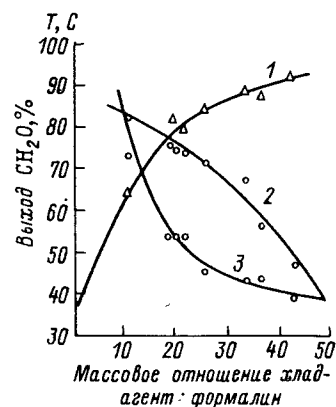


Рис. 52. Зависимость содержания и выхода газообразного формальдегида от соотношения углеводородный хладагент: формалин.

Хладагент — дизельное топливо с температурой 20—22°C. 1 — массовое содержание формальдегида в несконденсировавшемся газе, %; 2 — выход газообразного формальдегида, % (от поданного); 3 — температура конденсата.

Рис. 53. Влияние температуры углеводородного хладагента на содержание и выход газообразного формальдегида.

Отношение дизельное топливо к формалину 30+35:1. 1 — массовое содержание формальдегида в газе, %; 2 — выход газообразного формальдегида, % (от поданного); 3 — температура конденсата.

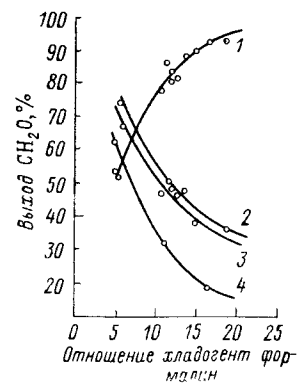


Рис. 54. Парциальная конденсация паров формалина с применением охлажденного формалина в качестве хладагента.

Температура комнатная. 1 — массовое содержание формальдегида в газе, %; 2—4 — выход газообразного формальдегида, % (от поданного). Массовое содержание формальдегида в хладагенте, %: 2 — 29; 3 — 15; 4 — 0.

Рис. 55. Принципиальная схема установки по получению высококонцентрированного газообразного формальдегида с использованием в качестве хладагента слабого формалина, состав которого равен составу конденсата:

1 — узел парциальной конденсации; 2 — теплообменник. а — пары исходного формалина; б — газообразный формальдегид; в — конденсат (слабый формалин).

агента. Концентрированный газообразный формальдегид направляется на улавливание в водяной скруббер 8, а хладагент из отстойника 9, после охлаждения в теплообменнике 4, — в сырьевую емкость.

Результаты изучения влияния относительного количества хладагента и его температуры на концентрацию и выход газообразного формальдегида графически представлены на рис. 52 и 53. Как видно из рисунков, газообразный формальдегид с содержанием 88—90% этим методом может быть получен с выходом не ниже 60%, что значительно превосходит соответствующий показатель трубчатого теплообменника и практически не отличается от результатов работы последнего под вакуумом. При снижении температуры хладагента или при увеличении избытка последнего концентрация газообразного формальдегида возрастает до 93—95%. К недостаткам метода относится сравнительно высокая кратность циркуляции хладагента. Однако расчет показывает, что в оптимальных условиях расход хладагента мало отличается от требуемого по тепловому балансу. Очевидно, что количество хладагента зависит от его энтальпии и может быть снижено в случае замены углеводородов на продукт с более высокой теплоемкостью. Таким продуктом, в частности, является вода, теплоемкость которой [4, 19] почти вдвое превосходит теплоемкость углеводородов (около 2,3 Дж/(г·К)). Применение воды в качестве хладагента смешения действительно позволяет получить газообразный формальдегид с содержанием 90—95% при соотношении хладагент: формалин 15—18, т. е. практически в два раза меньше, чем при применении углеводородов (рис. 54). Однако выход концентрированного продукта составляет всего 15—20%, что и понятно, поскольку в этом случае создается благоприятная обстановка для протекания реакции образования метиленгликоля. Памятуя равновесный и легко обратимый характер этой реакции, можно уменьшить глубину ее протекания, используя вместо чистой воды раствор формальдегида. Как видно из рис. 54, применяя в качестве хладагента смешения водный раствор, содержащий 15—30% формалина, можно при тех же показателях довести выход газообразного формальдегида до 40%. На практике легко подобрать концентрацию формальдегида в циркулирующем хладагенте таким образом, чтобы она была равна концентрации «естественного» конденсата из узла парциальной конденсации. Так, легко убедиться, что при 40% циркулирующий конденсат должен содержать 28—29% формальдегида. В этом случае как сама техника концентрирования, так и схема потоков чрезвычайно проста (рис. 55).

На различии в скоростях интенсивного испарения раствора и дегидратации метиленгликоля основан метод «парциального испарения» формалина. Подвергая формалин быстрому испарению и выводя пары из контакта с неиспарившейся жидкостью, можно добиться значительно большего обогащения последней формальдегидом, чем это следует из результатов изучения равновесия между жидкостью и паром. Так, последовательно испаряя 36% вод-

ный раствор формальдегида в каскаде из трех пленочных испарителей при повышенном давлении и температурах 18—40 °С (первая ступень), 43—70 °С (вторая ступень) и 62—102 °С (третья ступень) удалось довести содержание формальдегида в жидкости до 84% [30]. Поскольку скорость дегидратации метиленгликоля примерно на три порядка выше, чем скорость гидратации мономерного формальдегида (ср. табл. 24), эффект концентрирования в данном случае меньше, чем при парциальной конденсации паров. Однако энергозатраты в последнем варианте выше, поскольку испарению необходимо подвергать весь исходный раствор.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО ГАЗООБРАЗНОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА РАЗЛОЖЕНИЕМ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ГЕМИФОРМАЛЕЙ

Исторически термическая деструкция параформа была одним из первых методов получения мономерного формальдегида. Измельченный полимер загружают в минеральное масло и нагревают. Заметное разложение параформа начинается при 130—140 °С. В дальнейшем скорость разложения регулируют температурой масла. Большая часть воды отгоняется с первыми порциями образующегося мономера. Содержание воды в основной фракции составляет 2—4%. Еще более концентрированный продукт (свыше 99% CH_2O) получается при деструкции α -полиоксиметилена; температура теплоносителя при этом должна поддерживаться на уровне 180—200 °С. Практически безводный газообразный формальдегид образуется при пиролизе триоксана, однако скорость деструкции достаточно велика лишь при ≈ 300 °С [21]. Помимо минеральных масел, в качестве теплоносителей применяют силикон, парафины, диоктилфталат и т. д.

Поскольку деструкция полимеров проходит при довольно высоких температурах, в продуктах разложения присутствуют небольшие количества образующихся при этом муравьиной и уксусной кислот, метанола, метилаля, метилформиата, оксидов углерода и т. д. Для снижения температуры рекомендуется проводить процесс в присутствии кислот, например фосфорной, в свободном состоянии или нанесенных на носитель, либо ионообменных смол, либо в расплаве малеиновой или фталевой кислот.

Пиролиз α -полиоксиметилена рекомендуется проводить в смешанном растворителе, представляющем собой смесь углеводорода с простыми или сложными эфирами, к которой добавлены такие кислоты, как серная, мышьяковая, борная, себациновая, стеариновая или полифосфорная [21]. Для уменьшения вклада побочных реакций разложение ведут в атмосфере CO_2 или инертных газов.

К преимуществам метода относится простота технологии, невысокие энергозатраты и высокий выход мономера на взятый полимер (около 90%). Недостаток метода — высокая стоимость исходных полимеров, а также загрязнение мономера примесями.

Таблица 48. Массовое содержание примесей в газообразном мономерном формальдегиде, полученном различными методами (в %)

Метод	Вода	Муравьиная кислота
Двухступенчатая парциальная конденсация паров, содержащих 40—50% CH_2O , в трубчатом теплообменнике	1—2	0,01—0,02
Одноступенчатая парциальная конденсация в трубчатом теплообменнике	8—12	0,01—0,02
Парциальная конденсация при непосредственном смешении с хладагентом	8—12	0,01—0,02
Пиролиз параформа	2—4	0,02—0,05
α -полиоксиметилена	0,3—0,5	0,05—0,10
гемиформалей	0,2—0,5	0,02—0,03

мощью различных механических устройств (вращающиеся ножи, винтообразные валы и т. д.). С целью уменьшения адгезии полимера к стенке было предложено разбрызгивать в аппарате легкокипящую жидкость. Для увеличения поверхности, на которой происходит форполимеризация, возможно применение различных насадок (алюмосиликат, силикагель, оксиды металлов, фарфоровые и стальные шары). Форполимеризацию можно проводить с использованием жидких инертных хладагентов (толуол, циклогексилполиформаль, смесь толуола с обезвоженным хлоридом кальция и т. д.). Недостатком метода форполимеризации является образование больших количеств низкокачественного полимера.

Физические методы в основном базируются на поглощении примесей твердыми или жидкими сорбентами. Во избежание полимеризации формальдегида сорбцию ведут при 80—125 °С. Ионообменные смолы катионообменного типа, например сульфированные полистиролы, в этих условиях сорбируют и муравьиную кислоту, и воду, причем сорбционная емкость по мономеру лишь незначительно превышает емкость по воде [21]. В качестве твердых сорбентов применяют также фенольные смолы, спитые полиакрилаты, полифосфорные кислоты, нанесенные на кизельгур, а также их соли. На практике для осушки газообразного мономера применяют также цеолиты, например типа NaX , хотя эти сорбенты имеют щелочной характер и ускоряют реакцию Канниццаро — Тищенко.

В качестве жидких поглотителей используют соединения, инертные по отношению к формальдегиду. Эффективными абсорбентами являются многие гемиформали, алкилэферы полиэтиленгликоля, а также такие вещества, как толуол, бензол, тетрагидрофуран, диоксан и т. д.

Химическими методами главным образом производят доосушку мономера и его очистку от муравьиной кислоты. Для связывания воды применяют оксид фосфора (V), который можно добавлять,

например, к полимеру, подвергаемому пиролизу. В последнем случае температуру не следует повышать до 90 °С во избежание разложения формальдегида (пиролиз ведут под вакуумом). Предложено также осушать газообразный мономер оксидом фосфора (V) при —15 °С [22]. Кроме того, применяют нелетучие кислоты, проткаленный хлорид кальция или натрия, суспендированные в инертных растворителях.

Для очистки от муравьиной кислоты используют различные органические основания (триэтаноламин, тетраметилендиамин и т. д.), а также гидроксиды щелочноземельных металлов.

Очистка растворов от муравьиной кислоты

На практике во многих случаях требуется формалин с минимальным (не выше 0,01—0,02%) содержанием муравьиной кислоты. Такой продукт образуется лишь при «однопроходном» осторожном окислении метанола, без смешения с рецикловыми потоками, полученными ректификацией при атмосферном или повышенном давлении, в ходе которой происходит образование дополнительных количеств кислоты. Выше отмечалось также, что реакция Канниццаро — Тищенко ускоряется в присутствии железа, в связи с чем накопление муравьиной кислоты происходит и при хранении формалина в емкостях из низколегированных сталей. Известно, что муравьиная кислота полностью разлагается на поверхности многих металлических и окисных катализаторов [319, 320]. Однако при этом в той или иной мере распадается и формальдегид. Применение различных нейтрализующих агентов еще более загрязняет продукт. Малоэффективно также поглощение муравьиной кислоты активным углем [1]. В настоящее время для извлечения небольших количеств муравьиной кислоты из формалина наиболее эффективно применение синтетических анионообменных смол.

Для извлечения муравьиной кислоты из водного раствора в принципе может быть использован практически любой представитель обширного семейства конденсационных и полимеризационных анионообменных смол [321]. Полная обменная емкость промышленных образцов колеблется в пределах от 1 до 3 моль кислоты на 1 л сорбента. Динамическая емкость, зависящая от скорости подачи сырья и наличия примесей, обычно составляет 40—70% от этого значения. Однако задача осложняется, если требуется извлекать кислоту из растворов, содержащих формальдегид. Так, многие аниониты слабо- и промежуточноосновного типов, в состав которых входят первичные и вторичные аминогруппы, реагируют с формальдегидом. Даже при отсутствии видимых признаков химической реакции (вспенивание, разогрев) следствием специфического воздействия формальдегида является довольно быстрое разрушение гранул. Этот процесс существенно ускоряется при повышении температуры, что необходимо при работе с растворами, не содержащими метанола. Так, при работе с обезметаноленным формалином рабочая температура сорбции должна быть не

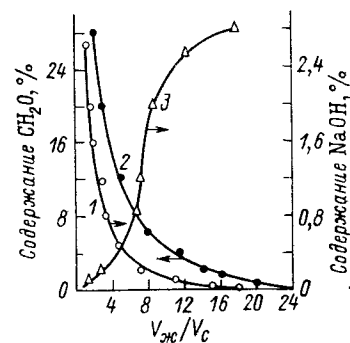
ниже 50—55 °С, в противном случае поверхность сорбента быстро блокируется полиоксиметиленгидратами. При наличии в формалине 2—3% метанола температура может быть снижена до 20—30 °С, что благоприятно сказывается на стабильности некоторых образцов, например, слабоосновного анионита АН-18 [322]. Нежелательным явлением считается и повышенная сорбция формальдегида, приводящая к резкому снижению емкости некоторых смол. По имеющимся наблюдениям, небольшие добавки метанола препятствуют необратимому поглощению формальдегида и облегчают отмывку сорбента [321]. Поэтому для анионитной очистки удобнее брать метанольный формалин.

На практике для извлечения муравьиной кислоты чаще всего используются сильноосновными анионитами, содержащими практически только третичные аминогруппы. В работе [323] для этих целей применялся анионит АВ-17-8. Этот сорбент представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола (8% последнего), на поверхности которого привиты активные группы $N^+(CH_3)_3$. Насыпная плотность 0,66—0,74 г/см³, зернение 0,4—1,2 мм [321]. Опыты проводились с 30% водным раствором формальдегида (без метанола), содержащим 0,1% муравьиной кислоты, при обычной температуре. Динамическая обменная емкость применявшегося образца по кислоте составляла 0,9 моль на 1 л, причем это значение практически не менялось при изменении объемной скорости пропускания исходного раствора в пределах от 2 до 20 г⁻¹. Полный цикл работы анионита состоит из следующих операций: поглощение кислоты, вытеснение из колонки исходного раствора и отмывка сорбированного формальдегида, регенерация сорбента 3% водным раствором едкого натра, промывка с целью удаления свободной щелочи. Специфический недостаток метода ионообменной очистки от электролитов — сравнительно большой объем промывных вод. В эксперименте со смолой АВ-17-8 (рис. 56), на каждой из операций через слой сорбента было необходимо пропускать 15—20 объемов воды (допустимое конечное содержание щелочи в промывных водах не выше 0,01—0,02%, формальдегида не более 0,5%). В результате регенерации смолы образуется раствор формиата натрия. Количество вод можно резко уменьшить, если пользоваться методом так называемой дробной отмывки, т. е. промывать смолу несколькими небольшими порциями воды (1—1,2 вместимости фильтра). Результаты дробной отмывки этой смолы, приведенные ниже, показывают, что для удаления как щелочи, так и формальдегида, достаточно 4-кратное повторение этой операции:

Степень отмывки Массовое содержание, %:	1	2	3	4
формальдегида	8,5	1,3	0,85	0,5
едкого натра	1,52	0,16	0,08	0,02

Из приведенных данных следует также, что промывные воды могут быть использованы повторно, например вторая порция фильтра направляется в качестве первой в следующем рабочем

Рис. 56. Зависимость степени отмывки и регенерации смолы АВ-17-8 от объема промывной жидкости [323]: Свободная щелочь, при отмывке (1) и регенерации (3); 2 — десорбированный формальдегид.



цикле, третья — в качестве второй и т. д. В результате в конце каждого цикла получается всего 1—1,2 объема 8—9%-ного раствора формальдегида, такой же объем 1,3—1,5%-ного раствора едкого натра. После укрепления эти растворы могут быть также использованы вновь. Система из двух колонн с ионообменником, работающих попеременно, и необходимым количеством приемных емкостей, может эксплуатироваться практически непрерывно. Подсчитано, что время промывок и регенерации не превышает 75—80% от времени работы фильтра в режиме сорбции. Образец смолы АВ-17-8 испытывался в течение 152 циклов, причем в конце испытаний снижения емкости смол не наблюдалось.

В работе [324] очистка 35%-ного водного раствора формальдегида, содержащего 1% метанола, производилась с помощью анионита амберлит IRA 68. Опыты проводились при комнатной температуре с использованием колонки диаметром 20 мм и высотой слоя сорбента 71 см. Исходный раствор предварительно пропускался через слой катионита КР-200 с целью извлечения ионов железа (табл. 49). При повышении концентрации муравьиной кислоты в исходном растворе от 0,03 до 0,3 моль на 1 л динамическая емкость смолы возрастает от 1,15 до 1,42 г/моль на 1 л сорбента. Емкость смолы не изменялась при проведении десяти полных циклов, однако возросло сопротивление слоя. Опыты, проведенные с 50% раствором формальдегида при 60 °С, показали, что в этих условиях емкость смолы падает примерно на 20%.

В промышленном масштабе успешно применяются смолы марки дуолит А303 и А368 [325].

Таблица 49. Результаты опытов по извлечению муравьиной кислоты из 35%-ного водного раствора формальдегида, содержащего 1% метанола, с помощью анионита амберлит IRA 68 при комнатной температуре [324]

Содержание НСООН в исходном растворе, моль/л	Объем очищенного формалина до проскока на 1 л смолы, л	Обменная емкость, моль НСООН на 1 л смолы
0,0302	37,80	1,150
0,0673	17,76	1,192
0,1020	12,10	1,230
0,1205	6,40	1,350
0,2920	4,88	1,422

Характеристика анионитов дуолит приведена ниже:

Тип	A303	A368
	Средне-основная анионообменная смола	
Матрица	Полистирол	
Структура	Высокопористая	Макропористая
Основная функциональная группа	трет-аминная	
Полная обменная емкость по кислоте, моль		
на 1 л	1,3	1,7
на 1 кг	3,8	3,8
Эксплуатационная динамическая емкость, г/л	30—40	50—60
Плотность ОН-формы, г/мл	1,06	1,04

Анионит загружается в колонну, работающую по описанному выше четырехступенчатому циклу.

Каждая операция характеризуется следующими условиями:

	A303	A368
<i>Поглощение муравьиной кислоты</i>		
Массовое содержание, %		
формальдегида	30—50	Не выше 40
муравьиной кислоты сырье		0,02—0,1
фильтрат		≈ 0,001
Температура, °C		50—80
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹		2—5
<i>Промывка, объем промывных вод (смягченная или деминерализованная вода) на объем сорбента</i>		5—7
<i>Регенерация</i>		
Регенерирующий агент	NaOH или Na ₂ CO ₃ или NH ₃	
массовое содержание агента		
в г на 1 л сорбента	50—100	100—200
в %	2—8	2—8
Объемная скорость подачи раствора, ч ⁻¹	2—5	2—5

При соблюдении этих условий и при работе с растворами формальдегида, содержащими метанол, время непрерывной работы образца анионита составляет 3—5 лет.

Наличие в сырье железа приводит к блокированию активных центров сорбента и к потере его активности. Для устранения этого явления сырье предварительно пропускают через слой сильнокислотного катионита, например дуолита С-20 [321, 355].

Глава 7

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Производство полимеризационных и поликонденсационных продуктов бесспорно является наиболее важным направлением использования формальдегида (ср. табл. 2). При получении этих материалов формальдегид может применяться либо непосредственно в виде мономера (сополимера), либо в качестве сырья для синтеза полимеризующегося продукта.

Традиционно одним из наиболее массовых потребителей формальдегида является производство пластических масс и смол. Различают следующие типы этих материалов на основе формальдегида: фенолоформальдегидные (продукт конденсации с фенолом); амидоформальдегидные (конденсация с карбамидом или меламином); полиформальдегид и т. д.

С учетом назначения выпускаемого изделия широко практикуется введение в рецептуру небольших добавок различных реагентов, придающих основному продукту те или иные эксплуатационные свойства — спиртов, кислот, эфиров, аминов и т. д. Поэтому подлинный механизм образования многих материалов весьма сложен и не всегда полностью изучен. Специфичны и многообразны также технология и аппаратное оформление синтеза полимерных смол и пластмасс, в связи с чем это производство, по существу, выделяется в самостоятельную отрасль промышленности. В задачи данного труда не входит подробное рассмотрение технологии производства смол, пластмасс и изделий на их основе. Поэтому получение перечисленных полимерных материалов на основе формальдегида будет охарактеризовано весьма кратко.*

Фенолоформальдегидные смолы

Получение фенолоформальдегидных смол и пластмасс на их основе (фенопластов) относится к числу старейших производств этого рода. Первые установки по получению смол на базе лесохимического формальдегида и коксохимического фенола были созданы в начале 1900-х годов. Смолы использовались для получения клеев и лаков, а также литых изделий. В дальнейшем, в основном в результате работ Бакеланда, Лебаха, Петрова, а также ряда других авторов были найдены способы получения твердых прессующихся материалов. В 20-х—30-х годах фенолоформальдегидные смолы и фенопласты получили исключительно широкое распространение в самых разных отраслях производства большинства развитых стран — в лакокрасочной, строительной, электротех-

* Более подробно об этом см. [21, 326—329].

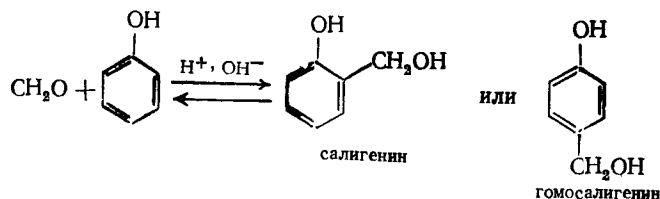
Таблица 50. Производство фенолоформальдегидных пресс-порошков в развитых капиталистических странах [330], тыс. т/год

Страны	Год				
	1960	1970	1975	1979	1980
США	94,0	127,0	102,0	140,0	120,0
Япония	18,8	51,0	45,1	66,0	—
ФРГ	44,5	47,2	37,3	39,6	37,7
Великобритания	—	31,5	24,5	22,2	16,7
Италия	18,7	16,6	11,5	14,6	—
Франция	10,7	21,5	25,0	21,5	—

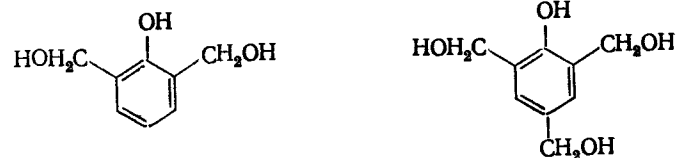
нической и других областях. В последние годы ассортимент пластических материалов значительно расширен. И в настоящее время конденсация фенолов с формальдегидом, теперь уже продуктов главным образом нефтехимического происхождения, занимает одно из ведущих мест в тяжелом органическом синтезе. Так, в 1978 г. в США на производство фенолоформальдегидных смол и пластмасс расходовалось 75% всего вырабатываемого формальдегида [330]. Годовой объем производства только пресс-порошков на основе этих смол в развитых странах измеряется сотнями тыс. т (табл. 50), хотя тенденции к росту, по-видимому, не имеет. Общий объем производства фенолоформальдегидных смол и фенопластов в мире в 1975 г. составил около 3 млн. т. [327].

Фенолоформальдегидные смолы делятся на две группы: термопластичные (новолачные) и термореактивные (резольные). К первой группе относятся смолы, которые после термообработки остаются пластичными и растворимыми в полярных растворителях (спирты, кетоны). Смолы второй группы при нагревании теряют пластические свойства и превращаются в твердый полимер, практически не растворимый в обычных растворителях. Эти особенности связаны с различиями в химическом строении рассматриваемых продуктов.

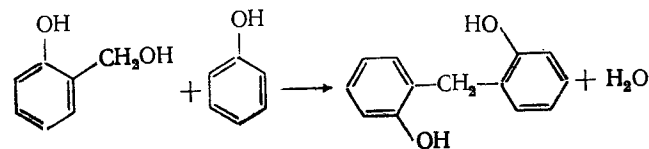
Взаимодействие фенола с формальдегидом относится к числу реакций, протекающих под влиянием как кислотных, так щелочных катализаторов, а также спонтанно (при нагревании). На первой стадии происходит присоединение молекул формальдегида к молекуле фенола с образованием гидрооксипбензилового спирта (мометилфенола). Присоединение осуществляется преимущественно в положении *o*- или *p*-.



В избытке формальдегида образуются также ди- и триметилфенолы



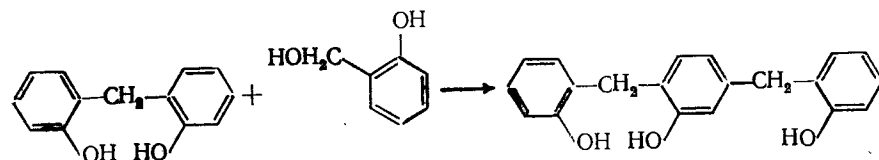
Мометилфенолы далее реагируют с фенолом с получением дигидроксибензилметанов, различающихся положением гидроксильных групп, например:



Эта реакция относится уже к конденсационному типу.

Именно дигидроксибензилметан является исходным звеном для последующего образования молекул полимерной смолы новолачного типа.

Распространена точка зрения, что дигидроксибензилметан способен реагировать со свободными молекулами фенола и формальдегида [327]. Естественно, по-видимому, предполагать, что реакция осуществляется между дигидроксибензилметаном и метилфенолом:

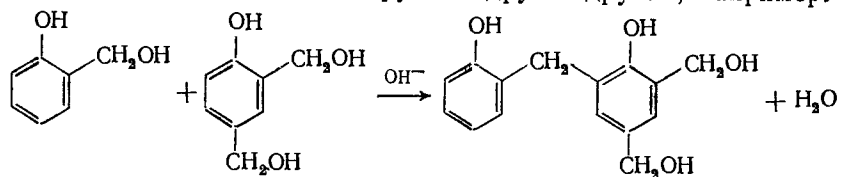


Далее тример снова реагирует с метилфенолом, причем в случае конденсации по среднему ароматическому ядру образуется тетрамер разветвленного строения. Новолачные смолы представляют собой смесь линейных и разветвленных молекул с общей формулой $[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CH}_2-]_n$. Средняя молекулярная масса смолы составляет 450—800. Получаются новолаки в кислых средах, при мольном соотношении фенол:формальдегид от 6:5 до 7:6.

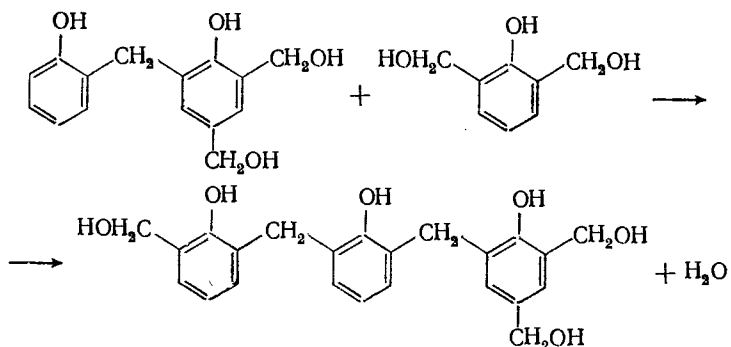
В отличие от этого резольные смолы синтезируют в основной среде, причем в небольшом избытке берется формальдегид (мольное отношение фенол:формальдегид=6:7).

Первичный продукт взаимодействия, как и в случае получения смол новолачного типа, — метилфенолы, однако доля ди- и триметилфенолов значительно выше. При температуре выше

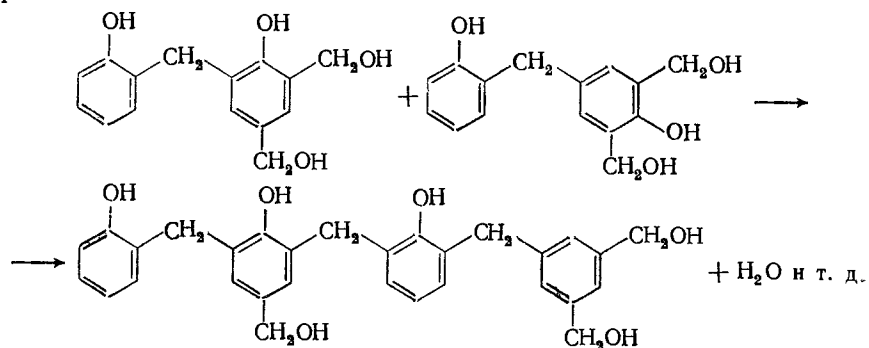
70 °С фенолоспирты конденсируются друг с другом, например:



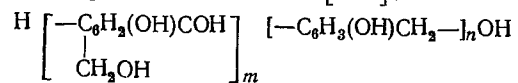
Образовавшийся продукт подвергается дальнейшим превращениям



В реакцию конденсации могут вступать и две молекулы димеров:



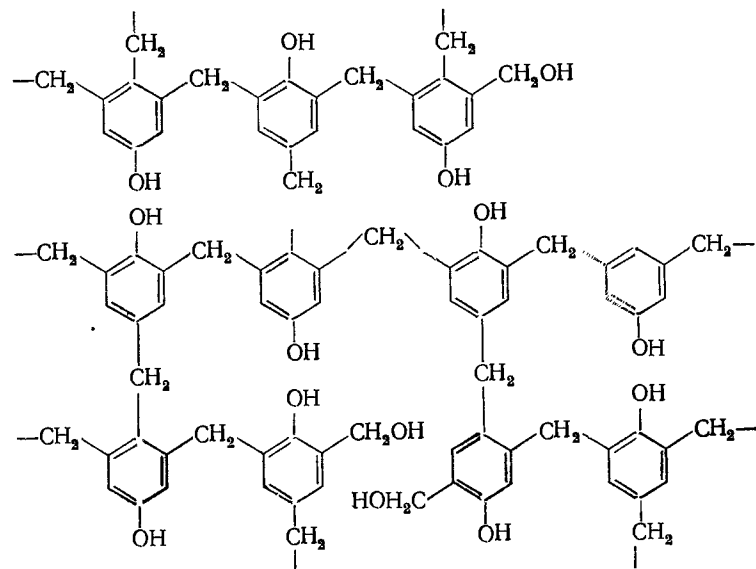
Общая формула резольной смолы [160]:



где $m+n=4 \div 10$, а $n=2 \div 5$.

Конденсированные молекулы содержат также некоторую долю связей типа $\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$. Средняя молекулярная масса продукта конденсации колеблется в пределах от 400 до 1000. В определенных условиях новолачная и резольная смолы способны к взаимным превращениям. Так, новолачная смола при обработке формальдегидом переходит в резольную. Обратный переход осуществляется при действии на резол фенола в кислой среде.

Для придания резольной смоле твердопластических свойств и инертности по отношению к реагентам и растворителям к смоле добавляют некоторые химикаты (уротропин, оксиды кальция и магния, кислоты и т. д.), причем полученную смесь нагревают до 150—180 °С. В результате протекания весьма сложного, по всей видимости, комплекса реакций происходит дальнейшее развитие процесса конденсации. Молекулы еще более удлиняются, между ними образуются полярные и пространственные мостики, появляются новые связи типа $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—Ca—O—C}_6\text{H}_4\text{—}$ и т. д. В ходе этой операции, называемой отверждением, смола выделяет дополнительные количества воды, а также формальдегида. Полученный продукт (резит) имеет сложную пространственную структуру, фрагмент которой может быть представлен в виде:



Технология получения большинства полимеризационных смол сравнительно проста. Во многих случаях синтез проводят периодическим методом. По непрерывной технологии (рис. 57) [327] сырье — фенол, формалин и часть катализатора — соляной кислоты — смешиваются и подаются в верхнюю часть четырехсекционной реакционной колонны 1, оборудованной вертикальным перемешивающим валом. Оставшаяся часть катализатора дозируется во вторую, третью, и четвертую секции. В рубашки каждой секции подается водяной пар. Реакция проводится при кипении смеси (98—100°), под атмосферным давлением. Выходящие из верха колонны пары конденсируются и возвращаются на синтез. Из низа колонны непрерывно выводится смольно-водная эмульсия, которая направляется в отстойник 2. Надсмольная вода из отстойника направляется на извлечение растворенных компонентов и, далее,

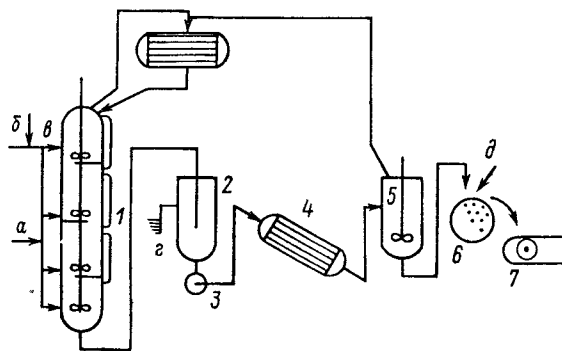


Рис. 57. Принципиальная технологическая схема получения новолачной смолы [327]:

1 — реакционная колонна; 2 — отстойник; 3 — насос; 4 — сушильный аппарат; 5 — смолоприемник; 6 — охлаждающий барабан; 7 — транспортер.
а — соляная кислота; б — фенол; в — формалин; г — надсмоляная вода; д — охлаждающая вода.

