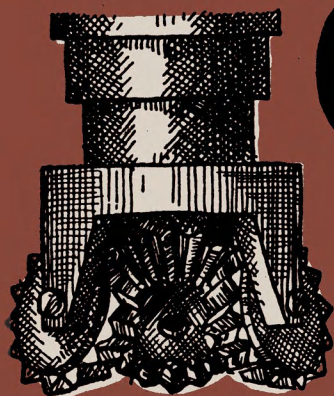


а.ф.платэ



нефтехимия

3

НАРОДНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ



ЕСТЕСТВЕННО-
НАУЧНЫЙ
ФАКУЛЬТЕТ



А. Ф. Платэ,
профессор, доктор химических наук

НЕФТЕХИМИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»
Москва 1967

Книга рассказывает об использовании углеводородов нефти и природного газа в качестве сырья для промышленности органического синтеза.

Технологическая сторона процессов опущена, и внимание сосредоточено на химических реакциях, условиях их протекания, их механизме, на роли катализаторов. При этом предполагается, что читатель достаточно знаком с основами современной органической химии.

Наибольшее внимание уделено реакциям, лежащим в основе процессов производства самых важных и крупнотоннажных продуктов; при этом обычно рассмотрены возможные пути получения этих материалов.

В круг освещаемых вопросов входит химизм процессов получения мономеров для производства синтетических каучуков и других высокомолекулярных соединений; процессы полимеризации и поликонденсации не рассматриваются.

Особое внимание уделено рассмотрению тех тесных связей, которые существуют между современными нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслями промышленности.

В книге совершенно не рассмотрены вопросы получения красителей, фармацевтических препаратов, душистых веществ, которые являются результатами деятельности давно созданных отраслей промышленности органического синтеза, базировавшихся на ароматических углеводородах каменноугольной смолы, а теперь частью перешедших на нефтяное сырье.

О ЧЕМ РАССКАЗЫВАЕТСЯ В ЭТОЙ КНИГЕ

Введение	3
Углеводородное сырье для нефтехимического синтеза	7
Кислородсодержащие соединения из углеводородов	38
Азотсодержащие соединения из углеводородов	74

АЛЬФРЕД ФЕЛИКСОВИЧ ПЛАТЭ

НЕФТЕХИМИЯ

Редактор И. Б. Шустова

Художественный редактор Т. И. Добровольнова

Технический редактор А. С. Ковалевская

Корректор Г. В. Жендарева

Обложка К. А. Пчельникова

3—14—7

Б37п2—67

А 01863. Сдано в набор 30/IX 1966 г. Подписано к печати 23/I 1967 г.
Формат бумаги 60×90/16. Бумага типографская № 3. Бум. л. 2,5.
Печ. л. 5,0. Уч.-изд. л. 4,57. Тираж 15 300 экз. Издательство «Знание».
Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4. Заказ 3053. Типография изд-ва «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.

Цена 15 коп.

Введение

Общеизвестно, что химическая промышленность относится к тем отраслям промышленности, которые обеспечивают прогресс всего народного хозяйства. Только за 1959—1964 гг. в нашей стране на развитие химической промышленности израсходовано более 7 млрд. рублей. Главную роль в химической промышленности играют тяжелый неорганический синтез (получение щелочей, неорганических кислот и солей) и тяжелый органический синтез, обеспечивающий получение необходимых в больших количествах органических растворителей, мономеров для синтетического каучука, синтетических волокон и пластических масс, моющих средств, химических средств защиты растений и т. п.

Наиболее характерной особенностью развития органической химической промышленности за эти годы является изменение природы органического сырья, на базе которого эта промышленность развивается.

Старейшим сырьем, на котором началось развитие процессов органического синтеза, были сельскохозяйственные продукты. В 40-х годах прошлого века началось использование каменноугольной смолы — побочного продукта при получении металлургического кокса. На базе ароматических углеводородов и фенолов каменноугольной смолы особенно развернулись такие отрасли химической промышленности, как анилинокрасочная, фармацевтическая, промышленность душистых и взрывчатых веществ и ряд других. Большое значение, особенно для развития анилинокрасочной промышленности, имело открытие Н. Н. Зининым в Казани восстановления нитробензола в анилин. Вскоре синтетические красители, такие, как индиго, ализарин, трифенилметановые и многие другие, полностью вытеснили природные красители, что способствовало широкому развитию текстильной промышленности. Если земли, занятые в Европе культивированием вайды, уже в средние века были освобождены под пищевые

культуры (поскольку вайда была вытеснена индигоносными растениями, ввозимыми из тропических стран, а их место в дальнейшем заняло синтетическое индиго), то огромные площади, занятые в Европе под культурой морены, освободились лишь в XIX в., после торжества синтетического ализарина. Многие промежуточные продукты анилинокрасочного производства одновременно служили исходными веществами и для получения медикаментов.

Для современного периода характерно то, что углеводороды нефти и природного газа неуклонно вытесняют все остальные виды органического сырья, в том числе и каменноугольную смолу, почти во всех процессах органического синтеза.

Необходимо отметить, что целый ряд лет, до майского (1958 г.) Пленума ЦК КПСС, у нас наблюдалась явная недооценка значения нефти, природных и попутных газов в качестве возможного сырья для химической промышленности. Несмотря на наличие больших запасов этого сырья, мы к 1958 г. значительно отстали от США в производстве ряда весьма важных и ценных материалов, таких, как пластические массы, синтетические каучуки, синтетические волокна и другие химические материалы. В результате принятых решительных мер это отставание в значительной степени преодолевается.

В Программе КПСС, принятой на XXII съезде партии, сказано, что «будет последовательно проводиться линия на преимущественное развитие добычи нефти и газа с возрастающим их использованием для химических производств».

Действительно, значение нефти в топливном балансе страны за последние годы значительно возросло. По добыче нефти мы занимаем второе место в мире (после США). В 1965 г. нами добыто 243 млн. т нефти и 129 млрд. м³ природного и попутного газа. Таким образом, нефти добыто в 2,1 раза, а газа в 4,3 раза больше, чем в 1958 г. Доля нефти и газа в топливном балансе страны возросла с 22% в 1953 г. до 52% в 1965 г., что дало народному хозяйству значительную экономию. К 1970 г. добычу нефти намечено довести до 345—355 млн. т и газа до 225—240 млрд. м³. Доля нефти и газа в топливном балансе составит 60%. Нельзя не отметить, что нефть и нефтепродукты играют значительную роль и в нашем экспорте. Так, в 1964 г. СССР при добыче нефти 224 млн. т экспортировал около 57 млн. т нефти и нефтепродуктов.

От других видов топлива нефть и газ отличаются значительно большей теплотворной способностью и, что немало важно, требуют меньших затрат общественного труда как на их производство, так и на доставку. Себестоимость нефти почти в 6 раз, а газа в 30 раз меньше себестоимости угля, а производительность труда при добыче нефти в 9 раз, а газа в 34 раза выше, чем при добыче угля.

Советский Союз обладает богатейшими разведанными запасами нефти и природного газа, занимая в этом отношении первое место в мире. После Великой Отечественной войны значительно изменилось географическое распределение основных нефтеносных районов, и главным поставщиком нефти в СССР стал Волжско-Уральский бассейн. В 1965 г. 82% всей нефти, добытой в СССР, получено в Российской Федерации, причем особую роль в добыче нефти играют и будут играть Татария, Башкирия, Куйбышевская и Волгоградская области. Исключительное значение имеет также открытие богатейших месторождений нефти и газа в Западной Сибири, особенно в Тюменской области, где уже началось промышленное освоение нефти. К 1970 г. в Западной Сибири будет добываться нефти столько, сколько сейчас добывается в Азербайджане. Успешно развивается добыча нефти и в других советских республиках: на Украине, в республиках Средней Азии, где особенно перспективен район Южного Мангышлака в Западном Казахстане.

Открыты также новые богатейшие газовые месторождения, построены и строятся нефтепроводы и газопроводы для доставки нефти и газа в районы их потребления.

Наряду с природным газом, который в большинстве случаев представляет собой так называемый сухой газ, состоящий преимущественно из метана, ценнейшим химическим сырьем являются попутные газы, выделяющиеся при добыче и перегонке нефти и содержащие наряду с метаном значительное количество его гомологов: этана (до 20%), пропана (до 20%), бутанов (до 10%), пентанов (до 3%). К сожалению, до сих пор имеется диспропорция между все увеличивающимся уровнем добычи нефти и использованием попутного газа, и около половины, а иногда и больше, попутного газа, выделяющегося при добыче нефти, мы не используем. Чтобы повысить степень использования попутных газов, у нас повсеместно строятся большое число газобензиновых заводов.

Конечно, природный газ и нефть — важнейшие энергетические ресурсы, и это положение вряд ли изменится в ближайшие годы. Однако газ находит и иное применение. Так, например, использование конвертированного природного газа в черной металлургии и цементной промышленности привело к повышению производительности доменных, мартеновских и цементных печей и к снижению стоимости продукции.

Особенно влияет на народное хозяйство все возрастающее применение углеводородов, содержащихся в нефти, а также в природных и попутных газах, в качестве сырья для химической промышленности. Они становятся главным сырьем для получения таких массовых продуктов, как азотные удобрения, пластические массы, синтетические каучуки, синтетические волокна, моющие средства, растворители, пластификаторы,

химические средства защиты растений и другие синтетические материалы. Хотя речь идет об использовании в качестве сырья для химической промышленности всего лишь 3—4% общего количества добываемых нефти и газа (а сейчас используется не более 1%), однако, если учесть масштабы добычи нефти и газа, а также и то, что в получаемые из них химические продукты будут входить не только углерод и водород, содержащиеся в углеводородах нефти, но также кислород, азот, хлор и другие элементы, то по весу, а тем более по ценности мы получим очень большое количество химических продуктов. Отсюда следует, что нефтехимия призвана сыграть решающую роль в развитии химической промышленности.

Успешными предпосылками для использования некоторой части природного газа и нефти в качестве сырья для химической промышленности являются не только доступность и дешевизна этого сырья, но в значительной степени и то, что за последние 20—30 лет нефтеперерабатывающая промышленность сама претерпела значительную химизацию. Уже давно нефтепродукты, получаемые в результате так называемой первичной переработки нефти (т. е. путем перегонки и разделения на фракции сложной смеси углеводородов, из которых состоит нефть), перестали удовлетворять требованиям народного хозяйства. Для получения высокооктановых бензинов, дизельных и реактивных топлив, качественных смазочных масел все большее значение стали приобретать так называемые вторичные методы переработки нефти, новые технологические процессы, преимущественно каталитические. Среди этих процессов, роль которых с каждым годом возрастает, следует отметить каталитический крекинг, каталитический риформинг, гидроочистку, гидрокрекинг, процессы каталитической изомеризации, алкилирования, полимеризации, ароматизации.

Вторичные методы переработки нефти, как мы увидим, нужны не только для производства высококачественных топлив, но и являются базой, необходимой для широкого развития нефтехимии.

После декабрьского (1963 г.) Пленума ЦК КПСС, посвященного развитию химической промышленности, было отмечено, что мы отстаем от США и передовых в техническом отношении стран Западной Европы в развитии вторичных методов переработки нефти. Поэтому повышение доли вторичных процессов нефтепереработки сейчас — важнейшая задача, стоящая перед бурно развивающейся нефтеперерабатывающей промышленностью Советского Союза, мощность которой к 1970 г. увеличится примерно в 1,5 раза по сравнению с 1965 г.

Нефтехимия, находящаяся на стыке между нефтеперерабатывающей и химической промышленностью, должна способ-

ствовать дальнейшему развитию обеих этих отраслей. Достижение успехов в сравнительно короткие сроки возможно только при комплексной переработке нефти, когда на каждом нефтеперерабатывающем заводе будут производиться как высококачественные моторные топлива и смазочные масла, так и многотоннажное сырье для нефтехимической промышленности.

При обсуждении вопроса об углеводородном сырье для химической промышленности необходимо отметить еще один немаловажный факт. Для нефтехимической промышленности в огромном большинстве случаев исходным сырьем служит не вообще природный газ или нефть и даже не отдельные нефтяные фракции, которые являются сложными смесями углеводородов, а индивидуальные газообразные и жидкие углеводороды, часто при этом высокой степени чистоты: степень чистоты мономеров, например, часто — решающий фактор, от которого зависит качество полимеров и изготавливаемых из них готовых изделий. Для проведения многих каталитических процессов нередко неприемлемы ничтожные количества некоторых примесей, вызывающих отравление катализатора. Поэтому вопросы разработки эффективных физических и химических методов разделения и выделения индивидуальных соединений, методы определения степени чистоты, новые методы анализа, в частности методы определения примесей, содержащихся в малых количествах, приобретают первенствующее значение для успешного развития нефтехимических процессов.

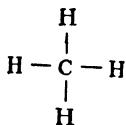
Какие же углеводороды служат важнейшим сырьем для нефтехимической промышленности? Это газообразные предельные и особенно непредельные углеводороды, это ароматические углеводороды и в первую очередь бензол, это алканы (парафины) нормального строения, в том числе твердые, и, наконец, это непредельные жидкие углеводороды. Вот в основном те углеводороды, которые могут быть получены из природного газа и нефти и из продуктов переработки нефти, те основные «кирпичики», из которых строятся почти все материалы, получаемые промышленностью органического синтеза.

Углеводородное сырье для нефтехимического синтеза

Что представляют собой нефть, природный газ, попутные газы, газы нефтепереработки? Общее в них то, что это сырье в основном состоит из углеводородов, т. е. из соединений, в состав которых входят только два химических элемента — углерод и водород. В принципе из углеводородов можно получить почти все возможные органические соединения. По су-

ществу уже теперь из углеводородов нефти и природного газа производится в мире несколько тысяч различных химических продуктов, и каждый год это количество увеличивается на несколько сот названий.

Природный газ, месторождения которого у нас в СССР очень велики и географически рассредоточены почти по всей стране, представляет собой главным образом метан CH_4 , т. е. простейший углеводород, имеющий один атом углерода и четыре атома водорода:



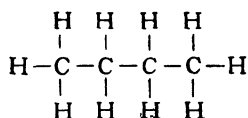
Природный газ может содержать различное количество метана; так называемый сухой газ содержит 98—99% метана. Такой газ называют «сухим» потому, что при глубоком его охлаждении не происходит конденсации и выделения в жидком виде гомологов метана. Однако есть природные газы, в которых содержится меньше метана (иногда только 40%), но зато имеется ряд его гомологов, т. е. более высокомолекулярных углеводородов, таких, как этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 и бутан C_4H_{10} , а также примеси легкокипящих жидких углеводородов — пентанов C_5H_{12} , гексанов C_6H_{14} и др. Такой газ называют влажным, поскольку при глубоком охлаждении гомологи метана конденсируются и выделяются в жидком виде.

Попутный газ — та движущая сила, которая вытесняет нефть из недр земли. Он выделяется при добыче нефти и ее стабилизации и содержит наряду с метаном значительные количества гомологов метана. Для того чтобы выделить из попутного газа этан, пропан, бутаны и высшие гомологи метана, их поглощают (абсорбируют) нефтяным маслом — сперва легким, а затем более тяжелым — при пониженной температуре порядка -30° и при давлении около 50 атм. Метан при этом не поглощается, и он может быть использован в качестве топлива или для химических целей. Путем нагрева масла, которое служило абсорбентом, из него выделяют смесь этана, пропана, бутана и их гомологов, которую в жидком состоянии подвергают низкотемпературной ректификации. В результате получают чистый этан (в количестве около 60% от потенциала) и практически чистые пропан и изобутан. Бутан и изобутан (с примесью пентанов) закачивают в баллоны и используют главным образом в качестве бытового газа. Если же нужен чистый н.бутан (например, для дегидрогенизации его с целью получения бутиленов и бутадиена, см.

стр. 24), то фракцию C_4 подвергают повторной ректификации.

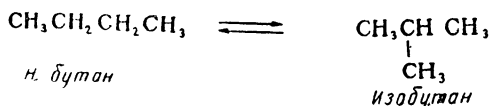
При малых концентрациях в природном газе гомологов метана последние отделяют от метана не абсорбцией, а адсорбцией с использованием в качестве адсорбентов таких твердых пористых тел, как окись алюминия, силикагель, активированный уголь.

Все упомянутые углеводороды предельные, в них все валентности углерода полностью насыщены. Предельная, насыщенная природа, например, н. бутана, видна из его развернутой структурной формулы:



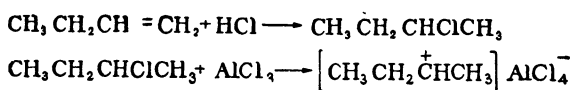
Газообразные предельные углеводороды (алканы) довольно инертны и требуют энергичных реагентов и высокой температуры для того, чтобы ввести их в химическую реакцию.

Из углеводородов, содержащихся в попутных газах, наиболее широко для химических целей используют н.бутан. До второй мировой войны, когда еще не было процессов каталитического риформинга и слабо был развит процесс каталитического крекинга, значительные количества н. бутана подвергали изомеризации с целью получения изобутана. Реакцию проводили в присутствии хлористого алюминия, активированного хлористым водородом. Реакция изомеризации обратима, причем чем ниже температура, тем больше в равновесной смеси содержится изобутана.

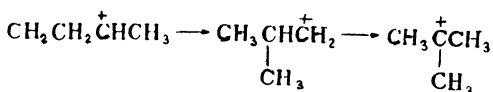


Так, равновесная смесь содержит при 0° 75% изобутана, при 100° — 60%, при 200° — 50%. Практически реакцию проводят при температурах 60 — 120° , так как при более низких температурах скорость реакции изомеризации мала.

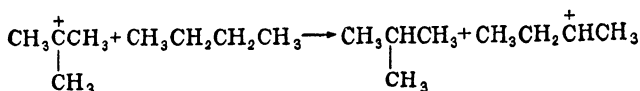
Реакция изомеризации протекает по ионно-цепному механизму; инициаторами являются хлористый водород и бутены, которые в ничтожном количестве образуются при этом процессе:



Входящий в состав ионного комплекса с катализатором вторичный ион карбония изомеризуется с образованием более устойчивого третичного иона карбония:



При столкновении последнего с молекулой, н. бутана образуется изобутан и новый ион карбония, который продолжает цепную реакцию:



и т. д.

Процесс изомеризации н.бутана в изобутан целесообразен в настоящее время на тех нефтеперерабатывающих заводах, где нет установок каталитического крекинга. Изобутан используют в реакции алкилирования его бутенами с целью получения алкилатов — высокооктановых компонентов бензина:

изобутан + бутилены → изооктаны (алкилат),

а также для получения изобутилена, нужного для производства бутилкаучука (стр. 22), хлористого метиллила (стр. 70), трет. бутилфенола, изопрена (стр. 26), присадок к смазочным маслам типа оппанола (стр. 21).

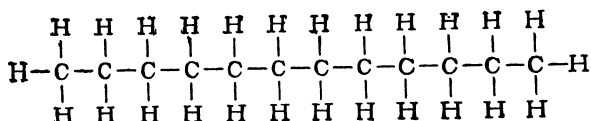
Однако на большинстве заводов сейчас изобутан менее дефицитен, чем н.бутан, и поэтому процесс изомеризации н. бутана в изобутан несколько потерял свое бывшее значение.

Нефть. Что представляет собой нефть? Нефть—это сложная смесь главным образом жидких и некоторого количества твердых углеводородов различного молекулярного веса. Кроме того, в нефтях имеется некоторое количество соединений, содержащих серу, кислород и азот. Из них особое значение имеют сераорганические соединения, поскольку добыча сернистых и высокосернистых нефтей за последнее время резко возрастает во всем мире, в том числе и в СССР.

Выделить индивидуальные компоненты из нефти очень трудно. Обычно нефть разгоняют на широкие фракции, отличающиеся по температурам кипения (например, бензин,

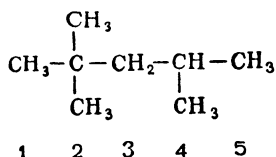
лигроин, керосин и др.). В каждой такой фракции содержится много углеводородов, выкипающих в данном температурном интервале.

В нефти, как показали химические исследования, содержатся три группы углеводородов. К первой группе относятся парафиновые углеводороды или алканы, гомологи метана. Это углеводороды нормального строения, имеющие прямые (нормальные) цепи углеродных атомов, такие, как н. додекан:



Это также углеводороды разветвленного строения, или изоалканы, в которых имеются так называемые третичные и четвертичные атомы углерода. (Первичным атомом углерода называется такой, который связан с тремя атомами водорода, вторичный — с двумя, третичный — с одним атомом водорода, а четвертичный атом углерода связан только с другими углеродными атомами и при нем нет атома водорода.)

