

# Окись этилена



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Москва 1967

П. В. ЗИМАКОВ, О. Н. ДЫМЕНТ, Н. А. БОГОСЛОВСКИЙ,  
Ф. И. ВАЙСБЕРГ, Ю. Н. СТЕПАНОВ, Н. А. КОЛЧИНА,  
Р. Ш. КАЗАРНОВСКАЯ, В. А. СОКОЛОВА,

Ю. А. КОЗЛОВА, Ю. Ц. ВОЛ, Н. А. ШИШАКОВ

Под редакцией проф. П. В. ЗИМАКОВА  
и канд. техн. наук О. Н. ДЫМЕНТА

#### ОКИСЬ ЭТИЛЕНА

*Книга является монографией, предназначенной для широкого круга работников заводских и научно-исследовательских лабораторий. Она может служить техническим и библиографическим справочником по окиси этилена, а также учебным пособием для студентов химических специальностей вузов.*

*В книге излагаются физические и химические свойства окиси этилена, современные методы качественного и количественного анализа, ее применение, условия хранения, транспортирования и обращения. Большое внимание уделено технологии получения окиси этилена. Представлен большой материал по подбору катализаторов для окисления этилена в окись этилена.*

320 стр., 44 табл., 59 рис., 1221 библиографическая ссылка

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Директивами XXIII съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства на 1966—1970 гг. предусматриваются высокие темпы развития химической промышленности. Наряду с расширением других химических производств, намечается дальнейшее развитие производства окиси этилена, являющейся одним из наиболее крупнотоннажных продуктов органического синтеза на базе этилена.

Производные окиси этилена (гликоли и их эфиры, этаноламины, поверхностно-активные оксигетилированные вещества и др.) нашли широкое применение для синтеза антифризов, синтетических волокон, текстильно-вспомогательных веществ, синтетических каучуков и пластических масс, взрывчатых веществ, при добыче и переработке нефти, для очистки природных газов и газов нефтепереработки и т. д.

В связи с развитием промышленности окиси этилена и ее производных возникает потребность в технической литературе, освещающей свойства окиси этилена, методы ее получения, хранения и анализа и другие вопросы, связанные с производством и применением окиси этилена. Особенно нужна такая литература заводским работникам. Между тем, изданная в 1946 г. монография П. В. Зимакова «Окись этилена» стала уже библиографической редкостью. Кроме того, за прошедшие 20 лет произошли большие изменения в технологии производства окиси этилена и ее переработки. Монография М. С. Малиновского «Окиси олефинов и их производные», изданная

в 1961 г., посвящена рассмотрению свойств и методов получения большого числа окисей олефинов, и поэтому в ней не мог быть достаточно полно освещен материал, относящийся к окиси этилена.

В настоящей книге, наряду с описанием физических свойств окиси этилена и обзором ее многочисленных химических взаимодействий с другими соединениями, приведены материалы по методам ее получения в промышленных условиях. Большое внимание уделяется рассмотрению методов каталитического получения окиси этилена, которые приобрели в последние годы наибольшее промышленное развитие как за рубежом, так и в нашей стране. В книге использована литература, опубликованная по 1965 г. и частично в 1966 г.

Рукопись была просмотрена кандидатом технических наук В. Н. Антоновым и инженерами Р. И. Левинзоном, А. А. Виноградовым и С. Г. Гуревичем. Отдельные главы просмотрены академиком Б. А. Казанским и доктором химических наук М. Ю. Лукиной (введение в ч. I), профессором В. А. Киреевым (гл. I), доктором химических наук Л. З. Соборовским (гл. II) и доктором химических наук Л. М. Коганом (гл. V). Всем этим товарищам авторы выражают свою глубокую признательность за ценные советы и замечания.

Введение к книге написано О. Н. Дыментом и Н. А. Богословским, введение к части I — П. В. Зимаковым, гл. I и II — Ф. И. Вайсбергом, гл. III и раздел «Модифицирование серебряного катализатора» в гл. VII — Ю. Н. Степановым, гл. IV — Н. А. Колчиной, введение к части II и гл. VI — Р. Ш. Казарновской, гл. V — В. А. Соколовой, гл. VII — Ю. А. Козловой и О. Н. Дыментом, гл. VIII — Ю. Ц. Волом и Н. А. Шишаковым, гл. IX — Ф. И. Вайсбергом и Ю. А. Козловой.

Окись этилена в настоящее время является одним из наиболее крупнотоннажных продуктов тяжелого органического синтеза на основе этилена. В 1965 г. производственные мощности по окиси этилена в капиталистических странах составили 2152 тыс. *t* (см. табл. 1, стр. 8).

Масштабы применения окиси этилена и ее производных за последние два-три десятилетия достигли весьма высокого уровня и продолжают расти быстрыми темпами. Это объясняется потребностью в окиси этилена как в исходном сырье для получения продуктов, все более широко используемых в авто- и авиатранспорте, в химической, горной, нефтяной, текстильной и других отраслях промышленности, а также непосредственным ее применением в сельском хозяйстве, в современной технике, в частности в космонавтике.

Применение окиси этилена для синтеза многочисленных соединений, особенно тех, которые имеют важное практическое значение, достаточно подробно описано в литературе<sup>1-6</sup>. Кратко напомним наиболее распространенные области применения окиси этилена и ее производных.

Основным производным окиси этилена является продукт ее гидратации — этиленгликоль, применяемый для производства антифриза, как растворитель, пластификатор, в производстве мономеров для синтетических волокон и пр.

Эфиры этиленгликоля, получаемые из окиси этилена и спиртов — метилового, этилового и бутилового, так называемые целлозольвы, являются прекрасными растворителями и широко применяются в лакокрасочной промышленности. Динитроэтиленгликоль уже более пятидесяти лет применяется как заменитель нитроглицерина для получения низкотемпературного и менее чувствительного к удару динамита или как добавка к нитроглицерину для снижения его температуры замерзания<sup>7</sup>, к пироксилину — для его пластификации<sup>8</sup> и т. д.

Диэтиленгликоль применяется для производства полиэфирных смол и пенопластов, как селективный растворитель для выделения ароматических углеводородов в процессе платформинга, для очистки и осушки углеводородных газов и пр.

При реакциях окиси этилена с алкилфенолами, жирными спиртами, жирными кислотами и меркаптанами получают неионогенные детергенты, причем их физические и химические свойства можно изменять<sup>9</sup> в нужных направлениях. Одним из основных преимуществ этих детергентов является то, что содержащие их сточные воды легко поддаются биологической очистке. Особенно эффективно применение неионогенных поверхностно-активных веществ в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, так как при их использовании увеличивается количество извлекаемой нефти, облегчается процесс разрушения нефтяных эмульсий, а получаемая нефть содержит минимальное количество солей и влаги, что облегчает ее дальнейшую переработку.

Другие производные окиси этилена, например этаноламины, применяются в химической, газовой и нефтеперерабатывающей промышленности для очистки газов от сероводорода, двуокиси углерода и некоторых других примесей; в качестве оснований для практически нейтральных мыл, используемых в текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности; в качестве стабилизаторов органических соединений. Этиленциангидрин, получаемый из окиси этилена и синильной кислоты, является промежуточным продуктом в одном из методов синтеза нитрила акриловой кислоты, который широко применяется в производстве синтетических волокон и сополимерных синтетических каучуков.

Способность окиси этилена полимеризоваться и сополимеризоваться с другими мономерами известна давно, но лишь в последнее время эту реакцию начали использовать в промышленных масштабах. Из окиси этилена в зависимости от степени ее полимеризации получают полимеры с различными характеристиками. Жидкие и воскообразные или полутвердые полимеры могут использоваться в качестве пластификаторов, смазочных агентов, а также веществ, повышающих растворимость некоторых соединений или увеличивающих проникающую способность определенных растворителей, и т. п. Твердые полимеры и сополимеры окиси этилена с другими мономерами, полученные в блоках или из растворов (с молекулярным весом до двух миллионов), имеют весьма ценные физико-механические свойства и пригодны для использования в различных областях промышленности.

Окись этилена или смесь ее с двуокисью углерода может применяться в качестве стерилизующего агента, фумиганта, средства защиты от клещей и других насекомых<sup>10</sup>. Изучается возможность применения окиси этилена в качестве стерилизующего средства в космических кораблях<sup>11</sup>. Примерно с 1955 г. начали изучать возможность применения окиси этилена и ее

полимеров в качестве реактивного топлива или его компонентов<sup>12</sup>; описаны условия обращения с окисью этилена, ее транспортирования и хранения<sup>14</sup>; охарактеризованы ее основные свойства как однокомпонентного топлива<sup>13, 15</sup> и сделана патентная заявка<sup>16</sup> на конструирование огнеупорной камеры для непрерывного разложения окиси этилена. За последние годы появилось несколько топливных композиций, в состав которых входит окись этилена<sup>17, 18</sup>. В таком же направлении проводятся исследования реакций между окисью этилена и четырехокисью азота<sup>19</sup>.

Окись этилена благодаря своей чрезвычайной химической активности вступает в реакции с многочисленными соединениями различных классов, поэтому она применяется для синтеза веществ, используемых в фармацевтической промышленности, в препаративной химии, в различных отраслях промышленности.

Впервые окись этилена была получена Вюрцем более 100 лет назад (в 1859 г.), однако промышленное производство ее началось лишь в середине 20-х годов XX в., когда американская фирма Carbide and Carbon Chemicals Co. выпустила товарную окись этилена, полученную через этиленхлоргидрин. Первая промышленная установка по получению окиси этилена прямым каталитическим окислением этилена мощностью 7000 *т/год* была введена в эксплуатацию в США той же фирмой<sup>20</sup> в 1937 г. В Европе промышленное производство окиси этилена прямым окислением этилена по методу фирмы Scientific Design Co. было осуществлено в 1953 г. фирмой Soc. Naphtachimie (Франция). На указанных установках для окисления этилена использовался воздух. С 1956 г. начинают действовать установки, на которых для окисления этилена применяется кислород (метод фирмы Shell Development)<sup>5</sup>. В табл. 1 приводятся данные по мощности производства окиси этилена в капиталистических странах (стр. 8).

Из табл. 1 следует, что в последние годы основным методом производства окиси этилена является метод прямого окисления этилена, по которому вырабатывается более 90% окиси этилена. В 1965 г. в США было произведено более 1 млн. *т* окиси этилена<sup>21</sup>, тогда как в 1930 г. выработка (через этиленхлоргидрин) окиси этилена в этой стране составляла всего лишь 7,2 тыс. *т*.

По объему потребления этилена производство окиси этилена в США в 1965 г. составляло 26% и занимало второе место, уступая первое место производству полиэтилена, на которое расходовалось 34% всего выработанного этилена<sup>22</sup>.

Наиболее важными факторами, определившими бурный рост производства окиси этилена, были следующие:

1) развитие нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, которая стала крупным источником дешевого этилена;

2) развитие автомобильной и авиационной промышленности, так как наилучшей охлаждающей жидкостью в радиаторах двига-

ТАБЛИЦА 1

Производственные мощности окиси этилена в капиталистических странах<sup>5</sup> на 1965 г.

Страна	Общая мощность тыс. т	Получение окиси этилена прямым окислением этилена				Получение окиси этилена через этиленхлоргидрин
		Union Carbide	Scientific Design Co.	Shell Development	Другие методы	
США . . . . .	1323,5	635	195	244,5	91	158
ФРГ . . . . .	170	—	80	40	40	10
Англия . . . . .	116	15	36	65	—	—
Голландия . . . . .	100	—	50	50	—	—
Япония . . . . .	95	—	69	—	26	—
Франция . . . . .	79	—	79	—	—	—
Италия . . . . .	68	15	30	—	23	—
Пуэрто-Рико . . . . .	59	59	—	—	—	—
Канада . . . . .	54,5	27,3	—	—	—	27,2
Испания . . . . .	25,5	—	11	10	—	4,5
Бельгия . . . . .	20,5	—	16	—	—	4,5
Швеция . . . . .	15	—	15	—	—	—
Мексика . . . . .	12	—	12	—	—	—
Австралия . . . . .	9	—	9	—	—	—
Швейцария . . . . .	5	—	—	5	—	—
Всего . . . . .	2152	751,3	602	414,5	180	204,2

телей, не замерзающей при температурах ниже  $-40^{\circ}\text{C}$  и не выкипающей при  $100^{\circ}\text{C}$ , является водный раствор этиленгликоля;

3) исключительная способность окиси этилена к взаимодействию с различными химическими соединениями (вода, кислоты, спирты, фенолы, амины, ангидриды кислот и многие другие), благодаря чему можно получать ряд весьма ценных продуктов, находящихся непрерывно возрастающее применение в самых различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

В табл. 2 приводятся данные по производству окиси этилена и ее расходу на синтез основных производных в США.

В Советском Союзе разработка промышленного метода получения окиси этилена через этиленхлоргидрин была начата еще в 30-х годах<sup>23</sup>. Были проведены исследования по синтезу этиленхлоргидрина из этиленсодержащих технических газов, по получению окиси этилена из этиленхлоргидрина и переработке ее в гликоли, этаноламины, эфиры гликолей и др.

На основе этих исследований был разработан процесс получения этиленхлоргидрина из этилена газов крекинга и пиролиза нефти. Однако в тот период в нашей стране еще не было достаточных источников этих газов и основное количество этилена для промышленных целей получалось дегидратацией этилового спирта.

ТАБЛИЦА 2

Производство окиси этилена в США и ее потребление на синтез различных производных<sup>5</sup>

Год	Получено окиси этилена						Израсходовано окиси этилена на производство														неионных поверх- ностно- активных агентов	
	через этилен- хлоргидрин		прямым окислением этилена		всего		этиленгликолей						глицеро- эфиров		этанол- аминов		акрило- нитрила					
							тыс. т	%	тыс. т	%	тыс. т	%							моно-	ди-		
1930	7,2	100	0	0	7,2	6,3	90	0,9	10	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
1940	45	90	5	10	50	37,2	74	4,1	8	0,45	1	—	—	—	—	—	—	—	—			
1945	59,8	70	25,7	30	85,5	61,8	72	6,3	7,3	0,9	1	—	—	—	—	—	—	—	—			
1950	148	68	70	32	218	152	70	15,9	7,3	1,8	1	—	—	—	—	—	—	—	—			
1956	252	51	243	49	495	316	63,6	35,8	7,2	8,1	1,6	9,5	2,0	23,6	4,75	37,8	7,6	11,8	5,4	12,7	5,8	
1958	244	44	310	56	554	362	65,3	40	7,4	6,8	1,1	11,8	2,1	27,2	4,9	39	7	27,2	5,5	30,7	7,4	
1960	240	36	427	64	667	416	62,8	35,8	5,3	13,6	2	13,6	2	35,8	5,4	50,7	7,4	17,7	3,2	51,1	9,1	
1962	131	21	497	79	766*	496	60,4	46,2	5,7	16,8	2	13,6	1,7	59	7,4	58,5	7,2	32,2	3,9	94,8	11,5	
1964	136	18	610	82	914*	570	62	47,6	5,2	17,7	2	14,5	1,5	64	7	69	7,5	32,2	3,5	99,1	10,5	

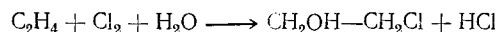
\* Суммарный расход окисей этилена на синтез ее производных.