в сток. Жидкая смола из отстойника насосом 3 подается в сушильный аппарат-теплообменник 4, в межтрубное пространство которого подается пар с температурой 140—160 °С. Нагретая подсушенная смола и пары летучих веществ подаются в смолоприемник — усреднитель 5. Пары из аппарата 5, после конденсации (фенольные воды) возвращаются в колонну 1, а смола поступает на барабан 6, орошаемый и охлаждаемый изнутри водой. На барабане смола измельчается, после чего дополнительно охлаждается на транспортере 7.

Математическая модель процесса синтеза новолачной смолы, которую можно использовать для расчета реакторов периодического и непрерывного действия, предложена в работе [78].

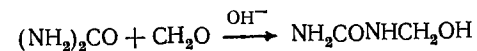
Амидоформальдегидные смолы

Выше было показано, что формальдегид энергично реагирует с аммиаком, аминами и их производными. Для получения смол и пластмасс наибольшее значение приобрели реакции формальдегида с карбамидом (мочевиной) и меламином (триаминотриазинном), в результате которых получают так называемые амидоформальдегидные смолы. Эти смолы в неотвержденном состоянии используются для пропитки строительных материалов, приготовления лаков, красок, клеев, а в отвержденном — для получения аминопластов, пенопластов и т. п. Амидоформальдегидные смолы характеризуются сравнительно небольшой молекулярной массой и должны рассматриваться как олигомеры. Объем производства этих смол в развитых странах примерно равен выпуску фенолоформальдегидных смол. Так, в США в 1981 г. на эти две статьи расходовалось более 50% вырабатываемого формальдегида (табл. 2). В СССР в 1980 г. произведено около одного млн. т амидофенольных смол [327].

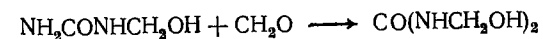
Важным промежуточным продуктом при производстве конденсационных смол и пенопласта, особенно на стадии отверждения и получения пресс-материалов, является также продукт взаимодействия формальдегида с аммиаком — гексаметилентетрамин (уротропин).

Мочевиноформальдегидные смолы

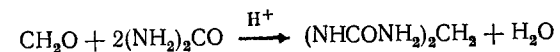
В нейтральной или в щелочной среде первый этап реакции — нуклеофильное присоединение свободной электронной пары атома азота к карбониевому центру молекул формальдегида. При обычной температуре, мольном отношении карбамид: формальдегид = 1:1 и выше, а также в сильноокислых средах образуется монометилолмочевина



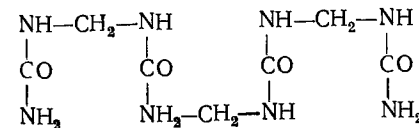
В нейтральных и слабощелочных средах при уменьшении соотношения реагентов до 1:2, а также при небольшом повышении температуры монометилолмочевина способна присоединять еще одну молекулу формальдегида и превращаться в диметилолмочевину:



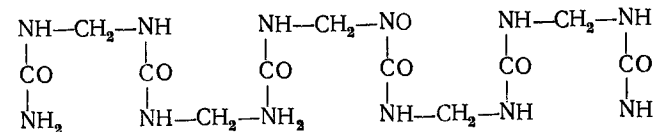
В слабокислой среде и при избытке мочевины конденсации подвергнуты сразу две молекулы мочевины и выделяется вода:



При повторении этого акта получают триметилентетрамочевину



и пентаметилгексамочевину:



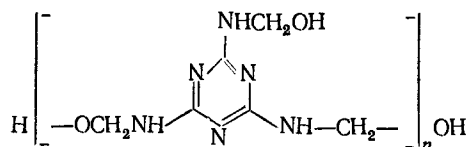
В сильно-кислой среде сразу же образуются более высокомолекулярные продукты конденсации, состоящие из звеньев метиленмочевины $[-\text{CH}_2\text{NHCONH}-]$. Эти производные практически не нуждаются в отверждении.

Превращение перечисленных промежуточных продуктов в смолы может осуществляться в самых разнообразных условиях: при температурах от 15 до 100 °С, в широком диапазоне pH (от 3÷4 до 10÷11), с применением различных конденсирующих добавок (в том числе исходных компонентов) или без них и т. д.

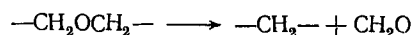
Из монометилолмочевины образуются олигомеры неразветвленного строения, причем в реакцию конденсации могут вступать

Осторожно проводя реакцию, можно выделить все шесть метилольных производных меламина.

Конденсация метилолмеламинов происходит как в нейтральной среде, так и при добавлении веществ кислой или основной природы. Вначале происходит образование линейных олигомерных молекул типа



При повышении температуры до 130—150 °С и в присутствии кислотных катализаторов процесс быстро развивается дальше: образуются поперечные связи, а диметиленэфирные группы превращаются в более простые метиленовые:



По сравнению со смолами на основе мочевины, продукты взаимодействия формальдегида и меламина обладают более высокой водо- и теплостойкостью, твердостью и блеском.

Полиформальдегид, триоксан, параформ и другие полимерные материалы

Полиформальдегид*

Хотя способность формальдегида к полимеризации, особенно в водных растворах, известна по существу столько же времени, сколько и сам формальдегид, полимерные модификации типа параформа, α- и β-полиоксиметиленов не находили практически никакого применения в изделиях. Известно, что эти продукты по физико-механическим свойствам не удовлетворяют даже минимальные требования к пластическим материалам, представляя собой рыхлую непрочную массу. По всей вероятности, это связано с наличием в полимерной цепочке молекул воды, резко снижающих качество продукта с точки зрения стабильности, прочности и т. д. Основное требование к получению высококачественных пластмасс на основе формальдегида—это безводный синтез из безводного сырья. Решение комплекса вопросов рецептуры и технологии получения высокомолекулярных полимеров формальдегида потребовало столько времени, что промышленные установки появились лишь в начале 1960-х годов**. Однако в следующий период производство полиформальдегидных материалов развивалось довольно интенсивно как в СССР, так и за рубежом. В 1975 г. объем производства этих продуктов в капиталистических странах составлял уже около 250 тыс. т [332].

* Известен также под названием полнацетальная смола, полиметиленоксид.

** Первая установка по получению полиформальдегида фирмы Du Pont мощностью 5,4 тыс. т/год была пущена в 1959 г. в Парксберге, США [331].

Таблица 51. Катализаторы полимеризации триоксана и фазовое состояние реакционной среды [21]

Тип катализатора	Характерные примеры	Фазовое состояние реакционной среды
Протонные кислоты алкилсульфокислоты (C ≥ 5) карбоновые кислоты минеральные кислоты Кислоты Льюиса	Изоамилсерная кислота Щавелевая Хлорная BF ₃ , SnCl ₄ , AlCl ₃ , TiCl ₄	Раствор, расплав, твердая фаза Сублимация Раствор, расплав Раствор, расплав, твердая фаза, пары
Комплексы BF ₃ с органическими соединениями, содержащими атомы O или S с основанием Льюиса	BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂ BF ₃ C ₆ H ₅ NH ₂	Раствор, расплав, твердая фаза То же
Эфиры органических кислот и кислот Льюиса (ортоэфирные) органических и минеральных кислот	Ортоформиат BF ₃ Ацетилперхлорат	Раствор Раствор, расплав

Основным элементом пластических материалов на основе формальдегида являются неразветвленные линейные полиметиленовые (полиацетальные) структуры: —CH₂OCH₂OCH₂—.

Молекулярная масса промышленных образцов полиформальдегида в среднем составляет 30 000—50 000 (до 100 000). Различаются две основных модификации полиформальдегида: гомополимер, состоящий в основном из формальдегида, и сополимер, содержащий небольшое число связей —C—C— (обычно не более 3—5%), за счет сополимеризации с такими мономерами, как оксид этилена, диоксолан, производные альдегида, изоциановая кислота и т. д. Оба типа полимера представляют собой термопластический материал, обладающий высокой степенью кристаллизации. Полиформальдегидные пластмассы характеризуются высокой механической прочностью, стойкостью к ползучести и истиранию, химической инертностью и низким водопоглощением, практическим отсутствием усадки и т. д. Эти свойства делают полиформальдегид пластмассой конструкционного типа, выдерживающей динамические нагрузки и успешно заменяющей многие металлы и сплавы. Различные модификации полиформальдегида выпускаются за рубежом под торговыми названиями дельрин, хостаформ С, целкон, полифайд, дуракон и др. [21].

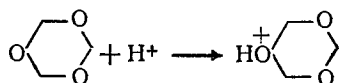
Исходным сырьем для синтеза полиформальдегида чаще всего служит триоксан, в некоторых случаях применяется газообразный мономерный формальдегид.*

* Технология получения мономерного формальдегида см. гл. 6.

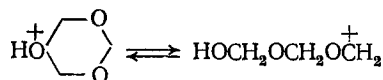
Полимеризация триоксана осуществляется под влиянием либо протонных, либо льюисовских кислот и их производных, причем процесс может протекать не только в растворе (расплаве), но и в твердой фазе, а также в парах (табл. 51).

Характерной особенностью реакции полимеризации триоксана является наличие индукционного периода, длительность которого уменьшается с увеличением концентрации катализатора. Реакция протекает по цепному катионному механизму, причем в передаче цепи участвуют формальдегид и вода, в небольших количествах присутствующая в реакционной среде. Одна из наиболее вероятных схем развития процесса полимеризации состоит в следующем [21].

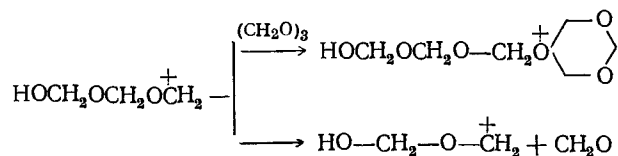
Протонизация триоксана:



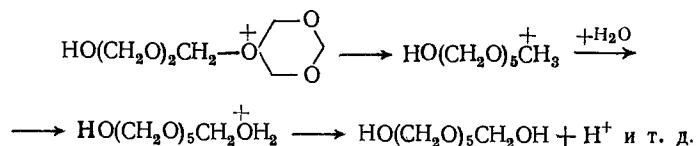
Раскрытие кольца:



Распад карбкатиона и его взаимодействие с триоксаном (продолжение цепи):



Образование линейного олигомера:



В зависимости от природы катализатора и растворителя порядок реакции по триоксану меняется от 1 до 6, а по катализатору от 0 до 1 (табл. 52), что трудно интерпретировать теоретически. Тепловой эффект брутто-превращения весьма мал ($\approx 8,4$ кДж/моль).

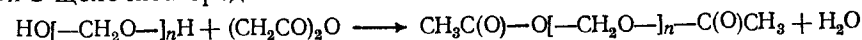
На практике из триоксана получают либо гомополимер, либо сополимер. В качестве сомономера чаще всего применяют оксид этилена и диоксолан, реже — 1,3-диоксан, диоксепан, эпихлоргидрин и др. Полимеризацию обычно проводят в растворе. После достижения заданной молекулярной массы полимера процесс прерывают, добавляя реагент, разрушающий катализатор (стоппер).

Таблица 52. Кинетический порядок катионной полимеризации триоксана [21]

Катализатор	Растворитель	T, °C	Порядок реакции	
			по триоксану	по катализатору
BF ₃ O(C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₄	Циклогексан	65	1	1
	Метиленхлорид	30	4	1
	Нитробензол	30	2	1
BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂	Дихлорэтан	30	3,5	0,5
	Нитробензол	30	6	0
	Гексан	55	6	1
	Бензол	55	2	1
	Хлорбензол	55	2	1
SbCl ₅ O(C ₂ H ₅) ₂	Метилхлорид	30	4	1
	То же	30	4	1

В отличие от триоксана, полимеризация мономерного формальдегида ускоряется в присутствии веществ как кислого характера (протонные и льюисовские кислоты, карбонилы металлов VIII группы), так и основного (амины, амиды, имиды, четвертичные аммониевые основания, оксиды, гидроксиды и соли щелочных металлов, алкилфосфины и т. д.), а также соли высших карбоновых кислот, металлы и сплавы. Для получения качественного высокомолекулярного продукта требуется мономер высокой степени чистоты (суммарное содержание примесей не выше 0,05%). Тепловой эффект реакции достаточно велик (63 кДж/моль), что на практике требует системы теплосъема. Полимеризацию мономера проводят, пропуская газообразный продукт через раствор с катализатором, т. е. в системе газ — жидкость. Хотя высокомолекулярный продукт может быть получен и в полярных растворителях (спирты и даже вода), на практике применяют насыщенные углеводороды (парафины, ароматические, алициклические). Чистый гомополимер сравнительно легко подвергается термоокислительной деструкции, например при сушке или при формовании изделий, причем этот процесс начинается с концевых групп. Для придания большей термической и химической устойчивости к макромолекулам в α, ω-положении присоединяют различные функциональные группы. Повышение предела термической устойчивости в зависимости от природы этих групп растет в ряду [21]: гидроксильные < формильные < фенилуретановые < сложноэфирные < простые эфирные.

На практике для блокирования концевых групп чаще всего применяют уксусный ангидрид, в результате чего концевые группы превращаются в ацетильные или ацильные. Реакция проводится в щелочной среде.



Для повышения химической стабильности к полимеру также добавляют вещества, способные связывать выделяющиеся при

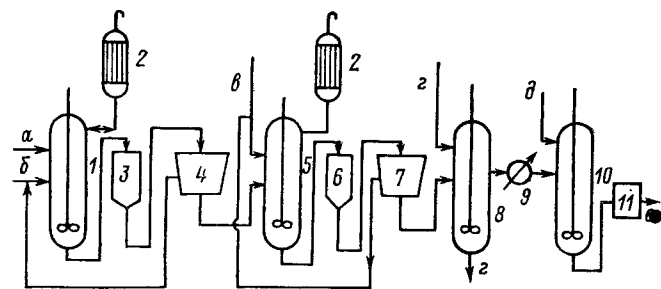


Рис. 58. Технологическая схема производства диацетата гомополимера:

1 — полимеризатор; 2 — холодильник; 3, 6 — приемник; 4, 7 — центрифуга; 5 — реактор ацилирования; 8 — промыватель; 9 — вакуум-сушилка; 10 — смеситель; 11 — гранулятор. а — мономерный газообразный формальдегид; б — раствор катализатора; в — раствор ацетальдегида с добавками; г — промывная вода; д — стабилизатор; е — гранулированный полимер.

нагревании примеси формальдегида и уксусной кислоты (амины, амиды) и антиоксиданты [4,4'-бутиленбис(3-метил-6-трет-бутилфенол) и т. д.]. В качестве сополимерной добавки рекомендуется применять диметилкетен [21].

По схеме (рис. 58) получения полиформальдегида [21] газообразный мономерный формальдегид (см. гл. 6) непрерывно подается в реактор 1, снабженный мешалкой, обратным холодильником и охлаждающей рубашкой. Сюда же поступает 0,1—0,2% раствор катализатора — стеарата кальция в уайт-спирите. Процесс проводится при 40—50 °С. Полученная суспензия полимера собирается в приемник 3, откуда направляется на центрифугу 4. Растворитель с катализатором возвращается в реактор 1, а свежий гомополимер поступает в реактор ацилирования 5, аналогичный реактору 1. В реакторе 5 происходит обработка полимера уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия и пиридина в среде уайт-спирита при 135—140 °С, в течение 3—4 ч. Суспензия диацетата гомополимера поступает в сборник 6 и, далее, в центрифугу 7. Растворенные в уайт-спирите реагенты возвращаются в реактор 5, а отжатый полимер поступает на промывку в аппарат 8. Промытый порошок направляется на вакуум-сушилку (70 °С, 24—48 ч, 8—21 кПа). В смесителе 10 происходит стабилизация полимера смесью полиамида и диоксида титана (IV). Заключительная операция — грануляция порошка.

Триоксан

Триоксан относится к числу простейших олигомеров формальдегида (см. также гл. 1 и 3). Хотя он, будучи циклическим тримером, не обладает свойствами высокополимерных материалов, его получение тесно связано с производством полиформальдегида и обычно существует в рамках последнего. Выше было показано,

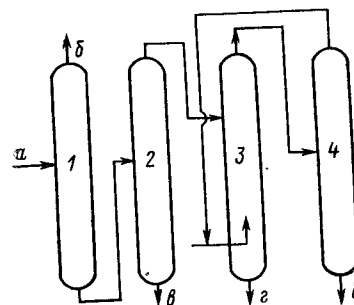


Рис. 59. Технологическая схема производства триоксана:

1 — ректификационная колонна обезметаноливания и концентрирования формалина под вакуумом; 2 — реакционно-ректификационная колонна; 3 — экстрактор; 4 — колонна рекуперации растворителя. а — исходный формалин; б, в — разбавленный раствор формальдегида; г — водный сток; д — триоксан.

что триоксан спонтанно образуется при растворении формальдегида в воде. Скорость реакции невелика, а селективность (с учетом образования метиленгликоля и обширного семейства полиоксиметиленгидратов) не превышает нескольких процентов. Тем не менее, именно эта реакция используется на практике для получения триоксана. Скорость реакции увеличивают, добавляя кислые катализаторы, чаще всего серную кислоту или катиониты в Н-форме [1, 21]. Образующиеся примеси непрерывно выводят из зоны реакции отгонкой в виде водного азеотропа, смещая тем самым сложную систему равновесий между оксиметиленгидратами и триоксаном в сторону последнего. Выделение триоксана из азеотропной смеси, содержащей 30% (см. табл. 7), производится чаще всего либо кристаллизацией, либо экстракцией. Ввиду высокой температуры плавления триоксана (62—64 °С) и ограниченной растворимости последнего в воде (табл. 3), при охлаждении азеотропной смеси до 0—5 °С основная масса триоксана выпадает в виде игольчатых кристаллов. В маточном растворе остается всего около 10% триоксана. Эффективными экстрагентами для извлечения примесей являются ароматические и галогензамещенные углеводороды, например бензол или метилхлорид. Безводный триоксан можно также выделить из водного раствора гетероазеотропной ректификацией.

Исходное сырье при производстве триоксана [21] (рис. 59) — технический формалин — направляется на вакуумную ректификационную колонну 1, в которой формалин одновременно подвергается обезметаноливанию, содержание в нем формальдегида до 60—62%. Нагретый раствор подается в ректификационную колонну 2. На тарелках нижней (исчерпывающей) части колонны находится ионообменная смола — катионит. В этой части колонны происходит образование триоксана. В качестве погона колонны 2 отбирается азеотроп триоксан — вода, а из куба выводится разбавленный водой раствор формальдегида. Азеотроп направляется на экстракционную колонну 3, где триоксан извлекается из него селективным растворителем. Фаза экстракта в зависимости от цели производства, либо непосредственно направляется на стадию получения полиформальдегида, либо поступает на колонну 4, где отгоняется растворитель, а из куба отбирается триоксан.

Параформ представляет собой рыхлое, аморфное вещество, к тому же недостаточно стабильное. В силу этих особенностей параформ не находит самостоятельного применения в качестве полимерного материала. Основным его назначением является использование в различных синтезах, в которые по каким-либо причинам нежелательно вводить большие количества воды. Параформ содержит до 10% воды, половина которой находится в химически не связанном состоянии. Поскольку исходное сырье для получения параформа — формалин, по стоимости полимерный продукт существенно превышает последний. Производство параформа существует в большинстве развитых стран (СССР, США, ФРГ, Япония, Швеция и т. д.).

Наиболее распространенным методом получения параформа, является спонтанная полимеризация в предварительно сконцентрированном водном растворе. Характерно, что даже при довольно высоком остаточном содержании воды (30—35% и выше) полимеризация протекает непосредственно в массе раствора: при охлаждении смесь вначале приобретает вид мутного геля, затем беловатой кашицы, затем вязкой массы и лишь потом затвердевает.

Концентрирование формалина проводится чаще всего ректификацией под вакуумом в одну или в две ступени (см. гл. 6).

Шведские фирмы [313] получают параформ по следующей схеме (рис. 60). Обезметаноленный формалин подается на тарелку питания исчерпывающей секции 1 разрезной ректификационной колонны. В верхней части этой секции поддерживается остаточное давление 13—20 кПа. Пары из секции 1 направляются в нижнюю часть укрепляющей секции 2, работающей при остаточном давлении 2,6—4,0 кПа. В качестве погона секции 2 отбирается водный раствор с содержанием формальдегида до 0,5%. Из куба секции 1 частично заполимеризовавшийся продукт подается на вакуумные вальцы 4, где окончательно дозревает и измельчается. Отбор готового параформа производится через вакуумные приемники 5, работающие попеременно. Поскольку в задачи описываемого процесса отнюдь не входит получение концентрированного продукта в стабильно-жидком состоянии, ректификация проводится при значительно более высоком разрежении, чем по описанной в гл. 6 технологии концентрирования формалина при переменном давлении.

С точки зрения транспортировки, хранения и практического использования параформа большое значение имеют вопросы гранулирования и формования готового продукта. К числу перспективных методов решения этой задачи относится распылительная сушка (рис. 61). По этой схеме (непрерывный процесс) исходный формалин поступает в узел вакуумного концентрирования 1, из которого выходит продукт с содержанием до 85%. Этот продукт распыляется в верхней части распылительной сушилки при 105 °С

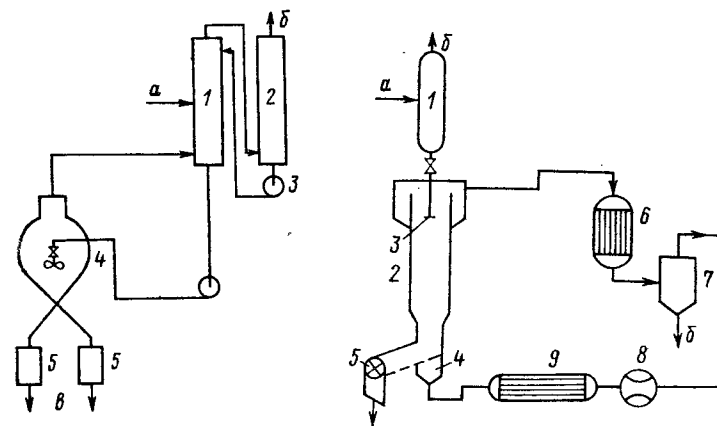


Рис. 60. Технологическая схема получения параформа в разрезной вакуумной ректификационной колонне с применением вакуумных вальцев:

1 — исчерпывающая секция; 2 — укрепляющая секция; 3 — насос; 4 — вакуумные вальцы; 5 — приемник.
а — обезметаноленный формалин; б — 0,5% водный раствор CH_2O ; в — параформ.

Рис. 61. Технологическая схема непрерывного процесса получения параформа с применением распылительной сушки [313]:

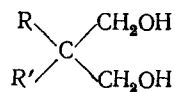
1 — узел концентрирования формалина; 2 — распылительная сушка; 3 — сопло; 4 — ложное дно; 5 — устройство для выгрузки параформа; 6, 9 — теплообменники; 7 — сепаратор; 8 — воздуходувка.
а — исходный формалин; б — слабый формалин.

с помощью сопла 3. В нижнюю часть сушилки подается воздух, нагретый до 50 °С. Двигаясь со скоростью 0,5 м/с, нагретый воздух создает взвешенный слой частичек параформа, медленно двигающийся сверху вниз. В нижней, суженной части сушилки, где скорость воздуха достигает 2 м/с, создаются вихревые зоны, где частички находятся 10 мин, за это время полностью затвердевая и приобретая сферическую форму. Эти шарики свободно перемещаются по наклонному ложному днищу и с помощью барабанного устройства выводятся наружу. Из верхней циклонной части сушилки воздух с примесью паров воды и формальдегида охлаждается в теплообменнике 6 и поступает в сепаратор 7, где из потока выделяется водно-формальдегидный конденсат. Затем воздушный поток подхватывается воздуходувкой 8, нагревается в теплообменнике 9 и возвращается в нижнюю часть сушилки. Продукт получают в виде белых шариков диаметром 0,1—1 мм, которые свободно перемещаются, не слипаются, не пылят и содержат 5% воды. Предлагаются и другие аппаратные и технологические варианты измельчения и сушки параформа [1, 313]. В некоторых случаях полимеризацию проводят в присутствии кислотно-основных катализаторов (о влиянии рН на растворимость параформа в воде и на скорость осаждения см. гл. 1). Этим способом получают и кристаллические полимерные модификации, содержащие менее 1% воды (табл. 3). При добавлении сильных кислот или щелочей предварительное концентрирование формалина практически не требуется. Однако при этом часть катализатора остается в по-

Способность формальдегида к присоединению к нуклеофильным реагентам с последующей дегидратацией метилольных производных используется как способ сшивки полимерных молекул полиакриламидов, фенолсульфоокислот (в производстве катионитов и мембран) и т. д.

ПРОИЗВОДСТВО МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Исторически формальдегид использовался в синтезах большинства алифатических гликолей и многоатомных спиртов различного строения как линейных, так и разветвленных. Однако в производстве наиболее массового алифатического двухатомного спирта — этиленгликоля формальдегид как сырье в настоящее время полностью заменен на оксид этилена. Из числа других гликолей нормального строения формальдегид применяется при получении практически лишь 1,4-бутандиола. Но существует одна область, в сырьевой базе которой формальдегид занимает поистине монопольное положение и не может быть заменен другими реагентами. Эта область — производство гликолей и многоатомных спиртов нестроения

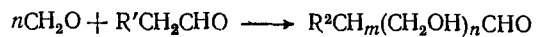


где R, R' — CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉ или CH₂OH.

Синтез таких спиртов достаточно прост и не требует применения особо дефицитных реагентов или материалов. В то же время наличие в молекуле четвертичного С-атома придает спиртам нестроения высокую термостабильность, а также сопротивляемость к излучениям, действию кислот и щелочей и т. д.

Многоатомные нео-спирты применяются при получении полиэфирных волокон, пластификаторов, высококачественных смазочных средств, смол, взрывчатых веществ и т. д. В промышленном масштабе производятся пентаэритрит, неопентилгликоль, этриол, метриол и некоторые другие (табл. 53).

Технология получения многоатомных нео-спиртов основывается на конденсации CH₂O с каким-либо другим простейшим алифатическим альдегидом — уксусным, пропионовым, масляным и пр.



где R^{1,2} — H, CH₃, C₂H₅ и т. д.; n=1, 2, 3, а m=0,1.

Поскольку альдольная конденсация наиболее интенсивно протекает в щелочной среде, в качестве катализаторов на практике применяют едкие щелочи, амины, аниониты и т. д. Однако в силу амфотерности формальдегида образование спиртоальдегидов протекает, правда, со значительно меньшими скоростями, и в кислой, а также в нейтральной средах [1].

Для восстановления спиртоальдегида в соответствующий многоатомный спирт есть два основных пути:

Т а б л и ц а 53. Физико-химические свойства многоатомных спиртов

Обозначения; ∞ — растворяется в любых соотношениях, х. р. — хорошо растворим; м. р. — мало растворим.

Спирт	Формула	T _{пл}	T _{квп} (p, кПа)	D ₂₀	Растворимость в различных растворителях, г/100 мл растворителя			Реагент, с которым конденсируется формальдегид	
					вода	ацетон, метилэтилкетон (МЭК)	бензол		дихлорэтан
Пентаэритрит	C(CH ₂ OH) ₄	260,5	276(4,0)	1,397 ⁸⁰	7,1 ²⁵	м. р.	м. р.	—	Ацетальдегид
1,1,1-триметилпропан (этриол)	C ₂ H ₅ C(CH ₂ OH) ₃	57—59	295	1,096 ⁸⁰	76,6 ¹⁰⁰ (в % по массе) х. р.	0,2 ²⁰	1,4 ⁴⁴	1,4 ⁴⁴	Масляный альдегид
1,1,1-триметилэтан (метриол)	CH ₃ C(CH ₂ OH) ₃	199—200,5	186—198 (1,3)	≈1	92,4 ³³ (МЭК) х. р.	—	0,2 ⁶⁰	0,2 ⁶⁰	Пропионовый альдегид
Неопентилгликоль	(CH ₃) ₂ C(CH ₂ OH) ₂	127—129	203 разл 120—130 (2,7)	0,865	х. р.	1,1 ⁸⁰	2,4 ²⁵	2,4 ²⁵	Изомасляный альдегид
Триметилметилпропан	(CH ₃) ₂ CHC(CH ₂ OH) ₃	82—83	185,5 (1,3)	1,035	х. р.	м. р.	7,2 ⁴⁵	7,2 ⁴⁵	Изовалериановый альдегид
Триметиллопентан	C ₄ H ₉ C(CH ₂ OH) ₃	60	180 (0,7)	0,986	х. р.	—	7 ⁴⁵	7 ⁴⁵	Гексиловый альдегид
Этиленгликоль	(CH ₂ OH) ₂	—13	188	1,113	∞	м. р.	м. р.	м. р.	Оксид углерода, вода
1,4-бутандиол	C ₄ H ₈ (OH) ₂	20,9	230	1,020	∞	—	—	—	Ацетилен

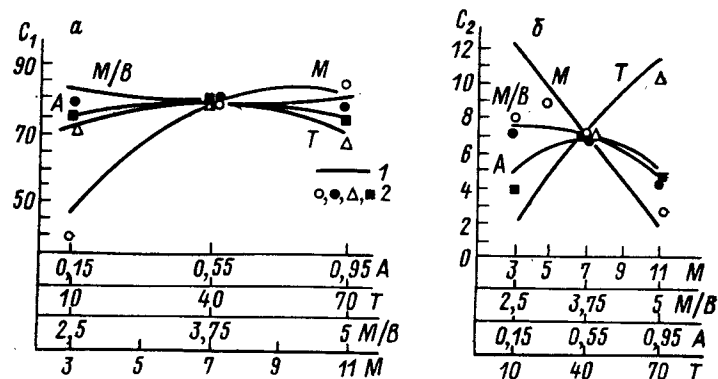
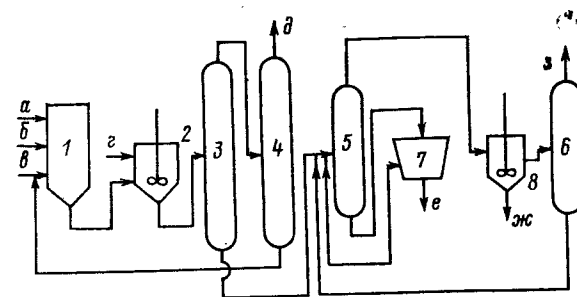


Рис. 62. Зависимость выхода пентаэритрита c_1 (а) и дипентаэритрита c_2 (б) от начальных условий в центральной области изменения рабочих параметров синтеза: 1 — расчетные; 2 — экспериментальные значения. А — начальная концентрация ацетальдегида, моль/л; М — мольное соотношение формальдегид : ацетальдегид; М/В — мольное отношение формальдегид : NaOH; Т — температура, °С.

Существует мнение, что механизм образования дитетраэритрита более сложен и включает стадию получения акролеина [341]. Специальное исследование показало, что повышению выхода дипентаэритрита способствует повышение рН среды, а соответствующее влияние температуры в начальной концентрации ацетальдегида (при избытке формальдегида) носит экстремальный характер (максимум выхода эфира при 35—45 °С и 0,4—0,6 моль/л ацетальдегида) (рис. 62) [342]. Кроме дипентаэритрита и формиата щелочного металла, в процессе образуются также ацетали, сахароподобные и смолистые вещества. Институтом нефтехимии ЧССР разработана технологическая схема одной из последних модификаций процесса синтеза пентаэритрита (рис. 63) [340]. Сырье — ацетальдегид, формалин и суспензия гидроксида кальция (гашеной извести) поступают в реактор 1. Отмечается, что по условиям синтеза пентаэритрита не требуется глубокого холода. Продукты реакции направляются в нейтрализатор 2, где непревращенный гидроксид кальция нейтрализуется муравьиной кислотой. Нейтрализованная смесь, представляющая собой водный раствор пентаэритрита и других продуктов реакции, а также непревращенного формальдегида, метанола и солей, подается на ректификационную колонну 3. На этой колонне под давлением отгоняется метанольный раствор формальдегида. Метанол отгоняется от этой смеси на колонне 4, кубовый продукт которой возвращается на синтез. Раствор продуктов реакции из куба колонны 3 направляется в выпарной аппарат 5, где основная масса летучих продуктов, включая воду и пентаэритрит, отгоняются под вакуумом. Упаренная жидкость поступает в центрифугу 7, в которой непрерывно выделяется кристаллический формиат кальция. Погон от упарки направляется в кристаллизатор 8 для выделения сырого пентаэритрита. Кристаллизация осуществляется методом охлаждения

Рис. 63. Принципиальная технологическая схема синтеза пентаэритрита по методу Института нефтехимии ЧССР: 1 — реактор; 2 — нейтрализатор; 3 — колонна выделения формальдегида и метанола под давлением; 4 — колонна обезметаноливания слабого формалина; 5, 6 — выпарной аппарат; 7 — центрифуга; 8 — кристаллизатор. а — гидроксид кальция; б — ацетальдегид; в — формалин; г — муравьиная кислота; д — метанол; е — формиат кальция; ж — пентаэритрит (на перекристаллизацию и сушку); з — «небалансовая» вода.