Примером разветвленного алкана является 2,2,4-триметилпентан (или изооктан):

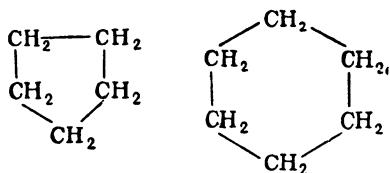


Если перенумеровать атомы углерода в наиболее длинной цепи, то мы увидим, что 1-й и 5-й (а также атомы углерода в остальных метильных группах) — это первичные атомы углерода, 3-й — вторичный, 4-й — третичный, а 2-й — четвертичный атом углерода.

В нефти содержится много алканов нормального строения, разветвленные углеводороды, имеющие одну-две метильные группы и значительно меньше углеводородов сильно разветвленных, имеющих много четвертичных и третичных атомов углерода.

Ко второй группе углеводородов, содержащихся в нефти, относятся циклоалканы, или нафтенy. Это циклические углеводороды предельного характера, которые впервые были найдены в нефти и подробно изучены во второй половине прошлого века русским ученым В. В. Марковниковым. Он и назвал эти углеводороды нафтенами.

В нефти содержатся циклоалканы с пяти- и шестичленными кольцами (лишь в нескольких нефтях были обнаружены в ничтожном количестве циклоалканы с семичленным кольцом). Таким образом, нефтены представляют собой гомологи цикlopentана и циклогексана:

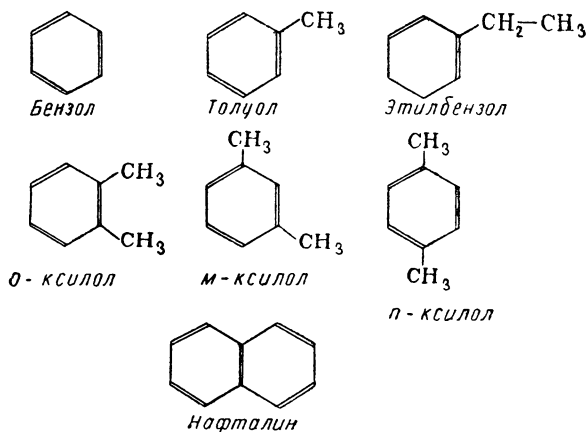


Во всех нефтях содержится мало первых членов этой группы — цикlopentана и циклогексана — и значительно больше их гомологов, например, метилциклогексана или 1-метил-2-этилцикlopentана:



В высших нефтяных фракциях имеются углеводороды, содержащие два, три и больше углеродных колец.

К третьей группе углеводородов относятся ароматические углеводороды, содержащие бензольные ядра или кольца:



Ароматических углеводородов, особенно первых членов ряда — бензола, толуола, этилбензола, ксилолов,— в природной нефти содержится значительно меньше, чем алканов и циклоалканов, хотя именно ароматические углеводороды, и в первую очередь сам бензол, с точки зрения использования углеводородов в качестве сырья для органического синтеза, представляют большой интерес.

Непредельные углеводороды ни в природном газе, ни в нефти не содержатся. Поэтому непредельные углеводороды и гомологи бензола выделяют из продуктов вторичной переработки нефти или же получают из природного газа и нефтяных фракций с помощью специальных процессов.

Применение новых методов анализа, таких в первую очередь, как газовая хроматография, спектральные методы исследования, масс-спектрометрия, а также современные методы разделения — точная ректификация, дробная кристаллизация, абсорбция и адсорбция, использование селективных растворителей, термодиффузия и др.— намного облегчили анализ углеводородных фракций, выделение отдельных компонентов и определение степени их чистоты.

Помимо обычной ректификации с использованием эффективных колонок, применяют также азеотропную перегонку; для этого обычно добавляют соответствующий полярный компонент, что дает возможность выделять из узкой нефтяной фракции определенный углеводород, например ароматический, в виде азеотропной (т. е. неразделимой перегонкой и кипящей в одной точке) бинарной смеси углеводорода с аддендом. Последний затем удаляют (например, если это спирт, то его отмывают водой). Широко пользуются также экстрактивной перегонкой, при которой в перегонную колонну сверху подают растворитель, который избирательно (селективно) растворяет и увлекает в куб определенные компоненты, например бензол и его гомологи. Затем от растворителя освобождаются: например, если это фенол, то его отмывают водной щелочью. Пользуются также селективным растворением некоторых групп углеводородов или селективной адсорбцией твердыми адсорбентами, например силикагелем, окисью алюминия и др. Легче всего с помощью перечисленных выше способов отделить ароматические углеводороды от алканов и циклоалканов.

Алканы нормального строения. В качестве сырья для химической промышленности интерес представляют алканы нормального строения. Для их выделения используют их способность к образованию кристаллических комплексов с карбамидом (мочевинной) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. За счет водородных связей между атомом водорода одной молекулы и атомом кислорода другой нормальная тетрагональная кристаллическая решетка карбамида преобразуется в гексаго-

нальную. Образующиеся кристаллы в результате спиралеобразного расположения молекул карбамида имеют параллельные каналы и поэтому подобны пчелиным сотам. Диаметр этих каналов таков, что в них могут входить и там удерживаться алканы с длинной нормальной цепью углеродных атомов. В случае же разветвленных алканов диаметр молекулы будет больше (за счет разветвления углеродного скелета), и такие углеводороды, как и циклоалканы, не способны к образованию комплексов с карбамидом. Комплексы такого типа носят название клатратных соединений или клатратов.

Для образования комплекса молярное соотношение карбамида и н.алкана должно быть равно:

$$m = 0,65 n + 1,5,$$

где n — число атомов углерода в н.алкане. Из этой формулы следует, что число молекул карбамида, входящих в комплекс, тем больше, чем длиннее цепь н.алкана. На практике берут примерно 3,3 г карбамида на 1 г н.алкана.

Образовавшиеся комплексные соединения отфильтровывают, промывают, а затем разлагают водой и выделяют н.алканы.

Обработку карбамидом используют, в частности, для извлечения н.алканов из дизельных топлив, парафинистых дистиллятов и т. д.

В результате карбамидной депарафинизации дизельных топлив понижается температура застывания последних и, следовательно, улучшается их качество. Полученные при этом алканы нормального строения, так называемые жидкие парафины (температура плавления 24—26°), используют для окисления в жирные кислоты и жирные спирты или подвергают дегидрированию с целью получения непредельных углеводородов, нужных для производства моющих средств, или же непосредственно получают из них моющие средства путем сульфохлорирования. Таким образом сочетается улучшение качества нефтепродуктов с процессом получения сырья для нефтехимической промышленности, т. е. мы имеем пример комплексного использования нефти.

Для выделения алканов нормального строения из фракций дизельного топлива можно также использовать фильтрование через молекулярные сита. Молекулярные сита — это цеолиты, т. е. алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов, которые, в зависимости от их химического строения, имеют поры строго определенного диаметра; имеются такие цеолиты, в которых задерживаются только углеводороды нормального строения, но уже не задерживаются разветвленные алканы и циклоалканы. Процесс, основанный на адсорбции цеолитами алканов нормального строения, используют в США для выделения, в частности, н.гексана, н.гепта-

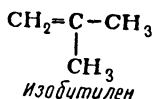
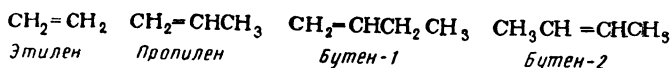
на и н.октана из узких фракций бензинов прямой гонки, а также из фракций бензинов каталитического риформинга (см. стр. 29), после того, как из них удалены ароматические углеводороды. Адсорбированные углеводороды десорбируют с цеолита в вакууме. После удаления из бензинов алканов нормального строения октановое число бензинов повышается. Таким образом, и в этом случае получение нефтехимического сырья сочетается с повышением качества нефтепродуктов.

Более высокомолекулярные алканы нормального строения, так называемые твердые парафины (температура плавления $52-54^{\circ}$) и мягкие парафины (температура плавления $40-48^{\circ}$), получают депарафинизацией масляных дистиллятов. На старых заводах такую депарафинизацию осуществляют путем охлаждения этих дистиллятов, после чего выпавший в твердом виде парафин отфильтровывают и освобождают от увлеченных масляных фракций методом «выпотевания» или же применяют растворители, в которых при низкой температуре парафин не растворяется и может быть отфильтрован. Твердые парафины главным образом окисляют в высшие жирные кислоты и в меньшей степени подвергают крекингу с целью получения алкенов преимущественно с концевым положением двойной связи, которые используют для получения моющих средств.

Алкены (непредельные углеводороды). Газообразные алкены — этилен C_2H_4 , пропилен C_3H_6 , бутилены C_4H_8 — в значительных количествах содержатся в газах нефтепереработки, которые получают при термическом и каталитическом крекинге, т. е. при процессах, в которых молекулы высших углеводородов, входящих в состав высококипящих нефтяных фракций, подвергают расщеплению под действием высокой температуры $450-600^{\circ}$ (термический крекинг) или при одновременном действии повышенной температуры и катализаторов, в качестве которых сейчас почти исключительно используют природные или синтетические алюмосиликаты (каталитический крекинг). При этом происходит разрыв связей $C-C$ и образуются углеводороды меньшего молекулярного веса, чем исходные. Основная цель этих процессов нефтепереработки — увеличение ресурсов светлых нефтепродуктов, главным образом бензина. Газы термического крекинга наряду с метаном (15—30%), этаном (15—20%), пропаном (5—15%) и бутаном (2—10%) содержат значительное количество газообразных олефинов: от 3 до 20% этилена, от 12 до 20% пропилена и до 10% бутиленов.

В алкенах (или олефинах) атомы углерода не полностью насыщены. В моноолефинах обязательно имеется одна двойная связь, а в диолефинах — две двойные связи. Ниже даны формулы этилена, пропилена, бутена-1 и бутена-2, а также изобутилена.

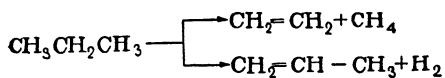
Наличие двойной связи делает непредельные углеводороды весьма активными и реакционноспособными. Поэтому они и являются теми кирпичиками, из которых удобнее всего создавать различные химические продукты и материалы.



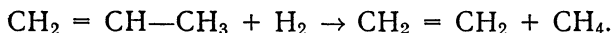
Процесс каталитического крекинга более прогрессивный метод нефтепереработки, чем термический крекинг, дает более высококачественный (более высокооктановый) бензин и в большом количестве. Однако в газах каталитического крекинга меньше алкенов, но зато довольно много (иногда до 40—50%) изобутана, который может быть использован для реакций алкилирования и дегидрогенизации.

При термической переработке углеводородных фракций по мере повышения температуры процесса увеличивается количество образующихся газов. Если расщепление углеводородного сырья проводить при температурах порядка 750° и выше, то такой процесс, в отличие от крекинг-процесса, носит название пиролиза. Целевой продукт в этом случае уже не бензин, а газообразные олефины и ароматические углеводороды. Пиролиз впервые нашел применение при получении толуола во время первой мировой войны. Сырьем для пиролиза служил керосин, причем выход толуола не превышал 5%. Сейчас керосин не может, естественно, служить сырьем для пиролиза, поскольку он нужен и используется в качестве реактивного топлива, тракторного керосина, дизельного топлива.

В настоящее время основной целью процессов пиролиза является получение газообразных олефинов, в первую очередь этилена, поскольку потребности нефтехимической промышленности в газообразных олефинах резко возросла. Для их получения пиролизу подвергают газовый бензин, низкооктановые бензино-лигроиновые фракции, тяжелые нефтяные фракции. Выгодным сырьем для получения газообразных олефинов пиролизом служат предельные углеводороды, содержащиеся в попутном газе: бутаны и пропан. Часто подвергают пиролизу этан-пропановую фракцию, т. е. смесь этана и пропана. Пропан разлагается легче этана по следующим уравнениям:



Ниже 720° обе реакции протекают примерно с одинаковой скоростью; при 720—780° главной становится реакция дегидрогенизации пропана в пропилен, однако при этом количество этилена в отходящем газе не уменьшается, а возрастает в результате реакции распада пропилена:



С повышением температуры скорость последней реакции растет быстрее скоростей всех остальных протекающих реакций.

В технике пиролиз этан-пропановой фракции осуществляют при 760—800°, так как выше 800° выход этилена падает вследствие протекания других побочных реакций — образования ацетилена, димеризации этилена и т. п.

Полученный продукт пиролиза подвергают ректификации при температурах от —70 до —80°, отделяют сперва метан, затем этилен (чистотой 95—98%), а этан, пропилен и пропан вновь подвергают пиролизу.

Процессы выделения индивидуальных алкенов очень дорогие; чем выше требования к чистоте продукта, тем дороже его выделение. Для примера можно указать, что 75% всех затрат на получение синтетического этилового спирта падает на выделение этилена (а для этого процесса не требуется этилен очень высокой степени чистоты) и только 25% затрат — на получение из этилена этилового спирта.

Пиролизом этана, правда, при более жестких условиях, также можно получать этилен. Следует отметить, что если для других углеводородов главной реакцией в условиях пиролиза является разрыв С—С связей, то для этана основной реакцией является дегидрогенизация в этилен.

Н.бутан реже подвергают пиролизу. Этот процесс целесообразен лишь тогда, когда требуется получить чистый пропилен, без примеси пропана:

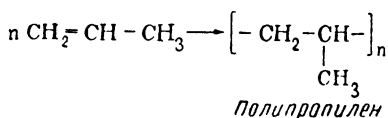
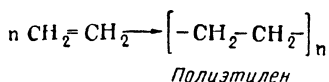


В газах же пиролиза пропана или этан-пропановой фракции всегда содержится непрореагировавший пропан (точка кипения—42,2°; 760 мм рт. ст.), который очень трудно отделить ректификацией от полученного пропилена (точка кипения—47,7°; 760 мм рт. ст.).

Этилен и пропилен находят самое широкое применение в качестве сырья для химической промышленности. Одна из важнейших областей их применения — получение ценных по-

лимеров — полиэтилена и полипропилена, для чего требуются исходные углеводороды высокой степени чистоты.

В реакцию полимеризации легко вступают мономеры, которые имеют в молекуле одну или две кратные связи. За счет кратных связей происходит соединение друг с другом многих мономерных молекул с образованием длинной полимерной цепи:



Этилен нужен также для получения этилового спирта (стр. 23), этилбензола и из него стирола (стр. 33), окиси этилена и этиленгликоля (стр. 56), хлорпроизводных (стр. 61) и очень многих других продуктов.

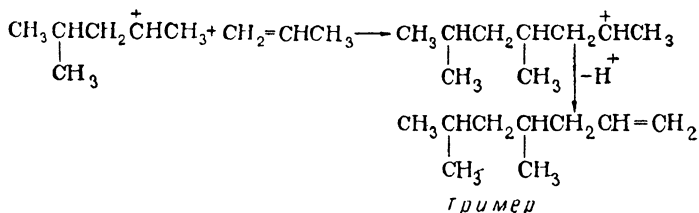
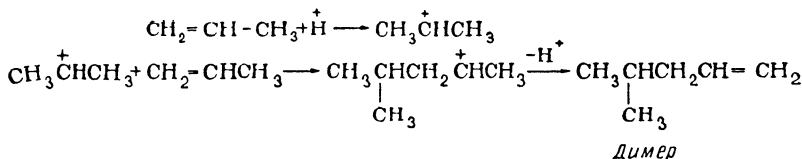
Пропилен расходуется в значительных количествах для получения изопропилбензола, а из него фенола и ацетона (стр. 52), для синтеза изопропилового спирта (стр. 41), акролеина (стр. 57), а также для получения тетрамера пропилена, используемого для производства моющих средств.

Широкое применение имеют бутены (бутилены). Они также получают при крекинге и пиролизе, причем часто для синтеза используют бутан-бутиленовую фракцию, как, впрочем, для получения этилбензола или этилового спирта используют не чистый этилен, а этан-этиленовую фракцию, а для получения изопропилового спирта — пропан-пропиленовую фракцию. Кроме того, бутилены стали последнее время получать дегидрогенизацией н.бутана (см. стр. 24).

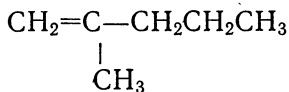
Полимеризацией бутиленов ранее получали полимер-бензин — высокооктановый компонент моторного топлива. Теперь полимеризацию бутиленов используют для получения димеров (октенов) и тримеров (додеценов), используемых в реакции оксосинтеза (см. стр. 47).

Полимеризацию бутиленов (аналогично полимеризации пропилена с целью получения тетрамера пропилена) осуществляют в присутствии в качестве катализатора ортофосфорной кислоты, отложенной на гидросиликате, например, на кизельгуре, при 6—10 атм и 160—180°. Из бутиленов образуются в этих условиях димерная и тримерная фракции, состоящие из октенов и додеценов разветвленного строения.

Реакция протекает по ионно-цепному механизму. Полимеризацию под влиянием кислотного катализатора на примере пропилена можно изобразить с помощью следующих уравнений:



Протон от катализатора присоединяется к молекуле пропилена с образованием иона карбония. Последний присоединяется к другой молекуле пропилена, и в результате образуется новый ион карбония. Путем выброса протона (возвращения его катализатору) ион карбония может стабилизироваться и превратиться в димер пропилена; или же он может присоединиться к третьей молекуле пропилена с образованием нового, еще большего иона карбония, который после отдачи протона стабилизируется и дает тример пропилена. На самом деле реакция полимеризации, даже в случае пропилена, протекает сложнее, чем это изображено выше, так как промежуточно образующиеся ионы карбония, находящиеся в комплексе с катализатором, изомеризуются и в результате дают другие, изомерные продукты реакции. Так, главным компонентом димерной фракции является 2-метилпентен-1



При полимеризации бутиленов, естественно, реакция протекает еще сложнее, чем при полимеризации пропилена, так как возможностей для изомеризации различных промежуточных ионов карбония больше.

Для получения компонентов высокооктанового топлива сейчас вместо полимеризации бутиленов используют процесс каталитического алкилирования изобутана бутиленами и получают так называемый алкилат — смесь предельных раз-

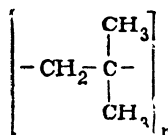
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3+\text{H}^+\longrightarrow\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3+\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3\longrightarrow\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3+\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\overset{+}{\text{C}}}}-\text{CH}_3 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C} + \text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_{10}$$

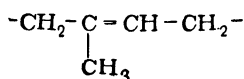
Помимо бутиленов нормального строения, ценным продуктом для использования в нефтехимическом синтезе является изобутилен. Он содержится в продуктах каталитического крекинга, но может быть также получен изомеризацией *n*-бутенов в присутствии кислых катализаторов по следующей схеме:



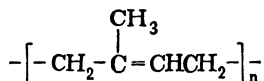
зывается бутилкаучук, трудно поддающийся вулканизации, но имеющий хорошие механические свойства и стойкий к действию света и химических реагентов. Бутилкаучук представляет собой полиизобутиленовые цепи.



Причем на 90—120 изобутиленовых звеньев приходится одно изопреновое звено, главным образом такое:

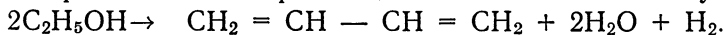


Диеновые углеводороды (диолефины). Диеновые углеводороды, в первую очередь простейшие — бутадиен-1,3 (дивинил) и 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен) являются важнейшими мономерами для получения синтетического каучука. Поэтому их получение имеет большое народнохозяйственное значение. Наличие системы сопряженных двойных связей $>\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}<$ позволяет получать из диенов в результате 1,4-присоединительной полимеризации такие полимеры (эластомеры), которые имеют двойные связи и обладают свойством подвергаться упругой деформации:



синтетический каучук из изопрена, идентичный
натуральному каучуку

При пиролизе углеводородов наряду с олефинами образуется и небольшое количество диолефинов, в частности дивинила. В свое время Б. В. Бызов предложил получать дивинил пиролизом нефтяных фракций и использовать этот дивинил для синтеза каучука. Однако, как известно, в то время (конец 20-х—начало 30-х годов) более эффективным оказался метод, разработанный С. В. Лебедевым, согласно которому дивинил получается из этилового спирта в результате пропускания последнего над катализатором, обладающим дегидрирующими и дегидратирующими свойствами. Именно по способу Лебедева в нашей стране впервые в мире было осуществлено промышленное производство синтетического каучука

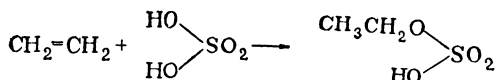


На самом деле дивинила образуется меньше, чем следует из

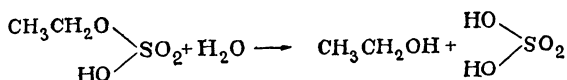
данного уравнения, так как одновременно образуются побочные продукты: ацетальдегид, бутилен, диэтиловый эфир и др.