Большой интерес в качестве реального источника этилена представляли отходящие газы заводов СК, первые из которых вошли в эксплуатацию в 1932—1933 гг. В связи с этим на Опытном заводе литер Б были проведены исследовательские и опытные работы по получению этиленхлоргидрина из газов, образующихся в качестве побочных продуктов при производстве дивинила каталитическим разложением спирта по С. В. Лебедеву<sup>23</sup>.

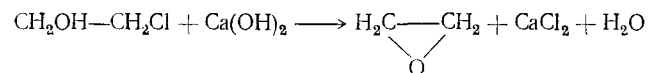
Несмотря на то, что в этих газах содержалось всего 10—15% этилена и по мере усовершенствования катализатора для превращения спирта в дивинил это количество уменьшалось, на основе этих газов удалось разработать экономически выгодный процесс получения этиленхлоргидрина, окиси этилена (омыление этиленхлоргидрина известковым молоком), этиленгликоля, этаноламинов и целлозольвов. В короткий срок был спроектирован и построен первый в Советском Союзе завод по получению окиси этилена и продуктов ее переработки, который был введен в действие в 1936 г. Сырьем для этого завода служили отходящие этиленсодержащие газы завода СК.

Вскоре после Великой Отечественной войны были созданы значительно более крупные производства окиси этилена и продуктов ее переработки на базе концентрированного этилена из газов пиролиза нефти и этиленовой фракции коксового газа. В последующие годы было пущено промышленное производство окиси этилена прямым каталитическим окислением этилена.

Первые промышленные установки по получению окиси этилена строились по хлоргидринному методу. Сначала по процессу Гомберга из этилена, хлора и воды получается этиленхлоргидрин:



Затем кислый водный раствор этиленхлоргидрина перерабатывается в окись этилена путем омыления NaOH или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



Этот способ, отличающийся простотой аппаратного оформления, малыми расходами этилена и энергетическими затратами, имеет ряд существенных недостатков. Главные недостатки:

1) расходуется большое количество хлора и извести на получение окиси этилена;

2) получаемый в процессе разбавленный водный раствор хлористого кальция загрязнен различными примесями и поэтому не может быть использован.

В связи с этим производство окиси этилена хлоргидринным методом сопряжено с образованием очень большого количества сточных вод, содержащих не только минеральные, но также

органические и хлорорганические примеси, загрязняющие водоемы.

Ввиду существенных недостатков хлоргидринного метода получения окиси этилена в ряде стран, в том числе и в СССР, проводились интенсивные работы по разработке метода прямого окисления этилена в окись этилена.

В 1931 г. появился первый патент на получение окиси этилена прямым каталитическим окислением этилена, причем предложенный катализатор — активное серебро — до сих пор является единственным, применяемым в промышленности<sup>24</sup>. Метод прямого окисления этилена стал преобладающим в промышленности, несмотря на то, что при этом на получение окиси этилена расходуется примерно на 25% больше этилена, чем по хлоргидринному методу, затраты электроэнергии во много раз выше, а удельные капиталовложения больше почти в 1,5 раза<sup>25</sup>. Тем не менее себестоимость окиси этилена, полученной прямым окислением этилена, более низкая, так как суммарная стоимость всех видов сырья и энергозатрат при хлоргидринном методе выше, чем в процессе прямого окисления.

Разница в экономичности этих двух процессов становится еще более значительной при снижении стоимости этилена и повышении селективности процесса окисления. Себестоимость этилена и удельные капиталовложения на его производство непрерывно снижаются по мере того, как возрастает мощность разделительных агрегатов. Так, например, при увеличении мощности агрегата по выработке этилена с 50 до 300 тыс. *т* в год себестоимость этилена снижается на 27%, а удельные капиталовложения<sup>26</sup> — на 59%. Селективность процесса окисления этилена, которая сейчас не превышает 70%, может возрасти в результате улучшения катализаторов и совершенствования технологии. Таким образом, у метода прямого окисления этилена имеются еще не использованные возможности снижения себестоимости продукта.

Более низкая себестоимость окиси этилена и более высокое качество продукта явились причинами (кроме указанных выше) постепенного вытеснения хлоргидринного метода синтеза окиси этилена методом прямого окисления этилена (см. табл. 2), а возможность поставки большого количества окиси этилена по сравнительно невысокой цене (в США цена 1 *т* окиси этилена в последние годы составляет<sup>5</sup> 341 доллар) способствовала быстрому развитию промышленного синтеза производных окиси этилена.

Снижение выработки окиси этилена хлоргидринным методом происходило также за счет переключения заводов, работающих по этому методу, на производство окиси пропилена через пропиленхлоргидрин, поскольку в технологии получения обоих продуктов практически нет никакой разницы, а хлоргидринный метод получения окиси пропилена пока является единственным методом, используемым в промышленном масштабе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Эллис К., Химия углеводородов нефти и их производных, т. 1, ОНТИ, 1936, стр. 548—577.
2. Зимаков П. В., Окись этилена, Госхимиздат, 1946, стр. 183—212.
3. Малиновский М. С., Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, 1961, стр. 11—13, 135—137.
4. Пакен А. М., Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962, стр. 36—70.
5. Kirk R. E., Othmer D. F., Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., v. 8, 1965, p. 1523—1558.
6. The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Heterocyclic Compounds with three- and four-membered Rings (ed. Arnold Weissberger), v. 19, part 1, 1964.
7. Взрывчатые вещества, Сборник переводных статей, ОНТИ, 1934.
8. Будников М. А. и др., Взрывчатые вещества и пороха, Оборонгиз, 1955.
9. Неволлин Ф., Синтетические моющие средства, Пищепромиздат, 1957.
10. Reihe, Z. Univ. Rostack Math. Naturwiss, 12, № 2, 357 (1963).
11. Armed Forces Chem. J., № 1, 21 (1964).
12. Schmidt E., Raketentechn. u. Raumforsch., 3, № 3 (1959).
13. Mehan D., Eldrige E., Jet Propulsion, 25, 544 (1955); C. A., 50, 1286 (1956).
14. Terlizzi P., Streim H., Ind. Eng. Chem., 48, 779 (1956); C. A., 50, 10367 (1956).
15. Green S., Gordon S., Jet Propulsion, 27, 798 (1957); C. A., 51, 171169 (1957).
16. Jackson D., Ash A., англ. пат. 789961, 21/1 1958 г.; C. A., 52, 10547 (1958).
17. Altwicker E., Garriett A., пат. США 3106582, 8/X 1963 г.
18. Barry J., Schneiderman H., пат. США 3048350, 23/VII 1963 г.
19. Iamashita T., J. Ind. Expl. Soc. Japan, 23, № 19, 22 (1963).
20. Sherwood P., Petr. Ref., 28, 129 (1949); Keen I. R. S., Chem. Eng., № 7, 331 (1950).
21. Hydrocarbon Processing, 45, № 10, 143—157 (1966).
22. Chem. Week, March 5 (1966), page 27.
23. Химическая промышленность СССР, Госхимиздат, 1959, стр. 48, 152.
24. Фр. пат. 729952, 27/III 1963 г.; дополнения 41255 (4/VII 1931 г.); 41724 (10/IX 1931 г.); 41484 (25/IX 1931 г.).
25. Borrowes E. T., Caplin D. A., Ethylene Oxide by Direct Oxidation of Ethylene and from Chlorohydrin, Chem. Ind. (London), 1953, 532—537; C. A., 48, 587 (1959).
26. Черный И. Р., Подготовка сырья для нефтехимии, Изд. «Химия», 1966, стр. 104.

ЧАСТЬ I

# Строение и свойства ОКИСИ ЭТИЛЕНА

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
ОКИСИ ЭТИЛЕНА И СТРОЕНИЕ ЕЕ МОЛЕКУЛЫ

Окись этилена впервые получил и описал ее главные свойства в 1859 г. французский химик Адольф Шарль Вюрц<sup>1</sup>. Занимаясь изучением производных этиленгликоля, Вюрц приготовил окись этилена действием раствора едкого кали на этиленхлоргидрин и определил, что новое соединение кипит при  $+13,5^{\circ}\text{C}$ , смешивается во всех отношениях с водой, образует с сульфатом натрия кристаллическое соединение освежающего вкуса, восстанавливает водный раствор нитрата серебра, но не дает кристаллического осадка при действии эфирного раствора аммиака.

Вюрц рассматривал окись этилена как ангидрид гликоля или его «внутренний» эфир, отмечая, что она изомерна уксусному альдегиду и по некоторым свойствам сходна с ним. При дальнейшем изучении химических свойств окиси этилена Вюрц<sup>2</sup> обратил внимание на то, что эти свойства сильно отличаются от свойств обычных эфиров. Особенно поразило Вюрца то, что окись этилена во многих реакциях ведет себя аналогично основаниям, способна нейтрализовать кислоты, осаждать металлы в виде их гидроокисей, т. е. ведет себя как настоящее органическое основание, как безазотистый алкалоид. Взгляд на окись этилена как на соединение с основными функциями продержался довольно долго<sup>3</sup>. Однако Брэди и Усов<sup>4</sup> в 1896 г., измеряя электропроводность водных растворов окиси этилена, установили, что окись этилена не является электролитом. В 1907 г. Ганч и Гилберт<sup>5</sup> измеряли электропроводность водных растворов этиленхлоргидрина, образующегося при «нейтрализации» соляной кислоты окисью этилена. При этом они установили, что этиленхлоргидрин также не является электролитом и не может быть причислен к классу солей.

В тот же период и другие исследователи выступали против приписывания окиси этилена подлинных основных функций<sup>6</sup>. Однако удовлетворительного объяснения механизму взаимодействия окиси этилена с водными растворами многих солей и осаждения при



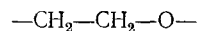
этом гидроокисей тяжелых металлов предложить долгое время не удавалось. Такую попытку сделали в 1929 г. Брёнстед и Килпатрик<sup>7</sup>, но и им не удалось пойти дальше расчета формальной стехиометрической схемы упомянутых реакций.

Окись этилена резко отличается своими свойствами от эфиров: в отличие от эфиров она имеет большую склонность к реакциям присоединения и полимеризации, т. е. ведет себя как ненасыщенное соединение, что не следует из принятого для нее строения как ангидрида гликоля. Ставшие очевидными противоречия между строением, приписанным окиси этилена, и ее свойствами отчетливо сформулировал в 1891 г. Брюль<sup>8</sup>: «Нельзя возражать против того факта, что формулы строения, приписанные окиси этилена и аналогичным соединениям ( $\alpha$ -окисям) на основании рассмотрения способов их получения, никогда не были убедительно обоснованы. Обычно эти вещества характеризуют как насыщенные эфироподобные соединения, в то время как их склонность к реакциям присоединения и полимеризации указывает на необходимость причисления их к соединениям ненасыщенным».

Брюль обратил внимание на то, что теплоты сгорания окиси этилена и окиси пропилена весьма близки к теплотам сгорания изомерных им ненасыщенных спиртов и много больше теплот сгорания изомерных альдегидов, что видно из приведенного ниже сопоставления (по данным Ю. Томсена):

	Теплота сгорания ккал/моль
Окись этилена . . . . .	312,5
Виниловый спирт . . . . .	308,8 (расчетн.)
Ацетальдегид . . . . .	281,9
Окись пропилена . . . . .	468,5
Аллиловый спирт . . . . .	464,8
Пропионовый альдегид . . . . .	440,7

Брюль считал, что эти термохимические данные характеризуют окись этилена как соединение, аналогичное ненасыщенным соединениям, и на этом основании ей можно было бы приписать формулу с открытыми валентностями:

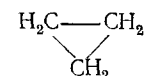


Однако Брюль<sup>8</sup> признавал, что одних термохимических данных недостаточно для убедительного обоснования формул строения соединений.

Напряженность цикла и реакционная способность окиси этилена. Незадолго до появления работы Брюля<sup>8</sup> Байер предложил

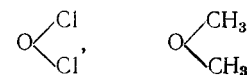
свою «теорию напряжения»<sup>9</sup>, в которой важное значение придается искажению углов между направлениями валентностей атомов в молекулах, приводящему, согласно этой теории, к накоплению в молекулах своеобразной «энергии напряжения» и, как следствие, к неустойчивости и повышенной реакционной способности молекул. Уже в 1893 г. Бамбергер и Лодтер<sup>10</sup> использовали идеи Байера для объяснения повышенной реакционной способности соединений с  $\alpha$ -окисным циклом. Они считали, что угол между валентностями кислорода в молекуле окиси этилена значительно искажен по сравнению с аналогичным углом в других кислородсодержащих соединениях.

В 1908 г. Редгроув<sup>11</sup>, исходя из того, что фактическая теплота сгорания 1 моль окиси этилена на 18 ккал больше, чем получается из расчета по правилу аддитивности, объяснил такое расхождение в соответствии с теорией Байера наличием напряжения в трехчленном гетероцикле молекулы окиси этилена. Редгроув считает эти «избыточные» 18 ккал мерой напряженности гетероцикла окиси этилена. То, что эта величина отлична от напряжения в алициклической молекуле циклопропана



объясняется, по мнению Редгроува, различием в характере связей С—С и С—О, а также разницей нормальных значений валентных углов углерода и кислорода.

Позднее было определено<sup>12</sup>, что угол между направлениями валентностей кислорода в молекуле окиси этилена составляет 64°, в то время как аналогичный угол в «нормальных» кислородных соединениях, например



составляет 105 или даже<sup>13</sup> 111°.

Выводы, сделанные на основе теории напряжения Байера для объяснения особенностей свойств окиси этилена, нашли дополнительное обоснование при электронографическом исследовании строения ее молекулы<sup>14</sup>. Этими данными была подтверждена для окиси этилена формула строения Вюрца в виде трехчленного цикла, аналогично циклопропану с межатомными расстояниями (в Å):

С—С . . . . .	1,56
С—О . . . . .	1,46
С—Н . . . . .	1,05

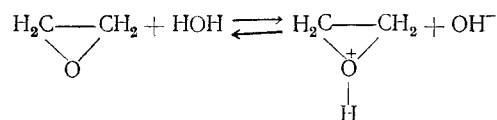
Объяснение свойств окиси этилена в соответствии с теорией напряжения приводится в учебниках органической химии<sup>15</sup>.

Автор этих строк в 1941 г. высказал соображение, что только при помощи представлений о наличии в молекуле окиси этилена напряжения и искажения валентных углов ее атомов не удастся объяснить особенности свойств окиси этилена.