в вакууме. Сырой пентаэритрит подается на перекристаллизацию и сушку (на схеме не показано) и далее, на склад. Маточный раствор из аппарата 8 направляется на выпарной аппарат 6, на котором в качестве погона из системы выводится «небалансовое» количество воды (эквивалентное вводимому в систему с сырьем). Остаток от упарки возвращается на первую упарку. Процесс реализован на установке с годовой мощностью 6500 т пентаэритрита. Селективность процесса по ацетальдегиду может превышать 90% [93].

В работе [343] с целью снижения энергозатрат вакуумную упарку продуктов реакции рекомендуется проводить в трехкорпусной вакуумной установке со ступенчатым изменением остаточного давления.

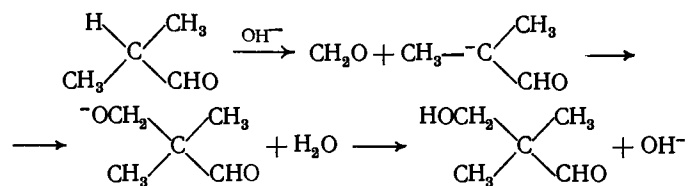
Неопентилгликоль

Неопентилгликоль (2,2-диметил-1,3-пропандиол, 2,2-диметилпропан) применяется для синтеза полиэфирных смол и волокон, полиуретанов и консистентных смазок. Кроме формальдегида, в синтезе неопентилгликоля применяется изомасляный альдегид. Последний получается в крупных масштабах в качестве побочного продукта при производстве масляного альдегида гидроформилированием пропилена, в связи с чем неопентилгликоль наименее дефицитен по сравнению с другими неоспиртами.

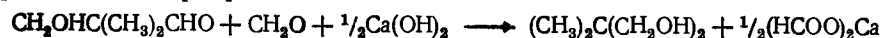
Впервые производство неопентилгликоля было организовано в 1957 г. фирмой Eastman Chemical Products в США [33]. Позднее выпуск этого продукта был освоен также в Англии, Японии, ФРГ и других странах. В середине 70-х годов выработка неопентилгликоля в мире составляла около 20 тыс. т/год. В 1980 г. фирма Dow Badische Corp. сообщила о пуске производства неопентилгликоля с годовой мощностью 12 тыс. т, с последующим доведением до 16 тыс. т, во Фрипорте (Техас, США). Продукт имеет коммерческое название неон [344].

Первый этап синтеза неопентилгликоля — образование пентаалдоля (гидрокситриметилацетальдегида, 3-гидрокси-2,2-диметил-

пропионового альдегида, оксипивалевого альдегида) [33, 345—347]:



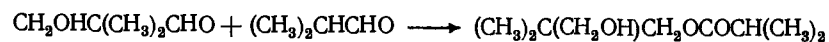
Если проводить реакцию в избытке формальдегида и щелочного агента, например гидроксида кальция, то пенталдоль в этой же реакционной среде превращается в неопентилгликоль. Реакция идет аналогично рассмотренному выше превращению пентаэритрозы в пентаэритрит:



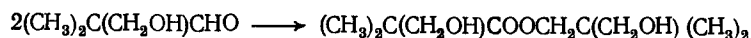
Конденсацию альдегидов обычно проводят в водно-органической среде, при атмосферном давлении. Скорость реакции возрастает при повышении pH среды и в ряду: едкие щелочи > карбонаты щелочных металлов > трет-амины > анионообменные смолы. Температуру реакции можно изменять в пределах от 5 до 100 °C [346].

Наряду с основными, в условиях синтеза протекают и побочные превращения [33, 346]:

а) образование изобутирата неопентилгликоля из пентальдоля и изомасляного альдегида



б) сложноэфирная конденсация пенталдоля с образованием гидроксипивалата неопентилгликоля



в) альдольная конденсация изомасляного альдегида с получением изобутиральдоля

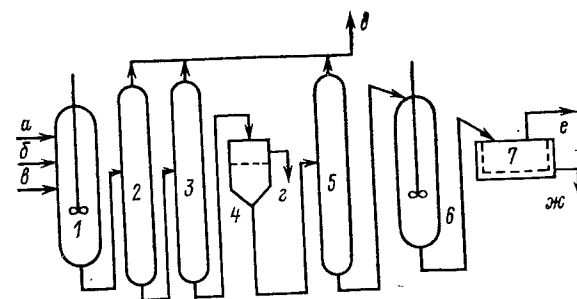


г) образование полуацеталей и ацеталей нормального и циклического строения на основе изомасляного альдегида и неопентилгликоля и т. д.

Работы по усовершенствованию как самого конденсационно-восстановительного синтеза, так и узла разделения продуктов реакции, продолжают до последнего времени [346—351]. Один из последних вариантов этого метода, разработан институтом МАФКИ (ВНР) (рис. 64) [352, 353]. По этой схеме исходные реагенты — формалин, изомасляный альдегид и едкий натр — поступают в реактор 1, где последовательно протекают обе стадии синтеза неопентилгликоля (конденсация и восстановление). Продукты реакции направляются на двухступенчатую упарку (колон-

Рис. 64. Принципиальная технологическая схема получения неопентилгликоля по методу института МАФКИ (ВНР):

1 — реактор; 2 — предварительная упарка; 3 — окончательная упарка; 4 — фильтр-пресс; 5 — концентратор; 6 — кристаллизатор; 7 — фильтрация.
 а — NaOH; б — изомасляный альдегид; в — формалин; г — формиат натрия; д — водные дистилляты (на переработку); е — неопентилгликоль; ж — маточный раствор.



ны 2, 3)*. Из куба колонны 3 раствор, насыщенный формиатом натрия, подается на фильтр-пресс 4, в котором выделяется формиат натрия. Освобожденный от соли фильтрат дополнительно упаривается в концентраторе 5 и подается в кристаллизатор 6, где в виде твердой фазы выделяется основное количество неопентилгликоля. Последний отделяют от маточного раствора на фильтре 7. Несмотря на то, что схема существенно упрощена (в частности, не показаны узлы нейтрализации реакционной смеси, а также переработки потоков д и ж), описанную технологию нельзя назвать сложной. В частности, эта технология не предусматривает операцию по извлечению неопентилгликоля из смеси продуктов реакции, экстракцией селективными растворителями, чему посвящена значительная часть патентных предложений [345, 349—351]. Расход сырья и материалов на 1 т неопентилгликоля составляет (в ч.) [352]:

Изомасляный альдегид (95%)	1,00	Едкий натр (97%)	0,63
Формальдегид (40%)	2,37	Вспомогательные материалы, ч.	8—15

Отмечается, что полученный в процессе формиат натрия может быть использован в производстве аминокислот.

Из приведенных данных видно, что наиболее существенные недостатки описанного метода — повышенный расход формальдегида (более, чем в восемь раз выше теоретически необходимого) и щелочи, а также большое количество образующихся солей (в описанном методе около 1,1 т формиата натрия на 1 т неопентилгликоля). Эти недостатки были очевидны уже при первых попытках создания технологии получения неопентилгликоля.

В некоторой степени они уменьшаются, если в качестве щелочного агента применять ионообменную смолу. Очевидно, что в этом случае анионы HCOO⁻ обмениваются на ионы OH⁻ и извлекаются из реакционной среды, вследствие чего последняя после удаления смолы остается нейтральной и не содержит солей.

Подробная разработка конденсационно-восстановительного синтеза с применением в качестве щелочных агентов синтетических анионообменников типа АВ-17 или АВ-17-8 была выполнена в

* Назначение аппаратов 2, 3 и 5, по-видимому, аналогично задачам колонны 3—6 на рис. 63.

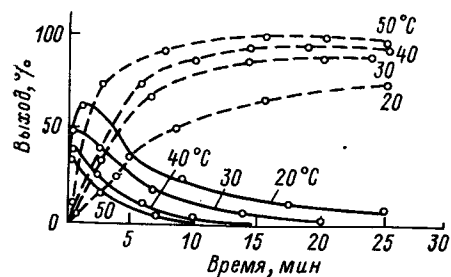


Рис. 65. Зависимость выхода пентальдоля (—) и неопентилгликоля (---) от продолжительности реакции при различных температурах (в °C).

конец 1960-х годов [345]. В ходе исследований были получены вполне обнадеживающие результаты. Так, из рассмотрения рис. 65 следует; что при 30—40 °C реакция завершается за 10—25 мин, причем выход неопентилгликоля близок к теоретически возможному. Концентрация пентальдоля как промежуточного продукта достигает максимума уже через 1—2 мин после начала реакции. Однако широкому внедрению ионообменников в промышленность тяжелого органического синтеза пока препятствуют такие особенности выпускаемых сорбентов, как сравнительно низкая емкость, а также недостаточная стабильность работы в органических средах. Кроме того, полный цикл эксплуатации ионообменников приводит к появлению больших количеств загрязненных водных стоков и т. д. Поэтому основным конкурирующим вариантом стал двухстадийный бесформатный метод, сущность которого заключается в том, что восстановление пентальдоля в неопентилгликоль осуществляется не за счет перекрестной реакции Канницаро — Тищенко, а путем обычного гидрирования водородом [33, 347, 354].

Хотя механизм и сущность стадии образования пентальдоля в двухстадийном процессе практически не меняется, условия проведения этого синтеза несколько отличны от одностадийного процесса. Прежде всего, щелочной агент теперь уже не является реагентом, стехиометрически связывающим образующуюся муравьиную кислоту. Поэтому расход щелочи уменьшается до обычных каталитических количеств, причем pH среды может меняться в ходе синтеза [355]. Вместо едких щелочей используют карбонат натрия [345] или более мягкие по своему каталитическому действию амины [33, 356].

Другое существенное отличие рассматриваемого варианта — иное соотношение исходных альдегидов: в избытке берется изомасляный (соотношение изомасляный альдегид : формальдегид составляет 3,2—3,5 : 1). Это практически устраняет технологические трудности, связанные с рекуперацией непревращенного формальдегида, так как конверсия последнего приближается к 100%. Кроме того примеси формальдегида вредно влияют на большинство катализаторов гидрирования. И, наконец, в двухстадийном процессе получение пентальдоля ведется в среде с минимальным содержанием воды, что благоприятно сказывается как на стадии гидрирования, так и на качестве производственных стоков.

Гидрирование пентальдоля обычно осуществляется без выделения последнего, непосредственно в смеси продуктов конденса-

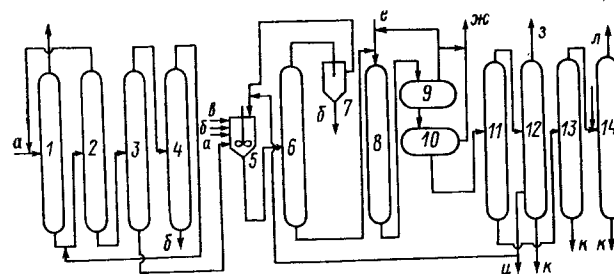
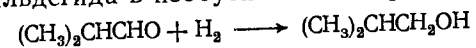


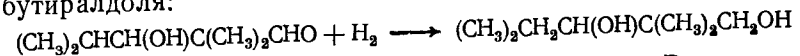
Рис. 66. Технологическая схема двухстадийного синтеза неопентилгликоля:

1, 2 — колонны обезметаноливания формальдегида; 3, 4 — колонны концентрирования формальдегида; 5 — реактор синтеза пентальдоля; 6 — колонна выделения непрореагировавшего изобутиралдоля; 7 — отстойник; 8 — реактор гидрирования; 9 — сепаратор высокого давления; 10 — сепаратор низкого давления; 11 — колонна отгонки изобутанола-сырца; 12 — колонна выделения изобутанола-ректификата; 13 — колонна выделения неопентилгликоля-сырца; 14 — ректификационная колонна. а — технический формалин; б — водные стоки; в — изомасляный альдегид; г — триэтиламин; ж — сдвужка отработанного водорода; з — легкокипящие продукты; и — изобутиловый спирт-ректификат; к — кубовый продукт на сжигание; л — неопентилгликоль-ректификат.

ции. Для получения неопентилгликоля применяют традиционные катализаторы гидрирования альдегидов в спирты — никель Ренея [357], никельхромовый [33], меднохромовый [357], меднохромобариевый [358, 359] и т. д. Процесс проводят в одну или две ступени, при температурах до 200 °C и давлении до 10 МПа. Наряду с основной реакцией протекает гидрирование непревращенного изомасляного альдегида в изобутиловый спирт



а также реакция образования 2,2,4-триметил-1,3-пентандиола из изобутиралдоля:



По схеме, разработанной во ВНИИнефтехиме Рудковским с сотрудниками [33, 345, 347] (рис. 66) исходный формалин, содержащий до 11% метанола, поступает на блок соединенных последовательно ректификационных колонн обезметаноливания 1, 2. В качестве погона колонны 1 отбирается метанол с концентрацией не ниже 95%, а из куба колонны 2 40—47% формалина с содержанием метанола не выше 0,1%. Обезметаноленный формалин поступает на блок колонн концентрирования 3, 4. На первой колонне, работающей под вакуумом (остаточное давление около 0,01 МПа) в качестве кубового продукта отбирается 70% раствор формальдегида. Погон колонны 3, содержащий 9—10% формальдегида, подается на колонну 4 рекуперации формальдегида под давлением 0,4—0,5 МПа. Погон этой колонны, содержащий около 40% формальдегида и 0,2—0,3% метанола (в том числе метанол, образовавшийся в процессе ректификации за счет некатализируемой реакции Канницаро — Тищенко), возвращается на колонну 2.

Из куба колонны 3 70% формальдегид поступает в реактор синтеза пенталдоля 5, в который подается также изомасляный альдегид. В качестве катализатора применяется едкий натр (0,01 моль на моль формальдегида), либо смесь едкого натра и триэтиламина в соотношении 10:6 [33, 347]. Синтез проводится в растворе изобутилового спирта (общее содержание воды в реакторе 5 3—4%) при 75 °С. Продукты реакции направляются на ректификационную колонну 6, в качестве погона которой отбирается непревращенный изобутиралдоль (в виде расслаивающегося водного азеотропа), а также триэтиламин*. Органическая фаза погона из отстойника 7 возвращается на синтез в реактор 5, а нижняя, водная — направляется на очистку и далее в канализацию.

Кубовый продукт колонны 6 направляется на гидрирование в верхнюю часть колонного реактора 8, куда подается также водород. Гидрирование проводится при 80—130 °С и давлении 5 МПа на стационарном никельхромовом катализаторе. Гидрогенизат, пройдя сепараторы высокого 9 и низкого давления 10, поступает на ректификационную колонну 11 для отгонки изобутилового спирта-сырца. Погон колонны 11 подается на колонну 12 для отгонки легкокипящих примесей (метанол, вода). С промежуточной тарелки колонны 12 выводится изобутиловый спирт-ректификат, частично возвращаемый в реактор 5. Кубовый продукт колонны 12 направляется на сжигание.

Кубовый продукт колонны 11 (неопентилгликоль-сырец) поступает на вакуумную перегонку в колонну 13. Погон этой колонны, работающей при остаточном давлении около 0,01 МПа, представляющий собой неопентилгликоль с примесью изобутирата последнего, смешивается с небольшим количеством едкого натра и подается на ректификационно-реакционную вакуумную колонну 14. На нижних тарелках и в кубе колонны протекает реакция омыления изобутирата неопентилгликоля. Образовавшийся неопентилгликоль с примесью воды отгоняется совместно с основной массой продукта. Кубовые продукты колонн 13 и 14 направляются на сжигание. Расход изомасляного альдегида на 1 т неопентилгликоля составляет 1,5 т. Ниже сопоставлены показатели качества неопентилгликоля, полученного описанным выше методом (I), с аналогичными показателями продукта фирмы Eastman Chemical Products (II):

	I	II
Внешний вид	Кристаллы белого цвета	
Т _{пл.} , °С	125—127	120—130
Массовое содержание, %		
основного вещества, не менее	98,30	96,75
примесей, не более		
гидроксипивалата неопентилгликоля	—	1,5
изобутирата неопентилгликоля	1,3	—
пенталдоля	0,2	0,7
кислот	0,2	0,05
воды	0,2	1,0

* При его использовании в качестве катализатора.

К числу новейших направлений использования продуктов производства неопентилгликоля относится самоконденсация гидроксипивалевого альдегида с получением моноэфира неопентилгликоля и гидроксипивалевои кислоты. Процесс ведут при 80—130 °С в присутствии щелочного катализатора



Продукт используется для получения высококачественного полиэфирного волокна, для чего фирма BASF в 1976 г. построила установку мощностью 1200 т/год [93].

Этриол

В составе 1,1,1-триметилалканов этриол (триметилпропан; 2,2-дигидроксиметил-1-бутанол) наиболее распространен. Производство его базируется хотя и на дефицитном, но производимом в массовом масштабе масляном альдегиде оксосинтеза (табл. 53).

Первые работы по синтезу этриола были проведены в Германии в начале 30-х годов. Опытная установка была пущена в 1937 г., по-видимому, с целью получения взрывчатых веществ типа тринитроглицерина. В настоящее время производство этриола освоено во многих странах [33, 345]. В 1978 г. фирма Perstorp (Швеция) увеличила производство этриола с 15 до 17 тыс. т. Эта фирма планирует строительство промышленной установки в г. Толедо (штат Огайо, США) [360].

Мировая выработка этриола в конце 70-х годов составила около 100 тыс. т [93].

Этриол получается в результате присоединения двух молекул формальдегида к α-углерод-

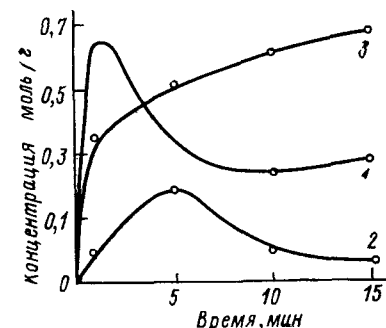


Рис. 67. Изменение концентраций исходных реагентов, промежуточных и конечных продуктов во времени:

1 — 2-метилпропаналь; 2 — 2,2-диметилпропаналь; 3 — этриол.

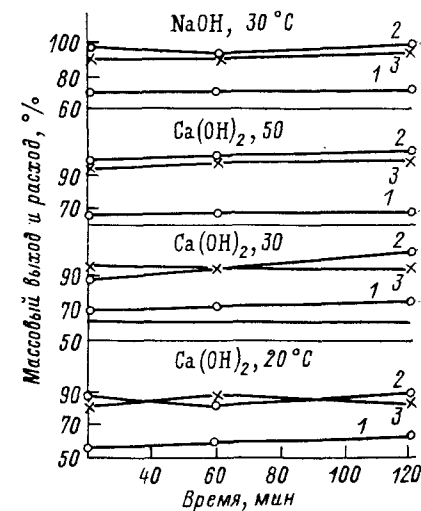
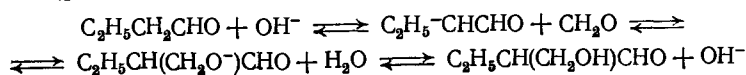
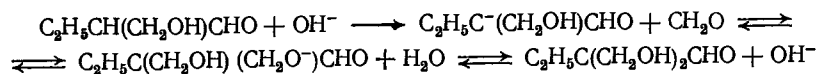


Рис. 68. Зависимость выхода этриола (1), расхода формальдегида (2) и конденсирующего агента (3) от продолжительности реакции при различных температурах проведения опыта.

ному атому бутиральдегида. Эта реакция осуществляется в две ступени (рис. 67). Вначале образуется 2-метилол-1-бутанал:

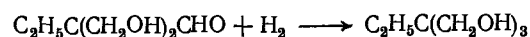


Присоединяя еще одну молекулу формальдегида, 2-метилол-1-бутанал превращается в 2,2-диметил-1-бутанал:



Как и при конденсации формальдегида с изомаляным альдегидом, в качестве щелочного агента могут применяться едкие щелочи, аниониты [345] и другие вещества основного характера. Различие заключается лишь в том, что к α -углеродному атому в молекуле альдегида *изо*-строения может присоединиться только одна молекула формальдегида.

Последующее превращение 2,2-диметил-1-бутанала в этириол может осуществляться также двумя путями, либо прямым гидрированием [361]



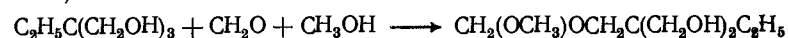
либо перекрестной реакцией Канниццаро — Тищенко:



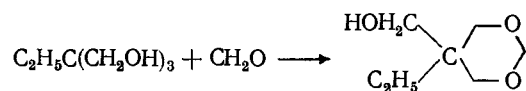
Наибольшее распространение получил второй вариант. В этом случае и образование, и восстановление полученного альдегида последовательно протекает в одном и том же реакторе.

Из рис. 68 видно, что при 30—50 °С реакция в основном завершается за 50—100 мин. Максимальный выход этириола наблюдается при 30 °С (в неоптимальных периодических условиях — около 75%). К числу наиболее весомых побочных превращений относятся:

1) образование монометилформаль этириола (трудноотделяемая примесь)



2) образование циклического формаль этириола-1,3-диоксана



3) образование простого эфира этириола



4) диспропорционирование формальдегида

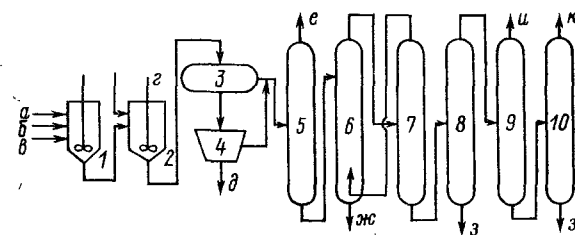
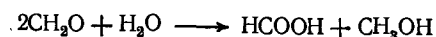
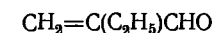


Рис. 69. Принципиальная технологическая схема синтеза этириола [33]:

1 — реактор конденсации альдегидов; 2 — нейтрализатор; 3 — отстойник; 4 — центрифуга; 5 — колонна отгонки водно-метанольного раствора формальдегида; 6 — экстракционная колонна; 7 — колонна рекуперации экстрагента; 8, 9, 10 — колонны выделения этириола-ректификата.

a — обезметанолённый формалин; б — масляный альдегид; в — водный раствор NaOH; г — H₂SO₄; д — соли в отвал; е — смесь метанола, формальдегида и воды; ж — водный раствор формиата натрия; з — высококипящие примеси и соли; и — легкокипящие примеси; к — товарный этириол.

Недавно [362] среди побочных продуктов обнаружен также этилакролеин



и димеры 2,2-диметил-1-бутанала.

Продукты реакции нейтрализуются серной или муравьиной [363, 364] кислотами. Этириол экстрагируют из реакционной смеси различными растворителями — ксилолом, гептаном, дибутиловым эфиром, перхлорэтиленом, изобутилбутиратом, хлорбензолом, метилизоамилкетонном [358], либо этилацетатом, или смесями последнего с этанолом, либо метилэтилкетонном [345]. Можно также заменить воду в реакционной смеси на другой растворитель (например, бутилацетат или амилацетат), пользуясь методом азеотропной ректификации [365] и т. д. На заключительной стадии этириол отгоняют от высококипящих примесей и смол под вакуумом. На этой стадии к сырью рекомендуется добавить небольшое количество суспензированной в воде катионообменной смолы. Под действием последней монометилформаль этириола превращается в легко отделяемый циклический формаль [366, 367].

По схеме производства этириола (рис. 69) [33] сырье — обезметанолённый формалин, масляный альдегид и водный раствор едкого натра поступает в реактор с мешалкой 1. Синтез проводится при 30—50 °С, причем избыточное тепло отводится холодагентом. Продукты реакции нейтрализуются серной кислотой в нейтрализаторе 2 и поступают в отстойник 3, где отделяются от шлама солей (смесь формиата и сульфата натрия). Последний подается в центрифугу 4, на которой жидкие продукты отделяются от твердой фазы. Водный раствор продуктов реакции из отстойника 3 направляется на ректификационную колонну 5. В качестве погона на этой колонне отбирается водно-метанольный раствор формальдегида. Кубовый продукт колонны 5 поступает в верхнюю часть экстракционной колонны 6, в нижнюю часть которой подается экстрагент — этилацетат. Рафинатный раствор из низа экстрактора поступает на выделение формиата натрия и далее на биоочистку. Фаза экстракта из верха колонны 6 подается на ректификационную колонну 7 для рекуперации. Кубовый продукт

колонны 7 — этириол-сырец — направляется на блок колонн 8—10, где он последовательно освобождается от высококипящих примесей и солей, затем от легкокипящих примесей, после чего подвергается переиспарению (осветлению).

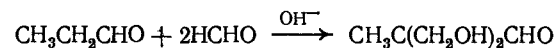
Выход этириола составляет 85% от теоретически возможного. На 1 т этириола образуется около 0,7 т формиата натрия.

Метриол, триметилолизобутан, триметилолпентан

Опытное производство метриола (1,1,1-триметилолэтана, 2-метил-2-гидроксиметил-1,3-пропандиола, пентаглицерина) было создано в Германии в 1938 г. Как и этириол, метриол, по-видимому, вначале использовался для получения взрывчатых веществ. В середине 50-х годов производство метриола было организовано в США фирмами Hayden Newport Chem. Co и Trajan Powder Co [345]. В 1960 г. в США было произведено 1000 т метриола [1]. В дальнейшем рост производства этого продукта, по-видимому, будет зависеть от ресурсов пропионового альдегида и цен на последний.

Механизм и условия синтеза метриола во многом сходны с процессами получения других неоспиртов, в особенности, с получением этириола.

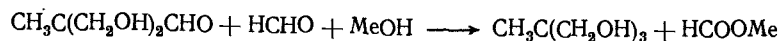
На первом этапе в присутствии щелочного агента протекает последовательное присоединение двух молекул формальдегида к молекуле пропионового альдегида с образованием 2,2-диметилолпропаналя:



В качестве катализатора могут быть использованы едкие щелочи, карбонаты щелочных металлов, третичные амины, анионообменные смолы и т. д.

Метриол может быть получен гидрированием 2,2-диметилолпропаналя например на никеле Ренея. Однако выход целевого продукта, даже по патентным предложениям, при этом не превышает 75—78%, ввиду высокой реакционной способности как 2,2-диметилолпропаналя, так и его предшественника 2-метилолпропаналя [345].

Практическое применение в производстве метриола, по всей видимости, нашел только метод восстановления 2,2-диметилолпропаналя за счет перекрестной реакции Канниццаро—Тищенко. В этом случае щелочной агент берется в избытке и метриол образуется в реакционной среде конденсации формальдегида и пропионового альдегида, как последовательная ступень суммарного превращения



Как следует из рис. 70, расход реагентов практически прекращается уже через 30—40 мин после начала реакции, в то время

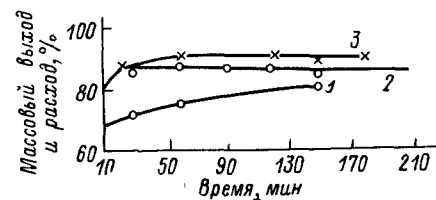


Рис. 70. Зависимость выхода метриола (1), расхода формальдегида (2) и конденсирующего агента (3) от продолжительности реакции при 30 °C [345].

как доля метриола в продуктах реакции монотонно возрастает в течение 130—150 мин. Это свидетельствует о постепенном превращении в конечный продукт промежуточных соединений, возможно, не только упомянутых метилолпроизводных пропионового альдегида, но также эфиров и формалей. Даже в малоблагоприятных периодических условиях выход метриола превышает 80%, т. е. по селективности данный вариант превышает отдельный синтез и гидрирование 2,2-диметилолпропаналя.

Основные технологические трудности связаны с выделением метриола из реакционной смеси, содержащей побочные продукты и большое количество солей. Для решения этой задачи привлекались [345] методы упарки в сочетании с кристаллизацией (в этом случае в качестве щелочного реагента — катализатора удобнее применять гидроксид кальция), обычной или дробной, а также экстракции. Наиболее эффективными экстрагентами оказались смешанные растворители — этилацетат с 2—4% этанола и дихлорэтан с 12—13% изопропилового спирта, а также смесь этилацетата с последним.

По смехе синтеза метриола (рис. 71) [33] формальдегид (в виде обезметанолённого формалина), пропионовый альдегид и водный раствор едкого натра поступают в реактор 1, где при 30—50 °C происходит образование метриола. Продукты реакции направляются на экстракционную колонну 2, где происходит извлечение метриола смешанным растворителем этилацетат — изопропиловый спирт. Экстрактивный раствор из верха экстрактора направляется в кристаллизатор 3, в котором при охлаждении выделяются кристаллы метриола. Пульпа из кристаллизатора подается на фильтр 4, из которого кристаллы поступают в осушитель 5, где подсушиваются в токе нагретого воздуха. Отфильтрованный растворитель из аппарата 4 направляется на ректификационную колонну 6, где экстрагент отделяется от высококипящих примесей. Рафинатный раствор из экстракционной колонны 2 подается на колонну 7, где в качестве погона отбирается экстрагент, а из куба — водный раствор формиата натрия, поступающий на выделение последнего, и далее на биоочистку.

Метриол используется также в производстве алкидных смол и синтетических смазок. Фталевые смолы на основе метриола характеризуются повышенной твердостью и эластичностью по сравнению с глифталевыми [33]. Водорастворимые полимеры метриола применяются в качестве связующего в полиграфии.

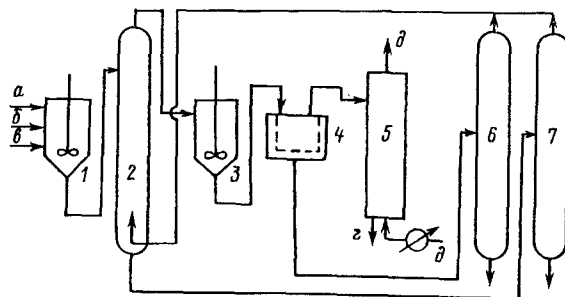
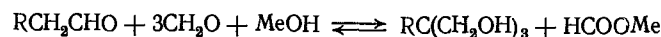


Рис. 71. Принципиальная технологическая схема синтеза метриола:
 1 — реактор конденсации формальдегида с пропионовым альдегидом; 2 — экстракционная колонна; 3 — кристаллизатор; 4 — фильтр; 5 — осушитель; 6, 7 — ректификационная колонна.
 а — обезметаноленный формалин; б — пропионовый альдегид; з — водный раствор NaOH; д — товарный метриол.

Триметилолизобутан (триметилолметипропан) и триметиллопентан синтезируются соответственно на основе изовалерианового и гексилового альдегидов (табл. 53). Синтез этих спиртов неостроения осуществляется по конденсационно-восстановительной схеме в одну стадию [365]. Брутто-реакция выражается следующим соотношением:



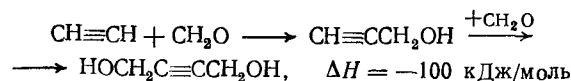
где R — *изо*-C₃H₇ или C₄H₉.

Эти вещества — гомологи метриола и этриола, обладая более длинной углеводородной цепочкой, должны характеризоваться и некоторыми новыми свойствами, в частности более высокой полярностью и поверхностной активностью. Широкое распространение их зависит от создания прочной сырьевой базы изовалерианового и гексилового альдегидов.

1,4-Бутандиол, этиленгликоль

На основе 1,4-бутандиола синтезируют полиэфирные волокна типа терилена, полиуретан, тетрагидрофуран, динитрил адипиновой кислоты и т. д. На производство 1,4-бутандиола в США в 1981 г. было израсходовано 7% выработанного формальдегида (см. табл. 2). Объем производства в ФРГ в 1977 г. достигал 110 тыс. т [93].

В основе получения 1,4-бутандиола лежит так называемый синтез Реппе — взаимодействие формальдегида с ацетиленом в присутствии ацетиленидов металлов [1]. В ходе реакции вначале образуется пропаргиловый спирт, который, присоединяя вторую молекулу формальдегида, превращается в 1,4-бутиндиол:

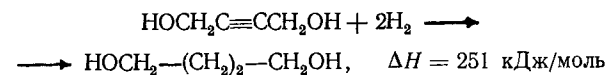


Наибольшим каталитическим действием в данной реакции обладают ацетилениды металлов группы Ib Периодической системы (медь, серебро). Так, эффективный катализатор — смесь 1 г ацетиленида меди (Cu₂C), 0,15 г ацетиленида серебра (Ag₂C₂) и 2 г

фуллеровой земли. Поскольку ацетилениды в сухом виде являются чрезвычайно взрывоопасными, приготовленный катализатор при всех обстоятельствах должен сохраняться во влажном состоянии. Селективность образования 1,4-бутиндиола существенно возрастает при добавлении к ацетилениду соединений висмута. На практике оксиды висмута(IV) и ацетилаленид меди(II) наносят на силикагель или силикат магния [93], причем катализатор используют в суспендированном состоянии. Формальдегид можно применять как в виде формалина, так и в виде параформа; в последнем случае параформ суспендируют в подходящем растворителе (ацетонилацетон, диметилформамид).