Нужный для получения дивинила этиловый спирт производили из пищевого сырья — картофеля и зерна. Однако постепенно синтетический спирт вытеснил пищевой спирт и с 1964 г. в СССР прекращено использование пищевого спирта для получения СК. Синтетический этиловый спирт получают в промышленности гидратацией этилена.

Гидратацию осуществляют различными способами. Более старый способ присоединения воды к этилену состоит в промежуточном получении этилсерной кислоты:



Этилсерная кислота далее реагирует с водой, образуя этиловый спирт и серную кислоту. Разбавленную серную кислоту упаривают (отгоняют воду) и вновь возвращают в реакцию. Весь процесс осуществляют при атмосферном давлении.



Однако в этом процессе происходит частичное смолообразование, некоторое количество серной кислоты действует в качестве окислителя, причем серная кислота превращается в сернистую.

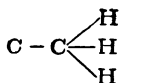
Более прогрессивный метод — прямая гидратация этилена. Воду к этилену присоединяют в присутствии гетерогенных катализаторов, в частности фосфорной кислоты, отложенной на силикагеле, или в присутствии солей кадмия, меди или кобальта. Процесс осуществляют при температуре 200—230° и давлении 60—80 *ати*. В присутствии таких катализаторов, как окись вольфрама и окись цинка на силикагеле, параметры процесса еще более жесткие, — 300 *ати* и 300°.

Таким образом, на старых заводах синтетических каучуков для получения дивинила теперь используется синтетический этиловый спирт.

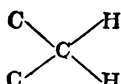
Однако имеются и более современные, более рациональные методы получения диолефинов и, в частности, бутадиена и изопрена. Это, в первую очередь, дегидрогенизация н.бутана, получаемого из попутных газов, и изопентана, содержащегося в газовом бензине.

При термических высокотемпературных превращениях н.бутана образуется некоторое количество бутадиена. Однако если энергия разрыва связей С — Н составляет 87,3, 86,0 и 83,0 *ккал/моль* в зависимости от того, отрывается ли водород

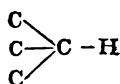
от первичного, вторичного или третичного атома углерода, то энергия разрыва связи



первичный

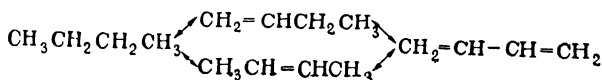


вторичный
атомы углерода



третичный

$C_{\text{алиф.}} - C_{\text{алиф.}}$ значительно меньше и равна 59 ккал/моль. Поэтому при термических превращениях н.бутана (или изопентана) реакция дегидрогенизации, т. е. отщепления водорода, имеет подчиненное значение и в продуктах реакции будет мало бутадиена и бутиленов (или, соответственно, изопрена и изопентенов) и много метана, этана, этилена, пропилена, изобутана. Поэтому для получения бутенов и бутадиена из н.бутана применяют катализаторы, которые, обладая значительной селективностью, способствуют протеканию реакции в нужном направлении. Реакции дегидрогенизации обратимы, и чем выше температура, тем больше равновесие сдвинуто в сторону бутиленов и бутадиена:



Первую стадию процесса, т. е. получение бутенов из н.бутана, проводят при 560—620° в присутствии алюмохромокалиевого катализатора (например, состава 0,6% K_2O ; 17,4% Cr_2O_3 ; 82% Al_2O_3).

Полученные из н.бутана бутены могут быть использованы также для получения алкилатов, полибутеновых смол, бутиловых спиртов, метилэтилкетона.

Если бутены нужны для получения алкилатов — высокооктановых компонентов бензина — иными словами для алкилирования изобутана, то их очистка не представляет труда. Однако для некоторых других целей требуются чистые продукты, и тогда приходится применять наряду с фракционной перегонкой также абсорбцию, экстрактивную перегонку или другие, более сложные, методы очистки бутенов.

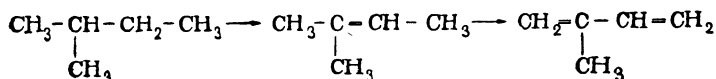
Полученные бутены в более жестких условиях можно подвергнуть дальнейшей дегидрогенизации и получить бутадиен. Конечно, можно воспользоваться для этой цели также и бутенами, получаемыми при термическом и каталитическом крекинге.

Бутены обычно подвергают дегидрогенизации в присутствии паров воды, которые способствуют регенерации катализатора, поскольку в процессе работы на катализаторе обра-

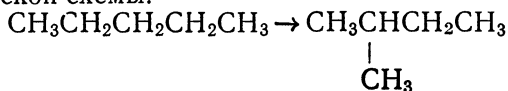
зуются коксовые отложения. Катализаторы, применяемые на этой стадии, обычно не содержат окиси хрома, так как она чувствительна к парам воды. В качестве примера можно привести следующий состав катализатора для получения бутадиена: 18% Fe_2O_3 ; 4% CuO ; 5% K_2O ; 73% MgO .

Полученный в результате одностадийного или двустадийного процесса дивинил извлекают из отходящих газов методами хемосорбции путем образования водорастворимых комплексов с солями одновалентной меди и аммиаком или же методами экстрактивной дистилляции.

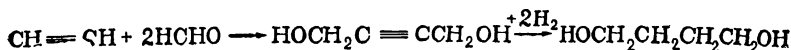
Метод каталитической дегидрогенизации может быть использован и для получения пропилена из пропана, а также и для получения гомологов бутадиена и в первую очередь изопрена. Сырьем в последнем случае являются изопентан, содержащийся в попутных газах и в нефти, или пентены, получаемые при термическом или каталитическом крекинге нефтяных продуктов.



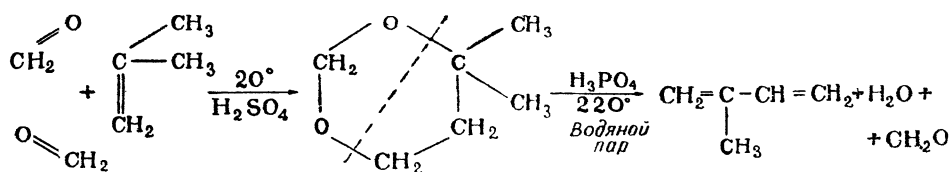
Для первой стадии применяют алюмохромокалиевый катализатор, по составу близкий указанному выше для получения бутенов из н.бутана. Температура процесса 530—560°. Вторую стадию проводят также аналогично получению бутадиена. Состав конечных продуктов реакции на самом деле получается значительно сложнее, чем при дегидрогенизации н.бутана и чем это следует из приведенного выше уравнения. Кроме изопрена, образуются предельные углеводороды (метан, этан, пропан, н. пентан) и различные моно- и диолефины (этилен, пропилен, бутилены, н.пентены, пиперилен), что весьма затрудняет выделение чистого изопрена при использовании этой, казалось бы, наиболее простой и экономичной технологической схемы.



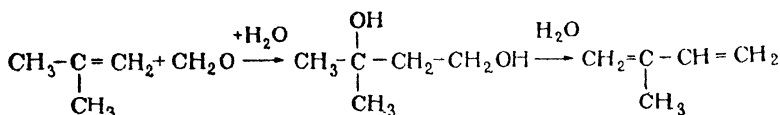
Для получения диолефинов существуют и другие методы. Так, в Германии дивинил получали из ацетиленом путем конденсации последнего с формальдегидом с использованием полухлористой меди в качестве катализатора; полученный 1,4-бутиндиол гидрировали в 1,4-бутандиол, а его подвергали дегидратации либо с непосредственным образованием бутадиена либо с промежуточным выделением тетрагидрофурана:



Затем полученную смесь пропускают над катализатором, содержащим фосфорную кислоту, при 200°, в присутствии перегретого водяного пара:

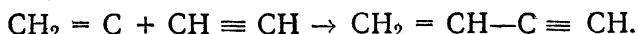


Образующийся одновременно 3-метилбутандиол-1,3 также дает изопрен.

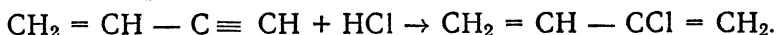


Изопрен в последнее время приобрел особое значение для народного хозяйства главным образом потому, что теперь разработаны процессы получения стереорегулярного полиизопренового каучука (цис-полиизопрена), практически почти идентичного по своим свойствам природному каучуку и значительно превышающего по своему качеству полибутадиеновый каучук.

Попутно будет уместно сказать здесь о производстве хлорпроизводного дивинила — 2-хлорбутадиена-1,3 или хлоропрена. Полихлоропреновые каучуки обладают рядом ценных специфических свойств, в частности стойкостью по отношению к маслам и многим химическим реагентам, а также негорючестью. Для получения хлоропрена исходят из ацетилена, который сперва превращают в простейший углеводород, содержащий одновременно двойную и тройную связь — винилацетилен. Эта любопытная полимеризация ацетилена протекает под каталитическим влиянием аммиачных растворов солей одновалентной меди, причем образование винилацетилена объясняют взаимодействием обычной формы ацетилена с его таутомерной формой, имеющей один двухвалентный атом углерода (как в окиси углерода):

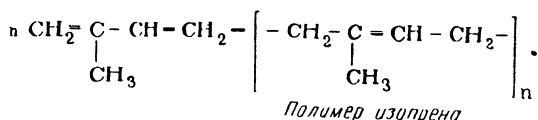
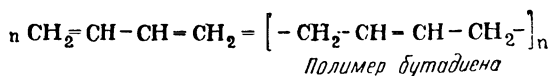


К винилацетилену присоединяют хлористый водород и получают хлоропрен:



Диолефины нужны главным образом в качестве мономеров

для получения синтетических каучуков. При их полимеризации, поскольку в молекуле диолефина имеются две двойные связи, в каждом звене полимера сохраняется по одной двойной связи:

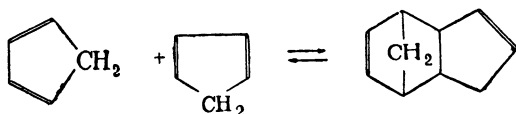


За счет сохранившихся двойных связей при вулканизации под действием серы или серосодержащих соединений образуются мостиковые связи между отдельными цепями, и получается резина.

Циклоалканы (нафтенy). Первые члены гомологических рядов циклогексана и цикlopентана являются весьма ценным сырьем для получения ароматических углеводородов с помощью процесса каталитического риформинга (см. стр. 30). Однако для получения ароматических углеводородов циклоалканы в индивидуальном виде не выделяют, а пользуются соответственными узкими нефтяными фракциями.

Единственный циклоалкан, который выделяют и используют в качестве сырья в нефтехимической промышленности,— циклогексан. Его получают ректификацией, а затем для очистки можно его перекристаллизовать, пользуясь его сравнительно высокой температурой плавления $+6,4^\circ$. Циклогексан подвергают окислению, чтобы получить циклогексанон и адипиновую кислоту — промежуточные продукты для получения синтетических волокон.

Из непредельных циклических углеводородов значительный интерес представляет цикlopентадиен, имеющий сопряженную систему двойных связей. Цикlopентадиен (точка кипения 41°) содержится в продуктах пиролиза нефтяных продуктов, а также в продуктах сухой перегонки каменного угля, в так называемой бензольной головке, т. е. во фракции, выкипающей до бензола. Он обладает специфическим свой-



ством при стоянии самопроизвольно димеризоваться по схеме диенового синтеза. Димер цикlopentadiена при нагревании его до температуры кипения (около 160°) деполимеризуется с образованием мономера.

Этим пользуются для выделения, хранения и получения цикlopentadiена, который служит исходным веществом для производства некоторых инсектицидов (альдрин, дильдрин, хлордан и др.), а также для получения нового антидетонатора для моторных топлив — цикlopentadiенилтрикарбонилмарганца $C_5H_5(CO)_3Mn$.

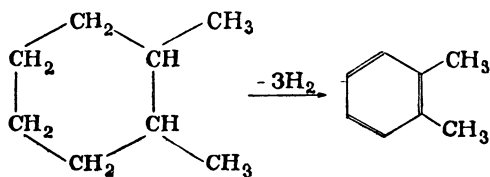
Ароматические углеводороды. Как уже было отмечено, гомологи бензола и особенно сам бензол имеют очень большое значение в качестве сырья для химической промышленности. Значительное количество ароматических углеводородов может быть выделено из продуктов пиролиза углеводородов. Однако главный источник их получения сейчас — процесс каталитического риформинга, цель которого — получение высокооктанового моторного топлива.

Если до последнего времени основным источником ароматических углеводородов была каменноугольная смола, то теперь положение меняется. В США более 90% индивидуальных ксилолов, более 80% толуола и более 60% бензола получают в результате каталитического риформинга нефтяных фракций. Предполагается, что в СССР уже к 1970 г. каталитический риформинг должен будет давать значительно больше ароматических углеводородов, чем их будет получаться из каменноугольной смолы.

Процесс каталитического риформинга, сырьем для которого являются бензиновые и лигроиновые фракции прямой гонки, проводится при повышенном давлении водорода (водород под давлением увеличивает длительность работы катализатора), при температурах выше 400° в присутствии так называемых бифункциональных катализаторов, обладающих одновременно дегидрирующими и изомеризующими свойствами. Таким катализатором может служить алюмосиликат (или окись алюминия), обработанный фтористоводородной кислотой и содержащий небольшое количество платины (от 0,01 до 0,1%). Процесс каталитического риформинга в присутствии такого катализатора называют процессом платформинга. Температура процесса 450°, давление водорода около 35 *ати*, объемная скорость 2 часа⁻¹, отношение H_2 : углеводород равно 3,3 : 1.

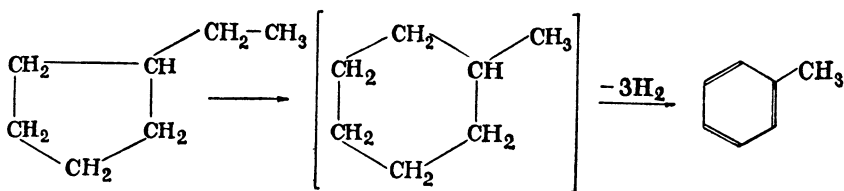
Катализатором может также служить окись молибдена на окиси алюминия (процесс гидроформинга). В этих катализаторах платина или окись молибдена обладают дегидрирующими свойствами, а кислотные компоненты — алюмосиликат, или обработанная кислотой окись алюминия — изомеризующими свойствами.

В результате каких реакций и за счет каких углеводородов в процессе каталитического риформинга образуются ароматические углеводороды? Главной реакцией является дегидрогенизация шестичленных циклоалканов (циклогексана и его гомологов), например:

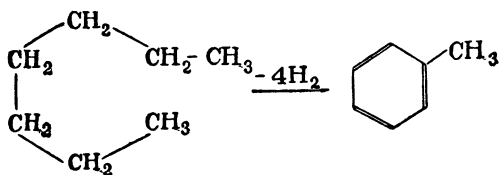


Эта реакция, открытая в 1912 г. Н. Д. Зелинским и детально разработанная им и его школой на примере многочисленных индивидуальных циклогексановых углеводородов и различных нефтяных фракций, является основным путем получения ароматических углеводородов из нефти.

Поскольку катализатор, применяемый при каталитическом риформинге, обладает не только дегидрирующими, но и изомеризующими свойствами, одновременно при этом процессе циклопентановые углеводороды превращаются в циклогексановые с последующей их дегидрогенизацией в ароматические:

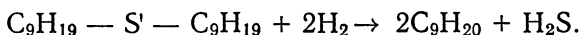


Некоторое количество ароматических углеводородов в процессе каталитического риформинга образуется также и за счет дегидроциклизации алканов:



Кроме того, алканы нормального строения в этом процессе в значительной степени изомеризуются в алканы с разветвленной цепью углеродных атомов.

Как уже было сказано, процесс каталитического риформинга проводится под давлением водорода. Однако, как следует из приведенных выше уравнений, в этом процессе в результате дегидрогенизации циклоалканов и дегидроциклизации алканов образуется значительное количество водорода. Поэтому обычно установки каталитического риформинга сочетают с установками по гидроочистке нефтяных фракций и готовых продуктов, например дизельного топлива. Под действием водорода под давлением в присутствии катализатора (чаще всего алюмокобальтмолибденового) в процессе гидроочистки происходит гидрогенолиз сернистых соединений, содержащихся в углеводородных фракциях, с образованием сероводорода. Это можно иллюстрировать на примере гидрогенолиза динонилсульфида:



Для выделения индивидуальных ароматических углеводородов из продуктов каталитического риформинга в промышленности пользуются азеотропной и экстрактивной перегонкой, экстракцией селективными растворителями и селективной адсорбцией.

При использовании азеотропной перегонки для выделения бензола к полученной сперва узкой фракции прибавляют ацетон, а для выделения толуола — метилэтилкетон.

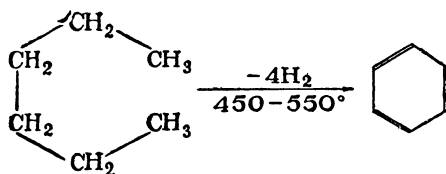
При экстрактивной перегонке в верхнюю часть колонки, на которой перегоняют узкую фракцию, вводят фенол, чтобы выделить бензол, или фенол и крезолы, чтобы выделить толуол. Для той же цели применяют анилин и фурфурол.

Широкое распространение получила экстракция ароматических углеводородов селективными растворителями: жидким сернистым ангидридом при температуре от -40 до -65° (процесс Эделеану), фенолом при $50-70^\circ$, диэтиленгликолем $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, некоторыми нитрилами, например такого строения: $\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$, $\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$.

При каталитическом риформинге в большем количестве образуются гомологи бензола, в частности ксилолы и толуол, и в гораздо меньшем сам бензол, тогда как потребности в бензоле значительно превышают потребности в его ближайших гомологах.

Поэтому в настоящее время разрабатываются специальные методы получения бензола, исходя из других углеводородов.

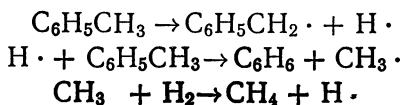
Один из перспективных методов — дегидроциклизация н.гексана; его содержится довольно много в некоторых нефтях. При $450-550^\circ$ и атмосферном давлении в присутствии некоторых катализаторов, в частности алюмохромового катализатора, активированного добавкой окиси калия, эта реакция проходит с хорошим выходом:



Реакция дегидроциклизации была открыта советскими химиками в 1936 г.; сейчас с применением указанного выше катализатора работают опытные установки по получению бензола.

Другим практическим методом получения бензола может служить деалкилирование толуола, ксилолов и других гомологов бензола. Следует особо отметить, что если раньше, в предвоенные годы, разрабатывались различные промышленные методы получения толуола, в том числе и из бензола, то в настоящее время толуол, одним из основных применений которого было получение из него взрывчатого вещества тринитротолуола, не столь дефицитен, как бензол.

Деалкилирование толуола можно осуществлять без катализатора под давлением водорода (гомогенное деалкилирование). Конечными продуктами являются бензол и метан, причем реакция эта протекает, по-видимому, по радикально-цепному механизму:

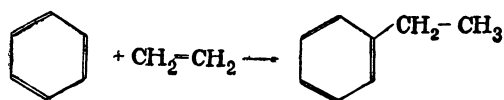


Процесс ускоряется, если в реакционную смесь добавить такой углеводород, который легко образует свободные радикалы, например изопропилбензол или изопропилнафталин.

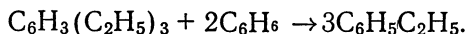
Разрабатываются также и процессы деалкилирования алкилбензолов в присутствии различных катализаторов, как окисных, так и металлических. В последнем случае реакцию проводят в присутствии паров воды и наряду с бензолом в результате конверсии образуется не метан, а окись и двуокись углерода.

Наиболее многотоннажные производства, основным сырьем для которых является бензол, это получение этилбензола алкилированием бензола этиленом, а из этилбензола стирола — мономера для производства СК и полистирола; алкилирование бензола пропиленом и окисление образующегося изопропилбензола с получением фенола и ацетона, а также получение моющих средств, пластификаторов, красителей, лекарственных препаратов и многих других продуктов тяжелого и тонкого органического синтеза.

Алкилирование бензола этиленом осуществляют в присутствии хлористого алюминия при 95°.

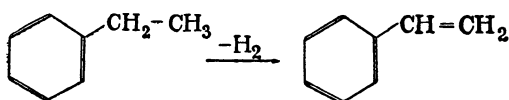


При этом образуются также и полиэтилбензолы, которые вновь пускают в реакцию с бензолом в присутствии того же катализатора, но иногда при более высокой температуре.