В молекулах окиси этилена и циклопропана (по Байеру, Карреру и многим другим) приблизительно одинаковое напряжение, и это сообщает им некоторые общие свойства. Но вместе с тем молекула окиси этилена проявляет свойства, резко отличающие ее не только от циклопропана, но и от других кислородсодержащих гетероциклов. Эти свойства не вытекают из факта наличия напряжения в молекуле окиси этилена, они как-то обусловлены значительным изменением поведения атома кислорода в ее молекуле по сравнению с подавляющим большинством других кислородсодержащих молекул, в первую очередь различных эфиров. В работе<sup>16</sup> рассмотрены эти особенности окиси этилена. Например, циклопропан реагирует с бромистым водородом только при нагревании, а окись этилена — даже при  $-80^{\circ}\text{C}$ . Циклопропан изомеризуется в пропилен<sup>17</sup> при температурах выше  $550^{\circ}\text{C}$ , окись этилена изомеризуется в ацетальдегид при температурах ниже  $400^{\circ}\text{C}$ . Циклопропан в воде почти нерастворим и в разбавленных водных растворах не окисляется перманганатом калия даже при нагревании до  $200^{\circ}\text{C}$ ; окись этилена смешивается с водой в любых отношениях и легко окисляется перманганатом калия. При  $370^{\circ}\text{C}$  циклопропан в газовой фазе окисляется кислородом в 13 раз медленнее, чем окись этилена<sup>18</sup> в тех же условиях.

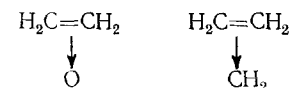
Теория Байера предсказывает, что циклические соединения образуются тем легче, чем меньше напряжение в их молекулах. Но в ряду, например, полиметиленоксидов<sup>15</sup> это правило не соблюдается: окись этилена с наибольшим напряжением в молекуле образуется очень легко, а триметиленоксид, у которого напряжение в молекуле гораздо меньше, образуется трудно и с малыми выходами<sup>19</sup>. С бромистым водородом триметиленоксид при нагревании до  $100^{\circ}\text{C}$  образует не бромгидрин, как окись этилена, а дибромид<sup>20</sup>.

В работе<sup>16</sup> подчеркивается сходство химических свойств этилена и окиси этилена и указывается, что и в строении этих соединений должны быть общие элементы. Далее утверждается, что свойства окиси этилена определяются наличием в ее молекуле атома кислорода с повышенной электроотрицательностью, т. е. с повышенным сродством к протону. Именно поэтому окись этилена в водных растворах подобна основанию и склонна к образованию оксониевого иона:



**Дискуссия по строению окиси этилена.** В 1947 г. на страницах журнала «Nature» возникла широкая дискуссия по проблеме строения окиси этилена и циклопропана. Ниже мы вкратце рассмотрим наиболее примечательные выступления в этой дискуссии.

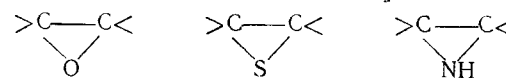
Открыл дискуссию Уолш<sup>21</sup>. Обсудив работу<sup>16</sup>, он согласился с ее основными положениями. Уолш особенно подчеркнул аналогию свойств и строения окиси этилена и этилена, а также повышенную электроотрицательность атома кислорода в молекуле окиси этилена. Уолш предложил изображать строение окиси этилена и циклопропана следующими формулами:



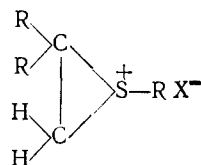
подчеркивая тем самым направление поляризации (сдвига) лабильных электронов обеих молекул. Эти формулы показывают, что такие электроны в обеих молекулах связывают не два атома, а три. Уолш считает, что наличие в такой формуле тригональных атомов углерода и  $\pi$ -связи обуславливает сходство окиси этилена по строению и свойствам с этиленом. Для такой поляризации  $\pi$ -связи необходимо, как считает и Дюар<sup>22</sup>, чтобы потенциал ионизации молекулы был невелик.  $\pi$ -Связь в этилене удовлетворяет этому требованию: потенциал ионизации молекулы этилена составляет<sup>23</sup> 10,45 в, т. е. очень близок к потенциалу ионизации молекулы аммиака, составляющему 10,8 в; потенциал ионизации молекулы окиси этилена также близок к этим значениям.

Вскоре в «Nature» появилась статья Робинсона<sup>24</sup>, который возражает против изображений молекул окиси этилена и циклопропана, предлагаемых Уолшем, и считает, что общепринятое изображение строения этих молекул вполне отвечает их свойствам. Особенно резко Робинсон<sup>27, 32</sup> отрицает аналогию свойств окиси этилена и этилена; он считает, что по химическим свойствам окись этилена более сходна с ацетальдегидом, так как в первой фазе реакций олефины ведут себя как анионоиды, а ацетальдегид и окись этилена — как катионоиды, т. е. этилен начинает взаимодействовать с отдачи электрона, а окись этилена — с получения электрона. Робинсон отрицает также правомерность сравнения поведения окиси этилена в водных растворах с поведением аммиака.

Мак-Дауэлл<sup>25</sup> указывает, что характер раман-спектров окиси этилена и циклопропана также свидетельствует против формул, предложенных Уолшем. Мак-Дауэлл сопоставляет свойства аналогичных гетероциклов

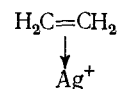


и заключает, что легкость образования всеми этими гетероциклами соединений типа



свидетельствует в пользу формулы строения окиси этилена как оксониевого иона, предлагаемой в работе<sup>16</sup>.

Защищая свои представления, Уолш<sup>26</sup> высказал предположение об аналогии (в известной степени) строения окиси этилена и циклопропана со строением комплекса этилена с ионом серебра, изобразив этот комплекс следующим образом:



Для решения спора о том, существует ли аналогия в строении окиси этилена и этилена, Линнет<sup>28</sup>, так же как и Мак-Дауэлл, обращается к рассмотрению раман-спектров и инфракрасных спектров этих и подобных им соединений. Он рассчитывает из этих спектров константы связи C—H в группах CH<sub>2</sub> для различных молекул и получает следующие значения:

	5,0		5,0
	5,0		5,1
		Парафины . . . . .	4,6 и 4,8

Эти данные, по мнению Линнета, подтверждают аналогию в строении молекул окиси этилена и этилена.

Сегден<sup>29</sup> в общем солидаризируется с представлениями Уолша и, приведя теоретический анализ его положений, предлагает для рассматриваемых соединений схемы строения, основная идея которых состоит в том, что π-электроны являются обобщенными для всех атомов гетероцикла. В молекуле окиси этилена роль π-электронов выполняет, очевидно, свободная электронная пара атома кислорода.

Скиннер<sup>30</sup>, анализируя результаты электронографического изучения, главным образом циклопропана, признает обоснованность мнения Уолша<sup>31</sup>, что валентное состояние атомов углерода в циклопропане и в окиси этилена является не тетраэдрическим, а тригональным или близким к нему. В этом и состоит основное сходство в строении и некоторых свойствах этих молекул с этиленом.

В последующие годы преимущественное внимание уделялось изучению строения и свойств циклопропана и его гомологов. Весьма интересную трактовку особенностей связей между атомами углерода в молекуле циклопропана (изогнутые, «банановые» связи) предложили Коулсон и Моффит<sup>75</sup>.

Подробный обзор работ, посвященных исследованию строения циклопропана, был опубликован в 1962 г. М. Ю. Лукиной<sup>76</sup>; заключительную часть обзора мы ниже цитируем: «Данные работ, приведенных в обзоре, хорошо согласуются с современными представлениями о строении трехчленного цикла и подтверждают основные положения гипотез Уолша и Коулсона и Моффита.

Все вышеизложенное позволяет сделать заключение, что циклопропан и его гомологи по электронному строению и свойствам не могут быть названы циклопарафинами, как это принято для алициклических углеводородов. На самом деле соединения ряда циклопропана можно лишь формально объединить с другими полиметиленовыми соединениями, в том числе и с циклобутановыми, где малые искажения валентных углов в цикле приводят к значительно менее существенным изменениям гибридизации валентных электронов углеродных атомов».

**Молекулярная рефракция окиси этилена.** Как известно, чувствительной физической константой, хорошо характеризующей валентное состояние атомов в молекулах вещества, является молекулярная рефракция  $MR$ , рассчитываемая по закону аддитивности как сумма атомных рефракций и структурных инкрементов рефракции молекулы этого вещества. При правильном выборе соответствующих величин эта расчетная величина  $MR$  должна совпадать с экспериментально определенной величиной, вычисленной из показателя преломления по формуле Лорентц — Лоренца:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

где  $n$  — показатель преломления вещества (обычно для линии D натрия видимой части спектра);

$M$  — молекулярный вес вещества;

$d$  — плотность вещества при температуре, при которой определялся показатель преломления.

Более полувека назад Брюль<sup>33</sup> и Ауэрс<sup>34</sup>, проводя расчеты для окиси этилена и других α-окисей, обнаружили хорошее совпадение обоих значений молекулярной рефракции. Для окиси этилена молекулярная рефракция равна:

Рассчитана как сумма атомных рефракций	
$4 AR_H + 2 AR_C + AR_O$ . . . . .	10,88
Экспериментально определена Ауэрсом . . . . .	11,01

Подобное же совпадение значений  $MR$  наблюдалось и для других α-окисей.

В то время такое совпадение считалось подтверждением правильности принятых для  $\alpha$ -окисей формул строения как «внутренних» эфиров соответствующих гликолей. Это мнение продержалось долго, и только в 1947 г. автор этих строк<sup>35</sup> показал его необоснованность.

Дело в том, что Брюль, Ауэрс и некоторые другие исследователи рассчитывали молекулярные рефракции  $\alpha$ -окисей по сумме атомных рефракций без учета инкремента рефракции для трехчленного гетероцикла, хотя Чугаев<sup>36</sup>, а затем Остлинг<sup>37</sup> и Айзенлор<sup>38</sup> показали неправильность утверждения Брюля<sup>39</sup>, что напряженность цикла не влияет на молекулярную рефракцию циклических молекул. Исследованиями упомянутых авторов<sup>36-38</sup> было показано, что трехчленный цикл из атомов углерода имеет свой инкремент в молекулярной рефракции, подобный инкрементам для двойной и тройной связей, хотя и меньший по величине. Было найдено<sup>36</sup>, что инкремент «циклическости» в молекулярной рефракции циклопропана равен  $+0,7$  (линия *D* натрия).

Трехчленный гетероцикл окиси этилена должен иметь такой же инкремент молекулярной рефракции, как трехчленный цикл циклопропана<sup>35</sup>, т. е.  $+0,7$ . Это следует из того, что напряжение циклических молекул при замене в них группы  $\text{CH}_2$  на атом кислорода не изменяется<sup>40</sup>. Энергетическую однозначность напряженностей циклов окиси этилена и циклопропана особенно убедительно подтверждает тот факт, что при использовании одного и того же структурного инкремента<sup>41</sup>, а именно  $+16,7$ , вычисленный паракор совпадает с определенным экспериментально.

При расчете молекулярной рефракции окиси этилена с учетом инкремента рефракции цикла  $+0,7$  и при использовании значений атомных рефракций атомов, составляющих молекулу окиси этилена такими, какими они до сих пор приняты в органической химии (атомная рефракция для атома кислорода в этом цикле равна атомной рефракции для атома кислорода в молекулах простых эфиров), получается величина молекулярной рефракции окиси этилена

$$MR_{\text{о.э.}} = 4AR_{\text{H}} + 2AR_{\text{C}} + AR_{\text{O}} + IR_{\text{ц}} (+0,7) = 11,579$$

не совпадающая с экспериментально определенной (11,010).

Чем же обусловлено такое расхождение? По-видимому, тем, что выбранные для расчета значения атомных рефракций не верны для тех валентных состояний атомов, какие на самом деле имеются в гетероцикле окиси этилена.

Как было указано выше, в ходе дискуссии об особенностях строения окиси этилена и циклопропана было признано, что атомы углерода в молекуле окиси этилена имеют не тетраэдрическую гибридизацию валентных электронов, а близкую к тригональной, подобной той, что имеется у атомов углерода в молекуле этилена.

Следовательно, и значение атомной рефракции двух атомов углерода в молекуле окиси этилена должно быть иным, чем, например, в молекулах парафинов. Необходимость этого опыт подсказывал давно, но в ранних расчетах  $MR$  для циклопропана согласие с опытом достигалось тем, что при расчете вводился инкремент рефракции<sup>36-38</sup> трехчленного цикла, равный  $+0,7$ . Физический смысл такого инкремента в том и состоит, что он вводит поправку в расчет молекулярной рефракции, вызываемую иным, измененным против обычного валентным состоянием атомов углерода в циклопропане. Что касается атома кислорода в молекуле окиси этилена, то совершенно ясно, что для него нельзя принять то же значение атомной рефракции, что и для атома кислорода в эфирах.

А есть ли возможность определить истинные значения атомных рефракций углеродных атомов и кислорода в молекуле окиси этилена? Да, есть. Очевидно, что значения атомных рефракций атомов углерода в молекуле окиси этилена мы можем принять такими же, как в молекуле циклопропана. Основания для этого были приведены выше, когда указывалось, что напряжение в обоих этих трехчленных циклах одинаково<sup>40</sup>.

Для большинства алифатических соединений атомная рефракция углерода принимается равной  $+2,418$ . Для углерода в молекуле циклопропана следует увеличить это значение на  $\frac{1}{3}$  значения инкремента молекулярной рефракции для трехчленного цикла, т. е. на  $0,7 : 3 = 0,233$ . Тем самым получаем значение атомной рефракции углерода в молекуле циклопропана и в других молекулах с трехчленным циклом, а следовательно, и для молекулы окиси этилена, равное  $+2,651$ . Для нахождения правильного значения атомной рефракции кислорода в молекуле окиси этилена и в других молекулах  $\alpha$ -окисей мы можем составить простое уравнение:

$$4AR_{\text{H}} + 2AR_{\text{C}} + AR_{\text{O}} = MR_{\text{о.э.}}$$

Подставив известные значения атомных рефракций водорода (1,100) и углерода (2,651) в трехчленных циклических молекулах и приравняв левую часть уравнения молекулярной рефракции окиси этилена (11,010), найденной по ее показателю преломления и плотности, легко подсчитать атомную рефракцию кислорода:

$$4 \cdot 1,100 + 2 \cdot 2,651 + AR_{\text{O}} = 11,010$$

$$AR_{\text{O}} = 11,010 - (4,400 + 5,302) = 1,308$$

Мы видим, что атомная рефракция кислорода, соответствующая его валентному состоянию в молекуле окиси этилена, заметно отличается от атомной рефракции кислорода, принимаемой для молекул простых эфиров, как и следовало ожидать, если учитывать различие химических свойств этих соединений.