Реакцию проводят при 100 °С и давлении 0,4 МПа. Селективность по формальдегиду превышает 90%, а по ацетилену — около 80%. Проводя синтез при недостатке формальдегида, можно получить преимущественно пропаргиловый спирт.

На второй стадии 1,4-бутиндиол, представляющий собой кристаллическое вещество с T_{пл} 58 °С (T. кип. при остаточном давлении 0,27 кПа 125—127 °С), подвергают каталитическому гидрированию:

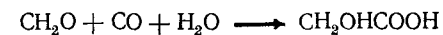


Гидрирование осуществляется в жидкой фазе либо при 70—100 °С и давлении 25—30 МПа в присутствии никеля Ренея, либо при 180—200 °С и 20 МПа с использованием суспендированного никеля, промотированного хромом или медью. Селективность по 1,4-бутандиолу достигает 95%.

В случае необходимости гидрирование можно прекратить на стадии образования промежуточного продукта 1,4-бутендиола. С этой целью применяют железные или железо-никелевые катализаторы, причем к исходной смеси в качестве ингибиторов добавляют амины, либо палладиевые катализаторы, активность которых уменьшена примесью цинка. На основе 1,4-бутендиола, в частности, синтезируют инсектицид тиодан [93].

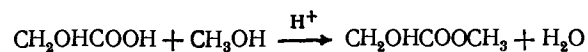
Этиленгликоль является продуктом, производство и потребление которого во много раз превосходит соответствующие показатели для всех многоатомных неоспиртов, вместе взятых. Достаточно сказать, что только в США в 1980 г. было произведено около 2 млн. т этого продукта [29].

Фирмой E. J. du Pont de Nemours было создано в США производство этиленгликоля на основе формальдегида [368]. Процесс состоит из нескольких стадий. Вначале формальдегид подвергают гидротетракарбонилации, т. е. подвергают воздействию оксида углерода и воды:

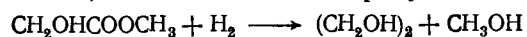


Реакция осуществляется под давлением 68,6 МПа при 200 °С, в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Обра-

зующаяся гликолевая кислота на второй стадии этерифицируется метанолом:



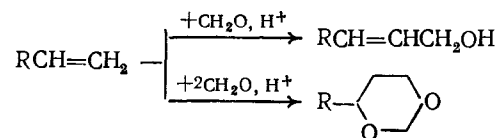
Последний этап — гидрирование метилгликолята. Процесс идет при давлении 3,0 МПа и 200 °С в присутствии хромита бария



Метанол возвращается на стадию ректификации. Описанным методом только в 1960 г. было произведено 50 тыс. т гликоля [1]. Однако в дальнейшем данное производство стало неконкурентоспособным по сравнению с гидратацией оксида этилена и в 1968 г. было прекращено.

КОНДЕНСАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА С ОЛЕФИНАМИ. ПРОИЗВОДСТВО ИЗОПРЕНА. ИЗОАМИЛЕНОВЫЕ СПИРТЫ

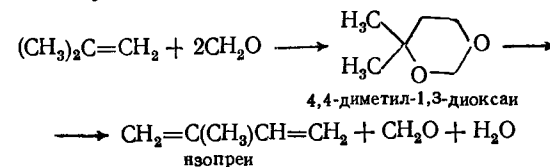
Впервые конденсация непредельных углеводородов с формальдегидом была осуществлена в 1899 г. Кривитгом, наблюдавшим образование непредельных спиртов при нагревании в запаянной трубке смесей параформа с α -пиненом, лимоненом или дипентеном [371]. Несколько позднее была проведена конденсация формальдегида с непредельными ароматическими и алифатическими углеводородами в присутствии концентрированной серной кислоты [372]. В 1915 г. была впервые продемонстрирована возможность использования рассматриваемой реакции для получения диолефинов. При пропускании смеси паров ацетальдегида и этилена над нагретым глиноземом был получен 1,3-бутадиен [373]. Однако лишь в 1917—1920 году Принсом [374] были проведены более или менее систематические исследования рассматриваемого превращения. Этим автором была изучена конденсация формальдегида со стиролом, пиненом, камфеном и лимоненом в присутствии серной кислоты. В качестве растворителя применялась вода, а также ледяная уксусная и муравьиная кислоты. Было найдено, что основными продуктами реакции в водном растворе являются циклические формали 1,3-гликолей, а также непредельные спирты



В дальнейшем конденсация простейших алифатических альдегидов с олефинами в кислой среде получила название реакции Принса.

Практический интерес к рассматриваемой реакции пробудился позднее, в конце 30-х — начале 40-х годов. Внимание исследователей в это время начал привлекать изопрен как один из мономеров для получения высококачественного синтетического кау-

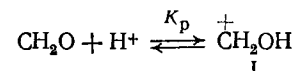
чука. Изопрен довольно легко получался при каталитическом расщеплении 4,4-диметил-1,3-диоксана, который, в свою очередь, синтезировали из изобутилена и формальдегида:



В связи с разработкой диоксанового синтеза изопрена, конденсация формальдегида с изобутиленом (и другими непредельными углеводородами C_4) была изучена весьма детально большим числом исследователей в Германии, США, несколько позднее в Советском Союзе, Франции, Японии и других странах. Первое промышленное производство изопрена на основе реакции Принса было создано в СССР в 1964—1965 гг. В настоящее время по советской технологии ежегодно выпускаются сотни тыс. т изопрена. В Японии в 1973 г. было объявлено о производстве изопрена на установке мощностью 30 тыс. т/год на основе технологии диоксанового синтеза [375].

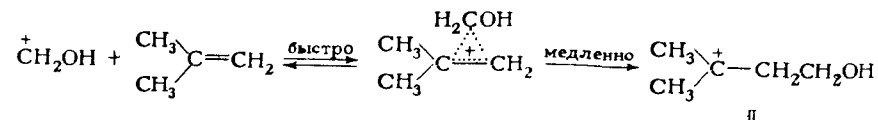
Различным аспектам реакции Принса, главным образом вопросам химии и технологии 1,3-диоксанов посвящены сотни научных публикаций и патентов, в том или ином виде рассмотренных в обзорах и монографиях [30, 256, 376—378]. Особенности этой реакции обсуждаются ниже на примере взаимодействия формальдегида с изобутиленом.

Работами многих исследователей убедительно показано, что реакция Принса относится к области специфического кислотного катализа, т. е. ее скорость коррелируется кислотностью среды. Первым элементарным актом реакции Принса является уже известная читателю из материалов гл. 3 равновесная и обратимая протонизация молекулы формальдегида с образованием так называемого первичного карбониевого иона — оксиметиленкарбкатиона [см. ур. (33)]:

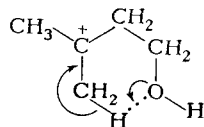


Хотя равновесная концентрация оксиметиленкарбкатиона невелика, сама реакция является весьма быстрой.

Значительно медленнее протекает следующая элементарная стадия реакции, заключающаяся в электрофильной атаке карбкатионом I нуклеофильного центра в молекуле изобутилена. Как показано в работе [379], в результате этой атаки вначале образуется π -комплекс, который затем медленно изомеризуется во вторичный карбкатион II:

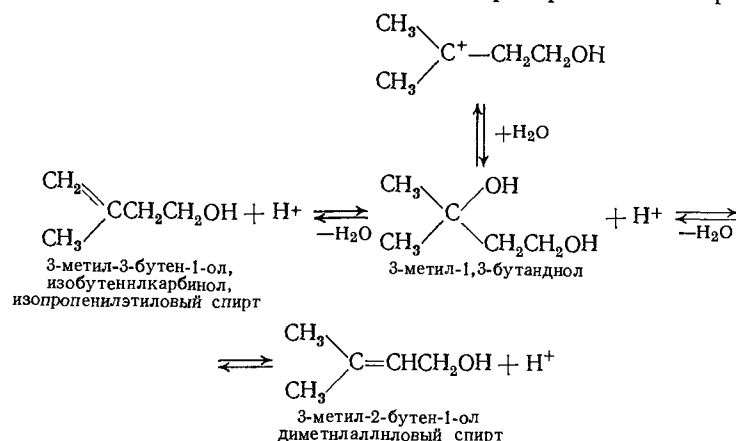


По некоторым представлениям [208], карбокатион II имеет циклическую структуру

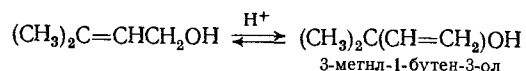


Образование карбокатиона II и является лимитирующей стадией реакции Принса. Из ур. (33) и (70) следует, что в этом случае брутто-реакция должна иметь первый порядок по изобутилену и по формальдегиду, что хорошо согласуется с наблюдениями различных авторов.

В условиях синтеза громоздкий ион II нестабилен и стремится отдать свой заряд и превратиться в электронейтральную молекулу. Проще всего стабилизация карбокатиона происходит под действием нуклеофильного реагента — воды. Однако в данном случае стабилизация приводит к образованию трех различных продуктов:



Эти вещества — 3-метил-1,3-бутандиол и два изоамиленовых спирта, с добавлением еще одного соединения, родственного двум последним — 3-метил-1-бутен-3-ола (диметилвинилкарбинола), образующегося за счет аллильной изомеризации диметилаллилкарбинола:



представляют собой молекулярные продукты реакции Принса «первого поколения». Характерно, что эти продукты находятся в равновесии друг с другом.

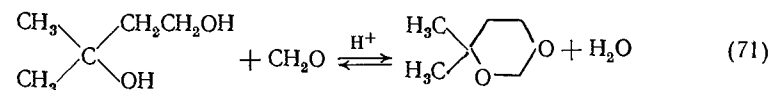
Легко убедиться, что отщепление молекулы воды с образованием изопропенилэтилового спирта происходит по правилу Гофмана, а получение диметилаллилового спирта — по правилу Зайцева [208].

Таблица 54. Константы скорости реакций образования (k_1) и гидролиза (k_2) 4,4-диметил-1,3-диоксана, а также константа равновесия суммарного превращения; $H_0=0,980$ [380]

$T, ^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^2, \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	$k_2 \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$	$K_p, \text{ моль/л}$
65,1	0,735	2,31	3,14
70,1	1,22	4,26	3,46
80,3	3,21	11,1	3,46
84,6	5,14	18,9	3,68

Система метилбутандиол — метилбутенолы — вода является примером не так часто встречающегося обратимого и подвижного равновесия, когда любой из четырех органических компонентов может быть получен практически из любого из оставшихся, причем в весьма мягких условиях.

Исходя из задачи получения изопрена, полезно было бы остановить реакцию именно на этой стадии, когда все образовавшиеся продукты обладают готовым углеродным скелетом изопрена, и превращение их в изопрен сводится к хорошо освоенной в производственных масштабах операции — дегидратации. Однако в условиях рассматриваемой реакционной среды и, в первую очередь, вследствие высокой реакционной способности формальдегида, реакция продолжается, приводя к образованию продуктов второго и последующих поколений. Наиболее короткой является цепочка превращений 3-метил-1,3-бутандиола. Присоединяя молекулу формальдегида, диол превращается в весьма важный по выходу и по значению продукт — циклический формаль 4,4-диметил-1,3-диоксан. Кинетика и механизм этой важнейшей реакции в рассматриваемом комплексе превращений изучена целым рядом исследователей [30, 256, 378]. Как прямая, так и обратная реакция гидролиза диметилдиоксана протекают обратимо, довольно быстро достигая состояния равновесия



Реакция ацетализации диола протекает по второму порядку, а обратная — по первому (псевдопервому). Равновесие смещено в сторону образования диметилдиоксана (табл. 54). Энергия активации реакции образования этого соединения равна 92,1, а обратной 109 кДж/моль (тепловой эффект 1,7 кДж/моль).

Из сопоставления параметров активации реакций гидролиза ряда 4,4-замещенных-1,3-диоксанов, результатов изучения кинетического изотопного эффекта, а также квантово-механического анализа вытекает, что реакция ацетализации метилбутандиола протекает по механизму A-2 (частный случай реакции S_N2), а гид-

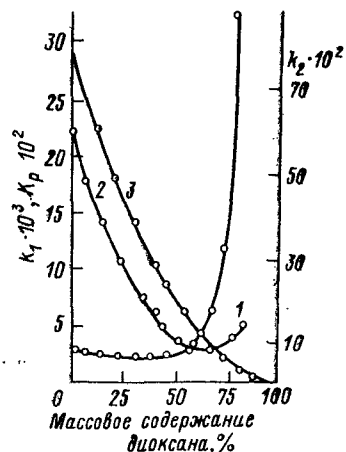


Рис. 72. Зависимость констант скорости гидролиза 4,4-диметил-1,3-диоксана (k_2) и ацетализации 3-метил-1,3-бутандиола (k_1), а также константы равновесия K_p от состава растворителя:
1 — k_1 ; 2 — k_2 ; 3 — K_p .

ролиз диметилдиоксана — по механизму А-1, с разрывом связи алкил — кислород в диоксановом кольце [381].

На примере рассматриваемой реакции был изучен весьма важный для данного типа превращений вопрос о влиянии свойств реакционной среды на скорость и равновесие. С этой целью реакция проводилась в смешанных растворителях, содержащих

различные количества органического компонента — 3-метил-1,3-бутандиола, *n*-диоксана, сульфолана, нитрометана и т. д. При увеличении доли *n*-диоксана от 0 до 80% значение K_p уменьшается в 20—30 раз (рис. 72). На скорость прямой и обратной реакций изменение состава растворителя влияет по-разному. Для реакции гидролиза соответствующая зависимость, по существу, является антибатной по сравнению с зависимостью от состава растворителя функции кислотности H_0 , что, очевидно, находится в согласии с упоминавшимся выше соотношением Гаммета. Константа скорости реакции образования диметилдиоксана k_1 от состава растворителя зависит более сложным образом: добавление *n*-диоксана до 50—55% практически не сказывается на скорости, а при дальнейшем возрастании доля органического компонента на 15—20% значение k_1 увеличивается в десятки раз. Этот результат, по-видимому, свидетельствует об изменении механизма реакции образования диметилдиоксана при переходе от водного растворителя к органическому, о чем свидетельствует также резкое изменение энтропии активации данной реакции (табл. 55).

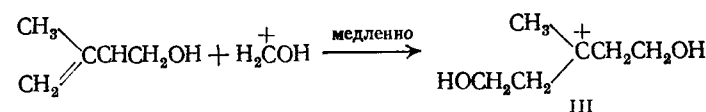
Можно предположить, что в органическом растворителе, где степень сольватации мономерного формальдегида значительно ниже, чем в воде, реакционная способность формальдегида резко

Таблица 55. Параметры активации реакций образования и гидролиза 4,5-диметил-1,3-диоксана в смешанном растворителе вода — *n*-диоксан [380]

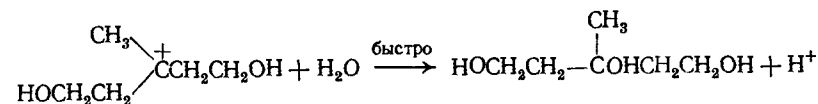
Массовое содержание <i>n</i> -диоксана в растворителе, %	Ацетализация 3-метил-1,3-бутандиола		Гидролиз 4,4-диметил-1,3-диоксана	
	E_1 , кДж/моль	S_1^\ddagger , Дж/(моль·К)	E_2 , кДж/моль	S_2^\ddagger , Дж/(моль·К)
0,0	92,1	-14,3	109	21,0
31,0	88,0	-31,1	109	13,4
80,0	71,1	-74,0	101	-17,2

возрастает. Очевидно, что данный эффект должен проявляться более резко именно в области малых концентраций воды. Существенно подчеркнуть, что реакция (71) протекает практически количественно, без каких-либо побочных направлений. Это означает, что в условиях реакции Принса 4,4-диметил-1,3-диоксан устойчив и никаким побочным превращениям, кроме гидролиза в метилбутандиол, не подвергается (тупик реакционного маршрута).

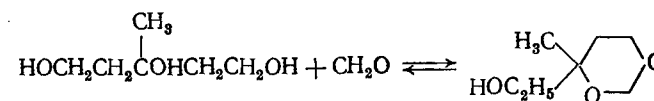
Наряду с 3-метил-1,3-бутандиолом, во вторичные превращения вступают и изоамиленовые спирты. Однако в силу бифункциональности этих соединений их превращения более многообразны. Рассмотрим эти реакции на примере изопропенилэтилового спирта, доля которого в равновесной смеси с другими изоамиленовыми спиртами составляет 85—90%. Наиболее очевидным является присоединение к двойной связи в молекуле изопропенилэтилового спирта протонизированного формальдегида CH_2OH^+ , в значительной мере повторяющее первый акт реакции Принса, т. е. взаимодействие оксиметиленкарбокатиона с изобутиленом. Подобное монотонное повторение одной и той же операции гетеролитического присоединения характерно для многих других реакций формальдегида и наблюдается, например, при образовании сахаров, пентэритрита и т. д. Однако наличие гидроксильной группы в молекуле изопропенилэтилового спирта снижает оснoвность двойной связи и, следовательно, ее сродство к электрофильной атаке. Поэтому скорость взаимодействия изопропенилового спирта с формальдегидом и, следовательно, выход продуктов этого взаимодействия, значительно ниже, чем в основном маршруте:



В точном соответствии с рассмотренным выше превращением карбокатиона II, взаимодействуя с нуклеофилом (водой), карбокатион III превращается в 3-метил-1,3,5-пентантриол:

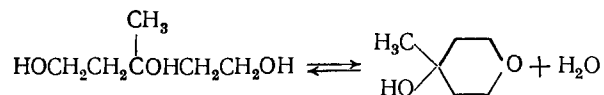


Присоединяя еще одну молекулу формальдегида, триол превращается в 4-метил-, 4-гидроксиэтил-1,3-диоксан, по строению и механизму образования аналогичный 4,4-диметил-1,3-диоксану:

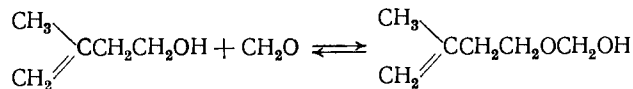


Другое направление преобразования триола — элиминирование молекулы воды за счет взаимодействия 1,5-гидроксильных групп с

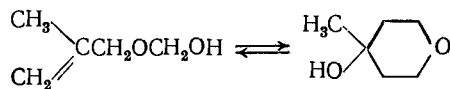
получением пиранового спирта, 4-гидрокси-4-метилтетрагидропирана:



Кроме этих превращений, изопропенилэтиловый спирт, взаимодействуя с формальдегидом, образует соответствующий гемиформаль:



Последний, циклизуясь, также превращается в 4-гидрокси-4-метилтетрагидропиран:



В дальнейшем, перечисленные продукты второго и третьего поколений в условиях кислой реакционной среды способны дегидратироваться и вновь подвергаться атаке оксиметиленкарбокатиона CH_2OH^+ и т. д. (рис. 73). Из помещенных на схеме побочных реакций следует отметить еще гидратацию изобутилена с образованием триметилкарбинола, диспропорционирование формальдегида, а также семейство менее изученных реакций формальдегида с бутенами, сопутствующими изобутилену в технических фракциях C_4 . На реакциях этого семейства, а также на взаимодействии формальдегида с другими непредельными углеводородами полезно остановиться несколько более подробно (табл. 56).

Из таблицы видно, что скорость взаимодействия формальдегида с изобутиленом, двойная связь в молекуле которого сильно поляризована под влиянием двух α -метильных групп, в среднем на один — два порядка превышает скорость реакции Принса для других моно- и диолефинов C_3-C_5 , а также для арилолефинов (для α -метилстирола в 4 раза). Относительная реакционная способность олефинов различного строения коррелируется соотношением Гаммета — Тафта [379, 382].

Из рассмотрения таблицы следует, что независимо от природы углеводородных радикалов — заместителей в молекуле олефина, во всех случаях реакция Принса приводит к образованию соответствующего 1,3-диоксана, в качестве промежуточного продукта при образовании которого (как показывают результаты гидролиза), фигурируют отвечающие последним 1,3-гликоли. Большой интерес представляет также рассмотрение продуктов каталитического парафазного разложения различных 1,3-диоксанов, представляющих собой, как правило, ди- или триены. Вопросы стереохимии реакции Принса рассмотрены в работе [256].

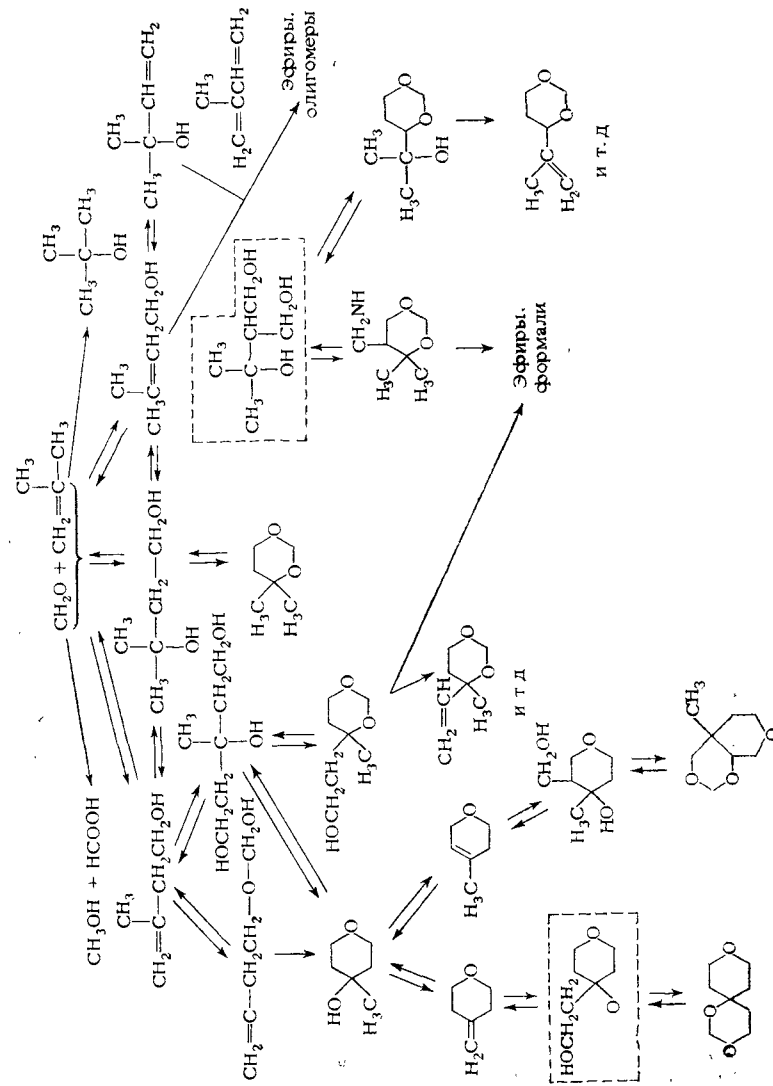


Рис. 73. Развернутая схема превращений, протекающих при взаимодействии CH_2O с изобутиленом в кислой среде. (пунктиром очерчены неидентифицированные соединения).

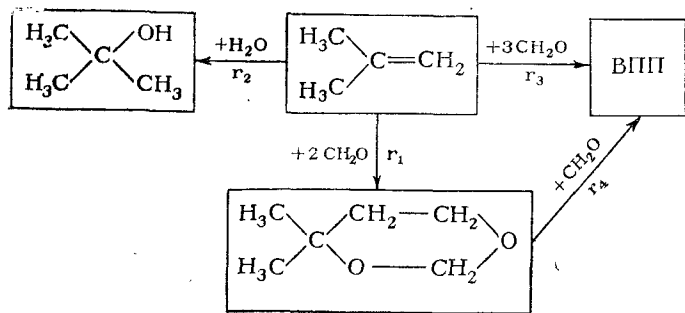
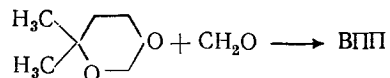


Рис. 76. Эквивалентная схема взаимодействия формальдегида с изобутиленом. r_i — скорости, ВПП — высококипящие побочные продукта.

скольку схема слишком сложна как для описания, так и для последующего решения системы дифференциальных уравнений, были сделаны некоторые допущения, позволившие значительно сократить объем вычислительных работ, практически без уменьшения точности результатов: 1) из рассмотрения исключаются реакции, вклад которых в суммарное превращение не превышает 1—2% (диспропорционирование формальдегида, превращение бутенов и бутадиена, образование высококипящих продуктов взаимодействия изоамиленовых спиртов); 2) продукты взаимодействия изобутилена и формальдегида первого поколения (3-метил-1,3-бутандиол, изопропенилэтиловый и диметилаллиловый спирты) представляют собой продукты Боденштейна; таким образом, их равновесная концентрация пренебрежимо мала и не меняется во времени; 3) все высококипящие побочные продукты синтеза диметилдиоксана условно объединяются в один компонент с молекулярной массой 150, что примерно соответствует молекулярной массе диоксановых спиртов (рис. 73), суммарное содержание которых в смеси побочных продуктов синтеза диметилдиоксана на практике превышает половину. Значение близкое к 150, дает экспериментальное определение средней молекулярной массы смеси рассматриваемых побочных продуктов; 4) все реакции образования высококипящих побочных продуктов (ВПП) условно объединяются в две: а) непосредственное образование из исходных компонентов со стехиометрией, отвечающей получению диоксановых спиртов



б) образование ВПП из диметилдиоксана за счет гидролиза последнего — превращение диола в изоамиленовые и далее в диоксановые спирты



5) все гетерофазные превращения протекают в кинетической области, т. е. не лимитируются переносом реагентов.

С учетом этих допущений схема реакции Принса может быть представлена в следующем виде (рис. 76). Аналитическим выражением этой схемы является система уравнений:

$$\begin{aligned} r_1 &= d[\text{ДМД}]/d\tau = k_1^* [\text{изо-C}_4\text{H}_8] [\text{CH}_2\text{O}] \\ r_2 &= d[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]/d\tau = k_2 [\text{изо-C}_4\text{H}_8] \\ r_3 + r_4 &= d[\text{ВПП}]/d\tau = k_3^* [\text{изо-C}_4\text{H}_8] [\text{CH}_2\text{O}] + k_4^* [\text{ДМД}] [\text{CH}_2\text{O}] \end{aligned} \quad (72)$$

Как следует из сопоставления рис. 76 и системы (72), многообразие превращений полной схемы сводится к трем параллельным (1—3) и одной последовательной (4) реакциям. Числовые значения эффективных констант скорости k_i^* — k_4^* , а также эффективной константы скорости брутто-реакции k^* , были найдены из экспериментальных кинетических кривых для исходных реагентов (изобутилен, формальдегид) и важнейших продуктов реакции (диметилдиоксан, триметилметанол, суммарное содержание высококипящих побочных продуктов). Эти кривые были получены в достаточно широком диапазоне изменения основных параметров, как для индивидуальных реакций (гидратация изобутилена), так и для брутто-превращений (табл. 57). Для удобства сопоставления приведенные значения констант характеризуют реакционную среду с одной и той же кислотностью ($H_0=0$). В таблице приведены также расчетные значения энергии активации соответствующих реакций. Сопоставление расчетных кинетических кривых, найденных с использованием констант табл. 57 и результатов экс-

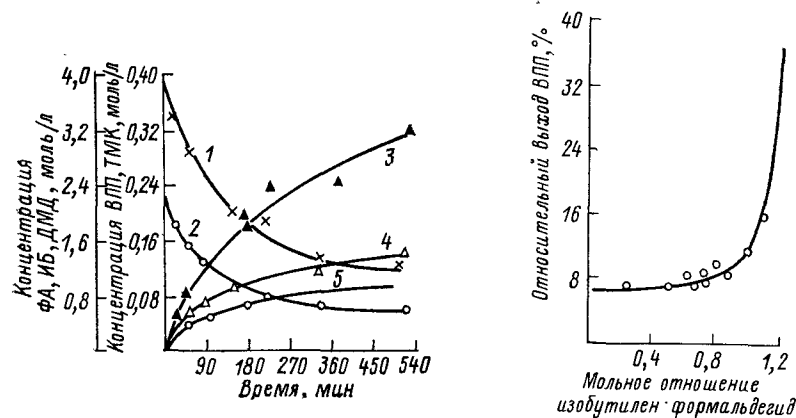


Рис. 77. Расчетные и экспериментальные кинетические кривые основных компонентов реакции Принса.

Температура 75 °С, 0,5% H_2SO_4 (кривые — расчет, точки — эксперимент): 1 — CH_2O ; 2 — $\text{изо-C}_4\text{H}_8$; 3 — триметилкарбинол (ТМК); 4 — сумма: 4,4-диметил-1,3-диоксан + 3-метил-1,3-бутандиол; 5 — смесь высококипящих побочных продуктов (ВПП).

Рис. 78. Зависимость относительного выхода высококипящих побочных продуктов (ВПП) от мольного отношения изобутилен : формальдегид.

Конверсия изобутилена 85%, температура 80 °С; (кривая — расчет, точки — эксперимент).

Таблица 57. Эффективные константы скорости brutto-реакции изобутилена с формальдегидом (k_0^*), а также ее основных элементов (k_i^*), в соответствии с эквивалентной схемой (рис. 86). $H_0=0$

k^*	$T, ^\circ\text{C}$				$E, \text{кДж/моль}$
	65	75	85	95	
$k_0^*, \text{л/(моль}\cdot\text{мин)}$	$4,8\cdot 10^{-3}$	$1,1\cdot 10^{-2}$	$2,3\cdot 10^{-2}$	$4,7\cdot 10^{-2}$	69,5
$k_1^*, \text{л/(моль}\cdot\text{мин)}$	$4,5\cdot 10^{-3}$	$1,0\cdot 10^{-2}$	$2,1\cdot 10^{-2}$	$4,3\cdot 10^{-2}$	70,0
$k_2^*, \text{мин}^{-1}$	$3,0\cdot 10^{-3}$	$7,3\cdot 10^{-3}$	$2,2\cdot 10^{-2}$	$5,3\cdot 10^{-2}$	98,5
$k_3^*, \text{л/(моль}\cdot\text{мин)}$	$1,5\cdot 10^{-2}$	$4,9\cdot 10^{-2}$	$1,5\cdot 10^{-1}$	$4,3\cdot 10^{-1}$	115,0
$k_4^*, \text{л/(моль}\cdot\text{мин)}$	$3,7\cdot 10^{-4}$	$1,0\cdot 10^{-3}$	$1,8\cdot 10^{-3}$	$4,0\cdot 10^{-3}$	94,6

периментов в автоклаве с быстроходной мешалкой (рис. 77) подтвердило обоснованность сделанных допущений.

Наличие кинетической модели позволило на количественном уровне подойти к определению совокупности рабочих параметров синтеза диметилдиоксана, оптимальных по селективности, производительности и т. д. Так, с помощью модели были найдены условия, при которых суммарный выход высококипящих побочных продуктов минимален. Из рассмотрения рис. 78 следует, что при 80°C наименьший выход этих продуктов по отношению к диметилдиоксану составляет 6—7% и может быть достигнут при большом избытке формальдегида. В области эквимольных соотношений реагентов выход побочных продуктов резко возрастает, по-видимому, за счет увеличивающегося вклада семейства последовательных реакций, начинающихся с гидролиза диметилдиоксана.

Из сопоставления значений энергий активации целевого и побочных превращений (см. табл. 57) видно, что повышению выхода диметилдиоксана способствует понижение температуры и т. д.

По схеме производства изопрена диоксановым методом (рис. 79) в качестве сырья применяются C_4 -фракции дегидрирования изобутана или пиролиза прямогонных бензинов, а также технический формалин. Последний до подачи на синтез поступает на ректификационную колонну 1, где в качестве погона отбирают 90% метанол, возвращаемый в производство изопрена. Кубовый продукт колонны 1, содержащий около 40% формальдегида, направляется на колонну 2, работающую под вакуумом (остаточное давление 10—20 кПа). Назначение этой колонны — концентрирование формальдегида в кубе до 55% (по некоторым проектам до 70—75%). Погон колонны 2, содержащий 10—15% формальдегида, подается на колонну 3, работающую под давлением 0,5 МПа. На этой колонне формальдегид практически полностью выделяется из водного раствора, причем его содержание в погоне доводится до 40—42%. Из куба колонны 3 выводится вода с содержанием формальдегида не более 0,05—0,1%, представляющая собой водный сток.