В результате диспропорционирования этильных групп образуется этилбензол. Чтобы в самом процессе образовывалось меньше полиэтилбензолов, реакцию осуществляют в избытке бензола (отношение этилен:бензол равно 0,5:1,0).

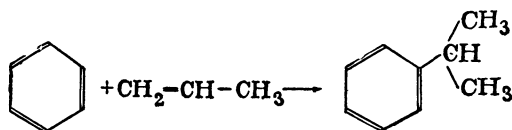
Дегидрогенизация этилбензола в стирол протекает и в отсутствие катализаторов при температуре около 630°.



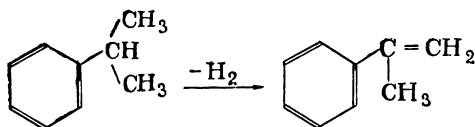
Однако в этом случае наряду со стиролом образуются также бензол, толуол, метан, этилен. Кроме того, значительное количество стирола при этом полимеризуется.

Поэтому значительно целесообразнее дегидрогенизацию этилбензола осуществлять в присутствии катализатора, например, состоящего из окислов магния, железа, меди, калия с добавкой окиси хрома. Большое значение имеет давление, при котором проводится реакция: желательно работать в вакууме. Так, если при 630° и 760 мм рт. ст. конверсия составляет 25—30%, то при той же температуре, но остаточном давлении 75 мм рт. ст. конверсия достигает 80—85%. Для снижения парциального давления процесс проводят в присутствии водяного пара (примерно 2,6 кг водяного пара на 1 кг этилбензола). При 600° конверсия достигает 35—40%; по мере отравления катализатора вследствие образования коксовых отложений для сохранения той же конверсии постепенно повышают температуру процесса.

Алкилированием бензола пропиленом получают изопропилбензол (или кумол). Это ценный высокооктановый компонент моторного топлива. Получают его так же, как и этилбензол, в присутствии хлористого алюминия, но можно получать и в присутствии серной кислоты.



Дегидрогенизацией изопропилбензола получают метилстирол — сырье для полимеризации и сополимеризации, в частности, при получении органического стекла. Дегидрогенизацию изопропилбензола осуществляют примерно в тех же условиях, что и дегидрогенизацию этилбензола.



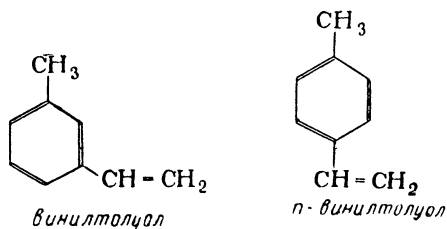
Однако главное направление использования изопропилбензола — его окисление с целью получить фенол и ацетон, о чем будет сказано ниже (стр. 52).

Алкилировать бензол можно и более высокомолекулярными олефинами. Так, до недавнего времени успешно развивалось промышленное алкилирование бензола смесью додеценов (тетрамерами пропилена и тримерами бутенов), смесью пентадеценов (пентамерами пропилена), а также α -олефинами, получаемыми термическим разложением парафина. Процесс алкилирования осуществляют в присутствии хлористого алюминия при температуре около 45° , или в присутствии фтористоводородной кислоты при $5-10^\circ$, или с серной кислотой при $10-25^\circ$. Получаемые в результате этого процесса высшие гомологи бензола служили сырьем для производства алкиларилсульфоновых моющих средств $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, где $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$.

Несмотря на хорошее качество этих продуктов и их высокие детергентные свойства, в настоящее время подобные производства не только не развиваются, но даже сворачиваются, поскольку оказалось, что микроорганизмы не перерабатывают такого рода соединения, а это приводит к загрязнению водоемов сточными водами.

Следующий гомолог бензола — толуол. Если раньше этот углеводород имел очень большое значение, поскольку из него производили тринитротолуол, то теперь он имеется в избытке, и поэтому ищут новые пути его использования. Выше уже было сказано, что деалкилированием толуола можно получать бензол. В ряде производств делаются попытки применять толуол вместо бензола, который дефицитен. Для использования толуола в качестве сырья для получения пластических масс его алкилируют этиленом (аналогично алкилированию бензола) и получают смесь трех изомерных метилэтилбензолов. Затем освобождаются от о-метилэтилбензола, наличие которого в смеси ухудшает качество полимера, и смесь двух оставшихся изомеров — мета- и пара- — под-

вергают дегидрогенизации в тех же условиях, что и этилбензол. Получают смесь *м*- и *п*-винилтолуолов.



В одном из методов получения терефталевой кислоты, сырья для производства синтетического волокна лавсан (терилен), исходным веществом служит толуол (см. стр. 53).

За последние годы очень возрос спрос на ксилолы. До недавнего времени ксилол был нужен главным образом для применения его в качестве растворителя, и для этого был вполне пригоден технический ксилол, представляющий собой смесь трех изомерных ксилолов (с преобладанием *м*-ксилола) и этилбензола. Сейчас особо возросла потребность в индивидуальных ксилолах, окислением которых получают весьма ценные продукты. Так, окислением *о*-ксилола получают фталевый ангидрид и на его основе алкидные смолы, лаки, заменяющие нитроцеллюлозные, эфиры фталевой кислоты, используемые в качестве пластификаторов, ценные красители (фталейны, родамины).

Окислением *п*-ксилола получают терефталевую кислоту и из нее диметилтерефталат, необходимый для производства синтетического волокна лавсан. Из терефталевой кислоты можно также получать алкидные смолы.

Окислением *м*-ксилола можно получать изофталевую кислоту, а из нее синтетические смолы, менее летучие, чем получаемые из фталевого ангидрида.

Лучшее сырье для выделения ксилолов — продукты каталитического риформинга тяжелых бензинов и легких керосинов (в них практически не содержится непредельных углеводородов). Однако разделение индивидуальных изомеров сопряжено со значительными трудностями.

Ректификацией на колонке эффективностью 35—50 теоретических тарелок можно выделить лишь *о*-ксилол (точка кипения 144,41°). Разность между его температурой кипения и температурой кипения ближайшего мета-изомера (139,10°) достаточно велика.

п-ксилол обладает наиболее высокой температурой плавления (13,86°), тогда как остальные изомеры и этилбензол имеют значительно более низкие температуры плавления

(ближайший по температуре плавления изомер, *о*-ксилол, плавится при $-25,18^{\circ}$). Поэтому *п*-ксилол можно выделить дробной кристаллизацией, однако предварительно следует путем перегонки освободиться от *о*-ксилола, поскольку оба изомера образуют эвтектическую смесь с точкой плавления -35° , которая состоит из 24% *п*-ксилола и 76% *о*-ксилола. Путем двухступенчатой кристаллизации удастся получить *п*-ксилол 95% чистоты.

Применяют и другие методы разделения ксилолов. Так, ксилолы образуют кристаллические комплексы с четырехгалогенидами производными метана: четыреххлористым углеродом CCl_4 и четырехбромистым углеродом CBr_4 . Комплексы, образованные изомерными ксилолами, разделяют: при нагревании комплекс распадается и ксилолы регенерируются.

Можно экстрагировать *м*-ксилол фтористоводородной кислотой в присутствии фтористого бора. По своей стабильности комплексы могут быть расположены в ряд: *м*-ксилол $>$ *о*-ксилол $>$ *п*-ксилол. Этилбензол комплекса не образует.

Старым методом разделения ксилолов, предложенным еще Н. М. Кижнером, является сульфирование ксилолов с последующим гидролизом образовавшихся сульфокислот. Для *м*-ксилола скорость сульфирования и скорость гидролиза его сульфокислоты наибольшая.

Можно использовать также селективное алкилирование ксилолов трет. бутиловым спиртом. *п*-ксилол не вступает в реакцию и может быть выделен перегонкой.

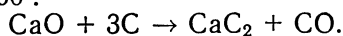
Поскольку в наибольшем количестве в техническом ксилоле содержится мета-изомер, после выделения чистых *о*- и *п*-ксилолов оставшийся концентрат, состоящий в основном из *м*-ксилола, подвергают термической изомеризации при $700-770^{\circ}$. При этих температурах в равновесной смеси содержится оптимальное количество пара-изомера, который можно вновь выделить.

Более высокомолекулярные гомологи бензола, чем ксилолы, в индивидуальном виде из нефтяных фракций обычно не выделяют. Однако концентраты ароматических углеводородов, выделенные селективными растворителями из керосиновой фракции с температурой кипения $200-300^{\circ}$ или из дизельного топлива с температурой кипения $260-360^{\circ}$ находят применение. Иногда из этих фракций ароматические углеводороды удаляют сульфированием. Качества керосина и дизельных топлив при такого рода обработке улучшаются. Пиролиз ароматических фракций, содержащих гомологи нафталина, в присутствии или в отсутствие катализаторов, приводит к образованию нафталина, в котором сейчас ощущается дефицит.

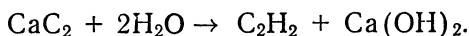
Ацетилен. На основе ацетилена разработано множество процессов органического синтеза, в том числе приводящих к

получению важнейших продуктов, таких, как ацетальдегид, уксусная кислота, винилхлорид, акрилонитрил и др. В странах, лишенных нефти, в частности в Германии, ацетилен по существу лежал в основе всего тяжелого органического синтеза.

Старый способ получения ацетилена, по которому и сейчас производят основное его количество,— состоит в получении сначала карбида кальция из извести и угля при температуре порядка 2000—2100°:



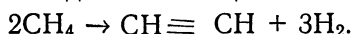
При действии воды на карбид кальция выделяется ацетилен:



При обычных условиях ацетилен термодинамически очень нестабилен, но при температуре выше 1200° он наиболее стабилен из всех углеводородов.

Ацетилен может быть получен и из метана, т. е. из природного газа. В настоящее время разработано несколько методов превращения метана (и других углеводородов) в ацетилен.

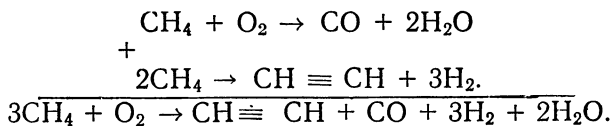
Процесс электрокрекинга, обычно с медными электродами, заключается в том, что метан пропускают через вольтову дугу, где метан распадается на ацетилен и водород:



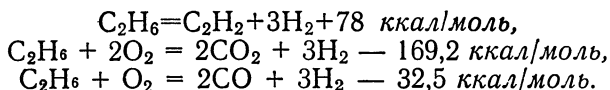
Обычно приходится работать таким образом, чтобы в отходящем газе содержалось не более 12% ацетилена — иначе не избежать значительного разложения метана с образованием сажи. Этот метод энергоемкий, требующий значительного расхода электроэнергии.

Другой метод, который сейчас считают более перспективным,— окислительный крекинг метана. При этом процессе отдельные потоки метана и кислорода подогревают до 540°, а затем эту смесь сжигают в специальных горелках и достигают температуры 1600—2200°. Реакция образования ацетилена из метана сильно эндотермична: она требует 50 ккал/моль. При окислительном крекинге необходимое тепло получается за счет сгорания части метана, и в зоне горения образуется ацетилен.

Метан сгорает лишь частично, до окиси углерода, и таким образом отходящий газ наряду с ацетиленом содержит также окись углерода и водород. После поглощения ацетилена оставшаяся смесь окиси углерода и водорода представляет собой синтез-газ — прекрасное сырье для ряда синтезов:



Считается, однако, экономичнее разрабатывать процесс получения ацетилена не на основе пиролиза метана, а на основе пиролиза его гомологов, в частности этана. Окислительный крекинг этана можно изобразить с помощью следующих уравнений:



И в этом случае тепло, необходимое для образования ацетилена из этана, получается за счет сгорания части этана до окиси углерода или углекислоты.

Для отделения от одновременно образующегося этилена ацетилен можно поглощать в жидком аммиаке, растворимость этилена в котором практически равна нулю. Хорошим поглотителем для ацетилена является также диметилформамид $\text{O}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$. Он смешивается с водой, что облегчает десорбцию ацетилена. Если окислительный крекинг проводить при $790\text{--}860^\circ$ и при давлении $1\text{--}2$ *ати*, конверсия этана достигает 70% и в отходящем газе содержится до 60% этилена.

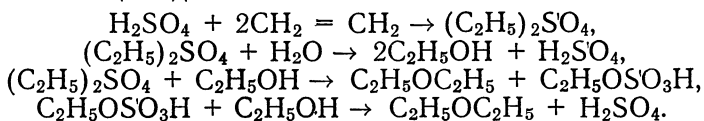
Успешно разрабатывается также пиролиз метана и других углеводородов в плазме. Плазма образуется при нагреве газа до очень высокой температуры или в электрическом разряде и состоит из заряженных частиц — ионов и электронов. Физики стали называть плазму четвертым агрегатным состоянием вещества. На практике в струю плазмы, образуемой из водорода или паров воды и с большой скоростью проходящей через высоковольтную электрическую дугу, пропускают пары бензина или иного углеводородного сырья. При этом до 90% углеводородов превращается в смесь ацетилена и этилена, общее содержание которых в отходящем газе может достигать 40%. При этом процессе совсем не образуется сажа и расходуется мало электроэнергии (4—5 *квт-ч* на 1 м^3 продукта, тогда как при электрокрекинге требуется 12—13 *квт-ч* на 1 м^3 ацетилена).

Кислородсодержащие соединения из углеводородов

К органическим кислородсодержащим соединениям относятся спирты, альдегиды, кетоны, органические кислоты, простые и сложные эфиры и некоторые другие классы соединений. Реакции получения их из углеводородов лежат в основе многих важных технологических процессов.

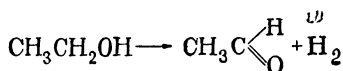
Диэтиловый эфир, ацетальдегид, изопропиловый, бутиловые и другие спирты, ук-

сусная и пропионовая кислоты и их ангидриды. Получение этилового спирта гидратацией этилена было описано ранее при рассмотрении различных методов производства бутадиена (стр. 23). Если при гидратации этилена сернокислотным способом увеличить молярное отношение этилен : кислота, то образуется диэтиловый эфир, который широко применяется как растворитель и как анестезирующее вещество общего действия.

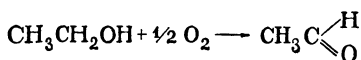


Из приведенных уравнений видно, что при производстве этилового спирта из этилена сернокислотным способом диэтиловый эфир всегда должен получаться в качестве побочного продукта.

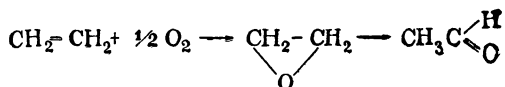
Ацетальдегид (уксусный альдегид) может быть получен из этилового спирта или дегидрогенизацией в присутствии катализатора, например меди на инертном носителе с добавкой 1—2% окиси хрома, при 250—300° и атмосферном давлении:



или частичным окислением этилового спирта кислородом в присутствии в качестве катализатора серебряной сетки:

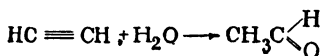


Окислением этилена кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора при 150—350° получают окись этилена, которая под действием ряда дегидратирующих катализаторов, таких, как окись алюминия, фосфорная кислота или ее соли, при температуре около 150° перегруппировывается (изомеризуется) в уксусный альдегид (ацетальдегид), и это является одним из методов получения последнего.



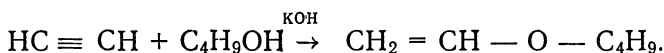
Однако целесообразнее и в большинстве случаев экономичнее получать ацетальдегид путем присоединения воды к ацетилену по реакции Кучерова в присутствии серной кислоты,

содержащей сернистую ртуть. При этом два водородных атома воды отходят к одному атому углерода в ацетилене, а кислородный атом — к другому:

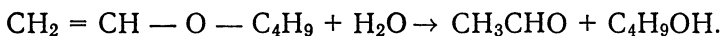


Ядовитость солей ртути и их летучесть делают этот процесс с точки зрения техники безопасности довольно неприятным. Поэтому сейчас разрабатываются другие, нертутные катализаторы и, кроме того, большой интерес представляет безртутный метод получения ацетальдегида через виниловые эфиры.

Виниловые эфиры получают по методу А. Е. Фаворского и М. Ф. Шостаковского путем присоединения спиртов к ацетилену в присутствии твердого едкого кали. Синтез винилбутилового эфира может быть изображен таким уравнением:

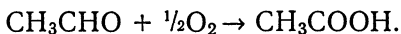


При действии на винилалкиловые эфиры воды в присутствии минеральных кислот в результате гидролиза образуется ацетальдегид, например:



Виниловые эфиры и сами по себе представляют значительный интерес, так как их полимеризацией в различных условиях могут быть получены ценные материалы, применяемые, например, в медицине (бальзам Шостаковского), в технике в качестве гидравлических жидкостей и т. п.

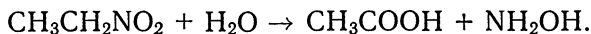
Окислением ацетальдегида получают уксусную кислоту:



Реакцию осуществляют в присутствии ацетатов марганца и никеля под давлением при температуре около 70°.

Уксусная кислота наряду с другими продуктами образуется также при окислении бутана или смеси пентанов и гексанов (стр. 51).

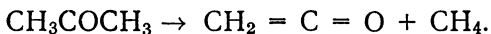
Одним из новых способов, который может приобрести практическое значение, является получение уксусной кислоты гидролизом нитроэтана (стр. 80) в присутствии серной кислоты:



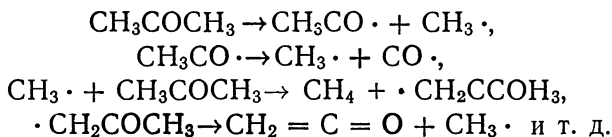
Наряду с уксусной кислотой образуется гидроксилламин.

Что касается уксусного ангидрида, который в больших количествах используется в качестве ацетилирующего агента, то в промышленности для его получения используют высоко-

активное ненасыщенное соединение кетен (точка кипения 56°), который получают пиролизом ацетона при 700—750°:

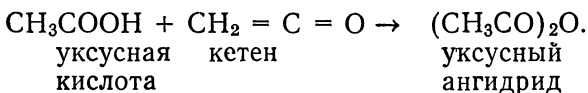


По-видимому, пиролиз кетена — это радикально-цепная реакция, протекающая по схеме:

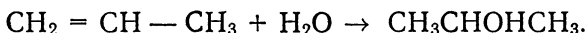


Оксид углерода получается только при инициировании реакции при начальном образовании метильного радикала. В дальнейшем метильный радикал образуется непрерывно по последнему уравнению.

Присоединение кетена к уксусной кислоте является промышленным методом синтеза уксусного ангидрида.

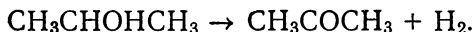


Помимо этилена, можно подвергать гидратации и другие олефины, причем вода к ним присоединяется намного легче, чем к этилену, — при сернокислотном способе требуется менее концентрированная серная кислота, более низкая температура и меньшее время контакта. Однако только при гидратации этилена образуется первичный спирт. Все остальные олефины образуют только вторичные или третичные спирты, так как присоединение воды по двойной связи происходит по правилу Марковникова. Так, из пропилена образуется изопропиловый спирт:

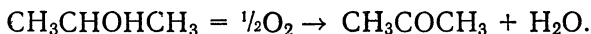


Производство изопропилового спирта является крупным потребителем пропилена.

Дегидрогенизацией изопропилового спирта над металлической медью, взятой в виде сетки, при 400°, или в присутствии катализатора, содержащего 7—8% окиси цинка на пемзе при 500°, можно получить ацетон:

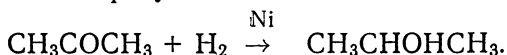


Ацетон образуется и при частичном окислении изопропилового спирта:



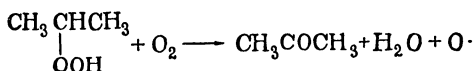
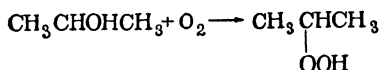
Однако в настоящее время, после того как ацетон стали получать по дешевой цене окислением изопропилбензола

(стр. 52), наоборот, целесообразнее получать изопропиловый спирт не гидратацией пропилена, а каталитической гидрогенизацией ацетона в присутствии никелевого катализатора:

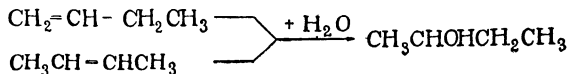


Это один из многочисленных примеров того, как в зависимости от развития химической технологии, от экономических факторов могут коренным образом меняться задачи, стоящие перед химиками. Другой яркий пример, упомянутый уже ранее, — толуол; до второй мировой войны он был дефицитным продуктом и его пытались синтезировать из бензола, а теперь химики разработали методы получения бензола из толуола.