Рассчитанное значение атомной рефракции кислорода для молекул  $\alpha$ -окисей пополняет перечень значений атомных рефрак-

ций кислорода в различных атомных группировках и подчеркивает изменчивость валентных состояний кислорода в зависимости от строения той молекулы, в которую он входит. Но прежде чем привести эти дополненные данные, следует исправить обычно приводимую атомную рефракцию кислорода для группы  $C=O$ , для которой предлагается явно завышенная величина  $+2,211$ . Эта величина, очевидно, включает инкремент двойной связи между углеродом и кислородом, и для ее исправления необходимо отнять  $1/2$  (в первом приближении) этого инкремента для каждого атома углерода, т. е.  $1,733 : 2 = 0,866$ , в результате чего получаем атомную рефракцию кислорода в карбонильной группе, равную  $+1,345$ . Эта величина указывает на сходство валентных состояний атомов кислорода в группировках  $\alpha$ -окисей и карбонильных соединений, что отвечает и определенной аналогии их свойств.

Ниже приводятся значения  $AR_O$  в различных структурных группировках:

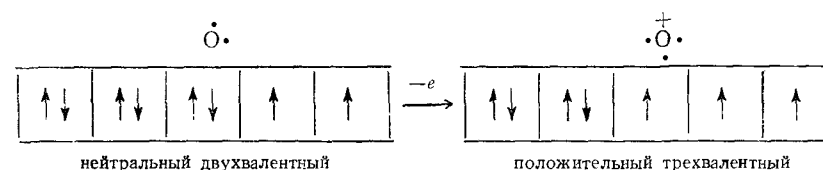
$\begin{array}{c}   \\ -C-O-C- \\   \end{array} \dots$	1,643
$\begin{array}{c}   \\ -C-O-H \\   \end{array} \dots$	1,525
$\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array} \dots$	1,345
$\begin{array}{c}   \\ -C \\   \diagup \\ O \\   \end{array} \dots$	1,308

Таким образом, рассмотрение светопреломления окиси этилена и определение истинных значений атомных рефракций составляющих ее атомов другим, независимым, путем приводит к выводу о том, что в гетероцикле окиси этилена валентные состояния атомов, в первую очередь атома кислорода, отличаются от валентных состояний тех же атомов в соединениях с открытыми цепями или с менее напряженными циклами. Это справедливо и для других  $\alpha$ -гетероциклических соединений.

**Окись этилена в водных растворах.** В 1949 г. Уолш вновь выступил со статьей<sup>41</sup>, посвященной особенностям строения молекул окиси этилена и циклопропана, в которой говорится, что окись этилена имеет валентные электроны, по своей мобильности более похожие на электроны  $\pi$ -связи олефинов, чем на электроны обычных ковалентных связей  $C-C$  и  $C-O$ . Уолш считает, что несколькими независимыми методами доказано наличие в молекулах окиси этилена и циклопропана гибридизации валентных электронов  $C$ -атомов не тетраэдрической ( $sp^3$ ), как у парафинов и других предельных соединений, а близкой к тригональной ( $sp^2$ ), как у олефинов. Это

положение о сходстве типов связей в олефинах, циклопропане и  $\alpha$ -окисях не подвергается сомнению<sup>42</sup>. Однако ни в материалах дискуссии 1947 г., ни в статье Уолша<sup>41</sup>, ни в публикациях в последующие годы не уделено достаточно внимания описанию особых свойств атома кислорода в молекуле окиси этилена, а между тем именно атом кислорода сообщает окиси этилена ее неожиданные свойства (особенно в водной среде), столь отличные от свойств простых эфиров и циклопропана.

Кислород является самым электроотрицательным после фтора элементом, но, вместе с тем, у него имеется большая склонность отдавать электрон и переходить в новое валентное состояние («оксониевое»), придающее молекулам сильные основные свойства:



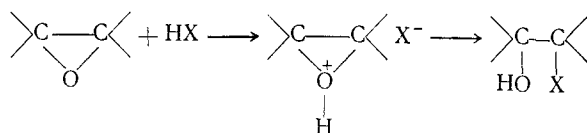
Байер и Виллигер<sup>43</sup> еще в 1901 г. подметили склонность кислорода приобретать основные свойства, сильнее или слабее выраженные в разных соединениях. Окись этилена, однако, с этих позиций не была тогда рассмотрена, хотя именно в ее молекуле кислород приобретает наибольшую «основность».

Какой же структурный фактор в молекуле окиси этилена так сильно «пробуждает» эти основные свойства кислорода? Главным фактором является так называемое напряжение в молекуле окиси этилена. Под термином «напряжение» обычно понимали как бы накопление в молекуле механической потенциальной энергии, подобной энергии сжатой пружины. Но такое толкование является слишком приблизительным и не отвечает действительным свойствам молекулы. По аналогии с пружиной, сопротивляющейся сжатию, окись этилена должна была бы образовываться с трудом, а между тем по реакции Вюрца и другими методами она образуется очень легко и с хорошими выходами.

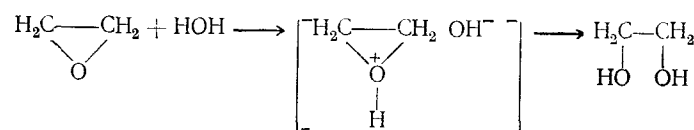
Существует тесная связь между величинами валентных углов и валентными состояниями атомов. Именно большим отклонением направлений валентностей атома кислорода от нормальных ( $109^\circ \rightarrow 64^\circ$ ) следует объяснять повышенную склонность этого атома в молекуле окиси этилена переходить в новое валентное состояние путем присоединения протона<sup>43, 44</sup>.

Все особенности реакций окиси этилена в водных растворах объясняются образованием промежуточной оксониевой формы, реакционная способность которой значительно больше, чем у исходной молекулы. Поэтому общий механизм таких взаимодей-

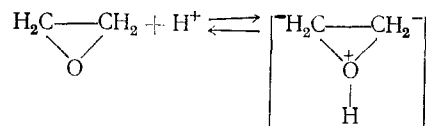
ствий можно изобразить следующей схемой, общепринятой<sup>42</sup> в настоящее время:



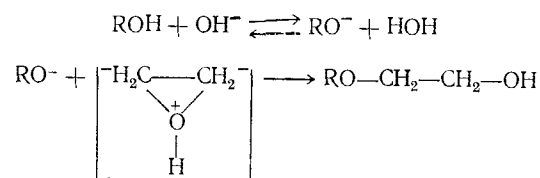
Следовательно, реакцию окиси этилена с водой нужно изображать так:



Характерной особенностью этой реакции является возможность ее ускорения путем введения в реакционную среду кислоты или основания. Ускоряющее действие кислоты сводится к увеличению концентрации водородных ионов в реакционной среде и, тем самым, к увеличению концентрации активной оксониевой формы окиси этилена:



Ускоряющее действие оснований заключается в ослаблении связи O—H в том соединении, с которым конденсируется окись этилена:



Этим объясняется способность щелочных катализаторов стимулировать глубокие процессы конденсации с образованием полимерных соединений.

Наоборот, кислотные катализаторы не должны приводить к образованию высокомолекулярных продуктов. Химическая практика подтверждает эти положения. Как видно из данных табл. 3, полигликоли выше тримеров в этих условиях не образуются.

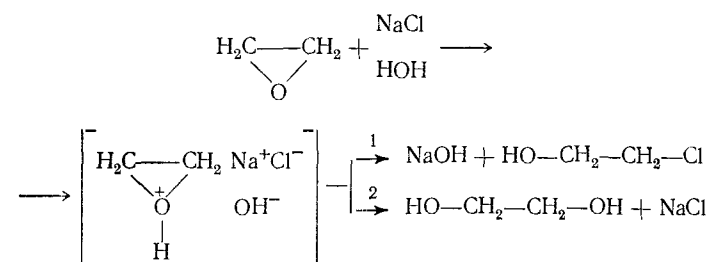
ТАБЛИЦА 3

Влияние<sup>45</sup> количества катализатора (серной кислоты) на выход продуктов гидратации и конденсации окиси этилена при 95 °С

Весовое отношение вода : окись этилена	Количество H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; % от количества исходной смеси	Выход гликолей, % от окиси этилена				
		моно-	ди-	три-	тетра-	общий
1	2,64	51,6	33,0	10,3	0	95
2	2,30	50,0	30,8	14,2	0	95
5	2,45	50,0	29,3	8,8	0	88*

\* В этих условиях существенная часть окиси этилена изомеризуется в ацетальдегид.

В водных растворах щелочных хлоридов, например хлористого натрия, окись этилена претерпевает следующие превращения (первое направление преимущественное):



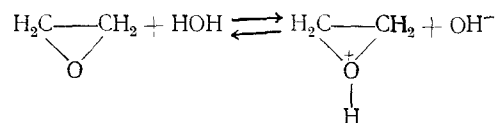
В результате взаимодействия окиси этилена с хлористым натрием образуется этиленхлоргидрин; при этом из раствора удаляются ионы хлора, раствор обогащается ионами гидроксила и приобретает щелочную реакцию. Это свойство окиси этилена широко используется для ее качественного и количественного определения в водных растворах<sup>46</sup>.

С хлористым аммонием реакция протекает аналогично. Окись этилена «вытесняет» аммиак из его соединения с соляной кислотой (раствор начинает пахнуть аммиаком и приобретает щелочную реакцию).

При взаимодействии окиси этилена с водным раствором соли тяжелого металла в растворе возникает избыток гидроксильных ионов, что приводит к осаждению гидроокиси тяжелого металла. Окись этилена также выступает в этой реакции в роли «основания». Подобным же образом происходит и «нейтрализация» окисью этилена водных растворов сильных кислот.

Сам факт неограниченной смешиваемости окиси этилена с водой, неожиданный для соединения с формально «эфирным» строе-

нием, объясняется именно образованием в водных растворах лабильной гидратированной формы с оксониевым кислородом:

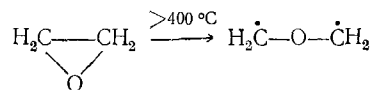


Наличие такой лабильной гидратированной формы окиси этилена в нейтральных и слабокислых водных растворах было доказано экспериментально методом «выдувания» ее из водных растворов: при этом было обнаружено заниженное против теоретического давление пара окиси этилена над ее водными растворами<sup>47</sup>.

**Окись этилена при высоких температурах.** Своеобразие свойств окиси этилена проявляется не только в обычных условиях в водных растворах, но и в газовой фазе при температурах выше 400 °С, особенно в присутствии других соединений.

Как показал Райс<sup>48</sup> в 1935 г., концентрация свободных радикалов, образующихся при пиролизе окиси этилена, выше, чем при пиролизе других исследованных органических соединений<sup>49</sup>. Несколько ранее была обнаружена<sup>50</sup> другая особенность пиролиза окиси этилена: если этот процесс проводить в присутствии насыщенных углеводородов (*n*-пентан), то уже при 400 °С, когда начинается разложение окиси этилена, начинает крекироваться и парафиновый углеводород, сам по себе совершенно устойчивый при таких температурах. При нагревании паров диэтилового эфира, ацетальдегида, акролеина выше 400 °С в присутствии окиси этилена термический распад этих соединений значительно облегчается и направление его меняется<sup>51</sup>.

Для объяснения наблюдаемых фактов было предложено несколько механизмов пиролитического распада окиси этилена, обзор которых приводится в работах<sup>52, 53</sup>. Некоторые исследователи<sup>54, 55</sup> допускают среди других направлений пиролитического распада окиси этилена распад ее с образованием бирадикала диметиленоксида:



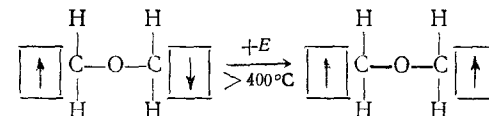
Следует указать, что еще в 1908 г. Томсен и Берк<sup>56</sup>, желая подчеркнуть «ненасыщенный» характер окиси этилена, изображали ее молекулу в виде диметиленового эфира. Позднее вновь было указано<sup>52</sup>, что именно образованием при пиролизе окиси этилена относительно устойчивого бирадикала диметиленоксида следует объяснять все своеобразие пиролитических превращений различных веществ в присутствии окиси этилена.

Дальнейшие теоретические обоснования, а также экспериментальное подтверждение образования диметиленоксидного бирадикала при пиролизе окиси этилена были сделаны<sup>57</sup> в 1955 г. Отправным пунктом был тот факт, что, по определениям, выполненным к тому времени<sup>58, 59</sup>, прочность отдельных связей (в ккал/моль) в молекуле окиси этилена различна:

C—H . . . . .	87,3
C—O . . . . .	70,0
C—C . . . . .	58,6

Поскольку связь C—C значительно слабее других связей, при повышении температуры именно эта связь в молекуле окиси этилена разрывается первой. Но обычное время существования образующихся свободных радикалов мало (порядка 10<sup>-13</sup> сек), так что они не успевают накопиться в сколько-нибудь заметных концентрациях и принять существенное участие во взаимодействии с окружающими молекулами. Однако возможно превращение неустойчивых бирадикалов в относительно устойчивые — метастабильные — со средним временем жизни 10<sup>-8</sup> сек и более.

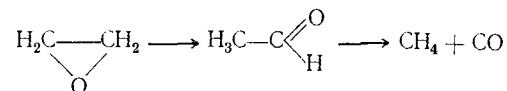
Механизм такого превращения бирадикалов описал А. Н. Теренин<sup>60</sup>. При разрыве связи C—C в молекуле окиси этилена в результате поглощения этой молекулой дополнительной энергии *E* спин одного из электронов разорванной связи может изменить свой знак и сделаться однозначным со спином другого свободного электрона разорванной связи. Такое превращение в образовавшемся бирадикале делает невозможным обратное замыкание разорванной связи, поэтому весь бирадикал становится метастабильным. Схематически это превращение можно изобразить следующим образом:



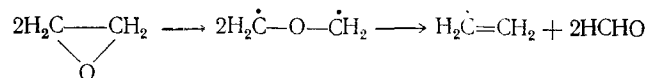
Именно способностью молекулы окиси этилена при пиролизе образовывать метастабильные бирадикалы диметиленоксида следует объяснить все особенности ее поведения при высоких температурах и в присутствии других соединений.

В лаборатории автора было изучено<sup>57</sup> взаимодействие окиси этилена в газовой фазе при повышенных температурах (выше 400 °С) со многими соединениями. При этом было установлено, что при нагревании паров окиси этилена, разбавленных азотом, в зависимости от степени разбавления преобладают следующие два направления превращения окиси этилена:

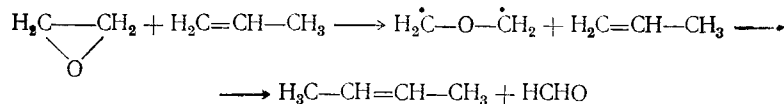
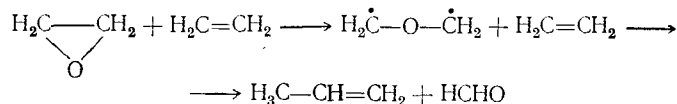
1) при избытке азота (>80%) преобладает реакция изомеризации окиси этилена:



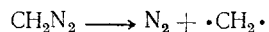
2) при избытке окиси этилена (>50%) образуется в значительных количествах этилен:



Если смеси окиси этилена с этиленом или пропиленом нагревать выше 400 °С, то наблюдается значительное образование высших олефинов, протекающее по следующим реакциям:



Мы видим, что окись этилена в данном случае проявляет себя как сильный метилирующий агент, подобный, например, диазومتану, который действует так в других условиях<sup>61</sup>, но также является как бы «генератором» метиленовой группы:



Характерно проявляет себя окись этилена при нагревании ее паров до 500 °С в присутствии ацетилена. Она как бы «катализирует» процесс конденсации ацетилена в жидкие непредельные углеводороды, подобные тем, какие получал Н. Д. Зелинский<sup>62</sup> при пропускании ацетилена над активным углем при 600 °С. Процесс глубокого «уплотнения» метиленовых групп и их особая роль в образовании ненасыщенных углеводородов были подробно изучены Н. Д. Зелинским<sup>63</sup>.