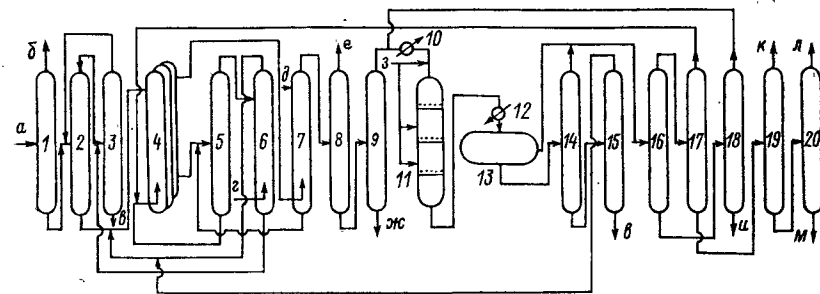


Рис. 79. Технологическая схема синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида диоксановым методом:

а — свежий формалин; б — метанол; в — водный сток; г — свежая фракция C_4 ; д — промывная вода; е — отработанная фракция C_4 ; ж — высококипящие побочные продукты; з — водяной пар; и — олигомеры изопрена; к — легкокипящие примеси; л — изопрен-ректификат; м — высококипящие примеси. Остальные пояснения в тексте.

Кубовый продукт колонны 2 смешивается с потоками возвратного формальдегида и рециркулирующей реакционной фазы и подается на синтез диметилдиоксана. Реакторный узел 4 представляет собой ряд кожухотрубных колонн, соединенных последовательно. Синтез осуществляется в трубном пространстве реактора, причем в каждую трубу снизу через распылительное сопло подается сжиженная C_4 -фракция, а в верхнюю часть — водный раствор формальдегида, содержащий катализатор. Процесс протекает при $85\text{—}95^\circ\text{C}$, под давлением, обеспечивающим существование углеводородов C_4 в виде жидкости (1800—2000 кПа). В качестве катализаторов применяются протонные 2—4% кислоты.

Конверсия обоих реагентов за проход составляет 75—85%. Мольная селективность синтеза диметилдиоксана по изобутилену составляет около 70% (примерно 10% изобутилена расходуется на образование триметилметанола), а по формальдегиду — выше 80%. На 100 кг диметилдиоксана образуется около 20 кг высококипящих побочных продуктов (см. рис. 73).

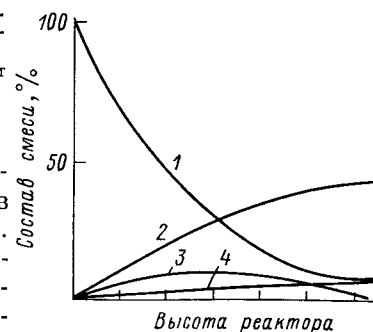
Как и сырье, продукты реакции состоят из двух жидких фаз — водной и органической. Выходящая из низа последнего по ходу реактора водная реакционная фаза поступает на вакуумную колонну 5, назначением которой является отгонка избыточного «небалансового» количества воды. Упаренная водная реакционная жидкость, содержащая катализатор, основное количество непрореагировавшего формальдегида и высококипящие побочные продукты возвращаются на синтез. Погон колонны 5 направляется в экстракционную колонну 6, где с помощью свежей C_4 -фракции из него извлекается диметилдиоксан и триметилметанол. Фаза экстракта из верха колонны 6 поступает в реакторный узел, а рафинат направляется на колонну рекуперации формальдегида 3. Органическая реакционная фаза из верхней части последнего по ходу реактора 4 подается на колонну водной отмывки 7, где этот поток освобождается от примесей катализатора и формальдегида. Промывные воды объединяются с потоком жидкости,

поступающей на колонну упарки 5. Отмытая органическая реакционная фаза поступает на колонну 8, где под давлением 600 кПа от нее отгоняется отработанная фракция С₄. Кубовая жидкость колонны 8 направляется на вакуумную колонну 9, где в качестве погона отбирается диметилдиоксан — ректификат, содержащий 10—15% триметилкарбинола. Кубовый продукт колонны 9 представляет собой смесь высококипящих побочных продуктов.

Диметилдиоксан — ректификат испаряется в теплообменнике 10, смешивается с водяным паром и направляется на каталитическое расщепление в реактор 11. Последний представляет собой вертикальный секционированный аппарат, на каждой секции (полке) которого располагается компактный (без носителя) кальцийфосфатный катализатор. Процесс проводится при 350—380 °С. Реакция разложения ДМД эндотермична ($\Delta H = 147$ кДж/моль). С целью подвода необходимого количества теплоты часть водяного пара перегревается до 700 °С и подается на каждую секцию реактора. Селективность разложения диметилдиоксана составляет около 90%. Основная побочная реакция — превращение диметилдиоксана в исходные компоненты — изобутилен и формальдегид. Кроме того, образуется некоторое количество изопропенилэтилового спирта, метилдигидропирана и олигомеров изопрена. За циклом контактирования следует цикл окислительной регенерации катализатора, так что на практике два реактора работают попеременно. Контактный газ от разложения диметилдиоксана конденсируется в каскаде теплообменников 12 и направляется в отстойник 13. Нижняя водная фаза из отстойника поступает на ректификационную колонну 14, на которой отгоняются диметилдиоксан и метилбутенол. Этот погон присоединяется к потоку органической фазы из отстойника. Кубовая жидкость колонны 14, содержащая, в основном, формальдегид, подается на колонну рекуперации последнего 15, аналогичную описанной выше колонне 3. Органическая фаза из отстойника 13 направляется на колонну 16, где под давлением 6 атм отгоняется смесь изопрена с изобутиленом. Последний отгоняется от изопрена на колонне 17 и возвращается на получение диметилдиоксана. Кубовый продукт колонны 16 поступает на колонну 18, где под вакуумом отгоняется возвратный диметилдиоксан — смесь непревращенного продукта с изоамиленовыми спиртами и примесью метилдигидропирана. Эта фракция направляется в реактор 11. Из куба колонны 18 выводятся, в основном, олигомеры изопрена. Изопрен из куба колонны 17 поступает на четкую ректификацию от легких и более тяжелых примесей на колоннах 19 и 20. Из верха последней отбирается изопрен-ректификат. Колонны выделения изопрена, в сумме содержащие более трехсот тарелок, обеспечивают получение продукта с содержанием основного вещества не ниже 98,5%.

С точки зрения экономичности процесса в целом большое значение имеет вопрос о рациональном использовании отходов производства, главным образом высококипящих побочных продуктов синтеза диметилдиоксана, выход которых достигает 400 кг на 1 т

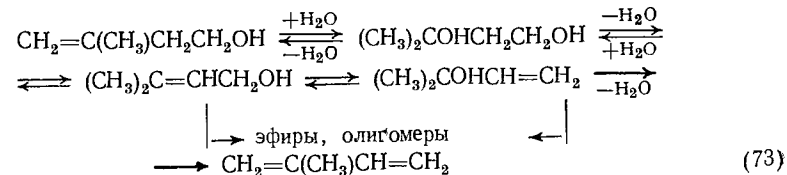
Рис. 80. Изменение концентрации продуктов реакции каталитического расщепления 4,4-диметил-1,3-диоксана по высоте реактора.
1 — ДМД; 2 — изопрен; 3 — изоамиленовый спирт (изопропенилэтанол); 4 — формальдегид.



изопрена. Несмотря на весьма привлекательный химический состав производственных смесей (см. рис. 73), наиболее рациональным решением данной задачи является переработка этих продуктов в рамках основного производства с получением дополнительных количеств изопрена и рекуперацией части израсходованного сырья [30]. Однако некоторая часть вырабатываемого продукта, в сыром виде или после вакуумного фракционирования, находит себе и самостоятельное применение.

Так, на базе диоксанового синтеза в СССР создано сравнительно небольшое, но весьма важное для народного хозяйства производство изоамиленовых спиртов — изопропенилэтилового и диметилвинилметанола. Выше уже отмечалось, что, хотя метилбутенолы генетически являются предшественниками 4,4-диметил-1,3-диоксана, в реакции Принса они выполняют роль боденштейновских промежуточных продуктов. Содержание метилбутенолов в производственных смесях настолько мало, что не может представлять интерес с практической точки зрения. Несколько иная картина наблюдается при каталитическом расщеплении диметилдиоксана (рис. 80). В продуктах реакции, в особенности при малых степенях превращения диоксана, заметную долю составляет изопропенилэтиловый спирт. Экстремальный характер зависимости содержания этого продукта от координаты реакции, в частности, указывает на то, что именно данный метилбутенол является промежуточным продуктом при превращении диметилдиоксана в изопрен. Хотя содержание метилбутенола в конечных продуктах разложения диоксана и уменьшается, но в потоке так называемого возвратного диоксана (см. рис. 79) доля этого метилбутенола достигает 10—15%.

Выше уже говорилось, что в кислом водном растворе довольно быстро устанавливается равновесие между тремя метилбутенолами и 3-метил-1,3-бутандиолом. Более детальное исследование позволило установить схему превращения этих веществ [383]:

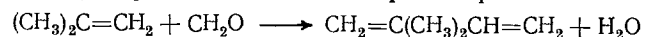


Из схемы (73) следует, что система в целом, строго говоря, не является равновесной, так как из диметилвинилметанола не

Большой избыток изобутилена приводит к понижению конверсии этого реагента, что осложняет применение в качестве сырья технических C_4 -фракций. Следствием избытка изобутилена является также повышенное образование триметилметанола. По всей вероятности, данный метод сможет стать технически перспективным при успешном решении следующих вопросов: 1) повышения селективности основного превращения до 80—90%; 2) успешной переработки в рамках основной технологической схемы многочисленных рецикловых потоков (диметилдиоксан, триметилметанол, высококипящие побочные продукты); 3) эффективное превращение диола в изопрен без предварительного выделения из продуктов реакции и т. д.

Поскольку непосредственное использование формальдегида в условиях крупного производства сопряжено с известными трудностями, ряд работ был посвящен замене формальдегида на его соединения или аналоги, в той или иной мере лишенные его недостатков. К числу таких вариантов относится использование метанола, метилаля, хлорметилового эфира и т. д. Аналогичные цели, по-видимому, преследовали предложения о замене изобутилена на изобутан или триметилметанола. Удобным сочетанием обоих видов сырья является метил-трет-бутиловый эфир [30]. Однако практического применения эти предложения пока не нашли.

Довольно большое число опубликованных работ посвящено синтезу изопрена из изобутилена и формальдегида в одну стадию. Реакцию ведут при 250—300 °С в паровой фазе:



В качестве катализаторов применяются, главным образом соляная и фосфорная кислоты, или соли последней, нанесенные на силикагель, а также гетерополикислоты ванадия, вольфрама и молибдена. Однако все эти контакты быстро и необратимо теряют активность. Более надежные результаты получаются при проведении синтеза в жидкой фазе под давлением при 150—200 °С, в присутствии растворенных или твердых кислых катализаторов. Естественно предположить, что в этом случае первоначально образуются 4,4-диметил-1,3-диоксан, 3-метил-1,3-бутандиол и изоамиленовые спирты, которые затем разлагаются с получением изопрена. Японская фирма Sumitomo сообщает о создании ею производства изопрена по одностадийной технологии. Однако за исключением рекламной информации [375] никаких подробностей о работе этого производства фирма не сообщила. Подробнее о таких направлениях синтеза изопрена на основе формальдегида см. работу [30].

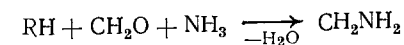
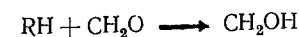
Присадки

Производство присадок к смазочным материалам и топливам отличается чрезвычайно широким ассортиментом. Основной причиной этого является многоцелевой характер присадок. Так, сре-

ди применяемых на практике присадок к смазочным маслам различают антиокислительные, моющие, противоизносные, вязкостные, депрессорные, противопенные и т. д. [390]. В последнее время широкое распространение получили присадки многофункционального действия. Так, детергентно-диспергирующие присадки, придающие маслам нейтрализующие, диспергирующие, солюбилизующие и некоторые другие свойства, в общем балансе производства присадок в капиталистических странах составляют 46—64, а в СССР — около 70% [391].

Весьма широким является и круг химических соединений, обладающих требующимися для того или иного типа присадок свойствами. Однако рассмотрение всех этих вопросов выходит за рамки данной книги и заинтересованный читатель отсылается к специальным руководствам [390—393], а также к весьма обширному патентному фонду.

Анализ опубликованных материалов показывает, что роль формальдегида как реагента в синтезах присадок сводится к следующим функциям: а) приданию поверхностно-активных свойств в результате метоксилирования или метиламинирования основного реагента RH:



б) приданию свойств полимерного (олигомерного) материала за счет соединения молекул основного реагента мостиковыми связями $-CH_2-O-$, переходящими в связи $-CH_2-$:



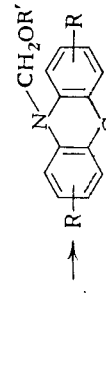
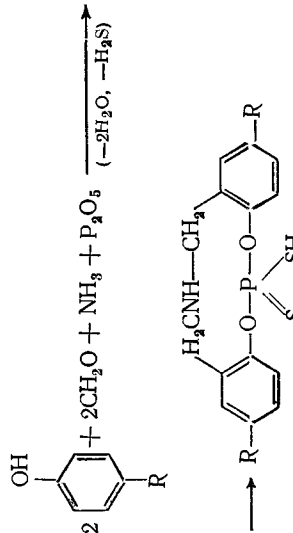
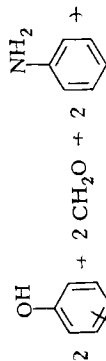
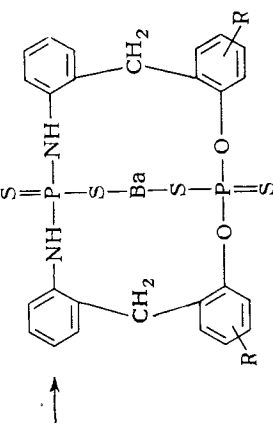
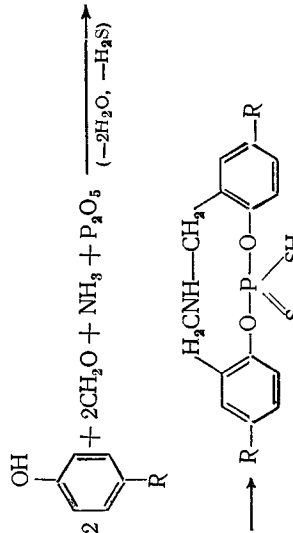
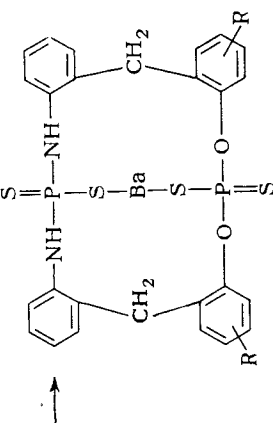
Кроме того, в зависимости от природы синтезированных с использованием формальдегида продуктов они могут использоваться в качестве ингибиторов цепных реакций, главным образом окисления и терморекинга, антикоррозионных агентов и т. д.

В табл. 58 приведены краткие сведения о синтезе некоторых присадок к маслам на основе формальдегида [390—393]. Большинство фирм не раскрывает способы получения и состав выпускаемых ими присадок, ограничиваясь маркой или торговым названием.

Как видно из таблицы, для взаимодействия с формальдегидом чаще всего используют фенолы или амины. Большинство присадок — это высококипящие малолетучие вещества. Технология синтеза присадок мало отличается от рассмотренных выше процессов получения фенолоформальдегидных или амидоформальдегидных смол, с тем отличием, что соотношение реагентов и время реакции регулируют таким образом, чтобы избежать образования соединений с чрезмерно высоким молекулярным весом.

Таблица 58. Синтез присадок к маслам на основе формальдегида

Стехиометрическое уравнение	Катализатор и условия синтеза	Тип присадки	Марка или шифр
$2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C(CH}_3)_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{C(CH}_3)_3 \end{array} + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ $\begin{array}{c} \text{(CH}_3)_3\text{C} \\ \\ \text{HO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C(CH}_3)_3 \qquad \qquad \qquad \text{C(CH}_3)_3 \end{array}$ $2 \begin{array}{c} \text{(CH}_3)_3\text{C} \\ \\ \text{HO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C(CH}_3)_3 \end{array} + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ $\begin{array}{c} \text{(CH}_3)_3\text{C} \\ \\ \text{OH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{OH} \text{---} \text{C(CH}_3)_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C(CH}_3)_3 \qquad \qquad \text{C(CH}_3)_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \text{CHNH} \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \text{CHNH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_2$	<p>NaOH</p> <p>HCl конц.</p> <p>—</p>	<p>Антиокислительная</p> <p>То же</p> <p>»</p>	<p>Этил-702</p> <p>НГ-2246</p> <p>—</p>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$ $2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{NHCNH} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{R} \qquad \qquad \qquad \text{R} \end{array} + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow$ <p>R — алкил C₂—C₆</p> $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2 + 2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{R}_2\text{NH} \longrightarrow$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CH}_2\text{NR}_2)_2$ $\text{R} \text{---} \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ $2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C(CH}_3)_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} + 2\text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S} \xrightarrow{2\text{NaOH}}$ $\begin{array}{c} \text{(CH}_3)_3\text{C} \\ \\ \text{HO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C(CH}_3)_3 \qquad \qquad \text{C(CH}_3)_3 \end{array}$	<p>—</p> <p>HCl 96—98 °C, 8 ч.</p> <p>—</p> <p>NaOH</p>	<p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p>	<p>—</p> <p>АЗНИИ-11</p> <p>—</p> <p>—</p>

Стехиометрическое уравнение	Катализатор и условия синтеза	Тип присадки	Марка или шифр
$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S} \rightarrow \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O} + \text{R}'\text{OH} \rightarrow$  $2\text{HOC}_6\text{H}_4\text{R} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ $\rightarrow \text{S}=\text{C} \begin{matrix} \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})\text{OH} \\ \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{R})\text{OH} \end{matrix}$ $\text{R}-\text{алкил } \text{C}_1, \text{C}_3-\text{C}_{10}$ $(\text{RO})_3\text{P}=\text{S} + \text{CH}_3\text{O} + \text{NH}_2\text{R}' \rightarrow (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SCH}_2\text{NHR}'$ $\text{R}-\text{алкил}, \text{R}'-\text{алкил}, \text{ацил или морфил}$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCONHC}_6\text{H}_4(\text{R})\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{R})\text{OH} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{S}, -2\text{H}_2\text{O}}$ $\rightarrow \left[\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9\text{OCONHC}_6\text{H}_4(\text{R})\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{R})\text{O} \end{matrix} \right]_2 \text{P}(\text{S})_2 \text{Ba}$ $\text{R}-\text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}$	—	Антиокислительная	—
$2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{R} + 2\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}, -\text{H}_2\text{S}}$  $2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{R} + 2\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}, -\text{H}_2\text{S}}$  $+ \text{P}_2\text{O}_5 + \text{BaOH} \xrightarrow{-3\text{H}_2\text{O}, -\text{H}_2\text{S}}$  $\text{R}-\text{алкил } \text{C}_8-\text{C}_{12}$	То же	То же	ИНХП-21
$2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{R} + 2\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}, -\text{H}_2\text{S}}$  $+ \text{P}_2\text{O}_5 + \text{BaOH} \xrightarrow{-3\text{H}_2\text{O}, -\text{H}_2\text{S}}$  $\text{R}-\text{алкил } \text{C}_8-\text{C}_{12}$	Три стадии	Антиокислительная и антикоррозийная	ИНХП-25

Стехиометрическое уравнение	Катализатор и условия синтеза	Тип присадки	Марка или шифр
$2 \text{C}_6\text{H}_4\text{R} + 2 \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{HCl} + \text{Na}_2\text{S} \xrightarrow{(-2\text{H}_2\text{O}, -2\text{NaCl})} \text{C}_6\text{H}_4\text{R}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ <p style="text-align: center;">R — алкил C₁ — C₄</p>	Две стадии	Противозадирная, антиокислительная и антикоррозионная	АБС-2
$2 \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{R} + \text{CH}_2\text{O} + \text{Me}(\text{OH})_2 \xrightarrow{(-4\text{H}_2\text{O})} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{R}$ <p style="text-align: center;">R — алкил C₈ — C₁₂, Me — Mg</p>	То же	Антикоррозионная, моющая	ВМФК

<p>То же, но Me — Ва</p> <p>То же, но Me — Са</p> $\begin{array}{c} \text{RC}_6\text{H}_4\text{O} \\ \diagdown \\ \text{Me} \\ \diagup \\ \text{RC}_6\text{H}_4\text{O} \end{array} + 2\text{RC}_6\text{H}_4\text{OH} + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{(-2\text{H}_2\text{O})} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5(\text{R})\text{OH} \\ \\ \text{RC}_6\text{H}_4\text{O} \\ \\ \text{RC}_6\text{H}_4\text{O} \\ \\ \text{Me} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5(\text{R})\text{OH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">Me — Ca</p> <p>То же, но Me — Ва</p> $\begin{array}{c} \text{RNHC}_2\text{H}_4\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array} + 3\text{CH}_2\text{O} + 3\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \rightarrow \begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \\ \text{HO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \\ \text{HO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	<p>96—98 °С, веритоль-верегенное масло</p> <p>Две стадии</p> <p>То же</p> <p>—</p>	<p>Антиокислительная, моющая</p> <p>То же</p> <p>Антикоррозионная, моющая</p> <p>То же</p> <p>Детергентно-диспергирующая</p>	<p>БФК</p> <p>КФК</p> <p>ВНИИП-370</p> <p>ВНИИП-371</p> <p>ВОМ</p>
--	--	--	--

Алкилпиридины

Соконденсацией двух карбонилсодержащих соединений (CH_2O , ацетальдегид, ацетон и т. п.) с аммиаком получают семейство алкилзамещенных пиридинов с общей формулой

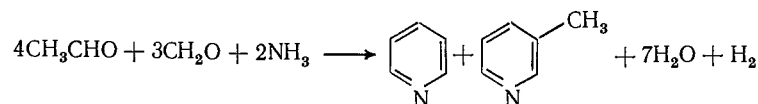


где $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, а также C_2H_5 .

Монометилпиридины получили название пиколинов, диметилпиридины — лутидинов, триметилпиридины — коллидинов. На практике встречаются и четырехзамещенные пиридинны. Отдельную группу рассматриваемого семейства составляют алкилвинилпиридины, помимо алкильной, содержащие также винильную группу $\text{CH}=\text{CH}_2$. Алкилпиридины применяются в качестве сополимерных добавок при производстве синтетических каучуков, для получения латексов, гербицидов, витаминов, комплексообразующих реагентов. Общий объем производства алкилпиридинов, включая пиридин, в капиталистических странах, составляет около 40 тыс. т в год [394]. Винилпиридины используются, главным образом, в промышленности СК. Объем производства этих реагентов примерно на порядок меньше, чем алкилпиридинов [395]. Оба типа реагентов производятся и в Советском Союзе.

Формальдегид применяется при получении не всех алкилпиридинов. Так, синтез 2-метил-5-этилпиридина или совместное получение 2- и 4-пиколинов осуществляется взаимодействием аммиака и ацетальдегида (паральдегида). Основой для совместного синтеза пиридина и 3-пиколина по одному из вариантов технологии служит акролеин и т. д.

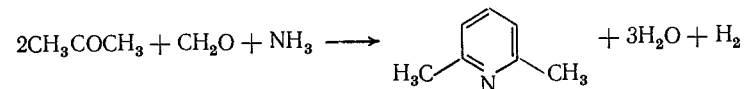
Весьма перспективным направлением синтеза алкилпиридинов является взаимодействие аммиака с олефинами. Однако во многих современных процессах в качестве сырья применяют смеси карбонильных соединений, одним из компонентов которых является формальдегид. Характерный пример такого синтеза — реализованный на практике процесс совместного получения пиридина и 3-пиколина газовой конденсацией ацетальдегида, формальдегида и аммиака. Девятимолекулярная (!) брутто-реакция выражается соотношением:



Как видно из уравнения реакции, по самой своей природе этот синтез нельзя отнести к числу эффективных, так как даже при

теоретическом балансе более 30% от массы продуктов реакции составляет вода. Судя по патентным данным [394], суммарный мольный выход пиридина и 3-пиколина заметно ниже теоретического и составляет 40—85%. В качестве катализатора применяют алюмосиликат в чистом виде, либо фторированный или модифицированный оксидами или фторидами металлов. Синтез проводится при 400—500°C.

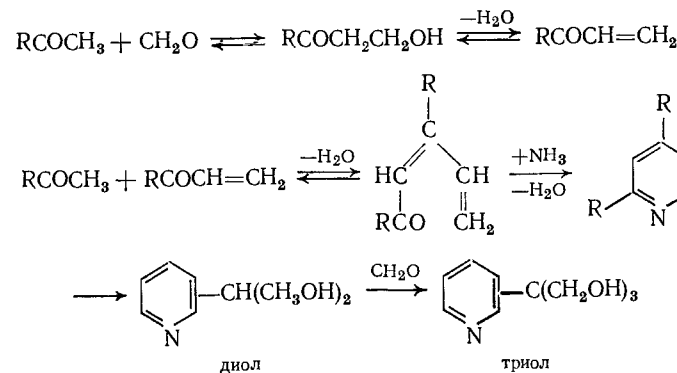
2,6-Лутидин получают конденсацией ацетона, формальдегида и аммиака при 300—500°C над алюмосиликатом



Мольный выход 2,6-лутидина составляет 30—50%.

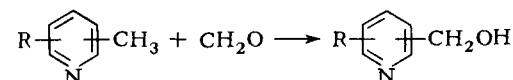
Аналогично 3,5-лутидин может быть получен на основе смесей формальдегида с пропионовым альдегидом или метилэтилакролеином, 2,4-лутидин — с оксидом мезитила, пиридин — с кротонвым альдегидом, 3-пиколин — с 2-метил-2-бутаналом и т. д.

В свете современных воззрений [394], образование алкилпиридинов при соконденсации формальдегида с другим карбонильным соединением и аммиаком может быть представлен следующей схемой:



где $R = \text{H}, \text{CH}_3$ и т. д.

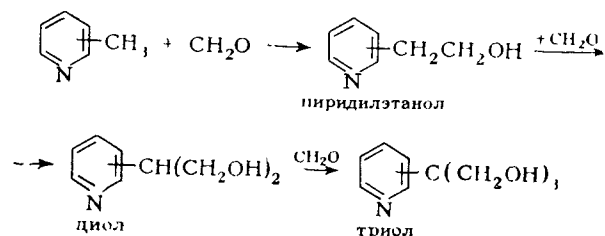
Основным методом получения винилпиридинов [395] является оксиметилирование соответствующих метилпиридинов в пиридилэтаноле (метод Ладенбурга):



где $R = \text{H}, \text{CH}_3$ или C_2H_5 .

Формальдегид присоединяется к метильным группам, занимающим положение 2-, 4- или 6- в пиридиновом кольце. Группа R соответственно располагается в положении 3 или 5.

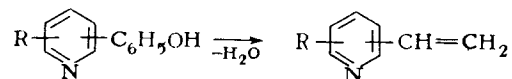
Реакцию обычно проводят в жидкой фазе под давлением, при 150—300 °С. Формальдегид применяется либо в виде водного раствора, либо в виде параформа. Вследствие высокой подвижности водородных атомов метильной группы исходного метилпиридина, эта группа может последовательно присоединять и вторую, и третью метилольные группы:



Преимущественному образованию пиридилэтанола, очевидно, способствует избыток пиридина и снижение рабочей концентрации формальдегида. Синтез пиридилэтанола чаще всего проводят чисто термически, в отсутствие катализаторов, однако в некоторых случаях добавляют небольшие количества мягких кислотных агентов (персульфат калия, уксусная кислота).

Из сопоставления патентных данных [394] следует, что селективность образования пиридилэтанола по пиридину достигает 90—95% при конверсии 20—30%.

На второй стадии алкилпиридилэтанол подвергается дегидратации с получением алкилвинилпиридина



Реакция протекает в присутствии кислотно-основных катализаторов как в жидкой, так и в паровой фазе. В жидкой фазе процесс чаще всего ведут в присутствии щелочей, с непрерывной отгонкой образующегося продукта, преимущественно в виде водного или какого-либо другого азеотропа. В паровой фазе дегидратация проводится над обычными для этой реакции катализаторами (оксид алюминия, оксид кремния, алюмосиликат и т. д.) при 200—400 °С, с малым временем контакта. В последнее время появились предложения по проведению синтеза по Ланденбургу в одну стадию.

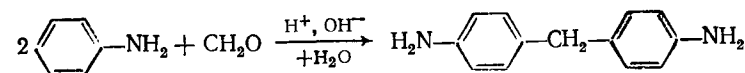
Описанным выше методом на практике получают 2- и 4-винилпиридины, а также 2-винил-5-этилпиридин. Некоторые продукты, в частности 2-метил-5-винилпиридин, получают каталитическим дегидрированием соответствующих диалкилпроизводных пиридина.

Ввиду повышенной реакционной способности винилпиридинов и их склонности к термополимеризации, выделение и очистка этих продуктов требуют соблюдения некоторых мер предосторожности — применения вакуума, а также ингибиторов, наиболее эффективными из которых являются метиленовый синий, пикриновая кислота, 1,4-бензохинон, 4-амино-1-нафтол и др. Для очистки винилпиридинов применяют также методы экстракции, перевода в четвертичные оксалатные или хлоргидратные соли и т. д.

4,4'-Дифенилметандиизоцианат

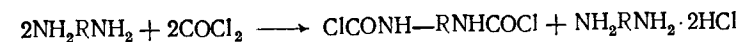
Диизоцианаты — соединения с общей формулой $\text{R}(\text{N}=\text{C}=\text{O})_2$ служат для получения целого ряда полимерных материалов — полиуретанов, полиэфиров, пенопластов и т. д. Одно из наиболее распространенных соединений этого типа — 4,4'-дифенилметандиизоцианат (сокращенное коммерческое название MDI). На производство этого продукта в США в 1981 г. расходовалось 3% всего вырабатываемого формальдегида (см. табл. 2).

Исходное сырье для получения 4,4'-дифенилметандиизоцианата — формальдегид и анилин. Конденсацией этих реагентов в слабощелочном или сильнощелочном растворе получают [1] 4,4'-диаминодифенилметан (т. пл. 64—65 °С):



Дальнейшее превращение диаминодифенилметана осуществляется по технологии, характерной для получения большинства диизоцианатов [33]:

1) Обработка фосгеном в растворе ароматического углеводорода или его хлорпроизводного при комнатной температуре с образованием дикарбамоилхлорида



где $\text{R}=\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2$.

При нагревании до 50—70 °С дикарбамоилхлорид, отщепляя HCl, превращается в диизоцианат



Производство диизоцианатов осуществляется как по периодической, так и по непрерывной схеме.

1. СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ФОРМАЛЬДЕГИДА [34, 35]

Металл или сплав (массовое содержание элемента, %)	Массовое содержание в растворе, %	T, °C	Скорость коррозии (продолжительность испытания, в ч), мм/год	
Алюминий холоднокатанный (Al 99,3)	CH ₂ O 1	20	0,00	
		60—70	0,59	
	CH ₂ O 5	20	0,13	
		60—70	1,95	
	CH ₂ O 10	20	0,18	
		60—70	4,1	
CH ₂ O 20	20	0,32		
	60—70	4,1		
Алюминий отожженный (Al 99,9)	CH ₂ O 1	20	0,17	
		20	<0,01	
	CH ₂ O 5	60—70	0,92	
		20	0,22	
	CH ₂ O 10	60—70	2,6	
		20	0,18	
CH ₂ O 20	60—70	4,9		
	20	0,28		
Алюминий (Al 99,5)	CH ₂ O 37, CH ₃ OH 1 пары	65	0,002(744)	
		20	0,1	
	CH ₂ O 40	Кипение	0,1	
		Неприменим		
	Технический формалин	HCOOH ≤ 1,0 CH ₂ O 40	20	<0,1
			Кипение	Значительная 0,21(4000)
Алюминий оксидированный	CH ₂ O 10	20		
Алюминиево-кремнистый сплав Al2	пары	65	<0,002(744)	
Алюминиево-магниевый сплав (Mg 1—2,5)	CH ₂ O 10	20	0,0006(4000)	
Алюминиево-магниевый сплав (Mg 3,8—10,3)		20	0,192(4000)	
Алюминиево-магниево-марганцевый сплав (Mg 1,5—2,3)	CH ₂ O 12—15, HCOOH 2	135	0,018(648)	
Бронза алюминиевая БрА5	CH ₂ O 20, ацетон 10—15, HCOOH 0,1	135	0,013(604)	
		135	0,03(648)	
Бронза кремнистая (Si 1,5)	CH ₂ O 12—15, HCOOH 2	135	<0,01(1704)	
		135		
Железо (С 0,03)	CH ₂ O, ацетон 10—15, HCOOH 0,1	—	Незначительная коррозия	
		—		

Металл или сплав (массовое содержание элемента, %)	Массовое содержание в растворе, %	T, °C	Скорость коррозии (продолжительность испытания, в ч), мм/год
Латунь Л070-1	CH ₂ O 20, ацетон 10—15, HCOOH 0,1	135	0,01(1704)
Латунь Медь МЗ Медь	CH ₂ O 40	20—100	0,1—1,0
		135	0,01
Никель (Ni 98,5—99,8)	CH ₂ O 10, HCOOH следы	104	0,013(1928)
		20 — кипение	<0,1
Никелевый сплав (Ni 70)	CH ₂ O 2, HCOOH 0,2	120	0,008(3312)
		104	0,023(1928)
	CH ₂ O 10, HCOOH следы	117	0,005(1928)
		65	0,002(744)
	пары	125	0,28(648)
		135	0,06(1704)
Никелевый сплав (Ni 70)	ацетон 10—15, HCOOH 0,1	135	0,08(720)
		135	0,08(720)
	CH ₂ O 40—60, HCOOH 1—4, пары	104	0,013(1928)
		117	0,005(1928)
	пары	65	<0,002(744)
		135	0,20(648)
Сплав Н70М27Ф	CH ₂ O 10—12, HCOOH 2	135	0,12(1704)
		135	
Сплав Н55Х15М16В	CH ₂ O 20, ацетон 10—15, HCOOH 0,1	20 — кипение	<0,1
		135	0,002
Никелево-медножелезный сплав (монель-металл)	CH ₂ O 40	20 — кипение	<0,1
		104	0,013
Никелево-хроможелезный сплав (Cr 13, Fe 6,5)	CH ₂ O 2, HCOOH 0,2	135	0,20
		120	0,002(3312)
	пары	65	<0,002(744)
		120	0,015(3312)
	CH ₂ O 10, HCOOH следы	104	0,002(1928)
		117	0,002(1928)
CH ₂ O 10—12, HCOOH 2	135	1,67(648)	
	135	0,76(1704)	

Металл или сплав (массовое содержание элемента, %)	Массовое содержание в растворе, %	T, °C	Скорость коррозии (продолжительность испытания, в ч), мм/год
Олово (Sn 94,9)	CH ₂ O 10, HCOOH отсутствует	20	<0,1
	CH ₂ O 20, HCOOH присутствует	20	Неприменимо
Свинец	CH ₂ O 40	20—135	0,05—0,09
Серебро		20 — кипение	<0,1
Сталь углеродистая 0,8 КП	CH ₂ O 12—15, HCOOH 2	135	Неприменима (648)
	CH ₂ O 37, CH ₃ OH 1	36	0,48(1928)
	CH ₂ O 40, CH ₃ OH 1, HCOOH 0,1	20	0,56(672)
Стали хромистые 1 X13, 2 X13, X17	CH ₂ O 40	20 — кипение	0,1
Сталь хромомарганцовистая (Сг 18, Мп 8,5—9)	CH ₂ O 40	20 — кипение	0,1
Сталь хромомолибденовая (Сг 17—18, Мо 1—1,8)	То же	20 — кипение	0,1
Стали хромоникелевые (Сг 17, Ni 9—13)	CH ₂ O 2, HCOOH 0,2	120	0,005 (3212)
	CH ₂ O 10	104	0,002(1928)
	CH ₂ O 10, HCOOH следы	117	0,01(1928)
	CH ₂ O 12—15, HCOOH 2	135	Неприменимы (648)
	CH ₂ O 20, ацетон 10—15, HCOOH 0,1	135	0,02(1704)
	пары	65	0,002(744)
	CH ₂ O 17, CH ₃ OH 1	36	0,002(1928)
	CH ₂ O 40, ацетон 10, HCOOH 0,1	20	0,66(672)
Стали хромоникелевые X18N10T, 0X18N10T	CH ₂ O 40	135	<0,1
Стали хромоникелемолибденовые X17N13M2T, X17N13M3T	CH ₂ O 2, HCOOH 0,2	120	<0,002(3312)
	CH ₂ O 10	104	0,0152(1928)
	CH ₂ O 10, HCOOH следы	117	0,025(1928)
	пары	65	<0,002(744)
	CH ₂ O 12—15, HCOOH 2	135	1,1—1,8(648)
	CH ₂ O 20, ацетон 10—15, HCOOH 0,1	135	<0,002(1704)
	CH ₂ O 37, CH ₃ OH 1	36	<0,002(1928)
	CH ₂ O 40, CH ₃ OH 1	20	<0,002(672)
	CH ₃ OH 10, HCOOH 0,1		

Металл или сплав (массовое содержание элемента, %)	Массовое содержание в растворе, %	T, °C	Скорость коррозии (продолжительность испытания, в ч), мм/год
То же и 0X23N28M3Д3Т (Сг 20, Ni 24, Мо 3)	CH ₂ O 40	20 — кипение	<0,1
	CH ₂ O 10	104	0,002(1928)
	CH ₂ O 10, HCOOH следы	117	0,002(1928)
Тантал	CH ₂ O 40	20—100	0,1
Титан (Ti 99)	CH ₂ O 7, HCOOH 0,5	70	Применим
Хастеллой С	CH ₂ O 37, CH ₂ O 20, ацетон 10—15, HCOOH 0,1	Кипение	<0,0001
	CH ₂ O 40	135	0,002(1704)
Чугуны серные	CH ₂ O 40	20	0,07
Чугун хромистый (С 1—2,5, Si 0,57—1,70, Сг 34,4)		20	0,1
Чугун хромомолибденовый (Сг 32, Мо 2,4)		20	0,1

2. СТОЙКОСТЬ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Материал	Массовое содержание CH ₂ O, %	T, °C	Стойкость
Антегмит АТМ-1	40	20 — кипение	Стоек
Арзамит-1 и 2	40	20	То же
Бетон гидравлический	Любое	20	Нестоек
Битум, битуминозные материалы	Слабый раствор	60	Стоек
	40	20	То же
	40	60	Относительно стоек
Винипласт	40	60	Стоек
Графит бакелитированный, графит пропитанный, графит	Любое	20 — кипение	То же
Дерево	40	20	»
Замазка арзамитная	40	20—120	»
Замазка силикатная кислотнo-упорная	Любое	Кипение	»
Керамика, стекло, фарфор	»	»	»
Пек асфальтовый	37	20	Нестоек
Лак бакелитовый	40	20—100	Стоек
Лак перхлорвиниловый	40	20—60	То же
Пентапласт	40	20—105	»
Пластикат полихлорвиниловый	30	20	Относительно стоек
Полиамиды	30	20	Стоек, нестойк
Полиизобутилен	30	20—60	Стоек
Поликарбонат	40	20	Стоек, нестойк
Полиметилметакрилат	40	20—60	То же
Полипропилен	40	20—60	Стоек

Продолжение

Материал	Массовое содержание CH ₂ O, %	T, °C	Стойкость
Полистирол	40	20—50	Относительно стоек
Полиэтилен	37	50	Стойк
Резина на основе каучука бутадиен-стирольного	40	20—100	То же
	40	20	»
бутадиен-нитрильного	40	20—60	Стойк, относительно стоек
	40	20	Стойк
бутилкаучука	40	20—60	Стойк, нестойк
	40	20—60	Стойк
натурального	40	20—60	Стойк, относительно стоек
	40	65	То же
полисульфидного	40	60	Стойк
силоксанового	40	60	Стойк
хайпалон	37	20	То же
хлоропренового	40	20	Стойк, относительно стоек
фторкаучука	40	20	Стойк
Смола			
кремнийорганическая	40	20	То же
полиэфирная	40	20—70	»
фуриловая	37	120	»
эпоксидная	40	90	»
Сополимер винилхлорида	40	25	Относительно стоек
с винилиденхлоридом	40	25—95	Стойк
Стеклопластики	40	20	»
Текстолит	—	20	»
Фаолит А	—	20	»
Фторопласт 3	40	20—60	»
Фторопласт 4	40	20 — кипение	»
Цемент			
серный	Любое	90	Стойк
полиэфирный	37	25	Нестоек
фенолоформальдегидный	37	120	Стойк
эпоксидный	37	90	»
Эбонит на основе натурального каучука	40	65	Стойк
Эмаль			
кислотоупорная	40	150	»
перхлорвиниловая	40	20	»

3. СТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ [34, 35]

Металл или сплав (массовое содержание элемента, %)	Массовое содержание муравьиной кислоты, %	T, °C	Скорость коррозии (продолжительность испытания в ч), мм/год	
Алюминий	≤10	20	0,016—0,037	
	20—50		0,04—0,14	
	90—100		0,02—0,16	
	Алюминий (Al 99,5)	100	Кипение	0,02
	Алюминиево-кремнистый сплав Al2	10		0,05 (2600)
	Алюминиево-марганцовистый сплав (Mn 1,1)	100	20	0,02 (8800)
	Алюминиево-медный сплав Д1П	10		0,006 (2600)
	Алюминиево-медноцинковый сплав (Cu 2—5, Zn 8—12)	100		0,06 (8800)
	Бронза	10		0,004 (8800)
	алюминиевая	≤10	20—100	<0,05
20—50		30	0,08	
То же		60—100	0,58—1,3	
90—100		20	0,25	
То же		100	0,33	
оловянистая		10—50	20	10
		90—100	Любая	Неприменим
		≤10	20—80	0,1—1,0
		20—50	20	<0,1
		То же	80	0,68 (500)
	Латунь ЛО 68-1	20	0,1—1,0	
	Латунь	90—100	20	0,29
	Медь	≤10 (неаэрируемая)	20	3
		≤10	Кипение	0,1, 8
		20—50	20	<0,1
	То же	Кипение	0,18—0,37	
	85	»	0,507	
	90—100	20—100	0,1—1,0	
Молибден	10	20	<0,01	
	20	20	0,025	
	1	100	0,41	
	≤10	20—100	<0,5	
	20—50	20	0,075	
	90—100	60 — кипение	0,58—0,75	
	Никель (Ni 98,5—99,8)	20—100	20	0,25—0,33
	Никель	10	20	<0,1
		20—50	20	<1,0
		100	100	<3,0
	85	100	0,45	
	90—100	20—60	0,1—1,0	
Никелево-медный сплав (С 25—30)	2,2 (аэрируемая)	20	0,35	
	30 (неаэрируемая)	20	0,08	
	30	60	0,58	
	90	20	0,25	
	90	100	0,33	
	90	20	<0,1	
	90	100	0,48	
	Никелево-хроможелезный сплав, нихром (Cr 14—16, Fe 14—18)	пары	100	0,31

Продолжение

Металл или сплав (массовое содержание элемента, %)	Массовое содержание муравьиной кислоты, %	T, °C	Скорость коррозии (продолжительность испытания в ч), мм/год
Никелево-хроможелезный сплав (Cr 22, Fe 6)	25—80	20 — кипение	<0,1
Ниобий (Nb 99,8)	13—25	20—100	<0,001
Платина	Любое (неаэрированная)	100	<0,001
Свинец (С 4)	3,5	20	0,05
Свинец	20—50	20	>10
	90—100	20	>10
	95	20	0,007
Серебро	≤10	20	0,00—0,01
	20—50	20	<0,1
	90—100 (неаэрированная)	20	0,000
Стали углеродистые	≤10	20	1,53
	≤10	50—100	>10
	20—50	20	0,63—0,74
			Нестойки
		50—100	>10
		20	>10
хромистые X13	2	Кипение	>10
	≤10	20—60	3—10
	20—50	20	0,1—6,6
		100	>10
	90—100	20—40	1,0—3,0
X13, X17		Кипение	>10
X17	10	20	0,1—3,0
X17, X25, X28	20—50	20	3—10
	90—100	20	0,1—1,0
		60	1,0—3,0
X25, X28	≤10	20—60	То же
		100	3—10
хромомарганцовистая (Mn 9, Si 7, Cr 18)	10—100	Любая	Неприменима
хромомолибденовая (Cr 17—20, Mo 1—1,5)	10—50	20	<0,1
	10	Кипение	<10,0
	50	20	>10,0
хромоникелевые X21H5T	5	20—70	0,000
	≤10	100 — кипение	0,1
	20—50	140	>10
X18H10T	5	20—70	0,000
	≤10	100	0,1—3,0
	20—50	20—70	0,00
		Кипение	>10
	90—100	20	<0,1
		Кипение	1—10
0X18H10, X18H9, 2X18H9, X18H9Г, 0X18H12Б	50—100	20	<0,1
	50	Кипение	>10,0
хромоникелемолибденовые X17H13M2T	≤10	20 — кипение	<0,1
	20—50	20—100	0,0—1,0
	90—100	20—60	<0,1

Продолжение

Металл или сплав (массовое содержание элемента, %)	Массовое содержание муравьиной кислоты, %	T, °C	Скорость коррозии (продолжительность испытания в ч), мм/год
X17H13M2T, X17H13M3T хромоникелемолибденомолибденовая 0X23H28M3Д3T	50	80	0,18 (500)
	≤10 (аэрированная)	35	0,0032 (144)
		60	0,009 (144)
		100	0,13 (144)
	≤10	Кипение	0,16 (144)
	25 (аэрированная)	35	0,0032 (144)
	25 (аэрированная)	60	0,71 (144)
	25 (аэрированная)	100	0,1 (144)
	25 (неаэрированная)	Кипение	0,16 (144)
	50 (аэрированная)	35	0,0037 (144)
		60	0,39 (144)
		100	0,62 (144)
	50 (неаэрированная)	Кипение	0,048 (144)
	90 (аэрированная)	35	0,032 (144)
		60	0,44 (144)
		100	0,87 (144)
	90 (неаэрированная)	Кипение	0,028 (144)
Тантал	≤10	20 — кипение	0,000
Тантал (Ta 99,9)	10	100	0,01
Тантал	20—50	20 — кипение	<0,001
	90—100	20—100	0,000
Титан	≤10	60—100	<0,005
		200	0,007
	20—50	Кипение	1,2—5,08
	90—100	20—60	<0,005
	20—60	Кипение	0,0012
Титан BT1	30	>	1,2—2,05 (100)
	30 (аэрированная)	80	0,002 (300)
	30 (неаэрированная)	95	<0,01 (300)
	50	80	0,0018 (500)
	50 (неаэрированная)	95	<0,01 (300)
	30 (неаэрированная)	95	0,98 (300)
Титаноалюминиевый сплав 0T4	30 (аэрированная)	80	0,002 (300)
		95	0,01 (300)
	50 (неаэрированная и аэрированная)	95	0,06 (300)
	50	Кипение	7,1 (100)
Титаноалюминиево-хромистый сплав BT3	50—60	200	<0,1 (125)
Титаноалюминиево-хромомолибденовый сплав BT15	5—25	200	<0,1 (125)
	60	200	<1,0 (125)

Продолжение

Металл или сплав (массовое содержание элемента, %)	Массовое содержание муравьиной кислоты, %	T, °C	Скорость коррозии (продолжительность испытания в ч), мм/год
Титаножелезный сплав (Fe 5—15)	25	Кипение	Неприменим
Титано молибденовый сплав (Mo 0,5—20)	25	»	<0,01
Титано медный сплав	25	»	2,08—4,16
Титано ниобиевый сплав (Nb 10)	60—85		<0,1 (125)
(Nb 20)	25—60		<0,01 (125)
Титано оловянистый сплав (Sn 0,5)	5		<0,1 (125)
	25		<0,5 (125)
	60		<5,0 (125)
(Sn 1,0)	5		<0,01 (125)
	25		<0,01 (125)
	100		<2,0 (125)
Титано палладиевый сплав (Pd 0,1—0,2)	60		<0,1 (125)
	60		<0,01 (125)
	85		<0,1 (125)
Титано танталовый сплав (Ta 1)	5—25	200	<0,1 (125)
	60—85		<3,0 (125)
(Ta 2)	25		<0,1 (125)
	60		<0,8 (125)
Титано циркониевый сплав (Zr 2)	5		<0,1 (125)
	25—85		<0,5 (125)
(Zr 5)	5—25		<0,1 (125)
	60		<0,5 (125)
	85		<2,0 (125)
(Zr 10)	5—25		<0,01 (125)
Цирконий (Zr 99,9)	10 (неаэрированная)	Кипение	0,0002 (144)
	10 (аэрированная)	100	0,0007 (144)
	25 (аэрированная)	Кипение	0,0007 (144)
	50 (неаэрированная)	»	0,0047 (144)
	100 (аэрированная)	100	0,0012 (144)
Чугуны			
серный	5	20	Неприменим
кремнистый С15	10	20—70	<0,1
	10	100	<3,0
	50	20—70	<0,1
	50	100	<1,0
хромистый (Сг 30—33)	10—50	20	<0,1
	10	Кипение	<1,0
	50	»	<10,0
	100	»	<1,0
хромомолибденовый (Mo 2—2,4)	10—100	20	<0,1
		Кипение	<1,0

4. Стойкость неметаллических материалов и покрытий в водных растворах муравьиной кислоты [34, 35]

Материал	Массовое содержание HCOOH, %	T, °C	Стойкость материала
Антегмит	≤100	20 — кипение	Стоен
Арзамиты-1, -2 и -3	»	»	»
Асбовинил	≤50	20	»
		40	Относительно стоек
Асбопеколит	≤100	20	Стоен
Базальт, диабаз (плавильные)		20	»
Бетон, цемент гидравлический кислотоупорный	5	20	Нестоек
	≤100	20—100	Стоек
Битуминоль	≤60	20	»
Битумобетон	Слабый раствор	200	»
Битумные материалы	≤50	200	»
	20—50	60	Нестоек
	90—100	20—60	»
Винипласт	≤50	40	Стоек
	100	60	»
Гагат	≤100	20	»
Герметик силиконовый на основе каучука СКТН	10	20	Нестоек
Герметик тиоколовый У-30М	10	20	»
Графит и уголь бакелитированные непропитанные	100	Кипение	Стоек
		»	»
Древесина бакелитированная непропитанная	100	20	»
	≤10	20	Относительно стоек
Замазка кислотоупорная силикатная	≤100	Кипение	Стоек
Кварц, керамика, кислотоупоры природные, ситалл, стекло, фарфор		»	»
Лак бакелитовый	100	20	»
перхлорвиниловый	≤10	20	»
	20—50	20	Относительно стоек
	90—100	60	Нестоек
этинолевый	20	20	Стоен
	≤20	40	Относительно стоек
Пентапласт	90	До 105	Стоек
Пластикат поливинилхлоридный	Слабый раствор	40	»
Полиамиды	≤100	20	Нестоек
Полиарилаты	≤10	20	Стоек
Поливинилхлорид	≤50	20—40	»
	20—50	60	Относительно стоек
	90—100	60	Нестоек

Продолжение

Материал	Массовое содержание HCOOH, %	T, °C	Стойкость материала
Полиизобутилен ПСГ	60	75	Стоек
Поликарбонаты	≤10 20—100	20 70	» Нестоек
Полиметилметакрилат	≤50 90—100	20 20—60	Стоек Нестоек
Полипропилен	≤100	То же	Стоек
Полистирол	≤50 90—100 То же	20—50 20 50	» » Нестоек
Полиэтилен	≤10 20—100	20—80 20—60	Стоек »
Полиэтилен хлорсульфированный (хайпалон)	Высокое	70	Нестоек
Резина на основе каучука бутадиен-нитрильного	20 20—50 90—100	50 20—50 20 60	Стоек Стоек, относительно стоек Стоек Относительно стоек
бутадиен-стирольного	≤50	20 50—60	Стоек Нестоек
бутилкаучука натурального	100 ≤10 20—50 90—100	20—70 20 20 20	Стоек Стоек, нестойк Стоек Относительно стоек Нестоек
полисульфидного	≤10	60	»
уретанового	≤100	20—60 20	»
хлоропренового	≤10 20—50 90—100	20 70 20—70 20 60	Стоек Относительно стоек Стоек, нестойк Стоек Относительно стоек
ХСПЭ	≤100 90—100	20 70	Стоек Нестоек
фторкаучука	≤50	70	»
Смоли полиэфирные	≤10 20—50	20 20 60	Стоек, нестойк Стоек Нестоек

Продолжение

Материал	Массовое содержание HCOOH, %	T, °C	Стойкость материала
фурановые	≤50 90—100	20—60 25—120	Стоек »
эпоксидные	≤50 90—100	20—60 20 60—95	» » Относительно стоек
Стеклопластики		25—95	Стоек
Текстолит	20	20	Относительно стоек
Фаолит	≤50 90—100	20—95 20	» »
Фторопласт-3	≤100	20—60	»
Фторопласт-4		20 — кипение	»
Эбонит на основе каучука бутадиен-нитрильного	20	20	»
бутадиен-стирольного	20	20	»
натурального	40	65	»
Эмаль силикатная кислотоупорная	≤100	Кипение	»

5. Скорость коррозии металлов и сплавов в метиловом спирте и его водных растворах при 20 °C [34]

Материал	Массовое содержание CH ₃ OH, %	Скорость коррозии, мм/год
Алюминий	2—20 5—40 75—100	<0,0001 0,0004 0,002
Бронзы, латуни, медь	—	Применим
Магний	—	Неприменим
Никелемедный сплав	—	<0,1
Свинец С ₄	Технический спирт	Неприменим
Стали углеродистая	99,7	Применима
хлористая 1X13	—	»
хромоникелевые, хромомарганцовистые, хромоникелемолибденовые	—	<0,1
Цинк	Технический спирт	Неприменим
Чугун серый	98—100	Применим

**РЕФРАКТОДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
В ФОРМАЛИНЕ**

Верхняя строка после значения показателя преломления — массовое содержание формаль-

Показатель преломления	Плотность								
	1,077	1,078	1,079	1,080	1,081	1,082	1,083	1,084	1,085
1,3750	35,45	35,5	35,5	35,5	35,5	35,55	35,6	35,6	36,65
	12,4	12,1	11,7	11,4	11,1	10,8	10,3	9,9	9,5
1,3751	35,5	35,55	35,55	35,55	35,55	35,6	36,65	35,65	35,7
	12,5	12,2	11,8	11,5	11,2	10,9	10,4	10,0	9,6
1,3752	35,6	35,6	35,6	35,6	35,6	35,65	35,7	35,7	35,8
	12,6	12,3	11,9	11,55	11,25	11,0	10,5	10,05	9,7
1,3753	35,65	35,65	35,65	36,65	35,65	35,7	35,8	35,8	35,90
	12,7	12,4	12,0	11,6	11,3	11,05	10,55	10,1	9,8
1,3754	35,7	35,7	35,75	35,75	35,75	35,75	35,85	35,85	35,95
	12,8	12,5	12,05	11,7	11,4	11,1	10,6	10,2	9,85
1,3755	35,8	35,8	35,85	35,85	35,85	35,85	35,9	35,9	36,0
	12,9	12,6	12,1	11,8	11,5	11,2	10,7	10,3	9,9
1,3756	35,9	35,9	35,95	35,95	35,95	35,95	36,0	36,0	36,05
	13,0	12,7	12,2	11,9	11,6	11,3	10,8	10,4	10,0
1,3757	35,95	35,95	36,05	36,05	36,05	36,05	36,1	36,1	36,1
	13,1	12,8	12,3	12,0	11,7	11,4	10,9	10,5	10,1
1,3758	36,05	36,05	36,15	36,15	36,15	36,15	36,2	36,2	36,2
	13,2	12,9	12,4	12,1	11,8	11,5	11,0	10,6	10,2
1,3759	36,15	36,15	36,2	36,2	36,2	36,25	36,3	36,3	36,3
	13,3	12,95	12,5	12,2	11,85	11,55	11,1	10,7	10,3
1,3760	36,25	36,25	36,3	36,3	36,3	36,35	36,4	36,4	36,4
	13,4	13,0	12,6	12,3	11,9	11,6	11,2	10,8	10,4
1,3761	36,3	36,3	36,35	36,35	36,35	36,4	36,45	36,45	36,45
	13,5	13,1	12,7	12,4	12,0	11,7	11,3	10,9	10,5
1,3762	36,35	36,35	36,4	36,4	36,4	36,45	36,5	36,5	36,5
	13,55	13,2	12,8	12,5	12,05	11,75	11,4	11,0	10,6
1,3763	36,4	36,4	36,45	36,45	36,5	36,55	36,55	36,55	36,6
	13,6	13,3	12,9	12,55	12,1	11,8	11,45	11,05	10,65
1,3764	36,45	36,45	36,55	36,55	36,6	36,6	36,6	36,6	36,7
	13,7	13,4	13,0	12,6	12,2	11,9	11,5	11,1	10,7

СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА И МЕТИЛОВОГО СПИРТА

дегида, нижняя — метанола, %

Формалина, г/см ³										
1,086	1,087	1,088	1,089	1,090	1,091	1,092	1,093	1,094	1,095	1,096
35,7	35,75	35,75	35,8	35,8	35,8	35,8	35,85	35,9	35,9	35,9
9,2	8,8	8,4	8,0	7,7	7,4	7,0	6,6	6,2	5,8	5,4
35,75	35,75	35,8	35,85	35,85	35,85	35,9	35,9	35,95	35,95	36,0
9,3	8,9	8,55	8,1	7,8	7,5	7,05	6,65	6,3	5,9	5,5
35,8	35,85	35,9	35,9	35,95	35,95	36,0	36,0	36,05	36,05	36,1
9,4	9,0	8,6	8,15	7,85	7,6	7,1	6,7	6,4	6,0	5,6
35,90	35,95	36,0	36,05	35,05	36,1	36,1	36,1	36,15	36,15	36,2
9,5	9,05	8,7	8,2	7,9	7,65	7,2	6,8	6,5	6,1	5,7
35,99	36,0	36,05	36,05	36,1	36,1	36,15	36,15	36,2	36,2	36,26
9,55	9,1	8,8	8,3	8,0	7,7	7,3	6,9	6,55	6,2	5,8
36,0	36,05	36,1	36,1	36,15	36,15	36,2	36,2	36,25	36,25	36,3
9,6	9,2	8,9	8,4	8,1	7,8	7,4	7,0	6,6	6,3	5,9
36,05	36,1	36,15	36,15	36,2	36,2	36,25	36,25	36,3	36,35	36,35
9,7	9,3	9,0	8,5	8,2	7,9	7,5	7,1	6,7	6,4	6,0
36,15	36,2	36,2	36,2	36,25	36,3	36,3	36,3	36,35	36,4	36,4
9,8	9,4	9,1	8,6	8,3	8,0	7,6	7,2	6,8	6,5	6,1
36,25	36,3	36,3	36,3	36,35	36,4	36,4	36,4	36,45	36,5	36,5
9,9	9,5	9,2	8,7	8,4	8,1	7,7	7,3	6,9	6,6	6,2
36,35	36,4	36,4	36,4	36,45	36,5	36,5	36,5	36,55	36,6	36,6
10,0	9,6	9,25	8,8	8,5	8,2	7,8	7,4	7,0	6,7	6,3
36,45	36,5	36,5	36,5	36,55	36,6	36,6	36,6	36,65	36,7	36,7
10,1	9,7	9,3	8,9	8,6	8,3	7,9	7,5	7,1	6,8	6,4
36,5	36,55	36,55	36,55	36,6	36,65	36,65	36,7	36,7	36,75	36,75
10,2	9,8	9,4	8,95	8,7	8,4	8,0	7,55	7,15	6,85	6,45
36,55	36,6	36,6	36,65	36,7	36,7	36,7	36,75	36,75	36,8	36,8
10,25	9,95	9,5	9,0	8,8	8,45	8,05	7,6	7,2	6,9	6,5
36,6	36,65	36,7	36,7	36,75	36,75	36,75	36,8	36,8	36,85	36,85
10,3	10,0	9,55	9,1	8,85	8,5	8,1	7,7	7,3	7,0	6,6
36,7	36,7	36,75	36,75	36,8	36,8	36,8	36,85	36,85	36,9	36,9
10,4	10,1	9,6	9,2	8,9	8,6	8,2	7,8	7,4	7,1	6,7

Показатель преломления	Плотность								
	1,077	1,078	1,079	1,080	1,081	1,082	1,083	1,084	1,085
1,3765	36,55	36,55	36,65	36,65	36,65	36,65	36,65	36,7	36,75
	13,8	13,5	13,05	12,7	12,3	12,0	11,6	11,2	10,8
1,3766	36,65	36,65	36,7	36,7	36,7	36,7	36,7	36,75	36,8
	13,9	13,55	13,1	12,8	12,4	12,1	11,7	11,3	10,9
1,3767	36,7	36,7	36,75	36,75	36,8	36,8	36,8	36,85	36,9
	14,0	13,6	13,2	12,9	12,5	12,2	11,8	11,4	11,0
1,3768	36,8	36,8	36,85	36,85	36,9	36,9	36,9	36,95	37,0
	14,05	13,7	13,3	13,0	12,6	12,3	11,9	11,5	11,1
1,3769	36,9	36,9	36,95	36,95	37,0	37,0	37,0	37,05	37,1
	14,1	13,75	13,35	13,05	12,65	12,35	11,95	11,55	11,15
1,3770	37,0	37,0	37,05	37,05	37,1	37,1	37,1	37,15	37,2
	14,2	13,8	13,4	13,1	12,7	12,4	12,0	11,6	11,2
1,3771	37,05	37,05	37,1	37,1	37,15	37,15	37,15	37,2	37,25
	14,3	13,9	13,5	13,2	12,8	12,5	12,1	11,7	11,3
1,3772	37,1	37,1	37,15	37,2	37,2	37,2	37,2	37,25	37,3
	14,4	14,0	13,6	13,25	12,85	12,6	12,2	11,8	11,4
1,3773	37,2	37,2	37,2	37,25	37,25	37,3	37,3	37,3	37,35
	14,5	14,05	13,7	13,3	12,9	12,65	12,25	11,85	11,5
1,3774	37,3	37,3	37,3	37,35	37,35	37,4	37,4	37,4	37,4
	14,55	14,1	13,75	13,4	13,0	12,7	12,3	11,9	11,55
1,3775	37,4	37,4	37,4	37,45	37,45	37,5	37,5	37,5	37,5
	14,6	14,2	13,8	13,5	13,1	12,8	12,35	12,0	11,6
1,3776	37,5	37,5	37,5	37,55	37,55	37,55	37,6	37,6	37,6
	14,7	14,3	13,9	13,6	13,2	12,9	12,4	12,1	11,7
1,3777	37,6	37,6	37,6	37,65	37,65	37,7	37,7	37,7	37,7
	14,8	14,4	14,0	13,7	13,3	13,0	12,5	12,2	11,8
1,3778	37,7	37,7	37,7	37,75	37,75	37,8	37,8	37,8	37,8
	14,9	14,5	14,05	13,8	13,4	13,1	12,6	12,3	11,9
1,3779	37,8	37,8	37,8	37,85	37,85	37,9	37,9	37,9	37,9
	14,95	14,55	14,1	13,85	13,45	13,15	12,7	12,4	12,0
1,3780	37,9	37,9	37,9	37,95	37,95	38,0	38,0	38,0	38,0
	15,0	14,6	14,2	13,9	13,5	13,2	12,8	12,5	12,1

формацния, г/см ³										
1,086	1,087	1,088	1,089	1,090	1,091	1,092	1,093	1,094	1,095	1,096
36,75	36,75	36,8	36,8	36,85	36,85	36,85	36,9	36,9	36,95	37,0
10,5	10,2	9,7	9,3	9,0	8,7	8,3	7,9	7,5	7,2	6,8
36,8	36,8	36,9	36,9	36,9	36,9	36,95	37,0	37,0	37,05	37,1
10,6	10,3	9,8	9,4	9,1	8,8	8,4	8,0	7,6	7,3	6,9
36,9	36,9	37,0	37,0	37,0	37,0	37,05	37,1	37,1	37,15	37,2
10,7	10,4	9,9	9,5	9,2	8,9	8,5	8,1	7,7	7,4	7,0
37,0	37,0	37,1	37,1	37,1	37,1	37,15	37,2	37,2	37,25	37,3
10,8	10,45	10,0	9,6	9,3	9,0	8,6	8,2	7,8	7,5	7,1
37,1	37,1	37,2	37,2	37,2	37,2	37,25	37,3	37,3	37,35	37,4
10,85	10,5	10,05	9,65	9,35	9,05	8,65	8,25	7,9	7,55	7,15
37,2	37,2	37,25	37,3	37,35	37,4	37,4	37,4	37,4	37,45	37,5
10,9	10,55	10,1	9,7	9,4	9,1	8,7	8,3	8,0	7,6	7,2
37,25	37,25	37,3	37,35	37,4	37,45	37,45	37,45	37,45	37,5	37,5
11,0	10,6	10,2	9,8	9,5	9,2	8,8	8,4	8,05	7,7	7,3
37,3	37,3	37,35	37,4	37,45	37,5	37,5	37,5	37,5	37,55	37,6
11,1	10,7	10,3	9,9	9,6	9,3	8,9	8,5	8,1	7,8	7,4
37,35	37,35	37,4	37,45	37,5	37,55	37,55	37,55	37,55	37,6	37,65
11,2	10,8	10,4	10,0	9,7	9,4	9,0	8,6	8,2	7,9	7,5
37,45	37,45	37,45	37,5	37,55	37,6	37,6	37,6	37,6	37,65	37,7
11,25	10,9	10,5	10,1	9,8	9,5	9,1	8,7	8,3	8,0	7,6
37,55	37,55	37,55	37,6	37,6	37,65	37,65	37,65	37,7	37,7	37,75
11,3	11,0	10,6	10,2	9,9	9,6	9,2	8,8	8,4	8,1	7,7
37,65	37,65	37,65	37,7	37,7	37,7	37,7	37,75	37,8	37,8	37,8
11,4	11,05	10,7	10,3	10,0	9,7	9,3	8,9	8,5	8,2	7,8
37,75	37,75	37,75	37,8	37,8	37,8	37,8	37,85	37,9	37,9	37,9
11,5	11,1	10,8	10,4	10,1	9,8	9,4	9,0	8,6	8,3	7,9
37,85	37,85	37,85	37,9	37,9	37,9	37,9	37,95	38,0	38,0	38,0
11,6	11,2	10,9	10,5	10,2	9,9	9,5	9,1	8,7	8,4	8,0
37,95	37,95	37,95	38,0	38,0	38,0	38,0	38,05	38,1	38,1	38,1
11,7	11,3	11,0	10,6	10,3	10,0	9,6	9,2	8,8	8,45	8,1
38,05	38,05	38,05	38,1	38,1	38,1	38,1	38,15	38,2	38,2	38,2
11,8	11,4	11,1	10,7	10,4	10,1	9,7	9,3	8,9	8,5	8,2