Правда, окисление изопропилового спирта в ацетон представляет собой еще определенный интерес, так как наряду с ацетоном можно в определенных условиях получать перекись водорода, необходимую, в частности, для бесхлорного синтеза глицерина из аллилового спирта (стр. 57). Дело в том, что окисление изопропилового спирта может протекать как по приведенному уже выше уравнению, так и по следующему пути с образованием гидроперекиси и ее распадом:

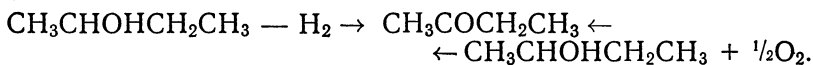


Серниокислотной гидратацией бутенов получают втор.бутиловый спирт:

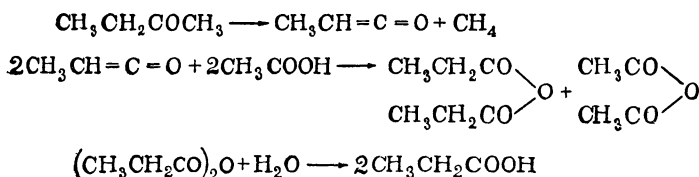


Этот спирт применяют в качестве растворителя природных смол, эфиров, целлюлозы, но главным образом для получения метилэтилкетона (МЭК).

Метилэтилкетон получают дегидрогенизацией втор.бутилового спирта или его частичным окислением, пользуясь теми же способами, которыми ацетон может быть получен из изопропилового спирта:

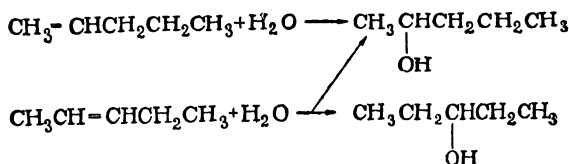


Метилэтилкетон — прекрасный растворитель для нитроцеллюлозы и хлорвиниловых лаков; его применяют также при депарафинизации смазочных масел и для других целей. Кроме того, пиролизом метилэтилкетона получают метилкетен, а из него — протионовую кислоту:



Эфиры пропионовой кислоты используются в качестве асептиков при консервировании пищевых продуктов.

Практическое значение имеет также гидратация пентена-1 и пентена-2, содержащихся в пентан-пентеновой фракции крекинг-бензина. Этим путем получают технический втор.амиловый спирт:



Технический продукт содержит около 80% пентанола-2 и около 20% пентанола-3.

Высшие жирные кислоты и высшие жирные спирты. Если созданная за последние годы промышленность синтетического этилового спирта привела к значительной экономии зерна и картофеля, то для сохранения и использования в целях питания растительных масел огромное значение имеет промышленность синтетических моющих средств, или детергентов.

До последнего времени половина растительных масел, добываемых в СССР, расходуется на мыла, лаки, олифы, смазки, резину и т. п. Поскольку все эти масла являются ценными пищевыми продуктами, в технике они с успехом могут быть заменены синтетическими продуктами, которые по своим техническим качествам во многих случаях превосходят материалы, получаемые из пищевых продуктов.

Интересно отметить, что для получения 100 000 т жирных кислот, расходуемых на производство мыла, требуется весь

урожай подсолнечника с 400 000 га земли и работа 4 крупных маслоэкстракционных заводов. Эти же жирные кислоты могут быть получены окислением парафина. Установлено, что наиболее ценные кислоты, которые могут служить заменителями природных кислот, для получения мыла—это фракции кислот состава C_{10} — C_{20} .

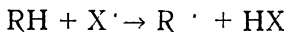
Необходимый парафин для окисления до 1960 г. выделяли только из дистиллятов с температурой кипения 300—460° высокопарафиновых нефтей Северного Кавказа (Прозный) и Западной Украины (Дрогобыч). Эти нефти содержат 15—26% парафина, только 2—3% смолистых веществ и не содержат серы. Однако в связи со строительством новых заводов по получению высших жирных кислот и увеличению потребности в парафине с 1961 г. резко возросла доля выработки парафина из восточных нефтей. Поскольку эти нефти смолистые (14—15% смолы) и сернистые (1—2% серы), были разработаны новые методы депарафинизации с помощью селективных растворителей.

В 1965 г. уже 65% вырабатываемого в СССР твердого парафина было использовано на окисление в синтетические жирные кислоты (СЖК). Парафин окисляют кислородом воздуха в присутствии катализаторов, которыми являются соли некоторых металлов переменной валентности, например перманганат калия.

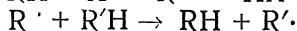
Твердый парафин состоит преимущественно из алканов нормального строения. При окислении парафина атаке могут подвергаться различные С-атомы в молекулах алканов. Однако преимущественно нормальная углеродная цепь разрывается где-то ближе к ее середине. С повышением температуры место разрыва перемещается к концу цепи и образуется большее количество низших кислот. В результате окисления получают смесь жирных кислот различного молекулярного веса, которые разгоняют на соответственные фракции.

Процесс окисления кислородом воздуха проводят при 100—150°. Окисление протекает по радикально-цепной схеме, причем перманганат калия является инициатором свободных радикалов.

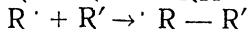
Зарождение цепи:



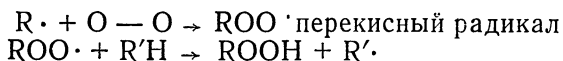
Разветвление цепи:



Обрыв цепи:



При взаимодействии алкильного радикала с активированным кислородом образуется перекисный радикал, который вступает в реакцию с молекулой алкана:



При этом образуется гидроперекись — первый зафиксированный продукт реакции.

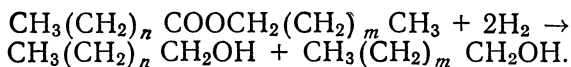
ния которых нужны не кислоты, а спирты. Поэтому интересной представлялась задача получения при окислении парафина не кислот, а спиртов.

Опыт показал, что в начальный период окисления алканов скорость образования спиртов значительно превышает скорость образования кислот и карбонильных соединений. С увеличением глубины окисления содержание в реакционной смеси спиртов достигает максимума, а затем падает. Поэтому для того чтобы остановить реакцию окисления на стадии образования спиртов, надо или ограничить время пребывания первичных продуктов в зоне реакции, или обеспечить защиту образовавшихся спиртов. По второму пути пошел А. Н. Башкиров с сотрудниками, которые использовали борную кислоту, чтобы фиксировать реакцию на стадии образования спиртов. Борнокислые эфиры полученных спиртов отгоняют, а затем их гидролизуют при температуре 95—98° и выделяют спирты.

Этот процесс обладает тем недостатком, что преимущественно образуются вторичные спирты; содержание первичных спиртов не превышает 15—20%. Кроме того, образуется до 15—20% кислот, а также гликоли и кетоны. Вторичные же спирты при взаимодействии с серной кислотой дают низкие выходы алкилсульфатов и, кроме того, активное вещество в полученных из этих алкилсульфатов моющих средствах недостаточно стабильно.

Возможным путем для получения первичных спиртов может явиться восстановление сложных эфиров синтетических жирных кислот.

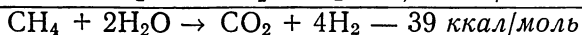
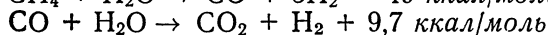
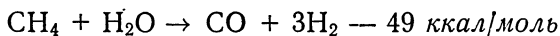
По-видимому, целесообразна каталитическая гидрогенизация в присутствии меднохромового или цинкохромового катализатора при температуре около 300° и давлении около 300 *ати*. В этих условиях наряду с первичными спиртами получают до 10% углеводов. При этом удобнее сложные эфиры получать из кислот и спиртов близкого молекулярного веса, т. е. для этерификации кислот использовать спирты, которые образуются в результате гидрогенизации сложных эфиров. Тогда полученный гидрогенизат будет представлять собой довольно однородный по молекулярному весу продукт.



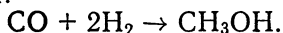
Мы рассмотрели ряд способов получения кислородсодержащих соединений. Однако особенно заманчиво получение их неполным регулируемым окислением углеводов.

Конверсия метана и синтез метанола. Широко используемой в больших масштабах реакцией является взаимодействие метана из природного газа с парами воды при температурах

800—1000° в присутствии некоторых контактов, например никеля. При этой реакции образуется водород и, кроме того, в зависимости от отношений, в которых взяты метан и водяной пар, окись углерода или уголекислота. Конверсия метана может быть выражена следующими уравнениями:



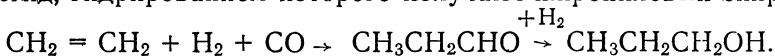
По суммарному уравнению можно получать водород из природного газа, поглощая уголекислоту щелочью. О значении этой реакции будет сказано далее (стр. 74). По первому уравнению (при недостатке водяного пара) получают смесь окиси углерода и водорода, так называемый синтез-газ. Крупнотоннажное производство метанола основано на его получении из синтез-газа:



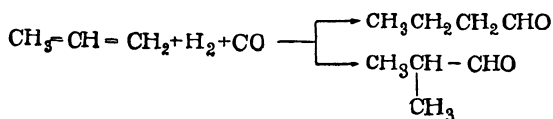
Реакцию осуществляют при 350—400° и давлении 150—300 *ати* в присутствии катализатора, состоящего в основном из окисей цинка и хрома с добавкой окисей меди и ванадия. Синтетический метанол (метиловый спирт) благодаря своей чистоте и дешевизне давно и полностью вытеснил древесный метиловый спирт, который раньше получали сухой перегонкой древесины. Метанол — ценный растворитель, промежуточный продукт для получения хлористого метила, формальдегида, метилметакрилата и многих других органических соединений, которые могут образоваться путем введения в молекулу метильного радикала.

Оксосинтез (гидроформилирование). На основе синтез-газа в настоящее время развивается также производство моющих средств. Речь идет о весьма перспективном процессе оксосинтеза, или гидроформилирования. Исходным сырьем, помимо синтез-газа, являются газообразные или жидкие олефины. Осуществляют этот процесс под давлением и в присутствии в качестве катализатора карбониллов кобальта.

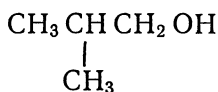
Если исходить из этилена, то образуется пропионовый альдегид, гидрированием которого получают н-пропиловый спирт:



При взаимодействии окиси углерода и водорода с пропиленом образуются уже два альдегида — масляный и изомасляный:

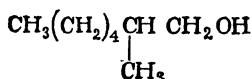
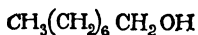
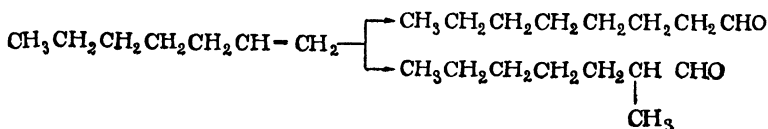


При их гидрировании получают н.бутиловый и изобутиловый спирты:

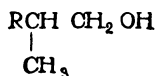
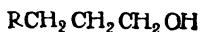


н.пентон изопентон (2-метилбутан)

Из других α -олефинов (т. е. олефинов с концевой двойной связью) при 100—130° также всегда образуются два альдегида, гидрированием которых можно получить два спирта. Так, из гептена-1 получают в конечном итоге два первичных октиловых спирта:



При более низкой температуре (70—90°) увеличивается количество изомера с нормальной цепью (до 70%). Если же реакцию проводить при более высокой температуре 160—180°, то образующиеся альдегиды уже в процессе реакции гидрируются в спирты:



Гидроформилирование экономически более рентабельный метод для получения, например, амиловых спиртов из бутена-1, чем хлорирование пентенов с последующим гидролизом полученных монохлоридов.

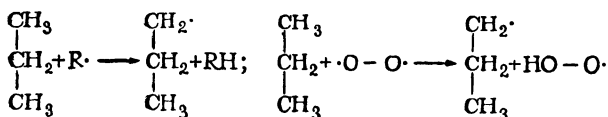
Оксосинтез — гомогенно-каталитическая реакция, протекающая в жидкой фазе. Для приготовления катализатора используют соли кобальта и органических кислот (ацетат, бутират, олеат).

Наряду с α -олефинами, получаемыми реакциями крекинга и пиролиза, в качестве исходных олефинов применяют полимеры и сополимеры олефинов: димеры бутиленов, тримеры и тетрамеры пропилена, сополимеры пропилена и бутиленов. Помимо использования в качестве сырья для получения моющих средств — натрийалкилсульфатов, продукты оксосинтеза — спирты C_6 — C_8 применяют также в качестве флото-реагентов, а низшие спирты — в качестве растворителей; зна-

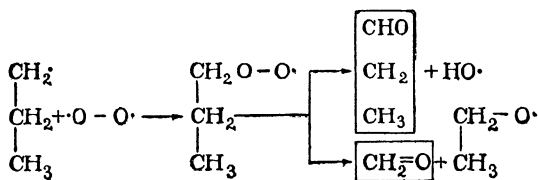
чительное количество этих спиртов используют для производства фталевых и себациновых эфиров — ценных пластификаторов.

Окисление низших парафиновых углеводородов. Частичное окисление углеводородов кислородом воздуха — прямой и весьма перспективный путь получения кислородсодержащих продуктов, особенно если учесть дешевизну сырья и простоту процесса. Однако при промышленном осуществлении этого процесса встречаются серьезные препятствия вследствие трудности его регулирования. Радикально-цепную реакцию окисления углеводородов, механизм которой выяснен в значительной степени благодаря работам академика Н. Н. Семенова и его сотрудников, весьма трудно остановить на определенной стадии, вывести ценные продукты неполного окисления из сферы реакции, а затем разделить их на индивидуальные компоненты.

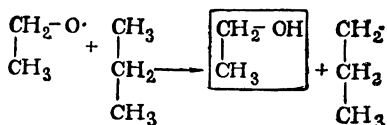
Сложность реакции частичного окисления можно иллюстрировать на примере окисления такого простого углеводорода, как пропан. Окисление инициируется свободным радикалом $R \cdot$ или активированным кислородом $\cdot O - O \cdot$.



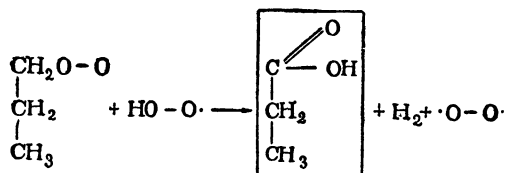
Далее н-пропильный радикал образует перекисный радикал, который распадается по двум направлениям с образованием формальдегида и пропионового альдегида:



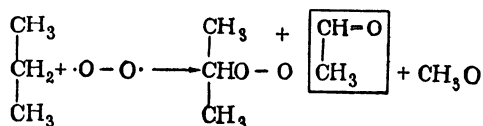
В свою очередь этокси-радикал далее реагирует с молекулой пропана и образует этиловый спирт:



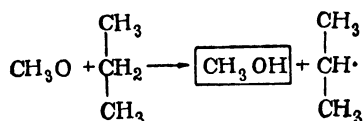
Образуется также уксусная кислота:



Окисление пропана проводят при 200—500°; в этих температурных пределах чем выше температура, тем в большей степени протекают реакции первичного пропильного радикала, чем ниже, тем — реакции вторичного изопропильного радикала:



При этом образуется ацетальдегид, а метокси-радикал реагирует с пропаном, в результате чего получается метиловый спирт:



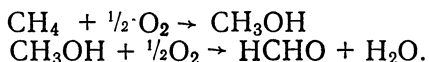
Далее образуются также ацетон, ацетальдегид и изопропиловый спирт. Таким образом, при окислении пропана образуются почти все возможные кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды, кетоны и кислоты) с 1, 2 и 3 атомами углерода.

Надо также иметь в виду, что при температурах выше 350° уже возможны реакции дегидрогенизации и распада пропана с образованием этилена и пропилена. С повышением давления уменьшается выход продуктов распада и дегидрогенизации и возрастает выход продуктов окисления. Например, при 360° и 1 *ати* образуются метанол, формальдегид и пропилен, при 4 *ати* выход пропилена уже очень мал, а при 20 *ати* пропилен не образуется совсем.

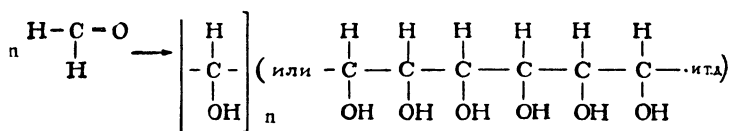
Из пропан-бутановой фракции образуются примерно те же продукты, что и из пропана, кроме того, за счет окисления н.бутана получают бутиловый спирт, метилэтилкетон и

масляная кислота. Существуют производства, на которых в зависимости от условий окисления из бутана получают или уксусную кислоту, или метилэтилкетон.

Очень заманчиво частичное окисление метана с образованием метанола и формальдегида. При повышенном давлении и температуре около 360° при окислении метана можно получить главным образом метанол. Активным катализатором окисления метана в формальдегид являются окислы азота, взятые в малом количестве порядка 0,1%. В этих условиях при $600\text{—}700^{\circ}$ и атмосферном давлении получают газ, содержащий только около 3% формальдегида, однако выход его, в расчете на прореагировавший метан, достигает 65—70%. Чтобы избежать реакции полного окисления метана до углекислоты и воды, процесс проводят с большим избытком метана при отношении $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 9 : 1$. Реакция окисления метана также протекает по радикально-цепному механизму; суммарные реакции можно изобразить в виде следующих уравнений:



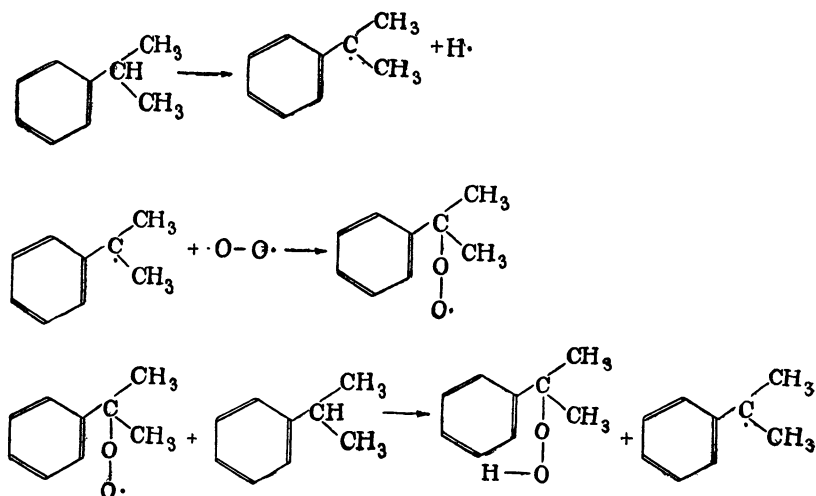
Формальдегид давно используется для получения фенол-формальдегидных и мочевино-формальдегидных смол. Наибольшее перспективное значение сейчас имеет недавно разработанный процесс получения из формальдегида полиформальдегида



Этот материал обладает ценными свойствами, может заменять многие металлы и сплавы. Полиформальдегид устойчив как при низких, так и при высоких температурах, стоек по отношению к воде и различным растворителям. Из него можно изготовлять, например, подшипники, не нуждающиеся в смазке, шестерни, не уступающие стальным, различные инструменты и изделия для радио- и электронной техники. Очень важно, что все эти детали могут быть получены отливкой под давлением, и при этом они не требуют чистовой обработки и имеют гладкую, будто отполированную поверхность. Полиформальдегид по своим исключительным качествам несомненно имеет большое будущее.

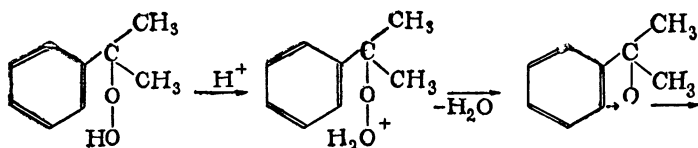
Здесь следует также упомянуть, что неполным сгоранием метана получают сажу, необходимую в больших количествах в качестве наполнителя при получении резины из каучука и в качестве адсорбента.