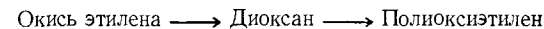
Своеобразно ведет себя окись этилена при нагревании ее паров в смесях с парами бензола и толуола при 500—550 °С. Хотя и в этом случае наблюдался слабый «метилирующий» эффект и были выделены в небольших количествах соответственно толуол и ксилолы, но главное направление взаимодействия оказалось неожиданным: бирадикал отнимал водород от молекул бензола и толуола и приводил к образованию радикалов фенила

и бензила, а при их конденсации с хорошими выходами образовывались соответственно дифенил и дибензил.

Очевидно, что во многих случаях, когда при высоких температурах протекают превращения углеводов, при которых может присутствовать или образовываться окись этилена (например, при окислительном крекинге нефти и др.), для понимания механизма происходящих превращений следует помнить о возможности образования бирадикала диметиленоксида и о его своеобразных метилирующих или дегидрирующих (в зависимости от условий процесса) свойствах.

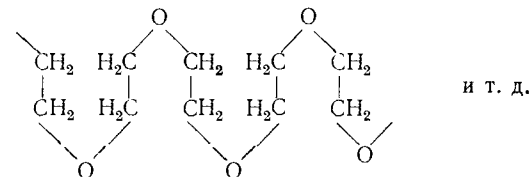
**Димеризация и полимеризация окиси этилена.** Образование полимера окиси этилена было известно со времен Вюрца и казалось удивительным для соединения со строением эфира. Даже наличие «напряжения» в молекуле окиси этилена не объясняло причины столь легкой полимеризуемости окиси этилена. Ведь этилен, еще более «напряженный», чем окись этилена, образует полимер гораздо труднее.

Особняком стоит процесс образования димера окиси этилена — диоксана. Формальная схема превращений этих трех соединений



оказывается нереальной, так как диоксан не «уплотняется» в полиоксиэтилен, а, наоборот, образуется из него гораздо легче, чем из окиси этилена. Почему это так и какими свойствами обладают продукты «уплотнения» окиси этилена? На эти вопросы можно ответить после следующего краткого рассмотрения.

Штаудингер первым установил<sup>64</sup> нелинейность строения полиоксиэтилена. Вопреки простейшему предположению, цепь полиоксиэтилена оказалась извилистой, «ломаной», сохраняющей валентные углы кислорода близкими по величине к его углу в молекуле окиси этилена, а следовательно, как бы сохранившими значительную долю своей напряженности:

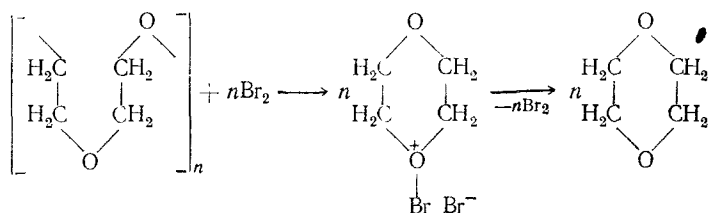


Важным явился и другой, также установленный Штаудингером факт<sup>65</sup>: тепловой эффект полимеризации окиси этилена не постоянен и увеличивается от 20 до 30 ккал на 1 моль окиси этилена вместе с возрастанием «глубины» полимеризации окиси этилена, т. е. с ростом длины полимерной цепи.

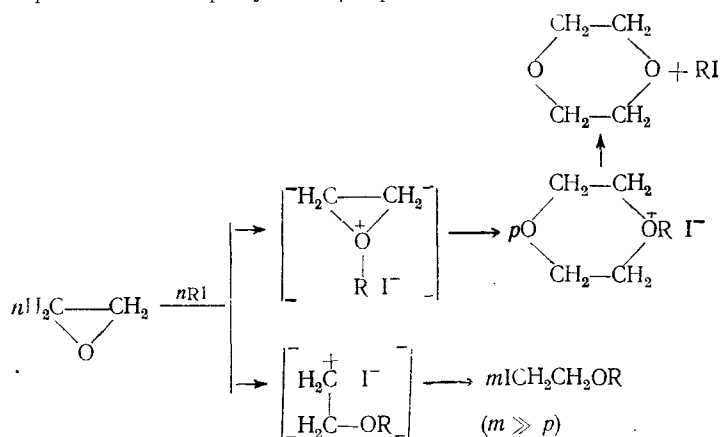
Особенности строения и наличие остаточной энергии в полиоксиэтилене, установленные Штаудингером, определяют химические свойства полиоксиэтилена.



Полиоксиэтилен является химически ненасыщенным соединением и склонен к реакциям присоединения<sup>66</sup>. В результате реакций с бромом, иодом, хлористой сурьмой и другими реагентами всегда образовывалось оксониевое производное диоксана, из которого диоксан можно было выделить в свободном состоянии:



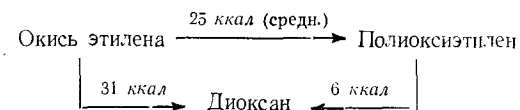
В дальнейшем свойства диоксана и реакция его образования из окиси этилена и ее полимеров были изучены более подробно<sup>67</sup>. При этом, в согласии с данными А. Е. Фаворского<sup>68</sup>, было установлено, что димеризация окиси этилена в диоксан может протекать под влиянием отдельных «каталитических» агентов, главным образом кислотных или металлоидных; но эта реакция идет с небольшими выходами и сопровождается преимущественным образованием продуктов  $\beta$ -присоединения к окиси этилена:



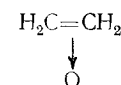
Наиболее удобным способом получения диоксана на практике является метод отгонки его из смеси полигликолей с концентрированной серной кислотой<sup>69</sup>. Механизм превращений в этом случае тот же: полигликольная цепь расщепляется с промежуточным образованием оксониевых производных диоксана, которые при нагревании распадаются, а свободный диоксан переходит в паровую фазу.

Мы видим тем самым, что окись этилена как соединение с избыточной энергией постепенно выделяет эту энергию при образовании полимерных цепей и тем полнее, чем длиннее такая цепь.

Однако особенно устойчивым соединением оказывается димер окиси этилена — диоксан, при образовании которого выделяется максимальное количество энергии (31 ккал/моль). Рассмотренные выше превращения можно проиллюстрировать следующей схемой (над стрелками указано выделение тепла на 1 моль окиси этилена):



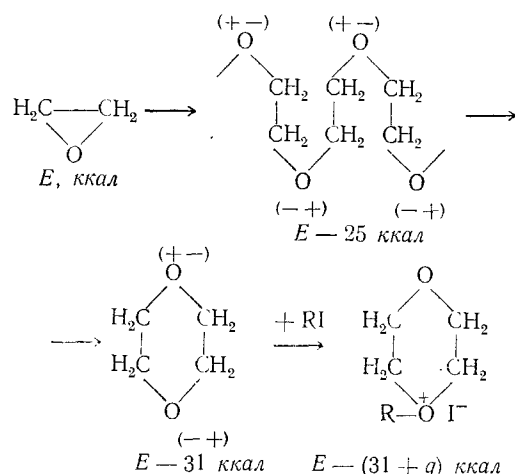
В начале этого обзора было указано, что источником избыточной энергии и причиной особых химических свойств молекулы окиси этилена является сильное искажение валентных углов атомов, образующих цикл, и наличие среди них атома кислорода — одного из наиболее электроотрицательных атомов периодической системы. Атом кислорода в гетероцикле окиси этилена оттягивает на себя электронное облако валентных электронов молекулы, что хорошо отражалось условной формулой, предложенной для окиси этилена Уолшем:



Вместе с тем атом кислорода в молекуле окиси этилена склонен отдавать электрон и переходить в новое валентное состояние с положительным зарядом. При образовании полимерных молекул соседние атомы кислорода разделяются группами  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , т. е. находятся по отношению друг к другу в  $\beta$ -положении. Хорошо известно, что именно в этом положении особенно сильно проявляется взаимное влияние атомов и атомных групп: физиологически активные молекулы часто содержат заместители именно в  $\beta$ -положении (холин, иприт, хлоруксусная кислота и др.). Взаимное влияние находящихся в  $\beta$ -положениях атомов кислорода в нелинейной (см. выше) цепочке полиоксиэтилена, по-видимому, обуславливает значительный выигрыш энергии, чем и объясняется химическая активность полимерной цепи — склонность к реакциям присоединения.

Очевидно, что взаимодействие кислородных атомов еще более усилится, если оно будет передаваться не через одну группу  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , а через две параллельные, т. е. как в молекуле диоксана. Именно этому обстоятельству и следует приписать особую устойчивость молекулы диоксана и возможность его образования во всех случаях, когда это кинетически и стерически возможно. Понятно также, что у диоксана особенно сильно выражена склонность образовывать оксониевое соединение по какому-либо одному кислородному атому, но никогда — по двум одно-

временно. Проиллюстрируем это следующей заключительной схемой:



где  $E$  — энергосодержание (в ккал) в расчете на 1 моль окиси этилена.

\* \* \*

В заключение отметим следующее. В молекуле окиси этилена с особой наглядностью проявляются два структурных фактора:

1) искажение валентных углов атомов и 2) присутствие среди таких атомов кислорода.

Под влиянием искажения валентного угла атом кислорода приобретает повышенную склонность к переходу в новое валентное состояние (ион оксония). Такой переход легко осуществляется путем присоединения протона или другого положительного иона. Атом кислорода в молекуле окиси этилена приобретает как бы потенциальную основность, сильно проявляющуюся в богатых протонами средах и, в первую очередь, в водных растворах. Известно, что у других соединений с эфирным кислородом склонность атома кислорода переходить в оксониевое состояние тоже имеется, но выражена она значительно слабее и проявляется только в определенных условиях. Связь водорода с оксониевым кислородом в гидратированной молекуле окиси этилена является слабой, лабильной связью типа водородной.

Изучение условий образования и свойств диоксана и полимеров окиси этилена показывает большое взаимное влияние атомов кислорода, находящихся в  $\beta$ -положении в органических молекулах.

Окись этилена при высоких температурах образует диметиленоксидные бирадикалы. Такие радикалы метастабильны, что

дало возможность подробнее изучить их свойства и реакции. Это полезно для лучшего понимания некоторых высокотемпературных превращений углеводов и других органических соединений.

Такие же или близкие к изложенным выше представления о строении молекулы окиси этилена и объяснение на их основе химических свойств этого соединения развиты в ряде литературных трудов, посвященных свойствам и реакциям соединений с  $\alpha$ -окисной группировкой — эпоксидных соединений<sup>70-74</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Würtz A., Ann. chim. phys., **55**, 400 (1859); Ann., **110**, 125 (1859).
2. Würtz A., Ann., **116**, 249 (1860).
3. Roithner E., Monatshefte f. Chemie, **15**, 665 (1894).
4. Bredig, Usoff, Electrochem., **3**, 116 (1896).
5. Hantzsch, Hilbert, Ber., **40**, 1514 (1907).
6. Красуский Ж., ЖРФХО, **32**, 86 (1900); Walkor, Ber., **34**, 4117 (1901).
7. Brönsted J. N., Kilpatrick M., J. Am. Chem. Soc., **51**, 428 (1929).
8. Brühl J. W., Ber., **24**, 650 (1891).
9. Baeyer A., Ber., **18**, 2277 (1885); Хюккель В., Теоретические основы органической химии, т. I, ОНТИ, 1935, стр. 68.
10. Bamberger E., Lodter W., Ber., **26**, 1836 (1893).
11. Redgrove H. S., Chem. News, **98**, 2 (1908).
12. Copik-Pain N., Current Sci., **2**, 336 (1934).
13. Meckae, Z. Phys., **81**, 131 (1933); Salton, Brockway, J. Am. Chem. Soc., **57**, 473 (1935).
14. Ackermann P., Meyer J., J. Chem. Phys., **4**, 377 (1936).
15. Каррер П., Курс органической химии, Госхимиздат, 1960, стр. 303.
16. Зимаков П. В., ЖФХ, **20**, № 2, 133 (1946); Zimakov P., Acta Physicochemica URSS, **21**, № 3, 401 (1946).
17. Troutz M., Winkler K., J. prakt. Chem., **104**, 53 (1922).
18. Day R., Pease R., J. Am. Chem. Soc., **63**, 915 (1941).
19. Дотинский Б., ЖРФХО, **45**, 568 (1913); Dorick C., Bisesel D., J. Am. Chem. Soc., **38**, 2478 (1916).
20. Ипатов Ф., ЖРФХО, **46**, 62 (1914).
21. Walsh A. D., Nature, **159**, № 4031, 165 (1947).
22. Dewar, J. Chem. Soc., 406, 777 (1946).
23. Sugden, Walsh, Price, Nature, **148**, 172 (1941).
24. Robinson R., Nature, **159**, № 4038, 400 (1947).
25. McDowell C. A., Nature, **159**, № 4041, 508 (1947).
26. Walsh A. D., Nature, **159**, № 4047, 712 (1947).
27. Robinson R., Nature, **160**, № 4057, 162 (1947).
28. Linnett J. W., Nature, **160**, № 4057, 162 (1947).
29. Sugden T. M., Nature, **160**, № 4063, 367 (1947).
30. Skinner H. A., Nature, **160**, № 4078, 902 (1947).
31. Walsh A. D., Nature, **160**, № 4078, 902 (1947).
32. Robinson R., Nature, **161**, № 4083, 176 (1948).
33. Brühl J., Ber., **24**, 661 (1891).
34. Auwers K., Ann., **415**, 98 (1918).
35. Зимаков П. В., ЖФХ, **21**, № 8, 913 (1947).
36. Чугаев Л., Ber., **33**, 3122 (1900).