Показатель преломления	Плотность								
	1,097	1,098	1,099	1,100	1,101	1,102	1,103	1,104	1,105
1,3750	35,95 5,0	36,0 4,6	36,0 4,2	36,0 3,9	36,05 3,5	36,10 3,1	36,10 2,6	36,15 2,4	36,2 2,0
1,3751	36,0 5,1	36,05 4,7	36,05 4,3	36,05 4,0	36,1 3,6	36,15 3,2	36,15 2,8	36,2 2,5	36,25 2,1
1,3752	36,05 5,2	36,1 4,8	36,1 4,4	36,1 4,1	36,15 3,7	36,2 3,3	36,2 2,9	36,25 2,6	36,3 2,2
1,3753	36,1 5,3	36,15 4,9	36,15 4,5	36,15 4,2	36,2 3,8	36,25 3,4	36,25 3,0	36,3 2,7	36,4 2,3
1,3754	36,15 5,4	36,2 5,0	36,2 4,6	36,2 4,3	36,3 3,9	36,35 3,5	36,35 3,1	36,4 2,8	36,45 2,4
1,3755	36,2 5,5	36,25 5,1	36,25 4,7	36,3 4,4	35,35 4,0	36,4 3,6	36,4 3,2	36,5 2,9	36,5 2,5
1,3756	36,3 5,6	36,35 5,2	36,4 4,8	36,4 4,5	36,4 4,1	36,5 3,7	36,5 3,3	36,6 3,0	36,6 2,6
1,3757	36,4 5,7	36,45 5,3	36,5 4,9	36,5 4,6	36,5 4,2	36,6 3,8	36,6 3,4	36,7 3,1	36,7 2,7
1,3758	36,5 5,8	36,55 5,4	36,6 5,0	36,6 4,7	36,65 4,3	36,7 3,9	36,7 3,5	36,8 3,2	36,8 2,8
1,3759	36,6 5,9	36,65 5,5	36,7 5,1	36,7 4,8	36,75 4,4	36,8 4,0	36,8 3,6	36,9 3,3	36,9 2,9
1,3760	36,7 6,0	36,75 5,6	36,8 5,2	36,8 4,9	36,85 4,5	36,9 4,1	36,9 3,7	37,0 3,4	37,0 3,0
1,3761	36,75 6,1	36,8 5,7	36,85 5,3	36,85 5,0	36,9 4,6	36,95 4,2	37,0 3,8	37,05 3,5	37,05 3,1
1,3762	36,8 6,2	36,85 5,8	36,9 5,4	36,9 5,1	36,95 4,7	37,0 4,3	37,05 3,9	37,1 3,6	37,1 3,2
1,3763	36,85 6,3	36,9 5,9	37,0 5,5	37,0 5,2	37,0 4,8	37,05 4,4	37,10 4,0	37,15 3,7	37,2 3,3
1,3764	36,9 6,4	36,95 6,0	37,05 5,6	37,05 5,3	37,05 4,9	37,1 4,5	37,15 4,1	37,25 3,8	37,3 3,4
1,3765	37,0 6,5	37,05 6,1	37,1 5,7	37,1 5,4	37,15 5,0	37,2 4,6	37,25 4,2	37,35 3,9	37,4 3,5

Формальна, г/см ³											
1,106	1,107	1,108	1,109	1,110	1,111	1,112	1,113	1,114	1,115	1,116	
36,25 1,7	36,3 1,3	36,35 0,9	36,4 0,6	36,5 0,3	36,5 0						
36,3 1,8	36,35 1,4	36,45 1,0	36,5 0,7	36,55 0,35	36,6 0						
36,35 1,9	36,45 1,5	36,55 1,1	36,6 0,8	36,65 0,4	36,70 0						
36,45 2,0	36,55 1,6	36,6 1,2	36,65 0,9	36,7 0,5	36,75 0,1	36,8 0					
36,5 2,1	36,6 1,7	36,65 1,3	36,75 1,0	36,8 0,6	36,85 0,2	36,9 0					
36,55 2,2	36,65 1,8	36,75 1,4	36,85 1,1	36,9 0,7	36,95 0,3	37,0 0					
36,65 2,3	36,75 1,9	36,8 1,5	36,9 1,2	37,0 0,8	37,05 0,4	37,1 0					
36,75 2,4	36,85 2,0	36,95 1,6	37,0 1,3	37,05 0,9	37,1 0,5	37,15 0,2	37,2 0				
36,85 2,5	36,95 2,1	37,0 1,7	37,05 1,4	37,1 1,0	37,2 0,6	37,25 0,3	37,3 0				
37,0 2,6	37,05 2,2	37,05 1,8	37,1 1,5	37,15 1,1	37,25 0,7	37,3 0,4	37,35 0				
37,05 2,7	37,1 2,3	37,1 1,9	37,15 1,6	37,2 1,2	37,3 0,8	37,35 0,5	37,4 0				
37,1 2,8	37,15 2,4	37,2 2,0	37,25 1,7	37,3 1,3	37,35 0,9	37,45 0,6	37,5 0,2	37,5 0			
37,15 2,9	37,25 2,5	37,3 2,1	37,35 1,8	37,4 1,4	37,45 1,0	37,5 0,7	37,55 0,3	37,6 0			
37,25 3,0	37,35 2,6	37,4 2,2	37,45 1,9	37,5 1,5	37,55 1,1	37,6 0,8	37,65 0,4	37,7 0			
37,35 3,1	36,4 2,7	37,45 2,3	37,5 2,0	37,55 1,6	37,6 1,2	37,65 0,9	37,7 0,5	37,75 0,2	37,8 0		
37,45 3,2	37,5 2,8	37,55 2,4	37,6 2,1	37,65 1,7	37,7 1,3	37,75 1,0	37,8 0,6	37,85 0,3	37,9 0		

Показатель преломления	Плотность								
	1,097	1,098	1,099	1,100	1,101	1,102	1,103	1,104	1,105
1,3766	37,1 6,6	37,15 6,2	37,2 5,8	37,2 5,5	37,2 5,1	37,25 4,7	37,3 4,3	37,4 4,0	37,45 3,6
1,3767	37,2 6,7	37,25 6,3	37,3 5,9	37,3 5,6	37,3 5,2	37,35 4,8	37,4 4,4	37,45 4,1	37,5 3,7
1,3768	37,3 6,8	37,35 5,4	37,4 6,0	37,4 5,7	37,4 5,3	37,4 4,9	37,5 4,5	37,55 4,2	37,6 3,8
1,3769	37,4 6,85	37,45 6,5	37,5 6,1	37,5 5,8	37,5 5,4	37,55 5,0	37,6 4,6	37,65 4,3	37,7 3,9
1,3770	37,5 6,9	37,55 6,6	37,6 6,2	37,6 5,9	37,6 5,5	37,65 5,1	37,7 4,7	37,75 4,4	37,8 4,0
1,3771	37,55 7,0	37,55 6,7	37,6 6,3	37,6 6,0	37,65 5,6	37,7 5,2	37,75 4,8	37,8 4,5	37,85 4,1
1,3772	37,6 7,1	37,6 6,8	37,7 6,4	37,7 6,1	37,7 5,7	37,75 5,3	37,8 4,9	37,85 4,6	37,9 4,2
1,3773	37,65 7,2	37,65 6,9	37,7 6,5	37,7 6,2	37,75 5,8	37,8 5,4	37,85 5,0	37,9 4,7	37,95 4,3
1,3774	37,7 7,3	37,75 7,0	37,8 6,6	37,8 6,3	37,8 5,9	37,85 5,5	37,9 5,1	37,95 4,8	38,0 4,4
1,3775	37,75 7,4	37,8 7,1	37,85 6,7	37,85 6,4	37,85 6,0	37,9 5,6	37,95 5,2	38,0 4,9	38,05 4,5
1,3776	37,85 7,5	37,9 7,2	37,9 6,8	37,9 6,5	37,9 6,1	38,0 5,7	38,0 5,3	38,05 5,0	38,1 4,6
1,3777	37,95 7,6	38,0 7,3	38,0 6,9	38,0 6,6	38,0 6,2	38,1 5,8	38,1 5,4	38,15 5,1	38,2 4,7
1,3778	38,05 7,7	38,1 7,4	38,1 7,0	38,1 6,7	38,1 6,3	38,2 5,9	38,2 5,5	38,25 5,2	38,3 4,8
1,3779	38,15 7,8	38,2 7,5	38,2 7,1	38,2 6,8	38,2 6,4	38,3 6,0	38,3 5,6	38,35 5,3	38,4 4,9
1,3780	38,25 7,9	38,3 7,6	38,3 7,2	38,3 6,9	38,3 6,5	38,35 6,1	38,4 5,7	38,45 5,4	38,5 5,0

формалина, г/см ³											
1,106	1,107	1,108	1,109	1,110	1,111	1,112	1,113	1,114	1,115	1,116	
37,5	37,55	37,6	37,65	37,7	37,75	37,8	37,85	37,9	37,95	38,0	
3,3	2,9	2,5	2,2	1,8	1,4	1,1	0,7	0,4	0		
37,55	37,6	37,65	37,7	37,75	37,8	37,85	37,9	37,95	38,0	38,0	
3,4	3,0	2,6	2,3	1,9	1,5	1,2	0,8	0,5	0		
37,6	37,65	37,7	37,75	37,8	37,85	37,9	37,95	38,0	38,05	38,1	
3,5	3,1	2,7	2,4	2,0	1,6	1,3	0,9	0,6	0,2	0	
37,7	37,75	37,8	37,85	37,9	37,95	38,0	38,05	38,1	38,15	38,2	
3,6	3,2	2,8	2,5	2,1	1,7	1,4	1,0	0,7	0,3	0	
37,8	37,85	37,9	37,9	37,95	38,05	38,1	38,15	38,2	38,25	38,3	
3,7	3,3	2,9	2,6	2,2	1,8	1,5	1,1	0,8	0,4	0	
37,9	37,95	38,0	38,0	38,05	38,15	38,2	38,25	38,3	38,35	38,4	
3,8	3,4	3,0	2,7	2,3	1,9	1,6	1,2	0,9	0,5	0	
37,95	38,0	38,05	38,1	38,15	38,2	38,25	38,3	38,35	38,4	38,45	
3,9	3,5	3,1	2,8	2,4	2,0	1,7	1,3	1,0	0,6	0	
38,0	38,05	38,1	38,15	38,2	38,25	38,3	38,35	38,4	38,45	38,5	
4,0	3,6	3,2	2,9	2,5	2,1	1,8	1,4	1,1	0,7	0,3	
38,05	38,1	38,15	38,2	38,25	38,3	38,35	38,4	38,45	38,5	38,55	
4,1	3,7	3,3	3,0	2,6	2,2	1,9	1,5	1,2	0,8	0,4	
38,1	38,15	38,2	38,25	38,3	38,35	38,4	38,45	38,5	38,6	38,65	
4,2	3,8	3,4	3,1	2,7	2,3	2,0	1,6	1,3	0,9	0,5	
38,15	38,25	38,3	38,35	38,4	38,45	38,5	38,55	38,6	38,65	38,7	
4,3	3,9	3,5	3,2	2,8	2,4	2,1	1,7	1,4	1,0	0,6	
38,25	38,35	38,4	38,45	38,5	38,55	38,6	38,65	38,7	38,75	38,8	
4,4	4,0	3,6	3,3	2,9	2,5	2,2	1,8	1,5	1,1	0,7	
38,35	38,45	38,5	38,55	38,6	38,65	38,7	38,75	38,8	38,85	38,9	
4,5	4,1	3,7	3,4	3,0	2,6	2,3	1,9	1,6	1,2	0,8	
38,45	38,5	38,55	38,6	38,65	38,7	38,75	38,8	38,85	38,9	38,9	
4,6	4,2	3,8	3,5	3,1	2,7	2,4	2,0	1,7	1,3	0,9	
38,55	38,6	38,6	38,7	38,7	38,75	38,8	38,85	38,9	38,95	39,0	
4,7	4,3	3,9	3,6	3,2	2,8	2,5	2,1	1,8	1,4	1,0	

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В СИСТЕМЕ ФОРМАЛЬДЕГИД — ВОДА — МЕТАНОЛ (ИНТЕРПОЛИРОВАННЫЕ ДАННЫЕ) ¹ мм рт. ст. = 1,3332 Па

1. Система формальдегид — вода

T, °C	Мольное содержание формальдегида, доли		Общее давление паров, мм рт. ст.	T, °C	Содержание формальдегида, мол. доли		Общее давление паров, мм рт. ст.
	в жидкости	в паре			в жидкости	в паре	
40	0	0	55,3	80	0	0	355,1
	0,050	0,022	54,1		0,050	0,055	360,0
	0,100	0,040	52,7		0,100	0,092	358,2
	0,200	0,075	49,6		0,200	0,148	346,5
	0,300	0,105	46,5		0,300	0,196	335,0
	0,400	0,126	43,5		0,400	0,236	323,5
50	0	0	92,5	90	0	0	525,8
	0,050	0,028	91,0		0,050	0,065	535,3
	0,100	0,052	89,2		0,100	0,106	539,3
	0,200	0,090	84,9		0,200	0,166	529,0
	0,300	0,126	80,0		0,300	0,218	514,3
	0,400	0,153	75,0		0,400	0,264	500,0
60	0	0	151,6	100	0	0	760
	0,050	0,034	148,2		0,050	0,067	772
	0,100	0,061	148,2		0,100	0,117	773
	0,200	0,118	140,9		0,200	0,183	774
	0,300	0,146	132,2		0,300	0,234	763
	0,400	0,177	124,7		0,400	0,289	747
70	0	0	233,7	150	0	0	700
	0,050	0,042	233,9		0,050	0,128	772
	0,100	0,074	230,3		0,100	0,193	773
	0,200	0,125	222,0		0,200	0,290	774
	0,300	0,170	213,1		0,300	0,376	763
	0,400	0,208	204,7		0,400	0,455	747
110	0	0	195,6	200	0	0	470
	0,050	0,076	1,41		0,050	0,163	15,3
	0,100	0,125	1,43		0,100	0,242	
	0,200	0,201	1,45		0,200	0,368	
	0,300	0,258	1,46		0,300	0,475	
	0,400	0,312	1,43		0,400	0,567	
120	0,500	0,361	1,40	0,500	0,658		
	0,600	0,410	1,35	0,600	0,745		
	0,700	0,456	1,28	0,700			
	0,800			0,800			
	0,900			0,900			
	0,950			0,950			

T, °C	Мольное содержание формальдегида, доли		Общее давление паров, кгс/см ²	T, °C	Содержание формальдегида, мол. доли		Общее давление паров, кгс/см ²
	в жидкости	в паре			в жидкости	в паре	
130	0	0	2,67	200	0,700	0,825	
	0,050	0,113	2,78		0,800	0,897	
	0,100	0,174	2,83		0,900	0,958	
	0,200	0,262	2,93				
	0,300	0,334	2,97				
	0,400	0,400	2,98				
	0,500	0,460	2,95				
	0,600	0,516	2,84				
	0,700	0,568	2,65				
	0,800	0,616	2,40				

2. Изотермические данные о равновесии жидкость — пар в системе формальдегид — метанол — вода [24]

Мольное содержание, %				Общее давление паров, мм рт. ст.
жидкость		пар		
формальдегид	вода	формальдегид	вода	
60 °C				
22,4	74,8	12,2	79,4	142,2
20,9	69,7	11,2	63,1	167,4
18,8	62,9	9,8	46,1	215,7
16,8	55,7	7,3	34,3	271,3
14,2	47,8	5,3	25,6	336,8
12,1	40,2	3,7	19,7	396,0
8,7	30,6	2,15	13,3	466,8
6,0	20,2	1,29	8,8	524,9
2,70	9,1	0,48	3,7	532,6
35,9	59,9	16,3	73,8	135,3
34,0	55,4	16,3	60,0	151,6
30,2	50,6	15,1	44,6	189,9
27,2	45,1	12,4	33,5	232,1
22,8	38,2	8,5	23,2	299,7
18,3	30,9	5,6	16,4	376,0
14,5	24,2	3,7	12,0	438,9
10,1	17,8	2,06	8,2	498,8
5,2	9,2	0,99	4,0	566,9
49,9	42,8	21,6	64,5	129,9
47,1	39,4	21,4	53,3	143,3
43,3	35,8	20,4	41,1	165,7
39,3	32,7	18,2	31,8	199,6
34,5	29,5	14,2	24,2	242,2
30,1	25,3	10,7	18,0	298,2
24,7	21,8	7,4	12,0	364,7
18,5	15,1	4,7	8,0	445,8
10,6	8,9	2,22	4,6	529,9
70 °C				
22,2	74,1	13,9	76,1	239,6
21,0	69,9	13,3	63,8	264,9
19,6	65,5	12,0	51,7	309,5

Продолжение

Мольное содержание, %				Общее давление паров, мм рт. ст.
жидкость		пар		
формальдегид	вода	формальдегид	вода	
18,2	61,0	10,4	41,9	359,4
17,0	56,5	8,8	35,5	410,8
15,3	51,3	6,6	29,2	471,5
13,2	43,9	4,9	22,5	556,9
10,9	36,2	3,3	17,4	629,3
7,9	26,9	1,92	12,6	716,1
4,1	14,0	0,89	6,6	822,8
35,9	60,8	19,3	73,9	221,7
34,1	57,0	19,1	62,1	239,9
31,8	52,8	18,0	50,0	274,3
28,3	47,7	15,3	37,6	333,9
25,3	41,9	11,7	28,4	406,6
21,5	36,8	8,9	22,5	489,7
18,0	29,8	6,1	16,5	577,8
13,7	23,3	3,8	11,5	669,2
8,6	14,6	2,02	7,0	776,1
4,3	7,2	0,89	3,4	854,9
50,0	42,8	25,0	61,0	212,8
47,2	39,3	24,4	50,3	233,8
42,6	35,7	22,8	39,3	269,9
38,7	32,3	19,5	30,8	315,6
33,9	28,9	15,4	22,1	379,0
29,4	24,8	11,6	17,4	462,9
24,5	20,9	8,8	12,9	550,4
18,4	15,9	5,7	8,9	657,7
11,1	9,4	2,90	5,2	779,0
80,0 °С				
22,3	74,6	15,9	75,8	368,8
21,3	70,3	15,7	64,0	409,1
19,4	65,0	13,8	49,8	478,7
17,8	59,0	11,1	38,9	574,3
15,4	51,6	7,6	29,4	702,6
13,3	44,5	5,2	23,3	810,9
7,6	25,7	2,10	12,2	1066,1
3,8	13,2	0,88	6,1	1205,8
36,3	59,8	22,8	69,2	353,8
33,6	56,5	21,8	58,1	386,9
31,6	51,0	20,1	47,7	435,1
28,8	47,3	17,8	37,5	505,9
26,0	41,9	13,5	28,3	607,6
20,7	35,6	8,6	21,0	749,8
16,8	26,1	5,5	15,1	887,2
11,6	19,6	3,2	10,6	1043,3
6,2	10,8	1,45	5,3	1186,9
50,6	42,8	29,4	57,9	337,0
47,2	39,7	28,7	48,0	368,7
43,8	36,2	26,7	40,6	407,6
38,6	32,6	22,5	30,0	482,0
34,2	28,8	18,4	23,4	567,9
29,8	24,5	13,3	17,7	678,4
24,8	21,3	9,7	13,8	801,0
19,0	16,0	5,9	9,5	950,2
11,4	9,7	2,82	5,4	1126,6

ЛИТЕРАТУРА

- Walker J. K. Formaldehyde. 3d ed. New York—London, Reinhold Corp., 1964; Уокер Дж. Формальдегид: Пер. со 2-го изд. М.: Госхимиздат, 1957.
- Щукарев А. В. — Автореф. канд. дисс. ЛГУ, 1982.
- Крылов О. В. и др. — Космическая биология и медицина, 1970, т. 1, с. 6.
- Опарин А. И. — Вопросы философии, 1979, № 4, с. 41.
- Rollmann L. D. Пат. 4300011, 1981 (США); РЖХим, 1982, 18П209П.
- Chem. Eng. News, 1980, № 23, p. 35—42, 65—71.
- Chem. Marker Rep., 1980, v. 217, № 11; 1981, v. 219, № 9.
- Schmidt K. — Chem. Ind., 1980, v. 103, № 2, p. 79—82.
- Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность зарубежных стран: Справочник. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978.
- Мурзенко Е. Н. — Хим. пром. за рубежом, 1976, № 6, с. 80—95.
- Мурзенко Е. Н., Устинова Н. А. — Хим. пром. за рубежом, 1980, № 5, с. 1—63.
- Мерсова Н. А. и др. Химическая промышленность Японии. М.: НИИТЭХим, 1974, вып. 2, с. 50—59.
- Chem. Prüm., 1974, № 10, p. 19.
- Inf. Chim., 1981, № 218, p. 205—216.
- Writers S. — Chem. Econ. Eng. Rev., 1976, v. 8, № 1—2, p. 20—22.
- Fellwell W. F. — Chem. Eng. News, 1972, v. 50, № 18, p. 7—11.
- Chem. Ing. Tech., 1972, № 6, p. A321.
- Euror. Chem. News, 1977, v. 31, № 801, p. 41.
- Бюл. иностр. коммерч. информ., 10.04.1975, 28.02.1978.
- Chem. Eng. News, 1977, v. 55, № 5, p. 12.
- Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология формальдегида. М.: Химия, 1968.
- Огородников С. К., Блажин Ю. М. Концентрирование водно-метанольных растворов формальдегида. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978.
- Руднев А. В. и др. — ЖФХ, 1977, т. 51, № 8, с. 2031—2033.
- Коган Л. В., Огородников С. К. — ЖПХ, 1980, т. 53, № 1, с. 119—122.
- Коган Л. В., Огородников С. К. — ЖПХ, 1980, т. 53, № 1, с. 115—119.
- Legrand J. e. a. — С. г. Acad. Sci., 1959, v. 249, p. 1514.
- Ai M. — J. Catal., 1982, v. 77, № 1, p. 279—288.
- Медведев С. С., Робинзон Е. А. — Труды Ин-та физ. химии им. Карпова, 1925, № 4, с. 117—125.
- Справочник нефтехимика/Под ред. С. К. Огородникова. Л.: Химия, 1971. Т. 1.
- Огородников С. К., Идлис Г. С. Производство изопрена. Л.: Химия, 1973.
- Вредные вещества в промышленности/Под ред. Н. В. Лазарева и Э. Н. Леввиной. Л.: Химия, 1976, с. 505—508.
- Макеева Е. Н. и др. — Прикладная биохимия и микробиология, 1965, т. 11, № 3, с. 369—373.
- Справочник нефтехимика/Под ред. С. К. Огородникова. Л.: Химия, 1978. Т. 2.
- Коррозия и защита химической аппаратуры/Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1971. Т. 5, с. 61—85.
- Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. 1975, М.: Химия, с. 670, 759.
- Merger F., Fonget G. Заявка 3004436, 1981, (ФРГ). РЖХим, 1982, 10Н31П.
- Fiumara A. — Combust., 1971, v. 25, № 9, p. 327.
- Гаврилин В. Н., Попов Б. И. — Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 4, с. 884—888.
- Витвицкий А. И., Мухленов И. П., Авербух А. Я. — ЖПХ, 1968, т. 39, № 5, с. 1124.
- Zabetakis M. G. Flammability Characteristics of Combustible Gases a. Vapors. Bull. 627, Bureau of Mines, 1965.
- Klimkiewicz R. — Wiad. Chem., 1977, v. 31, № 12, p. 713—728.
- Образцов А. Е. и др. — ЖПХ, 1972, т. 45, № 4, с. 886—887; Образцов А. Е. Автореф. канд. дисс., Томск, 1972.

43. Григорян Р. Р. и др. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 11, с. 835—839.
44. Григорян Р. Р. и др. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 10, с. 832—838.
45. Dolejsk Z. e. a. — React. Kinet. a. Catal. Lett., 1981, v. 16, № 2—3, p. 127—130.
46. Dolejsk Z. e. a. — Can. J. Chem., 1981, v. 59, № 12, p. 1824—1826.
47. Szustakowski M. e. a. — Przem. Chem., 1980, v. 59, № 9, p. 484—486.
48. Образцов А. Е. и др. — В кн.: Технический прогресс и достижения науки в химической промышленности: Тез. докл. Барнаул, 1973, с. 178—181.
49. Яковенко Э. И. и др. — Материалы 3-й областной научн. конф. ВХО им. Д. И. Менделеева. Томск, 1972, с. 19.
50. Калия М. Л. и др. — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 5, с. 1287—1289.
51. Schurer P., Kubelkova L. — Chem. Listy, 1971, v. 65, № 2, p. 208—213.
52. Грязнов В. М., Гульянова С. Г. — ЖОХ, 1973, т. 47, № 10, с. 2694.
53. Kuttner J. T. — J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 460.
54. Sandler Y. L., Durigan D. D. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 4201.
55. Боресков Г. К. и др. — ДАН СССР, 1965, т. 164, № 3, с. 606.
56. Kilty P. A. e. a. — Proc. 5th Intern. Congr. of Catalysis. Amsterdam, North-Holland Publ. Corp., 1973, V. 2, p. 929.
57. Боресков Г. К., Хасин А. В. — ДАН СССР, 1967, т. 177, с. 145.
58. Каюмов Р. П. и др. — Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 1, с. 157.
59. Островский В. Б. — Успехи химии, 1974, т. 43, № 11, с. 1931.
60. Любарский Г. Д. — ДАН СССР, 1956, т. 110, с. 112.
61. Зимаков П. В. — Успехи химии, 1950, т. 28, с. 1342.
62. Schwab G. M., Hartmann G. — Z. anorg. Chem., 1955, Bd. 281, S. 183.
63. Атрощенко В. И. и др. — Хим. технология, 1974, т. 14, № 2, с. 9—11.
64. Фецик А. В. и др. — В кн.: Катализ и катализаторы: Респ. межвед. сб., Киев, 1975, вып. 13, с. 19—22.
65. Воронцова Н. В. и др. — Материалы к обл. научн. конф. по химии, посвящ. 100-летию со дня открытия периодич. закона Д. И. Менделеева. Омск, 1969, с. 24.
66. Брайловский С. М. и др. — Хим. пром., 1978, № 7, с. 10—13.
67. Старыгина В. В. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1981, № 4, с. 28.
68. Jones E., Fowle G. G. — J. Appl. Chem., 1953, v. 3, p. 206.
69. Стадник П. М., Стецович К. Г. — В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Глубокий механизм каталитич. реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1968. Т. 12, с. 192—194.
70. Eguchi T., Tamamoto T. Пат. 3215, 1958 (Япония); С. А., 1959, v. 53, № 8, 7014h.
71. Jatauchi S. — J. Soc. Org. Synth. Ch. Jap., 1960, v. 18, p. 592, 602, 652, 883.
72. Maux R. Пат. 2038646, 1971 (Франция); РЖХим, 1971, 24Н45П.
73. Shoso W. Заявка 22.925, 1965 (Япония); С. А., 1966, v. 64, № 3, 3357d.
74. Авербух А. Я. и др. — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1967, т. 10, № 2, с. 249.
75. Goldberger W. M., Oxley J. H. — Am. Ind. Chem. Eng. J., 1963, v. 9, № 6, p. 778.
76. Ковач Л. И. — Гидролизная и лесохим. пром., 1959, т. 1, с. 26.
77. Green S. — App. Rev. Phys. Chem., 1981, v. 32, p. 103—138; РЖХим, 1982, 10Б1272.
78. Frontini P. M. — Polymer, 1982, v. 23, № 2, p. 267—270.
79. Лендер Ю. В. и др. Производство метанола и формальдегида. Киев: Техника, 1972.
80. Образцов А. Е. и др. — ЖПХ, 1972, т. 35, № 4, с. 933—934.
81. Курина Л. Н. и др. — Материалы 3-й обл. научн. конференции ВХО им. Д. И. Менделеева. Томск, 1972, с. 17.
82. Nishiwaki S. e. a. Пат. 00049, 1972 (Япония); С. А., 1972, v. 76, № 13, 72028g.
83. Пат. 1487093, 1967 (Франция); С. А., 1968, v. 68, № 13, 59113.
84. Nisikawa S., Oosuki M. Пат. 21081, 1973 (Япония); С. А., 1973, v. 79, № 17, 104755.
85. Ryszawy H. e. a. Пат. 66441 (ПНР); РЖХим, 1978, 6Н26П.
86. Пат. 1337783 (Англия); С. А., 1974, v. 80, № 15, 82084.
87. Яковенко Э. И. и др. А. с. 363688 (СССР); РЖХим, 1974, 18Н33П.
88. Diem H. и др. Заявка 2231248 (ФРГ); С. А., 1974, v. 80, № 17, 95262.
89. Sperber H., Zipfel J. Пат. 2022818 (ФРГ); С. А., 1972, v. 76, № 9, 45741.
90. Diem H. — Chem. Eng., 1978, v. 85, № 5, p. 83—95.
91. Maux R. — Hydrocarbon Process, 1976, v. 55, № 3, p. 90.
92. Thomas M. D. — J. Am. Chem. Soc., 1920, v. 42, p. 867—883.
93. Weissmerl K., Arpe H.-J. Industrielle Organische Chemie. 2 Aufl. Weinheim — New York, 1978.
94. Морозов В. П. и др. — Материалы 3-й обл. научн. конф. ВХО им. Д. И. Менделеева. Томск, 1972, с. 109.
95. Chauvel A. R. e. a. — Hydrocarbon Process, 1973, v. 52, № 9, p. 179—184.
96. Пастор В. Е. и др. — Промышленность СК, 1977, № 4, с. 3—5.
97. Сатоси Н., Наотака К. Пат. 56-34649 (Япония); РЖХим, 1982, 8Н27П.
98. Образцов А. Е. и др. — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 4, с. 1083—1087.
99. Шала В. В. и др. — Укр. хим. ж., 1969, т. 29, № 9, с. 904—908.
100. Курина Л. И. — В кн.: Технология катализаторов и катализ. Л., 1981, с. 119—124.
101. Seithers K. e. a. Пат. 2114370 (ФРГ); С. А., 1973, v. 72, № 3, 15526.
102. Ulrich G. Пат. 3318955 (США); С. А., 1967, v. 67, 21451w.
103. Ambros D. e. a. Пат. 1235881 (ФРГ); РЖХим, 1970, 16Н56.
104. Hohenschutz H. e. a. Пат. 2034532 (ФРГ); С. А., 1972, v. 76, № 17, 99113.
105. Информ. листок № 772—77. ЦНТИ, Л.: 1977.
106. Fischer J. — Chem. Anlagen Verfahren, 1971, № 8, p. 47—48.
107. Diem H. e. a. Пат. 2220665 (ФРГ); С. А., 1974, v. 80, № 5, 26754.
108. Яковенко Э. И. Автореф. канд. дисс., Свердловск, 1975, 16 с.
109. Price A. F. — Proc. of Symp. on Sci. of Catalysis, 1979, p. 284—292.
110. Панышина В. А. Автореф. канд. дисс., Томск, 1978.
111. Яковенко Э. И. и др. — ЖФХ, 1978, т. 52, № 4, с. 1054—1056.
112. Cornthwaite D. N. Пат. 1932522 (ФРГ); С. А., 1970, v. 72, № 15, 78414.
113. Bartha V. e. a. Пат. 7.717 (ВНР); С. А., 1974, v. 81, № 1, 3362.
114. Matthias G. e. a. Пат. 2205196 (ФРГ); С. А., 1975, v. 79, № 19, 115138.
115. Яковенко Э. И. и др. А. с. 368222 (СССР); РЖХим, 1974, 1Н33.
116. Яковенко Э. И. и др. А. с. 361999 (СССР); РЖХим, 1974, 18Н34.
117. Buschmann K. e. a. Пат. 2201434 (ФРГ); С. А., 1973, v. 79, № 15, 91593.
118. Diem H. e. a. Пат. 2116947 (ФРГ); С. А., 1973, v. 78, № 3, 15516.
119. Brunnmüller F. e. a. Пат. 2308409 (ФРГ); С. А., 1974, v. 81, № 23—24, 151544.
120. Образцов А. Е. и др. — Хим. пром., 1970, № 5, с. 343.
121. Карнаев Н. А. и др. — Деп. в ВИНТИ 20.10.1977, № 4072—77 (Деп.).
122. Курс месторождений твердых полезных ископаемых/Под ред. П. М. Татарнинова и А. Е. Карякина. Л.: Недра, 1975.
123. Карапетян С. Г. Особенности строения и состава новейших липаритовых вулканов Армянской ССР. Ереван: АН АрмССР, 1972.
124. Атрощенко В. И., Кленышева Л. Д. — Катализ и катализаторы, 1970, № 6, с. 70—73.
125. Майдановская Л. Г. — Уч. зап. Томск. ун-та. Томск, 1965, с. 26.
126. Атрощенко В. И., Кленышева Л. Д. — Катализ и катализаторы, 1969, № 5, с. 34—40.
127. Краткий справочник химика, 1978, «Химия».
128. Груздева В. А. и др. Тематич. сб. МИТХТ, 1977, т. 7, № 2, с. 39—44.
129. Szustakowski M. — Przem. Chem., 1981, v. 60, № 7—8, p. 393—396.
130. Weimann H. — Chem. Eng., 1970, v. 77, № 5, p. 102—104.
131. Marek L. F. — Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, p. 2000.
132. Флид Р. М. и др. — Хим. пром., 1980, № 10, с. 589—592.
133. Alpers H. J., Rosenbaum H. J. — Пат. ФРГ 2548908; С. А., 1977, v. 87, № 5, 38882.
134. Szustakowski M. — Przem. Chem., 1980, v. 59, № 11—12, p. 610—612.
135. Stiles A. B. Пат. 3334143 (США); С. А., 1967, v. 67, № 21, 99647.
136. Rao V. N., Nielsen N. A. Пат. 4167527 (США); С. А., 1980, v. 92, № 3, 22047.