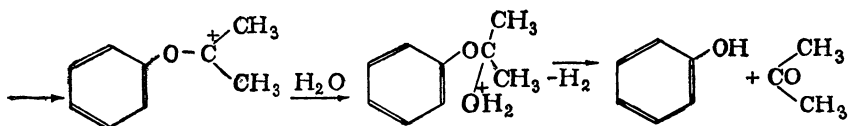
Окисление гомологов бензола. Получение фенола и ацетона, фталевой и терефталевой кислот. Многоотоннажным производством является получение фенола и ацетона окислением изопропилбензола, о производстве которого алкилированием бензола пропиленом было уже сказано (стр. 34). Окисление изопропилбензола — главное направление в использовании этого углеводорода. Как и другие процессы окисления углеводородов, процесс протекает по свободнорадикальному цепному механизму:



Образовавшийся из изопропилбензола свободный радикал продолжает цепную реакцию. При столкновении же свободных радикалов происходит обрыв цепи.

Разложение гидроперекиси изопропилбензола проводят в автоклаве в присутствии 0,02—1% серной кислоты. Предполагаемый механизм реакции заключается в первоначальном образовании под действием протона кислоты промежуточного соединения с электрононенасыщенным атомом кислорода, который перегруппировывается в ион карбония:

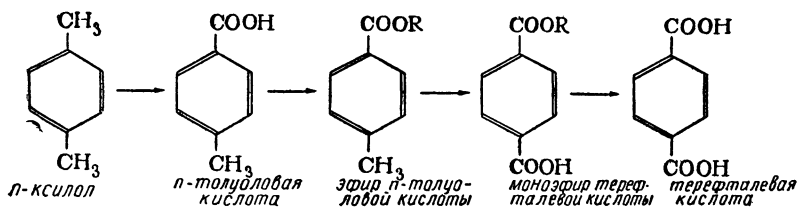




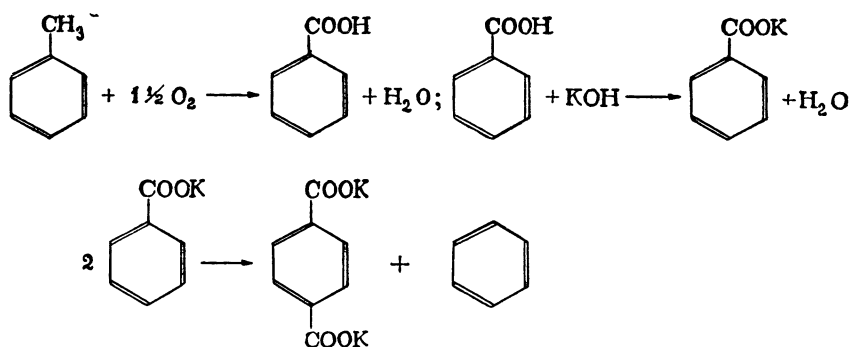
В Советском Союзе, как и в некоторых других странах, этот метод — основной для получения как фенола, так и ацетона.

Большое значение приобрело производство терефталевой кислоты, из которой получают ее диметиловый эфир (диметилтерефталат), один из мономеров, необходимых для производства синтетического волокна лавсан.

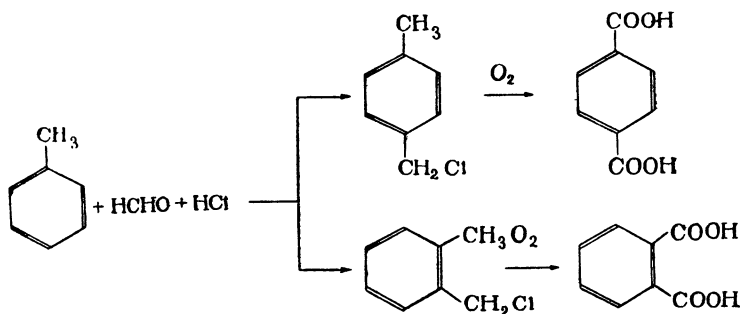
Терефталевую кислоту удобнее всего получать окислением *p*-ксилола. Разработаны различные способы окисления, в том числе одноступенчатые способы окисления азотной кислотой при 200° или кислородом воздуха в присутствии металлических катализаторов при активации бромом, а также двухступенчатые методы окисления кислородом воздуха или азотной кислотой и кислородом воздуха с защитой путем этерификации промежуточно образующейся *p*-толуиловой кислоты, чтобы не произошло ее декарбоксилирование:



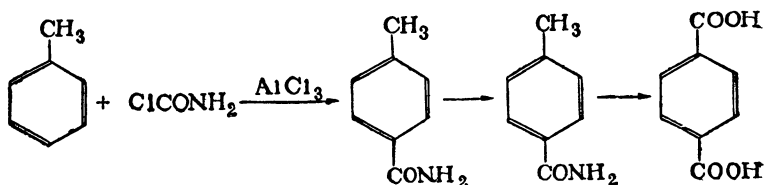
Поскольку *p*-ксилол стал весьма дефицитным, разработано несколько способов получения терефталевой кислоты из доступного толуола. Один из наиболее экономичных, хотя и длительных способов заключается в окислении толуола до бензойной кислоты кислородом воздуха при 100° и 6 атм в присутствии малых количеств (0,1—0,3%) нафтената или олеата кобальта; бензойную кислоту нейтрализуют едким кали, а полученную калиевую соль нагревают. При этом происходит диспропорционирование и из двух молекул калиевой соли бензойной кислоты образуются молекула калиевой соли терефталевой кислоты (из которой действием минеральной кислоты легко получить саму терефталевую кислоту) и молекула бензола:



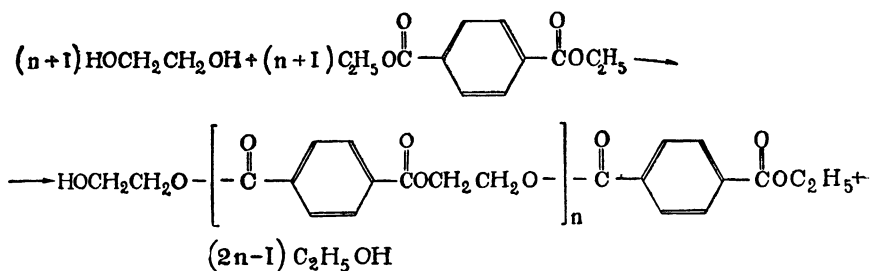
По другому методу толуол сперва подвергают хлорметилированию, для чего на него действуют одновременно формальдегидом и хлористым водородом в присутствии хлористого цинка. При окислении образовавшейся смеси *p*- и *o*-толилхлорметанов получают смесь терефталевой и фталевой кислот в отношении 3 : 1



Было также предложено действовать на толуол карбамилохлоридом (который образуется при действии фосгена на нагретый хлористый аммоний) в присутствии хлористого аммония. При этом образуется амид *p*-толуиловой кислоты из которого получают толуиловую кислоту, а из нее терефталевую:

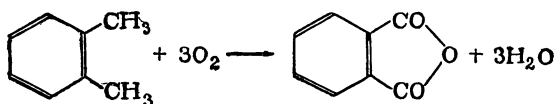


Полимер — этиленгликольтерефталат получают Perezтерефикацией диметил- или диэтилтерефталата этиленгликолем. Получить его непосредственной поликонденсацией терефталевой кислоты и этиленгликоля нельзя, так как терефталевая кислота нерастворима.

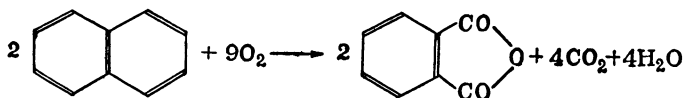


Из этого полиэфирного полимера прядут волокно, называемое лавсаном (за рубежом — дакрон, терилен).

Процесс окисления *о*-ксилола также представляет интерес. При окислении *о*-ксилола кислородом воздуха в присутствии пятиокиси ванадия V_2O_5 при $350-600^\circ$ получают фталевый ангидрид:

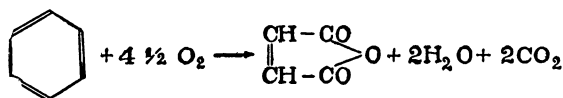


Он потребляется в больших количествах промышленностью: пластических масс (алкидные смолы, фталевые эфиры, которые служат пластификаторами и др.). В настоящее время фталевый ангидрид получают главным образом окислением в присутствии ванадиевого катализатора нафталина:

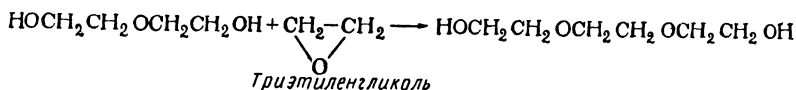
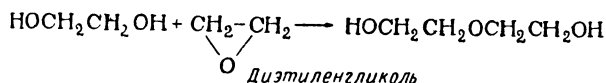
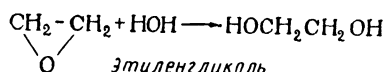


Однако в последние годы потребности во фталевом ангидриде не могут быть удовлетворены только за счет нафталина.

В промышленности осуществляют окисление и самого бензола. При парофазном окислении бензола при 400° в присутствии пятиокиси ванадия на окиси алюминия образуется малеиновый ангидрид, весьма реакционноспособное соединение, на практике используемое для получения некоторых алкидных смол;



Окисление непредельных углеводов. Уже было упомянуто, что при окислении этилена кислородом воздуха образуется окись этилена. Реакцию проводят при температуре около 250° в присутствии катализатора, причем практическое значение приобрел, по-видимому, только серебряный катализатор. Реакция эта весьма экзотермична, ее проводят так, чтобы конверсия была не очень большой, и самая трудная проблема при технологическом оформлении процесса — это способ рассеяния тепла реакции. Химия окиси этилена по разнообразию реакций, в которые она вступает, по огромному числу соединений, которые из нее могут быть получены, является целым разделом органической химии. На практике наибольшее значение, пожалуй, наряду с возможностью получения из окиси этилена ацетальдегида, имеет гидролиз окиси этилена под действием разбавленных кислот с образованием этиленгликоля, диэтиленгликоля и триэтиленгликоля:



Этиленгликоль используется в качестве антифриза (40—50%-ный раствор этиленгликоля в воде применяется в качестве низкотемпературной жидкости для охлаждения радиаторов автомобильных двигателей), исходного вещества для получения взрывчатых веществ, как мономер для получения синтетического полиэфирного волокна лавсан.

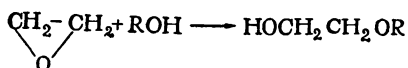
Диэтиленгликоль хороший растворитель, его эфиры с органическими кислотами хорошие пластификаторы, он используется также для предохранения высыхания ряда продуктов, например табака, пробки, клея и т. п.

Триэтиленгликоль используется для осушки природного газа, для обессеривания (в смеси с этаноламином), его эфиры с органическими кислотами являются пластификаторами для полихлорвинила и ацетил- и нитроцеллюлозы.

Ценность этиленгликолей заключается в том, что они сме-

шиваются с водой и обладают высокой растворяющей способностью. Они малолетучи, могут быть использованы при высоких температурах и не разлагаются щелочами.

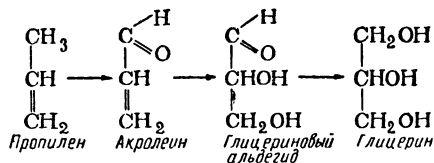
Если на окись этилена подействовать не водой, а спиртами, т. е. подвергнуть ее не гидролизу, а алкоголизу, то можно получить моно- и диалкиловые эфиры этиленгликоля, диэтиленгликоля и триэтиленгликоля:



Моноалкиловые эфиры этиленгликоля носят название целлозольвов и находят широкое применение в качестве растворителей для лаков и олиф. Диметилловые эфиры используются в качестве специфических растворителей, смешивающихся с водой и не содержащих гидроксильных групп.

Окисление пропилена кислородом воздуха протекает значительно сложнее, чем окисление этилена, и чаще всего образуются смеси продуктов окисления, в том числе спирты, альдегиды, ацетон. Наибольший практический интерес представляет каталитический способ окисления пропилена в непредельный альдегид акролеин. Реакцию осуществляют в присутствии медного катализатора при температуре 250—400°. Берут значительный избыток пропилена — отношение пропилена к кислороду составляет от 4:1 до 10:1. Кроме того, чтобы не произошло дальнейшего окисления или разложения акролеина, кислород разбавляют азотом или углекислым газом, так, чтобы концентрация кислорода не превышала 4—8% об.

Акролеин является первым промежуточным продуктом при производстве глицерина из пропилена по бесхлорному методу. Сперва получают акролеин, к которому присоединяют перекись водорода в присутствии четырехокси осмия OsO₄; образовавшийся глицериновый альдегид подвергают гидрогенизации с никелем в качестве катализатора и получают глицерин.

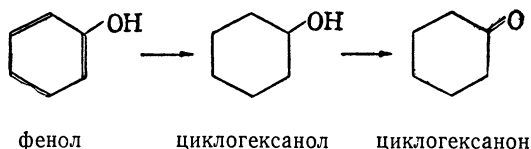


Глицерин в большом количестве получается как побочный продукт при производстве мыла из природных жиров, которые представляют собой сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот. В связи с увеличением производства синтетиче-

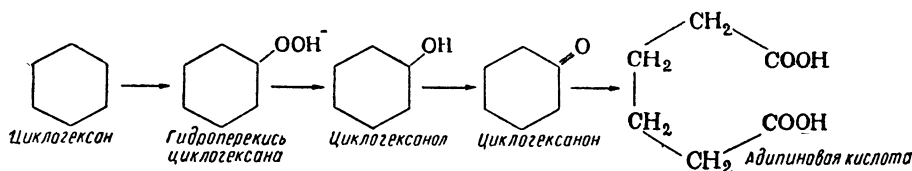
ских моющих средств и уменьшением в связи с этим использования жиров для производства мыла возросли потребности в синтетическом глицерине, который используется для получения алкидных смол, широко применяемых в лакокрасочной промышленности, как составная часть косметических препаратов, для приготовления нитроглицерина.

Окисление циклогексана. Образование циклогексанола, циклогексанона и адипиновой кислоты. Циклогексанон является промежуточным продуктом для получения синтетического волокна капрон, а адипиновая кислота — промежуточным продуктом для получения волокна нейлон. Оба типа волокон служат примерами полиамидных синтетических волокон.

Основным методом получения циклогексанола была каталитическая гидрогенизация фенола. Последующим окислением циклогексанола получали циклогексанон:



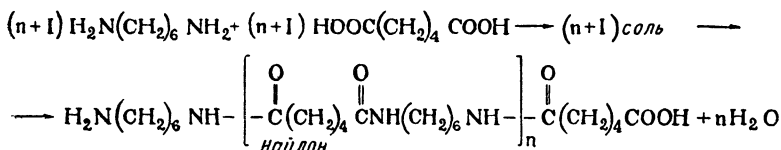
Однако если циклогексан нефтяного происхождения окислять кислородом воздуха в жидкой фазе при 120—150° в присутствии нафтенатов или стеарата кобальта, то образуется гидроперекись циклогексана, которая разлагается с образованием циклогексанола и циклогексанона; при более глубоком окислении из циклогексана получается адипиновая кислота:



В промышленности для получения адипиновой кислоты из циклогексана его сперва окисляют воздухом, после чего полученную смесь циклогексанола и циклогексанона окисляют далее азотной кислотой в присутствии в качестве катализаторов 0,25% медных и 0,1% ванадиевых солей, растворимых в азотной кислоте. Наряду с адипиновой кислотой получают и продукты более глубокого деструктивного окисления: янтарная кислота, одноосновные кислоты, а также альдегиды и спирты.

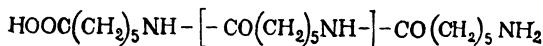
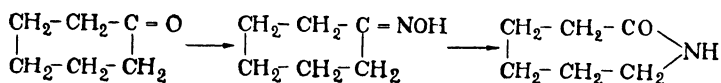
Полиамид, из которого делают синтетическое волокно нейлон, получают поликонденсацией адипиновой кислоты и

гексаметилендиамина (стр. 80); сперва образуется соль, а при ее нагревании происходит отщепление воды.



Реакция поликонденсации — одна из основных реакций наряду с полимеризацией, по которой получают высокополимерные продукты. При полимеризации мономерные молекулы соединяются друг с другом за счет кратных связей и, как правило, реакция не сопровождается выделением побочных продуктов. Были уже рассмотрены процессы полимеризации этилена, бутадиена, изопрена и др. При поликонденсации исходят из двух веществ, молекулы которых относятся к разным типам, или из такого вещества, молекулы которого имеют две различные функции. В результате поликонденсации при взаимодействии мономеров выделяются какие-либо простые вещества, например вода, хлористый водород, аммиак и т. п.

Для получения капронового синтетического волокна из циклогексанона сперва действием гидроксиламина NH_2OH получают оксим циклогексанона, перегруппировкой которого в присутствии серной кислоты получают капролактам, а из него полимер поликапроамид или капрон (перлон):



Таким образом, мы видели, что из углеводов нефти и газа получают большое число кислородсодержащих соединений, используемых в очень больших количествах для самых разнообразных целей. Мы привели здесь лишь наиболее важные кислородсодержащие соединения, которые производят в количестве десятков и сотен тысяч тонн в год. Кроме того, получают много других кислородсодержащих соединений в меньших количествах, но иногда совершенно необходимых для осуществления определенных процессов. Это различного рода добавки, присадки, инициаторы, антиоксиданты и т. п., без которых не может развиваться современная химическая промышленность.

Галогенопроизводные углеводородов

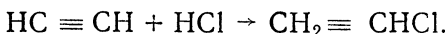
Предельные и непредельные галогенопроизводные являются весьма ценным классом соединений, и производство многих из них следует отнести к важнейшим нефтехимическим процессам. Среди галогенопроизводных наибольшее значение имеют хлорпроизводные и фторпроизводные. Бромпроизводные и йодпроизводные, за редкими исключениями, имеют значение лишь в качестве лабораторных реактивов.

Хлорпроизводные. Для получения хлорпроизводных углеводородов могут быть использованы следующие три главных метода: а) фотохимическое или каталитическое хлорирование углеводородов; б) присоединение хлористого водорода по двойным и тройным углерод-углеродным связям и в) замещение гидроксильной группы в спиртах при действии хлористого водорода или галогидных производных фосфора. Последний метод, широко используемый в лабораторной практике, в промышленных масштабах находит лишь весьма ограниченное применение, поскольку в ряде случаев используется обратная реакция — замещение атома хлора в хлорпроизводном на гидроксильную группу с целью получения спиртов из хлорпроизводных.

Винилхлорид. $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. Из хлорпроизводных наиболее крупнотоннажный продукт — винилхлорид, широко используемый для производства пластических масс, а также химических волокон. Его ежегодное мировое производство достигает около 1 млн. т. Непластифицированный поливинилхлорид используется для листов и труб, применяемых при изготовлении оборудования химических предприятий, а также для производства водопроводных труб. Пластифицированный поливинилхлорид применяется для электроизоляции, изготовления искусственных пленок, искусственной кожи, для химических волокон и для целого ряда бытовых поделок.

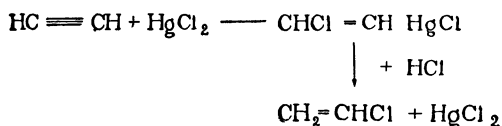
Как и в случае многих других важнейших продуктов, винилхлорид может быть получен различными способами, и конкурентоспособность и экономичность этих способов зависят от конкретных условий. Прежде всего, все методы получения винилхлорида различаются в зависимости от того, какой углеводород используют в качестве исходного сырья — этилен или ацетилен.

Получение винилхлорида из ацетилена. При дешевом ацетилене этот метод, заключающийся в присоединении хлористого водорода к ацетилену, кажется весьма простым:



Реакцию можно проводить как в жидкой, так и в газовой

фазе. В жидкой фазе реакцию проводят в растворителе, например в ацетоне или метилэтилкетоне при температуре ниже температуры кипения этого растворителя. Катализатором являются соли ртути. В газовой фазе хорошим катализатором при температуре 230° является хлористый висмут. При проведении реакции в кипящем слое с использованием в качестве катализатора сулемы, отложенной на активированном угле, выход винилхлорида достигает 90% при конверсии 94—99%.

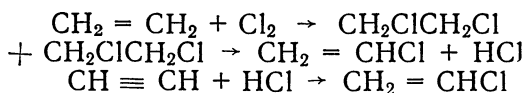


Получение винилхлорида из этилена. Поскольку этилен в большинстве случаев значительно дешевле ацетилена, во многих странах этот метод обладает рядом преимуществ. Сперва присоединением хлора к этилену в жидкой фазе в растворителе при температуре не выше 60° получают 1,2-дихлорэтан. Чем ниже температура процесса, тем меньше образуется продуктов замещения и полимеризации. Кроме того, чтобы уменьшить образование полимеров, добавляют 0,05—0,25% хлорного железа. Затем 1,2-дихлорэтан подвергают дегидрохлорированию. Отщепление хлористого водорода может быть осуществлено двумя способами: при помощи раствора щелочи (чаще всего применяют спиртовую щелочь) или пиролизом при высокой температуре (450—600°). В присутствии пемзы или активированного угля дегидрохлорирование проходит при более низкой температуре 240—250°.