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСИ ЭТИЛЕНА

37. Oestling J., J. Chem. Soc., **101**, 457 (1912).
38. Eisenlohr T., Spektrochemie organischer Verbindungen, Stuttgart, 1912, S. 135—137.
39. Brühl J., Ber., **25**, 2638 (1892).
40. Гольдшмидт С., Стереохимия, ОНТИ, 1940, стр. 63; Домнин Н., Строение циклических соединений в свете теории напряжения, Гостехтеоретиздат, 1936, стр. 158.
41. Walsh A. D., Trans. Farad. Soc., **45**, 179 (1949).
42. Гетероциклические соединения, т. I, Издательство, 1953.
43. Baeyer A., Villiger V., Ber., **34**, 2679 (1901).
44. Зимаков П. В., ЖФХ, **29**, № 3, 496 (1955).
45. Matignon C., Mougeau H., Dode M., Bull. Soc. chim. France (**5**), **1**, 308 (1934).
46. Зимаков П. В., Соколова В. А., Зав. лаб., № 12, 1434 (1951).
47. Зимаков П. В., ЖФХ, **30**, № 8, 1904 (1956).
48. Райс Ф. О., Райс К. К., Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, 1937.
49. Rice F. O., Stallbaumer A. L., J. Am. Chem. Soc., **64**, 1527 (1942).
50. Hecker W. W., Mack E., J. Am. Chem. Soc., **51**, 2706 (1929).
51. Fletcher C. J. M., J. Am. Chem. Soc., **58**, 534 (1936); Fletcher C. J. M., Rolletson G. K., J. Am. Chem. Soc., **58**, 2135 (1936).
52. Зимаков П. В., Окись этилена, Госхимиздат, 1946, стр. 31—37.
53. Баранов С. П., Термическое разложение некоторых окисей олефинов; канд. дисс., Львовский университет, 1952.
54. Steacie E. W. R., Atomic and Free Radical Reactions, Ottawa, 1946.
55. Schumacher H. J., Chemische Gasreaktionen, Bd. III, Leipzig, 1938.
56. Thomson J., Burk R., Thermochemistry, London, 1908, p. 453.
57. Зимаков П. В., ЖФХ, **29**, № 1, 76 (1955).
58. Гельман Г., Квантовая химия, ОНТИ, 1937, стр. 261.
59. Паулинг Л., Усп. хим., **7**, № 9, 1312 (1938).
60. Теренин А. Н., Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1947, стр. 78—83.
61. Шленк В., Бергман Э., Органическая химия, ОНТИ, 1936, стр. 275.
62. Зелинский Н. Д., Ber., **57**, 264 (1924).
63. Зелинский Н. Д., ДАН СССР, **60**, 235 (1948).
64. Штаудингер Г., Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935, стр. 285—339.
65. Staudinger H., Schweitzer O., Ber., **62**, 2395 (1929).
66. Зимаков П. В., Гиршберг Е. В., ДАН СССР, **58**, № 8, 1661 (1947).
67. Зимаков П. В., Марголина Г. Ф., ЖФХ, **23**, № 6, 689 (1949).
68. Фаворский А. Е., ЖРФХО, **38**, 741 (1906).
69. I. G. Farbenindustrie, герм. пат. 570674, 1931 г., Fndl., **19**, 380 (1934).
70. Parker R. E., Chem. Rev., **59**, № 4, 737 (1959).
71. Малиновский М. С., Окиси олефинов, Госхимиздат, 1961.
72. Пакен А. М., Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962.
73. Fischer F., Z. Chem. № 10, 297 (1962).
74. Weissberger A. (ed.), Heterocyclic Compounds, part I; Rosowsky A., Ethylene Oxides, p. 4—520, John Wiley Press, New York — London — Sydney, 1964.
75. Coulson C. A., Moffitt W. E., Phyl. Mag., **40**, 1 (1949).
76. Лукина М. Ю., Усп. хим., **31**, 901 (1962).

При обычной температуре и давлении окись этилена находится в газообразном состоянии. Ее температура кипения равна  $10,7^{\circ}\text{C}$  при  $760\text{ мм рт. ст.}$  Ниже этой температуры окись этилена представляет собой нейтральную, бесцветную, весьма подвижную жидкость (молекулярный вес ее равен  $44,054$ ).

Температура кипения водных растворов окиси этилена при атмосферном давлении<sup>1</sup> зависит от содержания окиси этилена (рис. 1).

Температура замораживания окиси этилена равна<sup>2</sup>  $-113,3^{\circ}\text{C}$ , но по другим данным<sup>3</sup> она составляет  $-112,55^{\circ}\text{C}$  и  $-113 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Температуры замораживания водных растворов окиси этилена приведены<sup>2</sup> в табл. 4, а графически — на рис. 2.

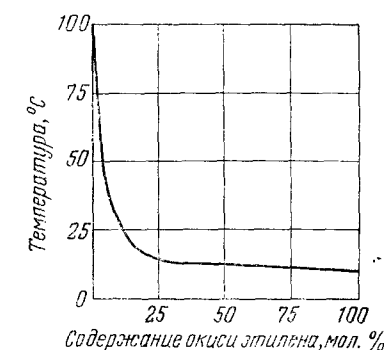


Рис. 1. Температура кипения водных растворов окиси этилена при атмосферном давлении.

Температура замораживания водных растворов окиси этилена

ТАБЛИЦА 4

Содержание окиси этилена вес. %	Температура замораживания $^{\circ}\text{C}$	Содержание окиси этилена вес. %	Температура замораживания $^{\circ}\text{C}$	Содержание окиси этилена вес. %	Температура замораживания $^{\circ}\text{C}$
6,0	0,2	28,0	10,7	62,0	7,5
11,4	6,7	34,0	10,5	65,5	6,9
16,4	9,4	48,8	10,0	70,5	6,0
21,3	10,4	51,0	9,0	78,5	5,3
24,9	10,7	55,0	8,4	92,0	-0,9
				100	-113,3

Как видно из рис. 2, для системы окись этилена — вода примерно при 29 вес. % окиси этилена имеется максимум<sup>4</sup>, указывающий на образование<sup>5</sup> твердого гидрата окиси этилена ( $6 \text{ H}_2\text{O}$ ). В другой работе<sup>6</sup> было установлено образование гидрата с 7 молекулами воды, который плавится при  $+12,8^\circ\text{C}$ . Проверочные определения<sup>7</sup> показали, что при содержании окиси этилена в воде в пределах от 10 до 70 вес. % образуются гидраты окиси этилена, температура замерзания которых находится в интервале  $6-10,7^\circ\text{C}$ .

Молекулярное понижение температуры замерзания водных растворов окиси этилена<sup>6</sup> равно  $dt/N = 1,7^\circ$ , где  $N$  — число молей окиси этилена, растворенных в 1000 г воды.

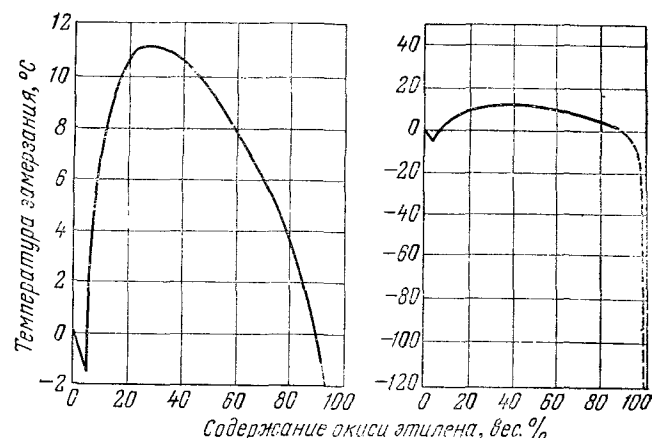


Рис. 2. Температура замерзания водных растворов окиси этилена в разных масштабах температуры.

Температура плавления окиси этилена по разным данным составляет:  $-111,4^\circ\text{C}$  (данные<sup>2</sup>),  $-111,71^\circ\text{C}$  (данные<sup>8</sup>) и  $-112,51^\circ\text{C}$  (данные<sup>9</sup>).

Данные<sup>2, 8, 10</sup> о вязкости  $\mu$  окиси этилена приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	—49,8	—45,7	—38,2	—32,6	—21,0	—13,6	0	5	10
$\mu, \text{спз}$	0,577	0,539	0,488	0,451	0,394	0,364	0,300	0,295	0,283

Следует отметить, что по сравнению с водой, имеющей при  $20^\circ\text{C}$  вязкость порядка  $0,01 \text{ пз}$ , вязкость окиси этилена примерно в 3 раза меньше. Зависимость вязкости (в пз) от температуры<sup>2</sup> выражается следующим уравнением:

$$\mu_t = \mu_0 (1 + At + Bt^2)$$

где  $A$  — константа, равная  $0,0094775$ ;  $B$  — константа, равная  $0,00001165$ .

Графически зависимость вязкости и плотности окиси этилена от температуры изображена на рис. 3.

Данные о плотности окиси этилена при температурах от  $-51$  до  $+150^\circ\text{C}$  представлены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Плотность окиси этилена при разных температурах

Температура $^\circ\text{C}$	Плотность $\text{г/см}^3$	Температура $^\circ\text{C}$	Плотность $\text{г/см}^3$	Температура $^\circ\text{C}$	Плотность $\text{г/см}^3$
—51,1	0,9641	—9,6	0,9101	40	0,8413
—50,1	0,9631	—5,0	0,9039	60	0,8108
—43,4	0,9548	0	0,8969	80	0,7794
—39,2	0,9490	5,8	0,8896	100	0,7443
—32,5	0,9411	8,0	0,8862	120	0,7052
—26,2	0,9320	10,5	0,8826	140	0,6609
—21,1	0,9252	20,0	0,8694	150	0,6357
—15,0	0,9170				

Примечание. Для температур от  $-51,1$  до  $+20^\circ\text{C}$  приведены данные работы<sup>2</sup>, для температур от  $+40$  до  $+150^\circ\text{C}$  — данные работы<sup>4</sup>.

Плотность окиси этилена при температуре ее кипения равна  $0,8827 \text{ г/см}^3$ , поэтому молекулярный объем окиси этилена при  $10,7^\circ\text{C}$  и  $760 \text{ мм рт. ст.}$  равен<sup>2, 11</sup>  $49,9 \text{ см}^3$ . Относительная плотность окиси этилена при  $20^\circ\text{C}$  составляет<sup>4, 12</sup>  $0,8711$ . Значения относительной плотности при других температурах<sup>4</sup> представлены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	$d_{20}^t$	$t, ^\circ\text{C}$	$d_{20}^t$
—40	0,9505	80	0,7805
—20	0,9248	100	0,7453
0	0,8984	120	0,7061
40	0,8426	140	0,6616
60	0,8121	150	0,6363

Коэффициент расширения окиси этилена при разных температурах составляет<sup>11, 12</sup>:

$0-5^\circ\text{C}$	0,00148
$20^\circ\text{C}$	0,00161
$55^\circ\text{C}$	0,00170

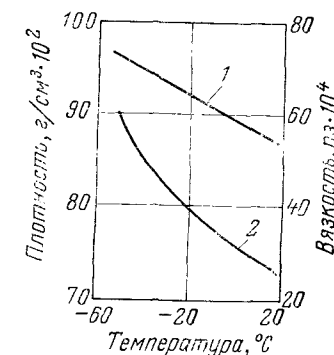


Рис. 3. Температурная зависимость плотности 1 и вязкости 2 окиси этилена.

Сжимаемость окиси этилена при разных температурах<sup>4</sup> графически дана на рис. 4.

Данные<sup>2</sup> о поверхностном натяжении  $\gamma$  и мольной поверхностной энергии окиси эти-

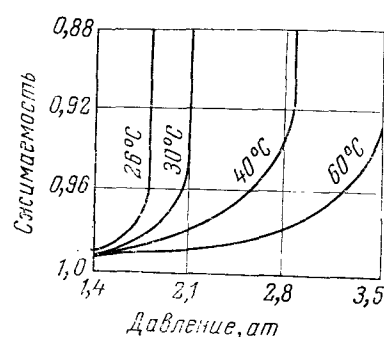


Рис. 4. Сжимаемость окиси этилена при разных температурах.

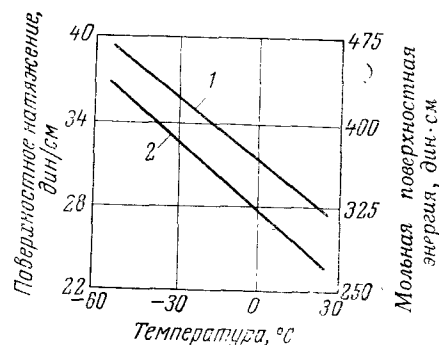


Рис. 5. Температурная зависимость поверхностных свойств окиси этилена: 1—мольная поверхностная энергия; 2—поверхностное натяжение.

лена в пределах от  $-52$  до  $+20$  °C представлены в табл. 6 и графически — на рис. 5. Полная поверхностная энергия окиси этилена составляет<sup>2</sup> 73,2 дин/см.

ТАБЛИЦА 6

Поверхностное натяжение и мольная поверхностная энергия окиси этилена при разных температурах

Температура °C	Поверхностное натяжение $\gamma$ дин/см	Мольная поверхностная энергия $\gamma \left( \frac{M}{d} \right)^{2/3}$ дин·см	Температура °C	Поверхностное натяжение $\gamma$ дин/см	Мольная поверхностная энергия $\gamma \left( \frac{M}{d} \right)^{2/3}$ дин·см
-52,0	36,4	464,6	-15,0	30,3	400,3
-50,8	35,5	453,5	-9,6	29,2	387,9
-43,4	34,8	447,7	-5,0	28,4	378,3
-39,2	33,8	436,6	-0,3	27,4	367,3
-32,5	33,8	436,5	5,8	26,8	361,4
-32,5	33,8	426,3	10,5	25,9	353,8
-26,2	31,9	417,0	13,3	25,4	344,3
-21,1	31,1	408,7	20,0	24,3	332,4

Константа Рамзая — Шильдса, представляющая собой температурный коэффициент мольной поверхностной энергии

$$K = \frac{d}{dt} \left[ \gamma \left( \frac{M}{d} \right)^{2/3} \right]$$

является характеристикой внутреннего строения жидкости. Для окиси этилена она равна<sup>2</sup> 1,79, что соответствует неассоциированным жидкостям (для жидких предельных углеводородов константа Рамзая — Шильдса равна примерно 2,2). Для ассоцииро-

ванных жидкостей она значительно меньше (1,18 для этилового спирта; 1,03 для этиленгликоля; 0,95 для уксусной кислоты).

Парахор окиси этилена равен<sup>13</sup>:

$$\frac{M}{d} \gamma^{1/4} = 112,5$$

Чистая окись этилена не является проводником электрического тока, но, растворяя соли (например, хлористый натрий и особенно азотнокислый калий), образует токопроводящие растворы<sup>2</sup>. Некоторые исследователи<sup>14</sup> считают, что водные растворы окиси этилена не проводят<sup>14</sup> электрический ток. По другим данным<sup>2</sup>, водные растворы окиси этилена являются слабыми проводниками тока, хотя авторы<sup>2</sup> объясняют электропроводность этих растворов вторичными причинами, в частности образованием небольших количеств гликолевой кислоты.

Диэлектрическая проницаемость окиси этилена при  $-1$  °C составляет<sup>15</sup> 13,9. Дипольный момент равен<sup>16-18</sup> 1,88—1,91 D.