137. Alexander W., McCooy J. Пат. 3723352 (США); РЖХим, 1974, 3Л1238.
138. Шашалевич М. П. и др. — В кн.: Технический прогресс и достижения науки в химической промышленности: Тез. докл. Барнаул, 1973, с. 191—195.
139. Образцов А. Е. и др. А. с. 358310 (СССР); РЖХим, 1974, 20Н30.
140. Хасин Э. И. — Порошковая металлургия, 1971, № 10, с. 78—81.
141. Fiolé V. — Technika, 1967, v. 22, № 5.
142. Флид Р. М., Красоткин А. Е. А. с. 255238 (СССР); РЖХим, 1970, 23Н54; Сюньити М. и др. Пат. 47-26486, 1972 (Япония); РЖХим, 1972, 13Н43П.
143. Watanabe S. е. а. Пат. 20693 (Япония); С. А., 1974, v. 75, № 15, 98169.
144. Воронцова Н. В. и др. — Хим. пром., 1974, № 9, с. 19.
145. Белоусова В. Н., Курина Л. Н. — ЖПХ, 1978, т. 51, № 7, с. 1560.
146. Яковенко Э. И. и др. — Тез. докл. 4-й респ. конф. по окислит.-гетероген. катализу. Баку, 1978. Ч. 1, с. 72—75.
147. Воронцова И. В., Курина Л. Н. — Материалы 3-й обл. научн. конф. ВХО им. Д. И. Менделеева. Томск, 1972, с. 103.
148. Иосимунэ К. Пат. 24065, 1961 (Япония); РЖХим, 1961, 22Л24.
149. Aicher A. е. а. Пат. 2322757 (ФРГ); РЖХим, 1975, 14Н46.
150. Gerloff U. е. а. Пат. 1294360 (ФРГ); РЖХим, 1970, 20Н37.
151. Wolf D. е. а. Пат. 2334981 (ФРГ); С. А., 1975, v. 82, № 19, 124764.
152. Northeimer E. S. Пат. 3959383 (США); С. А., 1976, v. 85, № 19, 142641.
153. Kiser G. W., Hendrick V. G. Пат. 4076754 (США); С. А., 1978, v. 88, 152034.
154. Петрик В. Н. и др. — ЖПХ, 1982, т. 54, № 11, с. 2589—2592.
155. Rempel H., Wild W. Пат. 2203207 (ФРГ); С. А., 1973, v. 79, № 17, (1—2), 104754w.
156. Ishige е. а. Пат. 57925, 1972 (Япония); С. А., 1973, v. 78, № 1, 3701.
157. Ryszawy H., Kowalik J. Пат. 93233 (ПНР); С. А., 1979, v. 90, № 13, 103413.
158. Aicher A. е. а. Пат. 2224223 (ФРГ); С. А., 1974, v. 30, № 13, 70323.
159. Bergstrand S.-A. Пат. 326168 (Швеция); РЖХим, 1971, 11Н60.
160. Пат. 1569137 (Франция); С. А., 1970, v. 72, № 3, 12100.
161. Башмаков И. В. и др. А. с. 536158 (СССР).
162. Brit. Chem. Eng., 1965, v. 10, № 5, p. 309.
163. Ватанабэ С., Тэраку М. Пат. 16525, 1965 (Япония); РЖХим, 1968, 4Н51.
164. Schoene A., Wambach R. — Chem. Ing. Techn., 1970, Bd. 42(1), S. 25—30.
165. Tovast R., Jaaksoo U. — Eesti NSV Teaduste Akad. Toimetised Fuusika-Mat. ja Tehnikateaduste Seer., 1965, v. 14, № 3, p. 444—454.
166. Шуйин Е. К., Щербань Г. Т. — Хим. пром., 1967, № 7, с. 494.
167. Adkins H., Peterson W. R. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 55, p. 1512.
168. Боресков Г. К. и др. — Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 1052; 1966, т. 7, с. 144; 1968, т. 9, с. 278, 618, 796; 1972, т. 13, с. 240; ДАН СССР, 1975, т. 221, с. 1359 н т. д.
169. Накрохин Б. Г. и др. — Хим. пром., 1965, № 2, с. 17—20.
170. Боресков Г. К. и др. — Хим. пром., 1977, № 1, с. 48—49.
171. Клиссурски Д. Г. — В кн.: Основы предвидения каталитического действия. Тр. IV Межд. конгресса по катализу. М.: Наука, 1960. Т. 1, с. 374—379.
172. Trifiro E. е. а. — J. Catalysis, 1971, v. 27, p. 324.
173. Novakova J. е. а. — J. Catalysis, 1971, v. 21, № 2, p. 143—148.
174. Sakai J., Jorgensen O. B. — Jap. Assos. Mop., 1971, v. 24, № 11, p. 613—618.
175. Payne W. A. Пат. 2519788, 1950; Цит. по [11]; McClellan W. R., Stilles A. B. Пат. 3678139 (США); РЖХим, 1973, 10Н34; Пат. 3987107 (США); С. А., 1977, v. 86, № 13, 89172.
176. Налбандян А. Б. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хм. наук, 1955, № 5, с. 789—799; 1959, № 10, с. 1725—1732; ЖФХ, 1948, т. 22, № 12, с. 1443—1453; 1956, т. 30, № 4, с. 798—810.
177. Mugulescu A. G., Vozesanu M. — Rev. roum. chim., 1972, v. 17, № 10, p. 1637—1648.
178. Antonik S. — Bull. Soc. chim. Fr., 1973, № 12, p. 3296—3301.
179. Hucknall D. J. е. а. — Int. J. Chem. Kinet., 1978, v. 7, Sump. № 1, p. 301—318.
180. Авербух А. Я. и др. — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1974, т. 17, № 9, с. 1225—1228; Превращения углеводов в кислотно-основном катализе. Тр. Всес. конф. по каталитич. процессам, Горький, 1977, с. 216.
181. Налбандян А. Б. и др. А. с. 187001, 1966; 207892, 1968 (СССР); Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 862—865; Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 3, с. 187—195.
182. Виленский А. Р., Авербух А. Я. — ЖПХ, 1970, т. 41, № 8, с. 1839—1841.
183. Эльтилер И. Е., Сокольская А. В. — ЖФХ, 1971, т. 45, № 12, с. 3071.
184. Пат. 53332 (СРР); РЖХим, 1973, 16Н65П.
185. Гудков С. Ф. А. с. 163169, 1964 (СССР).
186. Агаева Ф. М. и др. — Азерб. хим. ж., 1979, № 2, с. 71—74; № 5, с. 135—138.
187. Cox R. A. е. а. — J. Chem. Soc. Farad. Trans., 1976, p. 1, v. 72, № 9, p. 2044.
188. D'Souza M. V., Harini C. A. — Combust. Sci. a. Technol., 1971, v. 3, № 2, p. 82—83.
189. Cremer H. — Forsch. Angew., 1972, v. 38, № 3, p. 81—86.
190. Tzifo I. — Jap. J. Appl. Phys., 1976, v. 15, № 1, p. 159—168.
191. Sochet L. — J. chim. phys. e phys.-chim. biol., 1973, v. 70, № 3, p. 756—762.
192. Муляво М. П. и др. — ДАН СССР, 1974, т. 216, № 4, с. 851—853.
193. Торчан Г. Г. и др. — В кн.: 2-я Всес. конф. по кинетике и механизму газофазных реакций. Тбилиси, 1971, с. 17—18.
194. Pelini N., Antonik S. — Bull. soc. chim. Fr., 1974, № 12, p. 2735—2739.
195. Гродзицкий В. В., Стадник П. М. — В кн.: Катализ и катализаторы. Респ. межвед. сб., Киев, 1974, вып. 11, с. 61—64.
196. Гомонай В. И. и др. — Там же, с. 56—61.
197. Авербух А. Я., Павлова Н. Ю. — В кн.: Гетерогенные каталитические процессы. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1979, с. 94—98.
198. Рутковский В. И. и др. — ЖПХ, 1971, т. 44, № 9, с. 2102—2104.
199. Гомонай В. И., Секереш К. Ю. — В кн.: Катализ и катализаторы. Респ. межвед. сб., Киев, 1974, вып. 11, с. 53—56.
200. Марголис А. Я. и др. — В кн.: Всес. конф. по механизму гетерогенно-каталитич. реакций. М., 1974. Препринт докл. № 71—80; РЖХим, 1975, 35261.
201. Mann R. S., Dosi M. K. J. Chem. Technol. a. Biotechnol., 1979, v. 29, № 8, p. 467—469.
202. Nicklin Th., Whittnacher R. G. Пат. 1219281, 1219282, 1971 (Англия); РЖХим, 1971, 15Л207П, 16Л175п.
203. Мухленов И. П. и др. — ЖПХ, 1971, т. 44, № 9, с. 2104—2107.
204. Соколов В. А. и др. Молекулярные сита и их применение. М.: Химия, 1964; Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита/Пер. с англ. М.: Мир, 1976.
205. Азингер Ф. Парафиновые углеводороды. Химия и технология: Пер. с нем./Под ред. В. И. Исагулянца. М.: Гостоптехиздат, 1959, с. 432.
206. Ситтинг М. Процессы окисления углеводородного сырья: Пер. с англ./Под ред. С. Ф. Гудкова, 1970. М.: Химия, с. 109.
207. Ингольд К. Теоретические основы органической химии: Пер. с англ./Под ред. И. П. Белецкой. М.: Мир, 1973.
208. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций: Пер. с англ./Под ред. В. М. Потапова. М.: Мир, 1977.
209. Гаммет Л. Основы физической органической химии: Пер. с англ./Под ред. Л. С. Эфроса. М.: Мир, 1972, гл. 7—10.
210. Льюис Г. Н., Рендалл М. Химическая термодинамика. Л.: ОНТИ, 1936.
211. Винник М. И. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 8, с. 1775—1784.
212. Силинг М. И., Аксельрод Б. Я. — ЖФХ, 1968, т. 62, с. 2780—2783.
213. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии: Пер. с 3-го изд./Под ред. Я. М. Варшавского. М.: Химия, 1973, гл. 8.
214. Днепровский А. М., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979.
215. Frost R. E., Rohow E. G. — Inorg. Nucl. Chem., 1958, v. 5, p. 201.
216. Тищенко В. Е., Рабцевич-Субковский И. А. — ЖРФХО, 1914, т. 46, с. 705—708.
217. Sakay S., Kawashima V. — Chem. Comm., 1967, p. 1073.

218. *Thivall-Cazat J., Tkachenko J.* — Chem. Comm., 1982, № 19, p. 1128.
219. *Iiceto A. e. a.* — Ann. Chim. (Roma), 1949, v. 39, p. 703—716; 1950, v. 40, p. 711—718; Gazz. Chim. Ital., 1951, v. 81, p. 786, 915.
220. *Lecovic A., Singliar M.* — Chem. Prüm., 1977, v. 27, № 1, p. 25—28.
221. *Huroats M. e. a.* — Spectrochem. acta, 1980, v. 36, № 3, p. 321—322.
222. *Силаев М. М. и др.* — ЖФХ, 1979, т. 53, № 7, с. 1647—1651.
223. *Schecker H. G., Schulz G.* — Z. phys. Chem., N. F., 1969, Bd. 65, S. 221—224.
224. *Руднев А. В. и др.* — ЖФХ, 1977, т. 51, № 10, с. 2603—2606.
225. *Коган Л. В.* — ЖПХ, 1979, т. 52, № 12, с. 2722—2725.
226. *Соболева О. Д. и др.* — ЖПХ, 1979, т. 52, № 7, с. 1519.
227. *Колдин Е.* Быстрые реакции в растворе: Пер. с англ. М.: Мир, 1966.
228. *Moedritzer K., Van Vazer J. R.* — J. Phys. Chem., 1966, v. 60, № 6, p. 2025—2030.
229. *Hellin M. e. a.* — Bull. Soc. chim. Fr., 1967, № 10, p. 3355—3360.
230. *Koberstein E. e. a.* — Ber. Buns. Ges., 1971, Bd. 75, № 6, S. 549.
231. *Moriot T. e. a.* — Nippon kagaku ksishi, 1973, № 5, p. 988.
232. *Коган Л. В.* — ЖПХ, 1979, т. 52, № 12, с. 2725—2730.
233. *Wadano e. a.* — Chem. Ber., 1934, Bd. 67, S. 174.
234. *Brandani V. e. a.* — Chim. Ind., 1976, v. 58, № 2, p. 99—100.
235. *Ambros D.* — Chem. prüm., 1965, v. 15/40, № 6, p. 370—372.
236. *Hall M. W., Piter E. L.* — Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, p. 1277—1286.
237. *Лаврова О. А. и др.* — ЖФХ, 1975, т. 49, № 3, с. 645—669.
238. *Лаврова О. А. и др.* — ЖФХ, 1978, т. 52, № 11, с. 2832—2837.
239. *Hine J.* — In: Physical Organic Chemistry. 2nd ed. N. Y. McGraw Hill, 1962, p. 267.
240. *Marbin R.* — Australian J. Chem., 1954, v. 7, № 3—4, p. 335—337.
241. *Luther D., Koch H.* — Ber., 1966, Bd. 99, № 7, S. 2227—2236.
242. *Pfeil E.* — Ber., 1951, Bd. 84, S. 229—245.
243. *Кислина И. С., Винник М. И.* — Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 4, с. 860—865.
244. *Немцов М. С., Тренке К. М.* — ЖОХ, 1952, т. 22, с. 415—429.
245. *Пугач Л. М. и др.* — ЖОРХ, 1979, т. 10, с. 925—930.
246. *Брейман О. М. и др.* — ЖПХ, 1977, т. 50, с. 1585—1588; Промышленность СК, 1977, № 7, с. 3—4.
247. *Соболева О. Д. и др.* — Промышленность СК, 1980, № 3, с. 2—4.
248. Краткая химическая энциклопедия. Т. 3, М., 1964, с. 340.
249. *Trillo J. M.* — Catal. Rev., 1972, v. 7, p. 51—86.
250. *Reichert B.* Die Mannich-Reaktion, Berlin: Springer, 1959.
251. *Бутлеров А. М.* Соч., М.: Изд-во АН СССР, 1953. Т. 1, с. 63.
252. *Katzmann E.* — Ber., 1944, Bd. 77B, S. 579—585.
253. *Медведева Н. Г. и др.* — ЖПХ, 1981, № 8, с. 1789—1793.
254. *McLean A. F.* Пат. 2760983, 2775621, 1956 (США).
255. *Langenbeck W. e. a.* — J. prakt. Chem., 1956, Bd. 3, S. 196—210.
256. *Рахманкулов Д. Л. и др.* Химия и технология 1,3-диоксациклянов. Технологи-
гия органических веществ (итоги науки и техники). М., 1979. Т. 5.
257. *Сухаревич В. И. и др.* В кн.: Получение и применение регуляторов роста.
Междуз. сб. научн. тр. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1982, с. 31, 35.
258. *Sakawawa J., Iyata K.* Пат. 47—27035, 1972 (Япония).
259. *Вацуро К. В., Мищенко Г. Л.* Именные реакции в органической химии. М.:
Химия, 1976, с. 61.
260. *Минин В. А. и др.* — Хим. пром., 1966, № 10, с. 53—55.
261. *Полудек-Фабини Р., Бейрих Т.* Органический анализ: Пер. с нем. Л.: Хи-
мия, 1981, с. 119.
262. *Губен-Вейль.* Методы органической химии. М.: Госхимиздат, 1963, с. 431,
458.
263. *Ай М.* — J. Catal., 1983, v. 83, № 1, p. 140—150.
264. *Крюкова Т. А. и др.* Полярографический анализ. М.: Госхимиздат, 1959,
с. 434.
265. *Эшворт М. Р. Ф.* Титриметрические методы анализа: Пер. с англ./Под ред.
А. Л. Крешкова. М.: Химия, 1972. Кн. 1, 2.
266. *Vulterin J.* — Coll. Czech. Chem. Comm., 1971, v. 36, № 1, p. 293—296.
267. *Колесников А. А.* Технический анализ продуктов органического синтеза. М.:
Высшая школа, 1966, с. 88.
268. ГОСТ 1625—75.
269. *Калинина Л. С. и др.* — Пласт. массы, 1965, № 11, с. 64—66.
270. ГОСТ 18995.1—73—18995.7—73.
271. Лаборатория техника органической химии/Под ред. Б. Кейла. Пер. с чешск.-
М.: Мир, 1966, с. 592.
272. Анализ продуктов производства синтетического этилового спирта и синте-
тических каучуков/Под ред. И. В. Гармонова. Л.: Госхимиздат, 1957, с. 177.
273. *Ризин В. И.* — ЖАХ, 1981, т. 36, № 8, с. 1582—1587.
274. *Стыкин Е. Л., Гураич Я. А.* — Хим. пром., 1972, № 5, с. 32—34.
275. *Голуб А. И., Петрова Л. М.* — Хим. пром., 1972, № 5, с. 34—35.
276. *Сизова Г. С. и др.* — ЖАХ, 1977, т. 32, № 5, с. 1034—1035.
277. *Чернобровец В. Л., Розенфельд М. Г.* — Хим. технол. (Киев), 1971, № 4,
с. 32—34.
278. *Яценко О. С. и др.* — Хим. пром., 1978, № 10, с. 752—753.
279. *Шулева Н. И., Богданова А. В.* Методы анализа контроля производства в-
химической промышленности. М.: НИИТЭхим, 1983.
280. Хроматография на бумаге/Под ред. И. М. Хайса и К. Мапека. Пер. с чешск.-
М., 1962, с. 227—229.
281. *Сендел В.* Колориметрические методы определения следов металлов: Пер.
с англ./Под ред. В. Н. Прусакова. М.: Мир, 1964, с. 437.
282. *Славин У.* Атомно-абсорбционная спектроскопия: Пер. с англ. Л.: Химия,
1971.
283. *Петров П. и др.* — ЖАХ, 1970, т. 25, № 5, с. 1021—1022.
284. *Соколов В. Н., Головатенко Р. Т.* — Зав. лаб., 1965, т. 31, № 11, с. 1321—
1324.
285. *Gredali L. e. a.* — Chim. Ind., 1965, v. 47, № 7, p. 732—736.
286. *Mortillaro L. e. a.* — Chem. Ind., 1964, v. 46, № 2, p. 138—143.
287. *Thompson J. B., Bryant W. M.* — Polym. Prepr., 1970, v. 11, № 1, p. 204—
210.
288. *Огородников С. К. и др.* Азеотропные смеси. Л.: Химия, 1971.
289. *Горощенко Я. Г. и др.* Физико-химический анализ гомогенных и гетероген-
ных систем. Киев: Наукова думка, 1978.
290. P. V. Report, 1939, 70169, p. 744—752. Цит. по [1].
291. *Коган В. Б. и др.* Равновесие между жидкостью и паром. М.; Л.: Наука,
1969. Т. 1.
292. *Коган Л. В. и др.* — ЖПХ, 1977, т. 50, № 12, с. 2682—2687.
293. *Блажин Ю. М. и др.* — ЖПХ, 1977, т. 50, № 1, с. 39—42.
294. *Olsson V., Swensson S. G.* — Trans. Inst. Chem. Eng., 1975, v. 53, № 2,
p. 97—105.
295. *Жаров В. Т.* — В кн.: Вопросы термодинамики гетерогенных систем и тео-
рия поверхностных явлений, Л.: Изд-во ЛГУ, 1973, с. 35—53.
296. *Фарберов М. И., Сперанская В. А.* — ЖПХ, 1955, т. 28, № 2, с. 222—226.
297. *Свентославский В.* Азеотропия и полиазеотропия. М.: Химия, 1968.
298. *Образцов А. Е. и др.* — ЖФХ, 1969, т. 43, с. 2393—2394.
299. *Brandani V. e. a.* — Ind. Eng. Chem. Proc. Dec. Dev., 1980, № 19, p. 179—
185.
300. *Piret E. M., Hall M. W.* — Ind. Eng. Chem., 1948, v. 40, № 1, p. 103.
301. *Бондаренко Ю. Л. и др.* — Промышленность СК, 1981, № 8, с. 3—5.
302. *Праусниц Д. М. и др.* Машинный расчет парожидкостного равновесия мно-
гокомпонентных смесей: Пер. с англ. М.: Химия, 1971.
303. *Блажин Ю. М. и др.* — ЖПХ, 1976, т. 49, № 1, с. 174—178.
304. *Лаврова О. А. и др.* — В кн.: Фазовые равновесия и практические аспекты
процессов разделения продуктов нефтехимического синтеза. М.: ЦНИИТЭ-
нефтехим, 1980, с. 104—109; ЖФХ, 1980, т. 54, № 9, с. 2271—2274.
305. *Олевский В. М., Голубев И. Ф.* — Труды ГИАП, 1954, № 4, с. 36; 1956,
№ 6, с. 45.
306. *Green S. J., Vener R. E.* — Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, № 1, p. 103.
307. *Коган Л. В.* — ЖПХ, 1979, т. 52, № 1, с. 9.

308. Бондаренко Ю. Л. и др. — Промышленность СК, 1982, № 2, с. 2—4.
309. Кирюхин А. М. и др. — В кн.: Фазовые равновесия и практические аспекты разделения продуктов нефтехимического синтеза. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980, с. 24—53.
310. Лестева Т. М. и др. А. с. 431154, 1974 (СССР).
311. Lloyd В. Е. Пат. 2798035, 1957 (США).
312. Пат. 2201865, 1975 (ФРГ).
313. Кудрина Н. В. и др. Производство параформа в СССР и за рубежом: Обзор. НИИТЭхим. Сер. «Общепромышленные вопросы развития химической промышленности». М., 1978. Вып. 6 (136).
314. Pyle С., Lane J. А. Пат. 2527654, 1950 (США); С. А., 1951, v. 45, 2016.
315. Пат. 2675346, 1949 (США).
316. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1965. Т. 3.
317. Панфилов М. Н., Суrowцев В. М. — Пласт. массы, 1969, № 8, с. 62—64.
318. Пат. 2790755, 1953 (США).
319. Kishimoto S. — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 1719—1721.
320. Киселев В. Ф. и др. — ДАН СССР, 1973, т. 208, с. 387—390.
321. Лурье А. А. Сорбенты и хроматографические носители. М.: Химия, 1972, с. 41—74.
322. Салдадзе К. М. и др. — Пласт. массы, 1966, № 9, с. 27—28.
323. Гильченко Н. Д. и др. — Пласт. массы, 1976, № 1, с. 64—65.
324. Gateva P. e. a. — J. Wiss. Forsch. Chem. Ind., 1970, Bd. 8, t. 11, p. 307—311.
325. Рекламно-техническая информация фирмы Dia-prosim, A-S-75005A.
326. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластмассы на их основе: 2-е изд. М.; Л.: Химия, 1966.
327. Николаев А. Ф. Технология пластических масс. Л.: Химия, 1977.
328. Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. 3-е изд. М.: Химия, 1971.
329. Петров Г. С., Левин А. Н. Термореактивные смолы и пластические массы. М.: Госхимиздат, 1959.
330. Кореньков Г. Л. и др. — Хим. пром. за рубежом, 1982, № 1 (229).
331. Хим. пром. за рубежом, 1965, № 3, с. 3.
332. Хим. пром. за рубежом, 1976, № 145, с. 1.
333. Синтетический каучук/Под ред. И. В. Гармонова. 2-е изд. Л.: Химия, 1983. Гл. 26.
334. Апухтина Н. П. и др. — Каучук и резина, 1957, № 6, с. 7.
335. Gobran R. H., Berenbaum M. B. Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers. P. 2. N. Y. — London: J. Wiley, 1969. V. 2, p. 805.
336. Бюлл. иностр. комм. информ., 1981, № 5119, с. 6.
337. Pyle С., Lane J. А. Пат. 2527655, 1950 (США); С. А., 1951, v. 45, 2017.
338. Prins H. J. — Rec. Trav. Chim., 1952, v. 71, p. 1131—1136.
339. Berlow E. e. a. Pentaerythrites. N. Y.: Reinhold Publ. Corp., 1958.
340. Koudelka L. e. a. Chem. Prüm., 1980, 30/55, № 9, p. 471—473; Экспресс-инф. ЦНИИТЭнефтехим, 1981, № 7, с. 31—35.
341. Vik J. E. — Acta chem. scand., 1973, v. 27, № 1, p. 239—250; 1974, v. 28, № 3, p. 325—337; Экспресс-инф. ВИНТИ, 1975, № 13, с. 6—11.
342. Белкин Д. И. — ЖПХ, 1979, т. 52, № 1, с. 237—239.
343. Образцов А. Е. и др. — Хим. пром., 1975, № 10, с. 747—748.
344. Chem. Eng. News, 1979, v. 57, № 49, p. 12.
345. Рудковский Д. М. и др. Многоатомные спирты. Л.: Химия, 1972. 168 с.
346. Cornils В., Feichtinger H. — Chem-Ztg., 1976, Bd. 100, № 12, S. 502—504; Экспресс-инф. ВИНТИ «Пром. орг. синтез», 1977, № 18, с. 19—26.
347. Высоцкий М. П. и др. — Хим. пром., 1977, № 2, с. 18—20.
348. Palmer В. Пат. 3975460, 1976 (США); С. А., 1977, v. 86, № 10, 55903 с.
349. Kojima J. Пат. 75-1056 (Япония); С. А., 1975, v. 83, № 23, 192544 p.
350. Wright R. I. Пат. 4021496, 1977 (США); С. А., 1977, v. 87, № 6, 40054 g.
351. Пат. 53-17568 (Япония); Изобр. за рубежом, 1978, № 24, с. 200.
352. Repasy O. e. a. — Chem. Anlagen u. Verfahren, 1973, № 7, S. 25—33.
353. Bathory J., Repasy O. — Petrochemia, 1976, v. 16, p. 94—97.
354. Hydrocarb. Proc., 1978, № 6, p. 159—170.
355. Пат. 2045669, 1977 (ФРГ); Изобр. за рубежом, 1977, вып. 24, № 1, с. 112.
356. Одзэки Норичугу и др. Пат. 52-8806, 1977 (Япония); Экспресс-инф. ВИНТИ «Пром. орг. синтез», 1977, № 44, с. 3—15.
357. Heinz J. Пат. 3920760, 1975 (США); С. А., 1976, v. 84, № 9, 58613 с.
358. Заявка 2827795, 1980 (ФРГ); Изобр. за рубежом, 1980, вып. 55, № 10, с. 29.
359. Хаузен М. Пат. 795451, 1981 (СССР); Бюлл. изобр., 1981, № 1, с. 223.
360. Eurorg. Chem. News, 1979, v. 32, № 892, p. 48; Chem. Eng. News, 1979, v. 57, № 10, p. 12.
361. Jelinek J. Пат. 161450, 1975 (ЧССР); С. А., 1976, v. 85, № 13, 93805j.
362. Cariati e. a. — Chim. e. ind., 1981, v. 63, № 11, p. 723—725.
363. Stretianu D. Пат. 62097, 1977 (СРР); С. А., 1980, v. 92, № 5, 41332с.
364. Oliver J. Reis N. Пат. 481140, 1980 (Испания); С. А., 1980, v. 93, № 6, 47755 h.
365. Palmer D., Bondurant D. Пат. 3959406, 1976 (США); РЖХим, 1977, 1Н35П.
366. Вада Ясую, Хосогави Кюеси. Пат. 16В423, 1975 (Япония); РЖХим, 1975, № 17, 17Н36П.
367. Пат. 2057352, 1976 (ФРГ); Изобр. за рубежом, 1976, вып. 24, с. 180.
368. Дымент О. Н. и др. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976, с. 67—68.
369. Орлова Е. Ю. Химия и технология брызчатых взрывчатых веществ. 2-е изд. Л.: Химия, 1981.
370. Urbanski T. Chemistry and Technology of Explosives. Warszawa: Perg. Press., 1964—1967. V. 1—3.
371. Kriewitz O. — Ber., 1899, Bd. 32, S. 57; J. Chem. Soc., 1899, p. 298.
372. Настюков А. М. — ЖРФХО, 1995, т. 35, с. 824, 1904, т. 36, с. 881.
373. Остромысленский И. И. — ЖРФХО, 1915, т. 47, с. 1480.
374. Prins H. J. — Chem. Weekblad, 1918, v. 932, 1919, v. 16, p. 1510; J. Chem. Soc., 1920, v. 114, p. 261.
375. Баунов А. М. и др. Производство бутадена и изопрена в капиталистических и развивающихся странах. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981.
376. Исагулянц В. И. и др. — Усп. хим., 1968, т. 37, № 1, с. 61—67.
377. Алюк И. и др. — Усп. хим., 1969, т. 38, № 1, с. 72.
378. Hellin M., Davidson M. — Inform. chim., 1980, № 206, p. 163—178, 181—184, 187.
379. Сафаров М. Г. и др. — ЖОрХ, 1974, т. 10, № 7, с. 1365—1369.
380. Закошанский В. М. и др. — ЖОрХ, 1971, т. 7, № 5, с. 1563—1569.
381. Закошанский В. М. и др. — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 5, с. 931—936.
382. Сафаров М. Г. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 5, с. 1154—1157.
383. Огородников С. К., Блажин Ю. М. — Хим. пром., 1974, № 2, с. 7—11.
384. Сафаров М. Г. и др. — ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 135—138.
385. Сафаров М. Г. и др. — ЖОрХ, 1981, т. 17, № 5, с. 922—925.
386. Гурфейн Н. С. и др. — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 2, с. 333—340.
387. Рябова Р. С. и др. — ЖОрХ, 1976, т. 12, № 13, с. 499—506. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 5, с. 1001—1005.
388. Геворкян А. А. и др. — Химия гетероцикл. соед., 1982, № 12, с. 1611—1613.
389. Безродная Р. М., Гурвич С. М. — Цветная мет., 1967, № 3, с. 21—23.
390. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия, 1972.
391. Фуфаев А. А. и др. Дeterгентно-диспергирующие присадки к моторным маслам. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979.
392. Присадки к маслам. Труды II Всес. совещания. М.: Химия, 1966.
393. Присадки к маслам. Труды II Всес. совещания. М.: Химия, 1968.
394. Ивановский А. П. и др. Промышленные способы получения алкилпирридинов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978.
395. Ивановский А. П., Куткин А. М. Промышленные способы синтеза винилпирридинов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974.
396. Серебрянная И. И., Бык С. Ш. — ЖПХ, 1966, т. 39, № 8, с. 1868—1872.
397. Петров П. и др. — ЖПХ, 1971, т. 44, № 11, с. 2482—2487.
398. Пат. 154004, 1979 (Англия).