Сопряженный метод получения винилхлорида. Весьма перспективным может оказаться сочетание обоих описанных выше процессов. Действительно, при первом процессе требуется хлористый водород, а при втором — хлористый водород является отходом производства. В настоящее время разработаны процессы высокоскоростного термического разложения лигроиновых фракций при температурах выше 2500°. При этих процессах образуется с выходом до 70% смесь этилена и ацетилена (с примесью метана). Если на такую смесь, без

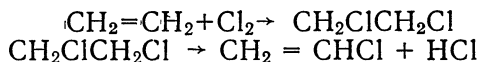
разделения ее на компоненты, подействовать хлором в присутствии специальных катализаторов, то можно и этилен и ацетилен превратить в винилхлорид. Такой процесс выгоден и с точки зрения теплового баланса: тепло, выделяемое при гидрохлорировании ацетилена, используется в реакции расщепления дихлорэтана:



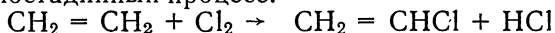
Этот процесс пока опробован лишь на опытных установках.

Получение винилхлорида заместительным хлорированием этилена. При температурах выше 550° этилен не присоединяет хлора, а в результате реакции замещения превращается в винилхлорид с выделением хлористого водорода. Вероятно, это превращение идет по двум путям:

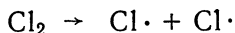
а) двухстадийный процесс:



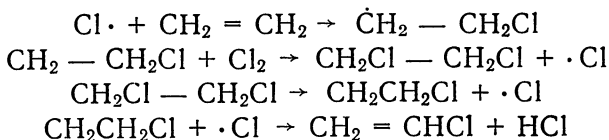
б) одностадийный процесс:



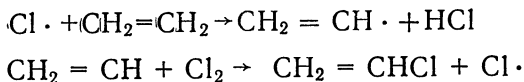
И в том и в другом случае реакции протекают по радикально-цепному механизму. Начальной стадией является образование атомов хлора:



Далее, в случае а происходят такие превращения:

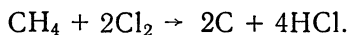


В случае б, т. е. при замещении:

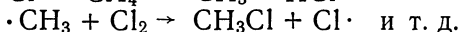
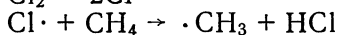
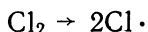


Мы рассмотрели методы промышленного получения, пожалуй, самого крупнотоннажного хлорпроизводного — винилхлорида. Теперь перейдем к реакции заместительного хлорирования алканов, которая имеет огромное промышленное значение. Хлор при освещении весьма энергично реагирует с углеводородами. Реакция эта трудноконтролируема и

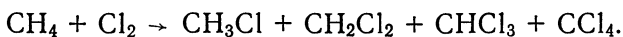
может даже привести к обугливанию. В случае метана обугливание можно изобразить следующим образом:



Процесс ведут таким образом, чтобы обугливание свести к минимуму. Заместительное хлорирование является радикально-цепным процессом; свет инициирует образование атомов хлора, которые и ведут далее цепную реакцию:



Водородные атомы в исходном углеводороде и в образовавшихся хлорпроизводных замещаются на атомы хлора беспорядочно, образуя в большинстве случаев смесь хлорпроизводных. Так, из метана образуются продукты замещения на хлор одного, двух, трех и всех четырех атомов водорода:



хлористый
метил

хлористый
метилен

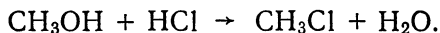
хлоро-
форм

четыреххлори-
стый углерод

Изменяя молекулярные отношения реагентов, можно при 400° получать от 90% хлористого метила до 100% четыреххлористого углерода.

Хлористый метил CH_3Cl получают при 10—12-кратном избытке метана в качестве преимущественного продукта хлорирования. Но наряду с ним все же образуются хлористый метилен CH_2Cl_2 и небольшое количество хлороформа.

Раньше хлористый метил получали из метанола, который насыщали хлористым водородом и смесь нагревали под давлением:

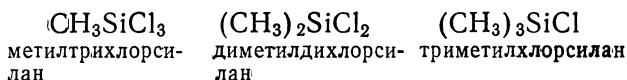


Хлористый метил — газ (точка кипения —23,7°). Он применяется как хладагент в холодильных установках, а также в промышленных синтезах. В качестве примера можно привести получение одного из силиконовых каучуков.

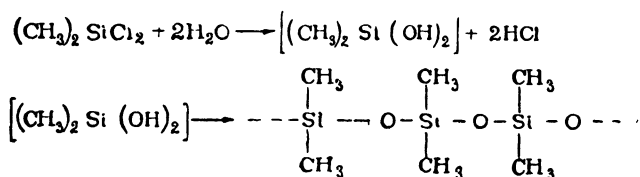
Рассмотренные нами ранее мономеры для синтетического каучука (бутадиен, изопрен, стирол) были углеводородами. Единственным исключением был хлоропрен, содержащий хлор. Поскольку техника идет вперед, со временем требования, предъявляемые, в частности, к синтетическим каучукам, возрастают. Например, для ряда целей требуется, чтобы каучук был эластичным не только при комнатной температуре, но и при низких температурах порядка минус 90° или чтобы каучук сохранял свои эластичные свойства при высоких температурах вплоть до 280°. Каучуки на основе углево-

дородов не могут удовлетворять таким требованиям, и приходится переходить к новым типам каучуков, в частности, к силиконовым, содержащим кремний.

Если хлористый метил пропустить при высокой температуре над сплавом кремния и меди, то в результате взаимодействия хлористого метила с кремнием (медь играет роль катализатора) образуется следующая смесь продуктов:



Если, например, второе из написанных соединений — диметилдихлорсилан подвергнуть гидролизу, то атомы хлора легко обмениваются на гидроксильные группы и выделяется хлористый водород, однако диметилсиландиол, который должен при этом образоваться, в момент образования вступает в реакцию поликонденсации с отщеплением воды. Образуется полимер, в котором чередуются атомы кремния и кислорода, причем у каждого атома кремния имеются по две метильные группы:

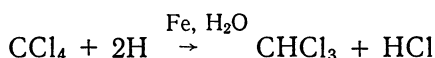


Это пример одного из силиконовых каучуков.

Хлористый метилен CH_2Cl_2 (точка кипения $40,8^\circ$), не воспламеняется, применяется как растворитель, в частности для ацетилцеллюлозы, в ряде процессов используется для экстракции и кристаллизации.

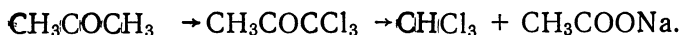
Хлороформ CHCl_3 (точка кипения $61,2^\circ$) ранее широко применялся для общего наркоза при хирургических операциях, хороший растворитель. Значительное количество его применяется также для получения ненасыщенных фторуглеродов, которые используются для получения химически стойких и термостойких фторопластов (стр. 73).

Его получают не только хлорированием метана, но также восстановлением четыреххлористого углерода железом в присутствии воды:

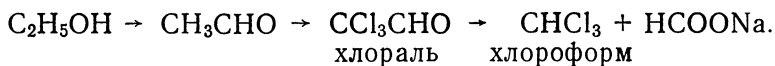


и, кроме того, с помощью так называемой галоформенной реакции при действии хлора в присутствии едкого натра на ацетон или этиловый спирт. Одна метильная группа, в случае

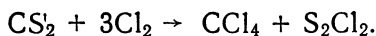
ацетона, полностью хлорируется с образованием 1,1,1-трихлорацетона, который в щелочной среде расщепляется с образованием хлороформа и ацетата натрия:



В случае этилового спирта реакция протекает аналогично: спирт под действием хлора в щелочной среде окисляется в ацетальдегид, а затем образовавшийся хлораль распадается на хлороформ и формиат натрия:



Четыреххлористый углерод CCl_4 (точка кипения $76,5^\circ$) получают в промышленных условиях, преимущественно не хлорированием метана, а хлорированием в присутствии пятихлористой сурьмы SbCl_5 сероуглерода, причем последний образуется из серы и кокса при нагревании в электрических печах.

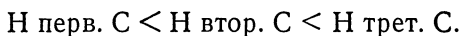


Одновременно образуется однохлористая сера.

Четыреххлористый углерод негорюч, может быть использован для тушения пожаров. Широко применяется для сухой чистки одежды и как растворитель.

Как можно видеть из приведенных температур кипения, все продукты хлорирования метана вполне могут быть разделены на индивидуальные компоненты ректификацией.

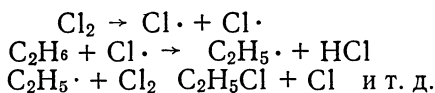
Хлорированию подвергаются и другие углеводороды. Следует отметить, что по скорости замещения на хлор атомы водорода можно расположить в такой ряд:



При 300° соотношение скоростей будет следующим: $1,00 : 3,25 : 4,43$, однако при более высоких температурах скорости сравниваются.

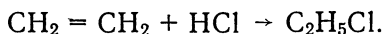
Промышленное значение имеет хлорирование этана с целью получения хлористого этила. Хлорирование проводят в газовой фазе в атмосфере азота или углекислого газа при 400° в присутствии катализатора. В качестве последнего можно использовать хлориды железа, алюминия, марганца, цинка или молибдена.

Реакция хлорирования протекает по радикально-цепному механизму. На примере хлорирования этана этот процесс может быть изображен следующим образом:



Чтобы весь взятый хлор вошел в реакцию и чтобы не образовывалось полихлоридов, процесс проводят в избытке этана. Отношение этан : Cl_2 : $\text{N}_2 = 2 : 1 : 3$. Азот служит разбавителем.

Целесообразно выделяющийся хлористый водород присоединять к этилену:

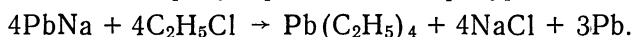


Эта реакция хорошо идет в газовой фазе при $200\text{--}220^\circ$ в присутствии хлористого алюминия или хлористого висмута. Можно хлористый водород присоединить к этилену и в жидкой фазе в присутствии хлористого алюминия при 40° (чтобы этилен не полимеризовался) и при давлении $2,5\text{--}10$ *ати* в растворе хлористого этила.

Однако еще больший интерес представляет сочетание обеих реакций — хлорирования этана и присоединения хлористого водорода к этилену так, чтобы получать хлористый этил из этан-этиленовой фракции, что может быть осуществлено на практике.

Основное количество хлористого этила идет на производство тетраэтилсвинца (ТЭС), используемого в качестве антидетонатора.

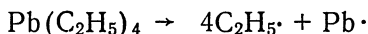
Промышленный метод производства тетраэтилсвинца состоит в том, что на сплав свинца с натрием действуют хлористым этилом при умеренных температурах и давлениях.



Образовавшийся тетраэтилсвинец отгоняют с паром.

Современные автомобильные бензины содержат тетраэтилсвинец в количествах от 0,2 до 0,8 *мл/л*. Естественно, что тетраэтилсвинец содержат и авиационные бензины, используемые в поршневых двигателях.

Действие тетраэтилсвинца заключается в том, что в двигателе при температурах выше 350° тетраэтилсвинец разлагается с образованием этильных радикалов и атомов свинца.

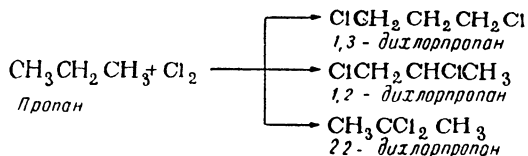


Последние, частично под действием кислорода превращаясь в двуокись свинца PbO_2 , приводят к разложению перекисей и гидроперекисей, которые вызывают детонацию. Этильные радикалы в данном случае особой роли, по-видимому, не играют, однако в других случаях они могут вызвать цепную реакцию. Так, добавка 0,002% тетраэтилсвинца ускоряет реакцию хлорирования этана при получении хлористого этила. В присутствии хлора разложение тетраэтилсвинца протекает, по-видимому, так:

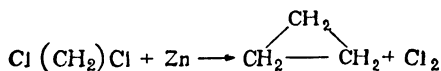


При хлорировании пропана образуется смесь хлорпроиз-

водных. Этот процесс осуществляют с целью получения 1,3-дихлорпропана, используемого для производства циклопропана. Нужного изомера образуется только около 20%, кроме того, в условиях оптимальных для получения 1,3-дихлорпропана образуются примерно по 25% 1,2- и 2,2-дихлорпропанов:



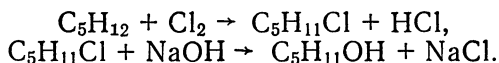
Циклизацию 1,3-дихлорпропана осуществляют под действием цинка:



Циклопропан—это газ с точкой кипения —35°, который применяют для осуществления общего наркоза. Его вводят в легкие вместе с закисью азота N₂O и кислородом. В этой смеси содержится 12% циклопропана. Такой наркоз применяют, в частности, при операциях на сердце.

Хлорирование бутана и изобутана в промышленном масштабе не применяется. Однако хлорирование пентановой фракции широко используется для получения хлорпентанов и из них амиловых спиртов и амилacetатов.

Из пентановой фракции (смеси *n*-пентана и изопентана) при хлорировании образуется сложная смесь монохлорпентанов, которые отделяют разгонкой от других хлорпроизводных. Не разделяя смесь хлорпентанов на индивидуальные компоненты, их подвергают гидролизу горячим водным раствором едкого натра в присутствии стеарата натрия, который служит для эмульгирования не смешивающегося с водой органического слоя. В результате получают смесь амиловых спиртов:

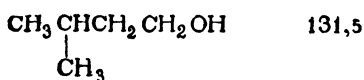
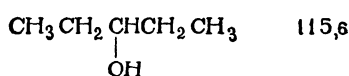
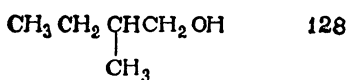
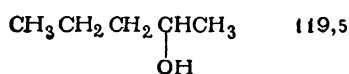


На стадии гидролиза некоторые из образовавшихся спиртов претерпевают дегидратацию; получаются легко кипящие пентаны, которые отгоняют.

Смесь полученных амиловых спиртов, состоящая из пяти изомеров, можно разделить разгонкой на группу первичных и группу вторичных спиртов:

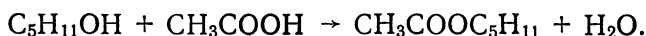
Первичные спирты, т. кип. °C

Вторичные спирты, т. кип. °C.



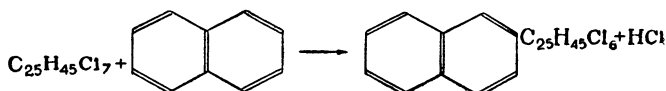
Полученные фракции амиловых спиртов, а также всю смесь в целом используют в качестве лаковых растворителей и пластификаторов.

Для получения технического амилацетата, очень широко применяемого в качестве растворителя для лаков, амиловые спирты ацетилируют уксусной кислотой в присутствии 2% серной кислоты:



Амиловыми спиртами этерифицируют также пропионовую и другие кислоты.

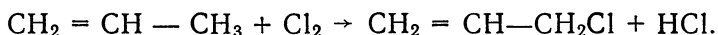
Подвергают хлорированию и более высокомолекулярные углеводороды. Например, при хлорировании парафина при 80—120° получают полихлорпарафины, содержащие от 7 до 25 атомов хлора в молекуле (от 40 до 70% хлора по весу). Полихлорпарафины используют как пластификаторы, огнестойкие и гидрофобные вещества и т.п. При алкилировании нафталина некоторыми фракциями полихлорпарафинов в присутствии хлористого алюминия получают присадки к смазочным маслам:



Такая присадка, которая носит название парафлоу, снижает температуру застывания масел.

Практическое применение находит также заместительное хлорирование алкенов. Так, при действии хлора на пропилен протекают реакции присоединения и замещения. До 200—250° в основном протекают реакции присоединения, выше 350° — преимущественно реакции замещения.

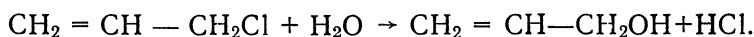
Заместительным хлорированием пропилена получают хлористый аллил:



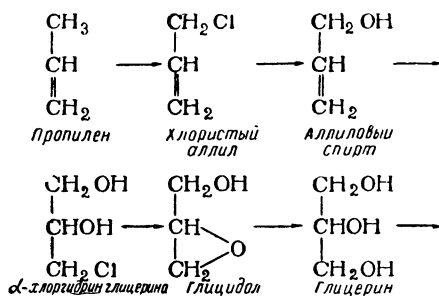
Процесс проводят при избытке пропилена (отношение пропилен : хлор равно от 3 : 1 до 5 : 1), при 500—530°. Полученный хлористый аллил выделяют ректификацией, поэтому весьма важно, чтобы исходный пропилен был чистым (не ниже 98%) и не содержал пропана, который в этих условиях хлорируется в 1-хлорпропан (точка кипения 46,4°), а последний неотделим от целевого продукта реакции — хлористого аллила (точка кипения 44,96°).

Механизм реакции заместительного хлорирования пропилена радикально-цепной и не отличается от механизма реакции хлорирования этана.

Гидролиз хлористого аллила протекает как в щелочной, так и в кислой среде (в разбавленных растворах), например, в присутствии 5%-го едкого натра при 150—160° и давлении 15 атм:

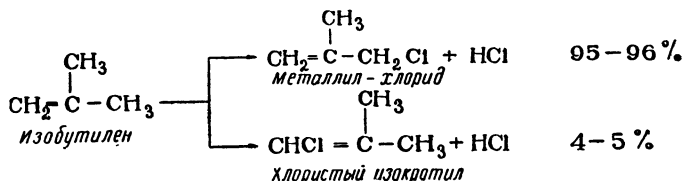


Исходя из пропилена, через хлористый аллил, разработаны процессы получения синтетического глицерина. О наиболее перспективном бесхлорном методе получения глицерина из пропилена было сказано выше (стр. 57), однако более широкое распространение получили методы синтеза глицерина, основанные на первоначальном получении хлористого аллила. Ниже приведен один из возможных путей получения глицерина, осуществленный на практике. Гидролизом хлористого аллила получают аллиловый спирт, на который действуют хлорноватистой кислотой при температуре 30—40°, в результате чего образуется α-хлоргидрин глицерина. Под действием натронной извести глицерин циклизуется в глицидол (2,3-эпоксипропанол-1), гидролизом которого получают глицерин:



Аналогично пропилену в условиях высокотемпературного заместительного хлорирования изобутилена по реакции

Шешукова-Кондакова в основном образуется метилхлорид с примесью хлористого изокротила:

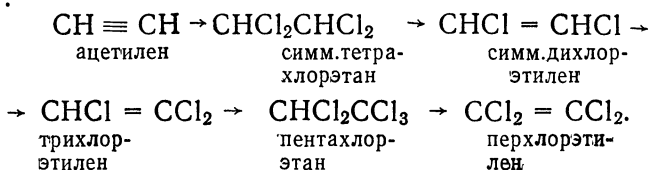


Изменив условия, можно высокотемпературным хлорированием пропилена при 500° получать с хорошим выходом тетрахлорэтилен (перхлорэтилен):

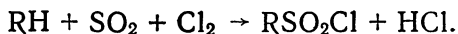


Наряду с перхлорэтиленом образуется четыреххлористый углерод.

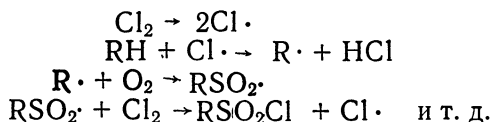
Перхлорэтилен негорюч, обладает высокой растворяющей способностью и в больших масштабах применяется для сухой чистки одежды. Однако в промышленности его обычно получают хлорированием не пропилена и не этилена, а многостадийным синтезом из ацетилен. Сперва к ацетилену присоединяют две молекулы хлора с образованием симм.тетрахлорэтана; при дехлорировании его цинковой пылью получают симм. дихлорэтилен, дегидрохлорированием которого гашеной известью получают трихлорэтилен. Если к последнему присоединить хлор, а затем пентахлорэтан дегидрохлорировать гашеной известью, то образуется тетрахлорэтилен (перхлорэтилен):



Наряду с хлорированием практическое значение для получения моющих средств имеет реакция сульфохлорирования — взаимодействие алканов с хлористым сульфуром SO_2Cl_2 . На практике обычно на соответствующую нефтяную фракцию (например, на фракцию с температурой кипения 220—330°, отвечающую дизельному топливу) действуют не хлористым сульфуром, а смесью сернистого ангидрида и хлора на свету в присутствии слабого основания, например пиридина. Происходит замещение атома водорода, обычно вторичного, на хлорсульфонильную группу, и образуются алкансульфохлориды. Суммарное уравнение реакции следующее:



Вероятно, реакция протекает по радикально-цепному механизму по схеме:



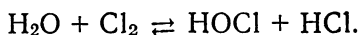
Хлорирование при этом проходит лишь в незначительной степени.