Показатель преломления жидкой окиси этилена при 6,4 °C и при 8,4 °C имеет следующие значения<sup>19</sup>:

$$n_{\alpha}^{6,4} = 1,3623; n_{\beta}^{6,4} = 1,3685; n_{\gamma}^{6,4} = 1,3723; n_D^{6,4} = 1,364$$

$$n_{\alpha}^{8,4} = 1,3582; n_{\beta}^{8,4} = 1,3641; n_{\gamma}^{8,4} = 1,3768; n_D^{8,4} = 1,360$$

Определение проводили при следующих длинах волн (в ммк):  $\alpha(H_{\alpha}) = 656,03$ ;  $\beta(H_{\beta}) = 486,15$ ;  $\gamma(H_{\gamma}) = 434,06$ ;  $D(Na) = 589,03$ . При 7 °C показатель преломления равен<sup>3,25</sup>  $n_D = 1,3597$ .

Молекулярная рефракция и молекулярная дисперсия окиси этилена имеют следующие значения:

	$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\beta-M_{\alpha}}$	$M_{\gamma-M_{\alpha}}$
Вычисленные . . . . .	10,83	10,88	0,15	0,25
Найденные эксперимен- тально				
по данным <sup>19</sup> . . . . .	10,96	11,01	0,16	0,27
по данным <sup>3</sup> . . . . .	10,87	10,92	0,16	0,26
по данным <sup>20</sup> . . . . .	—	11,037	—	—

Результаты исследований ИК-спектров поглощения (рис. 6) и спектров комбинационного рассеяния газообразной и жидкой окиси этилена представлены в работах<sup>21-25</sup>. Для окиси этилена имеются электронограммы<sup>26</sup>, снятые при  $-40$  °C. Термодинамические характеристики окиси этилена, определенные по данным спектроскопии, приведены в работах<sup>25, 27, 28</sup>.

Константа Трутона  $\lambda_s/T$  ( $\lambda_s$  — молекулярная теплота испарения при температуре кипения,  $T$  — абсолютная температура кипения окиси этилена), характеризующая прирост

Термодинамические характеристики окиси этилена при разных температурах

$T$ °K	$c_p^\circ$ кал/(моль·град)	$S^\circ$ кал/(град·моль)	$-\left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$ кал/(моль·град)	$H^\circ - E_0^\circ$ кал/моль
298,2	11,51	58,13	49,37	2613
300	11,58	58,20	49,42	2634
400	14,90	61,98	52,09	3957
500	17,96	65,64	54,43	5603
600	20,56	69,16	56,60	7534
700	22,74	72,51	58,64	9709
800	24,56	75,66	60,57	12 073
900	26,12	78,64	62,41	14 608
1000	27,45	81,48	64,18	17 295

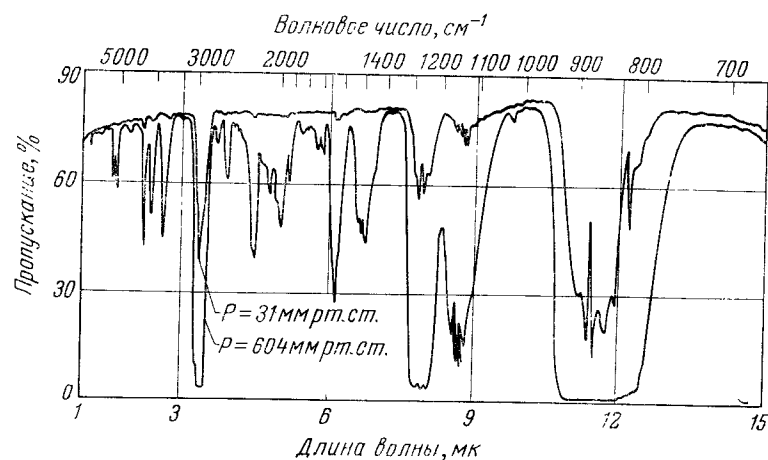


Рис. 6. ИК-спектр поглощения окиси этилена при 26 °C (ширина ячейки 10 см).

Энтропия окиси этилена при 25 °C (298,2 °K) и 760 мм рт. ст. равна<sup>27</sup> 58,13 кал/(град·моль). По другим данным<sup>9</sup>, энтропия  $S^\circ$  окиси этилена при 760 мм рт. ст. равна 57,38 кал/(град·моль) при 10,5 °C и 57,94 кал/(град·моль) при 25 °C.

При фазовых переходах (при 760 мм рт. ст.) изменение энтропии  $\Delta S$  составляет<sup>30</sup>, в кал/(моль·град):

При плавлении (160,71 °K) . . . 7,69

При испарении (283,72 °K) . . . 21,50

Свободная энергия образования окиси этилена равна<sup>30</sup>  $\Delta F^\circ = -2,79$  ккал/моль. Логарифм константы равновесия реакции образования окиси этилена равен<sup>32</sup>  $\lg K_f = 2,045$ . Константа равновесия связана со свободной энергией образования следующим уравнением:

$$\lg K_f = -\frac{\Delta F^\circ}{2,302585RT}$$

Результаты вычислений<sup>27</sup> термодинамических характеристик окиси этилена в широком интервале температур приведены в табл. 7.

Данные об энтальпии окиси этилена, определенные калориметрическим методом при 50—150 °C и 3—5 ат, а также зна-

чения энтропии, рассчитанные из экспериментальных данных по определению энтальпии в пределах указанных температур и давлений, приведены в работе<sup>31</sup>.

Ниже приведены термохимические характеристики окиси этилена (в ккал/моль):

Теплота образования жидкой <sup>32, 33</sup>	22,8—23,3
газообразной <sup>30, 34, 35</sup>	12,19
Теплота сгорания жидкой <sup>33</sup>	302,0 ( $Q_V$ ); 302,3 ( $Q_P$ )
газообразной <sup>30-38</sup>	308,4—332,5 ( $Q_P$ )
Теплота разложения <sup>12</sup> газообразной	20,0
Теплота плавления <sup>9</sup>	1,2364
Теплота испарения <sup>2, 9, 36</sup> при 10,5—10,7 °C	6,08—6,17

Температура вспышки окиси этилена<sup>1, 12</sup>  $< 0$  °C.

Удельная теплоемкость окиси этилена составляет, в кал/(г·град):

жидкой <sup>36</sup> (от —25 до +10 °C)	0,44
газообразной <sup>22, 32, 40, 41</sup> (при 34 °C и 760 мм рт. ст.)	0,268

Данные<sup>4, 9, 32</sup> о молекулярной теплоемкости окиси этилена при различных температурах см. табл. 8.

Теплопроводность газообразной окиси этилена была определена<sup>42</sup> по изменению сопротивления платиновой проволоки в интервале температур 0—70 °C и давлении 100 мм рт. ст. Полученные значения теплопроводности  $\lambda$ , в кал/(см·сек·град), представлены ниже:

$t$ , °C . . .	0	20	50	70
$\lambda \cdot 10^6$ . . .	25,04	28,70	34,19	37,85

Температура °K	Молекулярная теплоем- кость $c_p$ кал/(моль·град)	Температура °K	Молекулярная теплоем- кость $c_p$ кал/(моль·град)	Температура °K	Молекулярная теплоем- кость $c_p$ кал/(моль·град)
15	0,60	110	12,06	210	19,50
20	1,43	120	12,77	220	19,56
25	2,34	130	13,58	230	19,67
30	3,30	140	14,47	240	19,82
35	4,26	150	15,39	250	20,00
40	5,21	160	16,30	260	20,21
45	6,02	160,65	16,35	270	20,46
50	6,77	Точка плавления		280	20,67
60	8,16				
70	9,22	160,65	19,80	Точка кипения	
80	10,06		( $\Delta c_p = 3,45$ )		
90	10,76	170	19,66	307,18	11,76
100	11,43	180	19,55	337,04	12,74
		190	19,49	371,23	13,89
		200	19,47		

Температурная зависимость теплопроводности в указанном интервале может быть вычислена по уравнению<sup>42</sup>:

$$\lambda \cdot 10^6 = 25,04 + 0,183t$$

По другим данным<sup>43</sup>, расчетное значение теплопроводности окиси этилена при 0 °C составило  $\lambda \cdot 10^6 = 21,9$  кал/(см·сек·град).

При расчете теплопроводности паров окиси этилена в интервале 40—160 °C и давлении до 760 мм рт. ст. было установлено<sup>44</sup>, что при постоянной температуре теплопроводность линейно зависит от давления. При определении теплопроводности окиси этилена в тех же пределах температур (40—165 °C) и давлении от 2 до 760 мм рт. ст. были получены следующие<sup>43</sup> значения теплопроводности  $\lambda$  в зависимости от температуры (см. также рис. 7):

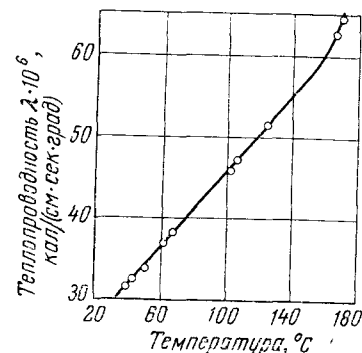


Рис. 7. Температурная зависимость теплопроводности окиси этилена.

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda \cdot 10^6$ кал/(см·сек·град)	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda \cdot 10^6$ кал/(см·сек·град)
39,73	31,50	101,80	45,99
42,29	32,58	105,55	47,32
50,65	33,73	123,55	51,62
62,35	36,95	165,30	62,80
67,10	38,26	168,65	64,64

Из рис. 7 видно, что в указанном интервале температур зависимость теплопроводности от температуры при постоянном давлении тоже линейная.

Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.
-57,0	19,5	7,9	682,2	50,0	2967
-50,3	32,7	9,4	722,7	59,9	3946
-43,4	50,9	10,6	756,6	69,8	5141
-37,4	74,5	11,0	768,0	79,6	6600
-30,4	110,6	11,6	786,5	89,5	8319
-24,2	155,7	12,8	824,9	97,9	10 030
-18,9	207,5	15,70	928	109,8	12 720
-14,6	257,6	16,05	939	119,6	15 500
-10,5	312,7	16,75	964	129,5	18 690
-7,8	352,8	21,60	1156	139,3	22 320
-5,8	388,2	24,90	1294	149,7	26 730
-3,3	431,7	29,00	1518	159,7	31 450
0,0	493,1	30,35	1574	169,5	36 780
2,0	537,0	31,80	1654	179,3	42 750
5,3	615,8	45,0	2542	189,1	49 840

Примечание. Для температур от -57 до +12,8 °C — данные<sup>2</sup>; для температур от +15,7 до +31,8 °C — данные<sup>1</sup>; остальные — данные<sup>4</sup>.

Данные<sup>1, 2, 4</sup> о давлении паров окиси этилена при разных температурах имеются в табл. 9\*. Графически зависимость давления паров окиси этилена от температуры<sup>11, 12</sup> (рис. 8) пред-

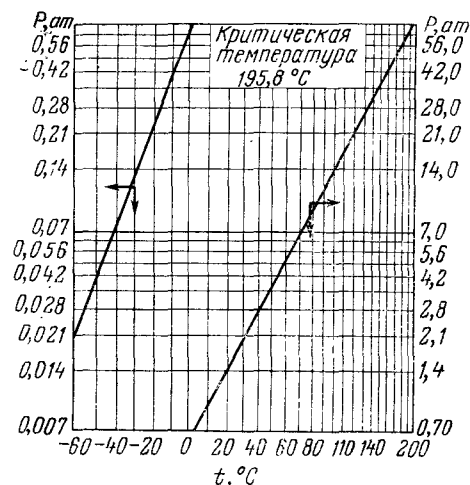


Рис. 8. Температурная зависимость давления паров окиси этилена.

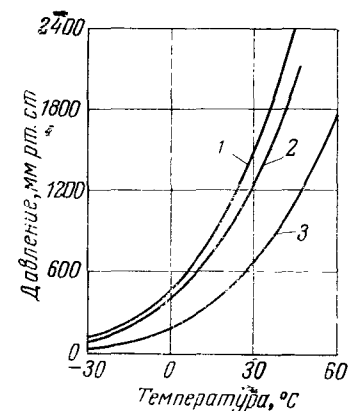


Рис. 9. Давление паров окиси этилена (1), окиси пропилена (2) и их смеси (3) при разных температурах.

\* Дополнительные данные можно найти в работах<sup>31, 45, 46</sup>.

ТАБЛИЦА 10

Уравнения, выражающие температурную зависимость давления паров окиси этилена

(в приведенных уравнениях давление паров окиси этилена  $P$  выражено в мм рт. ст., температура  $T$  — в °K)

№ пп.	Уравнение	Пределы температур °C	Литература
1	$\lg P = -\frac{1370}{T} + 7,72$	От +49 до +127	31
2	$\lg P = -\frac{1315}{T} + 5,81$	От 0 до +20	12
3	$\lg P = -\frac{1355}{T} + 7,659$	От 0 до +32	1
4	$\lg P = -\frac{1410}{T} + 7,839$	От —5 до +40	45
5	$\lg P = -\frac{1356}{T} + 7,653$	От —57 до +12,8	2
6	$\lg P = -\frac{2045,70}{T} - 0,021507T + 2,3328 \cdot 10^{-5}T^2 + 13,3163$	От —50 до +12	9

Примечание. Уравнение (1) выведено на основании данных, предварительно скорректированных методом наименьших квадратов; уравнение (6) хорошо согласуется с экспериментальными данными<sup>1,31</sup>.

ставляет собой прямую линию, для которой справедливы уравнения, приведенные в табл. 10. На рис. 9 изображены кривые<sup>45</sup> давления паров окиси этилена, окиси пропилена и их смеси, состоящей из 76 объемн. % окиси этилена и 24 объемн. % окиси пропилена. Точки кривой 1 для температур ниже —5 и выше +40 °C получены экстраполяцией. Эти же результаты представлены в табл. 11.

На рис. 10 приведены кривые составов жидкой и паровой фаз для смесей окиси этилена и окиси пропилена, кипящих при нормальном давлении (составы рассчитаны<sup>45</sup> на основе закона Рауля).

Критическое давление окиси этилена составляет<sup>9, 41</sup> 49,1 ат, критическая температура<sup>1, 12</sup> равна 195,8 °C.

Результаты экспериментального определения<sup>7</sup> растворимости паров окиси этилена в воде при концентрации 2—23 мол. % окиси этилена в жидкой фазе и давлении до 1 ат даны на рис. 11, а значения парциальных давлений окиси этилена —

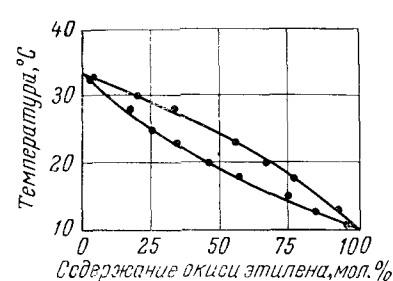


Рис. 10. Составы жидкой и паровой фаз в кипящих смесях окиси этилена и окиси пропилена.