Алкансульфохлориды легко гидролизуются до алкансульфо-кислот, которые с избытком щелочи превращаются в натриевые соли этих кислот:



При сульфохлорировании алканов состава $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ — $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ нормального строения и последующем гидролизе алкансульфохлоридов получают алкансульфонаты натрия, которые проявляют свойства, аналогичные свойствам мыл. Они хорошо эмульгируют в воде жиры и масла и применяются в качестве моющих средств или других поверхностно-активных веществ.

Оксид этилена может быть получен прямым окислением этилена, как об этом было сказано ранее (стр. 56). Однако старым методом получения окиси этилена, который используется на многих заводах и сейчас, является присоединение к этилену хлорноватистой кислоты с образованием этиленхлоргидрина. В этом процессе в воду при 40 — 60° вводят одновременно этилен и хлор. Хлорноватистая кислота образуется по следующей обратимой реакции:

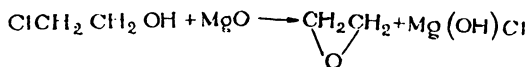


Далее этилен реагирует с хлорноватистой кислотой:

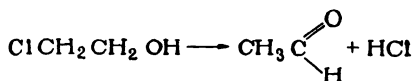


Побочными продуктами являются 1,2-дихлорэтан $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ и β , β' -дихлорэтиловый эфир $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

Промышленный процесс дегидрохлорирования этиленхлоргидрина и превращения его в окись этилена протекает очень быстро в присутствии окиси магния или известкового молока.



При дегидрохлорировании этиленхлоргидрина гидроокисью магния или никеля происходит одновременно изомеризация окиси этилена и конечным продуктом является ацетальдегид:



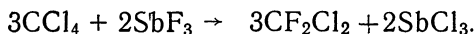
Получение этиленгликоля из окиси этилена было рассмотрено ранее (стр. 56).

Фторпроизводные

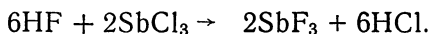
Наряду с хлорпроизводными углеводородов важную роль стали играть многие фторпроизводные. В основном это соединения двух типов: фторхлоруглеводороды и перфторуглеводороды, которые получили название фторуглеродов. В обоих типах соединений отсутствуют атомы водорода. Как правило, соединения эти очень стойкие и поэтому находят самое разнообразное применение.

Фторхлоруглеводороды. Ряд простейших фторхлоруглеводородов носит название фреонов, которые постепенно вытесняют широко применяемые в качестве хладагентов сернистый ангидрид, жидкий аммиак и хлористый метил. Важнейший из фреонов — дифтордихлорметан CF_2Cl_2 . Это газ с точкой кипения $-29,8^\circ$, он не имеет запаха, не горит, не корродирует аппаратуру и неядовит, что особенно важно при применении его в качестве рабочего тела в домашних холодильниках и установках для кондиционирования воздуха.

Дифтордихлорметан получают действием на четыреххлористый углерод трехфтористой сурьмы в присутствии пятихлористой сурьмы в качестве катализатора:



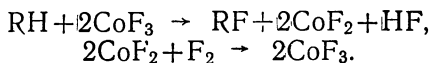
Источником фтора для этого синтеза является жидкий фтористый водород, который в присутствии небольшого количества треххлористой сурьмы SbCl_3 непрерывно регенерирует трехфтористую сурьму:



Фторуглероды (полностью фторированные углеводороды) негорючи, чрезвычайно устойчивы к действию химических реагентов и высокой температуры и нетоксичны в отличие от монофторалканов, которые токсичны и нестойки.

Известно несколько общих методов получения фторуглеродов. Согласно одному из них, имеющему большое практическое значение, над двуфтористым кобальтом попеременно пропускают фтор при 350° , а затем углеводород при $200\text{--}300^\circ$. При этом под действием фтора двуфтористый кобальт CoF_2 переходит в трехфтористый кобальт CoF_3 , который способен

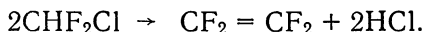
фторировать углеводороды, постепенно замещая все атомы водорода на фтор. В общем виде реакцию можно написать в следующем виде:



Аналогично фтористым солям кобальта ведут себя фториды серебра, церия, марганца.

Можно также непосредственно пропускать фтор и углеводород, сильно разбавленные азотом, через трубки с медной стружкой. Медь, как хороший проводник, быстро отводит тепло, в противном случае реакция может кончиться взрывом. Если медь посеребрить, то реакция протекает еще лучше, поскольку образуется дифтористое серебро, которое служит катализатором.

Среди фторуглеродов в больших масштабах производится перфторэтилен—мономер для получения политетрафторэтилена или тефлона. Тетрафторэтилен получают пиролизом при 600—1000°, обычно в платиновых трубках дифторхлорметана CHF_2Cl :



В свою очередь дифторхлорметан получают из хлороформа. Наиболее удобный способ заключается в действии фтористого водорода на хлороформ:



Второй способ основан на взаимодействии хлороформа с трехфтористой сурьмой:



В последнем случае в качестве побочного продукта образуется фтордихлорметан.

Перфторэтилен—бесцветный газ с температурой кипения —76°. Под действием разбавленной перекиси водорода при 60° он полимеризуется в тефлон. Температура размягчения тефлона 327°; разлагается он при 450°. Полимер этот обладает исключительной стойкостью к действию химических реагентов. Так, на него не действует кипящая азотная кислота, серная кислота при температуре до 300°, расплавленный едкий натр, фтор. Он не набухает и не растворяется в органических растворителях. Поэтому тефлон приобрел особое значение в химическом машиностроении. Налажено производство и ряда других непредельных перфторсоединений, используемых для получения различных фторкаучуков, обладающих высокой термической и химической устойчивостью.

Мы рассмотрели получение лишь некоторых важнейших

хлор- и фторпроизводных, на основе углеводородного сырья. Даже из этого краткого обзора видно, что современная техника, современный быт не могли бы обходиться без этих соединений.

Азотсодержащие соединения из углеводов

Многие азотсодержащие соединения имеют исключительно большое значение и производятся в большом количестве. К органическим азотсодержащим соединениям относятся нитрилы, амины, нитросоединения. В основном их сейчас получают из углеводов нефти и природного газа.

Однако прежде всего, пожалуй, надо сказать о том, что промышленность аммиака, простейшего соединения, лежащего, по существу дела, в основе производства как органических, так и неорганических соединений, содержащих азот, теперь непосредственно связана с нефтехимией.

Аммиак синтезируют каталитическим путем из азота воздуха и водорода. До последнего времени водород получали действием водяного пара на раскаленный кокс. Теперь все в большей степени вместо кокса используют природный газ. Водород, получаемый при конверсии метана (см. стр. 46), позволяет снизить почти вдвое стоимость аммиака и на 40% уменьшить объем капитальных вложений при строительстве новых аммиачных заводов.

Хорошо известно, что производство и применение азотных удобрений должно быть опережающим по сравнению с фосфорными и калийными. Из аммиака получают такие удобрения, как азотнокислый аммоний и аммофос, однако, поскольку при получении водорода конверсией метана, как мы видели, процесс можно вести так, чтобы образовывалась одновременно двуокись углерода, можно из аммиака и двуокиси углерода получать карбамид (мочевину):



При 130° и 50 *атм* сперва образуется карбамат аммония, который в результате дегидратации превращается в карбамид.

Карбамид не только высококонцентрированное азотное удобрение (содержание азота 46%), но он может быть использован в качестве подкормки для улучшения белковых рационов жвачных животных. Одна тонна мочевины дает прирост в 5—6 т мяса.

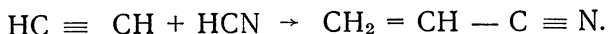
Кормовой белок. Прямое отношение к химизации

животноводства имеет также микробиологический синтез кормового белка из углеводов нефти. В настоящее время такой белковый концентрат получают микробиологическим путем на основе алканов нормального строения и минеральных азотсодержащих солей. Этот белок — хороший дополнительный корм для домашнего скота. Поставленные опыты показали, что при добавлении к корму этого синтетического белка яйценоскость кур увеличивается примерно на 40%, суточный надой молока на 2,5—3 л, привес ягнят почти вдвое.

Перейдем теперь к рассмотрению синтезов некоторых важнейших органических азотсодержащих соединений.

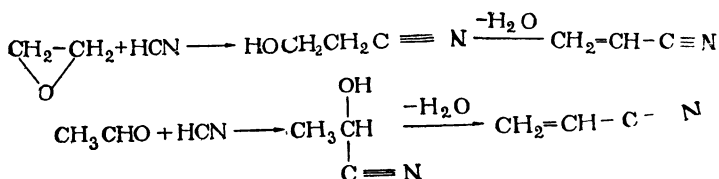
Акрилонитрил. Помимо исключительного значения в качестве мономера для получения синтетического каучука, акрилонитрил играет важную роль в качестве мономера для синтетического волокна нитрон — полноценного заменителя шерсти (за рубежом — орлон, акрилон и др.). Так же как и в случаях других крупнотоннажных химических материалов, имеется несколько процессов для получения акрилонитрила, причем так же, как и винилхлорид, он может быть получен или из ацетилена, или из этилена, или из пропилена.

Акрилонитрил из ацетилена. Акрилонитрил получают путем присоединения к ацетилену цианистого водорода или в водном растворе в присутствии однохлористой меди и хлористого алюминия при 80°, или в присутствии гетерогенного катализатора, например, активированного угля, пропитанного щелочью и солью бария при температуре порядка 500—650°.



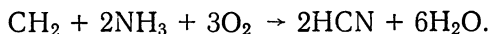
Акрилонитрил из этилена. Из этилена акрилонитрил может быть получен различными способами. Пожалуй, главным из них является путь через окись этилена и этиленциангидрин.

В результате присоединения цианистого водорода при умеренных температурах в щелочной среде к окиси этилена или к уксусному альдегиду образуются либо этиленциангидрин, либо циангидрин ацетальдегида, которые могут быть дегидрированы и превращены в акрилонитрил путем пропускания их паров над окисью алюминия при повышенных температурах:



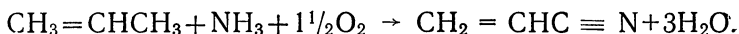
Пока метод получения акрилонитрила исходя из этилена наиболее распространенный.

Независимо от того, исходят ли при получении акрилонитрила из ацетиленов или из этилена, вторым реагентом в обоих случаях является цианистый водород. Уместно отметить, что один из методов получения последнего — взаимодействие метана, аммиака и кислорода в присутствии платинового катализатора при высокой температуре порядка 1200°:



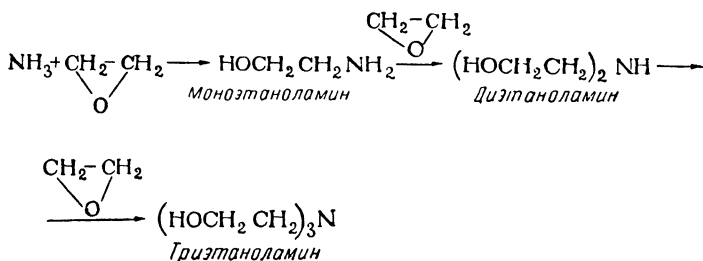
Кроме описанных способов получения акрилонитрила из ацетиленов и этиленов, существует еще один метод получения акрилонитрила и, пожалуй, этот метод — наиболее рациональный и технологически наиболее простой.

Акрилонитрил из пропиленов. При взаимодействии пропиленов с аммиаком и кислородом в присутствии кобальтовых катализаторов при температурах 300—600° в результате сложных превращений образуется акрилонитрил и наряду с ним небольшое количество ацетонитрила CH_3CN .



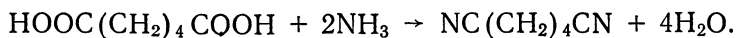
Этаноламины. Взаимодействием аммиака и окиси этиленов получают этаноламины — дешевые растворители, смешивающиеся с водой и с полярными органическими соединениями. Они имеют основной характер и широко используются для получения мощных средств, лаков, пластических масс и косметических препаратов.

Для получения этаноламинов газообразную окись этиленов пропускают через 25—30%-ный водный раствор аммиака при 30—40° и давлении 3 атм. В зависимости от молярного отношения аммиака и окиси этиленов в конечном продукте содержится тот или иной этаноламин:

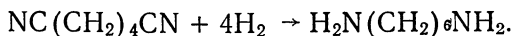


Одним из компонентов для получения синтетического волокна *найлон* (стр. 59) является гексаметилендиамин. Для его получения используют адипиновую кислоту, которую в расплавленном состоянии обрабатывают аммиаком в присутствии

фосфорной или борной кислоты на силикагеле при температуре 250—400°. Сперва образуется аммиачная соль адипиновой кислоты, которая тут же дегидратируется с образованием адипонитрила:

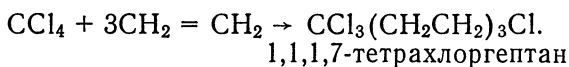


В результате гидрирования адипонитрила при 150° и давлении 50—200 *ати* в присутствии катализатора (применяют специальные кобальтовый или никелевый катализаторы) получают гексаметилендиамин:

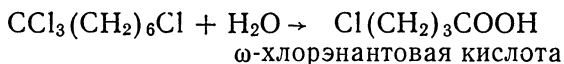


Энант. Нами уже были рассмотрены примеры полиамидных синтетических волокон, таких, как капрон и нейлон. Энант также полиамидное синтетическое волокно, получение которого разработано в СССР акад. А. Н. Несмеяновым, Р. Х. Фрейдлиной с сотрудниками.

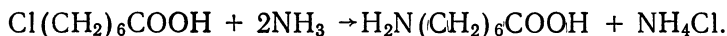
Энант получают на основе этилена и четыреххлористого углерода, т. е. на основе нефтехимического сырья. В результате реакции «теломеризации» три молекулы этилена как бы внедряются между атомом углерода и одним из атомов хлора четыреххлористого углерода:



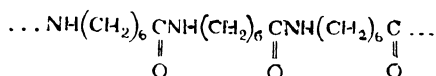
Гидролиз 1,1,1,7-тетрахлоргептана приводит к ω-хлорэнантовой кислоте:



При действии избытка аммиака атом хлора в ω-хлорэнантовой кислоте заменяют на аминогруппу и получают ω-аминоэнантовую кислоту:



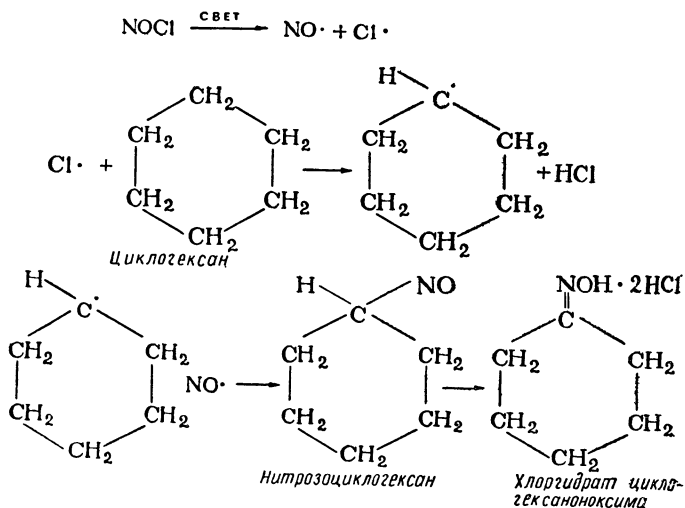
В результате поликонденсации ω-аминоэнантовой кислоты отщепляется вода и образуется полимер, из которого можно тянуть нити — синтетическое волокно энант:



При рассмотрении вопроса об окислении циклогексана в циклогексанол и циклогексанон было показано, как из последнего при взаимодействии с гидроксиламином получается циклогексаноноксим, а из него капролактam — сырье для полу-

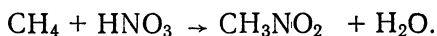
чения капрона. Однако циклогексаноноксим может быть получен и непосредственно из циклогексана в одну стадию при взаимодействии его с хлористым нитрозилом или со смесью хлора и окислов азота под действием видимого света. Перегруппировку циклогексаноноксима в капролактам и получение капрона (см. стр. 59).

Нитроалканы и нитроциклоалканы. Открытая М. И. Коноваловым и широко использованная и изученная русскими химиками В. В. Марковниковым, С. С. Намет-



киным, А. П. Титовым, А. В. Топчиевым и другими реакция нитрования алканов и циклоалканов приобрела важное практическое значение. Реакцию осуществляют или в паровой фазе при атмосферном давлении и температуре 250—600°, или в жидкой фазе под давлением. В промышленности наибольшее распространение получило парофазное нитрование азотной кислотой. Реакция очень экзотермична. Катализатора для нее не найдено — все исследованные катализаторы лишь ускоряют реакцию окисления углеводородов азотной кислотой.

Обычно берут избыток углеводорода. Метан нитруется труднее всего. При отношении $\text{CH}_4 : \text{HNO}_3 = 9 : 1$ выход нитрометана (считая на азотную кислоту) достигает 13%.



Этан нитруется легче. При 440—450° и отношении $\text{C}_2\text{H}_6 : \text{HNO}_3 = 10 : 1$ при 10 атм образуется смесь нитропродуктов состава 10—20% CH_3NO_2 и 80—90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$.

Реакционная способность атомов водорода (у первичных,

вторичных и третичных атомов углерода) различна при реакции нитрования, так же как и при реакции хлорирования. Предпочтительнее нитрогруппа становится у третичного, затем у вторичного атома углерода.

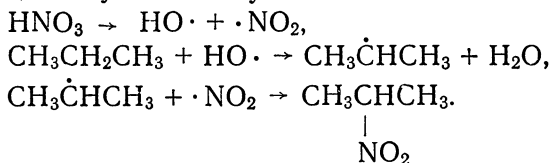
Для процесса нитрования алканов характерно, что одновременно всегда образуются нитроалканы с меньшим числом атомов углерода, чем в исходном алкане.

Наибольшее практическое значение имеет нитрование пропана. При 420° образуется с выходом 21% сложная смесь нитропродуктов следующего состава (в молях):

1-нитропропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	32
2-нитропропан	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$	33

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	26
Нитроэтан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	26
Нитрометан	CH_3NO_2	9

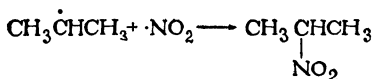
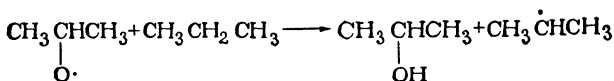
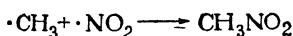
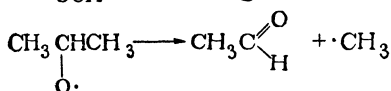
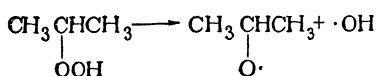
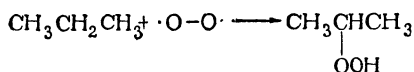
Нитрование алканов протекает, по-видимому, по радикально-цепному механизму:



Радикал $\cdot\text{NO}_2$ атакует также непосредственно молекулу пропана:



Кислород является инициатором этой реакции. Он образует нестабильную гидроперекись, которая разлагается с образованием продуктов деструктивного нитрования и продуктов окисления углеводорода:



Следует отметить, что при применении в качестве нитрующего агента азотной кислоты образуются только моонитроалканы. Ди- и полинитроалканы не образуются.

При нитровании алканов, в частности пропана, образуются наряду с нитроалканами также продукты окисления — альдегиды, кетоны, спирты, окись углерода и двуокись углерода.

Нитроалканы весьма реакционноспособны и на их основе может быть получено очень много ценных соединений. В качестве примера ранее (стр. 40) было приведено получение уксусной кислоты из нитроэтана. Более полное рассмотрение химии нитроалканов выходит за рамки данного раздела.

В ряде случаев восстановление нитроалканов является хорошим методом получения аминов.

Подводя итог, можно сказать, что на базе углеводородов нефти получается целый ряд необходимых для народного хозяйства азотсодержащих соединений и материалов.

15 коп.

Индекс
70057