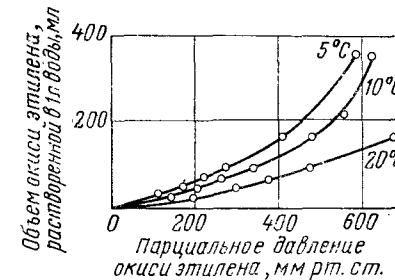


Рис. 11. Растворимость окиси этилена в воде при разных температурах.

в табл. 12. Эти значения были в дальнейшем тщательно проверены и уточнены Мак-Кормаком и Шенье<sup>47</sup>. Уточненные данные помещены в этой же таблице в скобках.

ТАБЛИЦА 11

Давление паров смеси окисей этилена и пропилена

Температура °C	Давление паров, мм рт. ст.		
	общее	парциальное окиси этилена	парциальное окиси пропилена
0,9	441	487	206
13,8	750	839	362
17,7	863	979	421
29,1	1247	1493	658
39,1	1687	2099	938
47,2	2136	2710	1225

ТАБЛИЦА 12

Давление паров над растворами окиси этилена в воде при разных температурах<sup>7, 47</sup>

Содержание окиси этилена в растворе		Давление паров, мм рт. ст.					
		при 5 °C		при 10 °C		при 20 °C	
		общее	парциальное окиси этилена	общее	парциальное окиси этилена	общее	парциальное окиси этилена
вес. %	мол. %						
5,97	2,53	111,3	111,1 (104,9)	132,9	132,7 (123,9)	190,8	190,4 (173,7)
9,43	4,08	171,4	171,1 (165,1)	203,3	202,9 (194,5)	292,5	291,8 (275,7)
12,72	5,62	216,1	215,7 (209,9)	260,5	260,0 (251,8)	372,2	371,2 (355,7)
16,09	7,27	266,5	266,0 (260,4)	336,7	336,0 (328,2)	473,0	471,7 (456,7)
25,57	12,31	406,2	405,4 (400,5)	477,4	476,0 (469,3)	672,4	670,2 (657,0)
30,82	15,40	544,5	544,5 (540,0)	553,4	552,0 (545,6)	—	—
42,21	22,99	586,4	584,9 (581,4)	619,1	617,0 (612,0)	—	—



ТАБЛИЦА 13

## Равновесие пар — жидкость для системы окись этилена — вода

Температура °C	Содержание воды, вес. %		Содержание окиси этилена, мол. %		Коэффициент активности	
	в жидкости	в парах	в жидкости	в парах	окиси этилена	воды
При давлении 1 ат						
11,5	2,05	0,30	95,1	99,27	$1,01 \pm 0,005$	$11,1 \pm 0,9$
11,7	2,85	0,27	93,3	99,34	$1,02 \pm 0,01$	$7,3 \pm 0,6$
11,8	4,20	0,41	91,0	99,00	$1,04 \pm 0,02$	$8,1 \pm 0,6$
11,9	4,95	0,39	89,0	99,05	$1,06 \pm 0,02$	$6,3 \pm 0,5$
12,0	5,85	0,46	87,5	98,88	$1,06 \pm 0,02$	$6,5 \pm 0,5$
13,2	20,10	0,61	61,5	98,53	$1,44 \pm 0,05$	$2,6 \pm 0,2$
13,7	24,50	0,64	56,0	98,45	$1,56 \pm 0,05$	$2,3 \pm 0,1$
14,3	35,50	0,61	43,2	98,53	$1,96 \pm 0,05$	$1,62 \pm 0,1$
15,0	52,00	0,64	27,4	98,45	$3,01 \pm 0,05$	$1,27 \pm 0,08$
15,1	57,00	0,65	23,2	98,41	$3,55 \pm 0,05$	$1,22 \pm 0,08$
16,4	60,00	0,75	21,0	98,16	$3,72 \pm 0,05$	$1,27 \pm 0,08$
31,0	79,50	1,44	9,5	96,48	$4,85 \pm 0,08$	$0,88 \pm 0,06$
31,5	82,2	1,66	8,2	95,95	$5,54 \pm 0,10$	$0,97 \pm 0,06$
37,6	85,4	2,58	6,5	93,70	$5,55 \pm 0,10$	$1,05 \pm 0,06$
50,0	90,7	6,30	4,0	86,00	$5,56 \pm 0,10$	$1,20 \pm 0,06$
При давлении 4,57 ат						
56,5	7,90	0,99	82,70	97,58	1,13	3,7
При давлении 2,39 ат						
37,5	4,70	0,67	89,30	98,36	0,99	5,6
35,4	1,41	0,27	95,56	99,34	0,97	8,4
35,4	1,36	0,30	96,68	99,27	0,97	9,3

ТАБЛИЦА 14

## Равновесие пар — жидкость для системы окись этилена — ацетальдегид

Температура °C	Содержание окиси этилена, мол. %		Коэффициент активности	
	в жидкости	в парах	окиси этилена	ацетальдегида
При давлении 1 ат				
10,4	99,41	99,69	$1,003 \pm 0,005$	$0,77 \pm 0,12$
10,6	98,86	99,11	$0,995 \pm 0,005$	$0,96 \pm 0,08$
10,7	96,66	97,92	$1,000 \pm 0,010$	$0,91 \pm 0,08$
11,6	88,30	91,80	$1,000 \pm 0,020$	$0,99 \pm 0,08$
13,5	64,00	72,00	$1,000 \pm 0,040$	$1,01 \pm 0,04$
14,6	52,80	63,60	$1,020 \pm 0,040$	$0,96 \pm 0,04$
16,0	41,00	51,30	$1,000 \pm 0,040$	$0,97 \pm 0,04$
17,3	29,50	39,00	$1,030 \pm 0,040$	$0,99 \pm 0,04$
При давлении 2,39 ат				
33,5	98,67	98,01	$1,030 \pm 0,030$	$1,06 \pm 0,10$
34,7	81,40	86,20	$1,060 \pm 0,050$	$1,03 \pm 0,10$

Фазовый состав был определен<sup>1, 48</sup> и для смесей окиси этилена с водой, содержащих от 10 до 60 мол. % окиси этилена.

Равновесие пар — жидкость для систем окись этилена — вода и окись этилена — ацетальдегид изучалось<sup>1</sup> при атмосферном и повышенном давлении. Полученные данные представлены в табл. 13 и 14. Графически состав системы окись этилена — вода изображен на рис. 12.

Приведенные в табл. 13 коэффициенты активности для системы окись этилена — вода рассчитывались по уравнению<sup>1</sup>:

$$\gamma_1 = \frac{P y_1}{P_1 x_1}$$

где  $\gamma_1$  — коэффициент активности окиси этилена;

$P$  — общее давление паров в системе;

$y_1$  — молярная доля окиси этилена в парах;

$P_1$  — давление паров чистой окиси этилена при температуре системы;

$x_1$  — молярная доля окиси этилена в жидкости.

Изменение коэффициентов активности с температурой описывается уравнением:

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dT} = - \frac{L_1}{RT}$$

где  $L_1$  — теплота абсорбции, выделяющаяся при добавлении 1 моль окиси этилена к большому количеству воды.

Для системы окись этилена — вода при 18 °C и постоянном давлении<sup>35</sup>  $L_1 = 1500$  кал/моль. Используя это значение, можно сделать приближенный расчет  $\ln \gamma_1$  для окиси этилена при понижении температуры в системе от 100 до 20 °C.

Исследования<sup>17</sup> равновесия системы пар — жидкость в разбавленных водных растворах окиси этилена представляют интерес для изучения абсорбции в воде газовых смесей с низким парциальным давлением окиси этилена и хорошо соответствуют результатам<sup>1</sup>, полученным впоследствии. Равновесие этой системы можно точно рассчитать во всем возможном интервале концентраций при температуре 5—30 °C. Равновесие пар — жидкость в системе вода — окись этилена было исследовано<sup>47</sup> при небольших концентрациях окиси этилена — от 0,711 до 14,186 мол. %. Измерения при 5 °C были проведены в интервале концентраций 0,711—4,649 мол. %, а при 10 °C — в интервале 0,821—7,516 мол. %. Область концентраций была ограничена вследствие образования

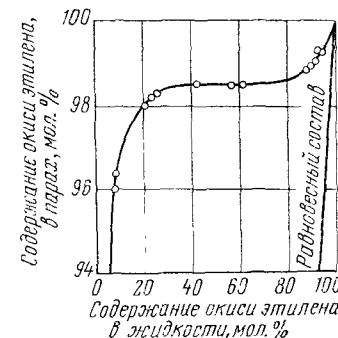


Рис. 12. Равновесие пар — жидкость для системы окись этилена — вода при атмосферном давлении.

при этих температурах твердого гидрата окиси этилена. При интерполяции данных<sup>47</sup> было установлено<sup>47</sup>, что гидрат окиси этилена может быть устойчив при 5 °С в интервале концентраций окиси этилена от 4,1 до 81 мол. %, а при 10 °С — в области концентраций от 8,7 до 22 мол. %.

Экспериментальные данные о содержании окиси этилена и общем давлении в системе окись этилена — вода приведены в табл. 15, а на рис. 13 графически показана зависимость общего

**Давление паров в системе окись этилена — вода при различных температурах**  
(для разбавленных растворов)

ТАБЛИЦА 15

Содержание окиси этилена, мол. %		Давление паров, мм рт. ст.		Содержание окиси этилена, мол. %		Давление паров, мм рт. ст.	
в жидкостях $x$	в парах $y$	общее $P$	парциальное окиси этилена $p_1=yP$	в жидкостях $x$	в парах $y$	общее $P$	парциальное окиси этилена $p_1=yP$
При 5 °С				При 20 °С			
0,711	75,10	27,7	20,8	1,325	81,10	92,8	75,3
1,504	90,80	55,0	49,9	2,309	89,50	152,2	136,0
3,010	93,90	101,7	95,5	2,609	90,70	167,0	151,0
4,644	96,00	155,7	149,0	3,472	92,50	233,5	216,0
При 10 °С				При 20 °С			
0,821	77,70	41,1	32,0	4,531	94,40	205,2	279,0
1,330	84,70	61,5	52,1	5,014	94,10	317,3	298,0
1,992	91,80	88,2	81,0	5,678	94,60	360,6	341,0
3,049	95,40	132,2	126,0	7,604	95,90	450,9	432,0
4,976	95,70	209,8	201,0	8,192	97,00	474,3	460,0
5,567	96,70	228,6	221,0	10,096	97,90	554,8	543,0
7,516	97,70	301,3	294,0	11,105	96,80	590,7	572,0
				14,186	97,60	686,8	670,0

давления в системе окись этилена — вода от состава жидкой фазы. Видно, что вплоть до 5 мол. % окиси этилена в жидкой фазе общее давление является линейной функцией состава. Это означает, что парциальные давления каждого компонента также должны линейно изменяться с составом; следовательно, при таких концентрациях окиси этилена к системе применим закон Генри.

Для расчета парциального давления окиси этилена  $p_1$  предложено следующее уравнение<sup>47</sup>:

$$p_1 = xK - \frac{p_0^2}{100} \quad (1)$$

где  $x$  — молярная доля окиси этилена в жидкой фазе;

$K$  — константа Генри;

$p_0$  — парциальное давление паров воды.

Экспериментально определенные значения  $K$  при некоторых температурах<sup>47</sup> приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	5,0	10,0	20,0
$K$	$3,17 \pm 0,05$	$4,00 \pm 0,05$	$5,98 \pm 0,15$

Авторы<sup>47</sup> полагают, что в указанных пределах точности в уравнении (1) можно пренебречь значением  $p_0^2$  и рассчитать парциальные давления окиси этилена, используя приведенные значения  $K$ .

На рис. 14 приведены экспериментальные кривые логарифмической зависимости парциального давления окиси этилена  $\lg p_1$  ( $p_1$  — в мм рт. ст.) от состава жидкой фазы  $\lg x$  для системы

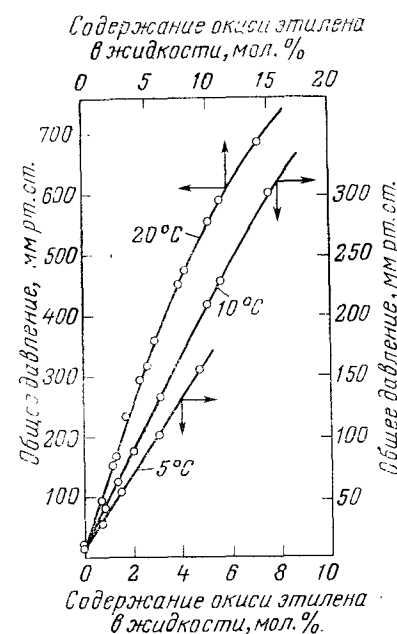


Рис. 13. Зависимость общего давления в системе окись этилена — вода (разбавленные растворы) от состава жидкой фазы при разных температурах (стрелки указывают на шкалы, по которым отложены значения для соответствующих кривых).

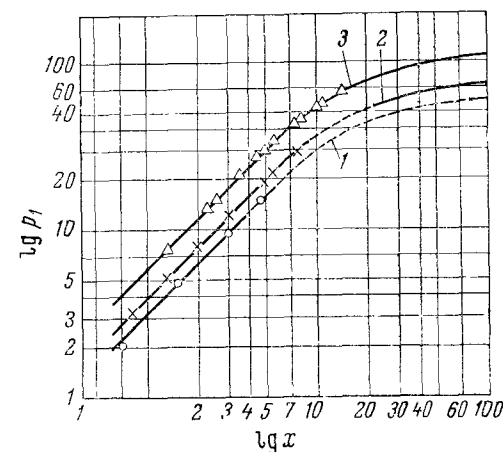


Рис. 14. Зависимость парциального давления  $\lg p_1$  окиси этилена от состава жидкой фазы  $\lg x$  в системе окись этилена — вода для разбавленных растворов ( $x$  — содержание окиси этилена в жидкой фазе в мол. %, пунктирная линия соответствует области образования твердого гидрата окиси этилена):  
1 — при 5 °С; 2 — при 10 °С; 3 — при 20 °С.

окись этилена — вода, а на рис. 15 — кривые равновесия пар — жидкость при разных температурах.

В общем виде зависимость константы Генри  $K$  от температуры выражается следующим уравнением<sup>47</sup>:

$$\lg K = a - b \lg T - \frac{c}{T} \quad (2)$$

где  $a = 79,185$ ;  $b = 25,163$ ;  $c = 4782,7$ .

Константы Генри, рассчитанные по уравнению (2), можно использовать<sup>47</sup> для экстраполяции и интерполяции значений  $K$  в пределах от 5 до 30 °С. После некоторых преобразований уравнения (2) было найдено<sup>47</sup>, что при постоянном давлении растворимость газа будет вначале снижаться с ростом температуры и при 437,7 °К проходить через минимум, а затем увеличиваться.

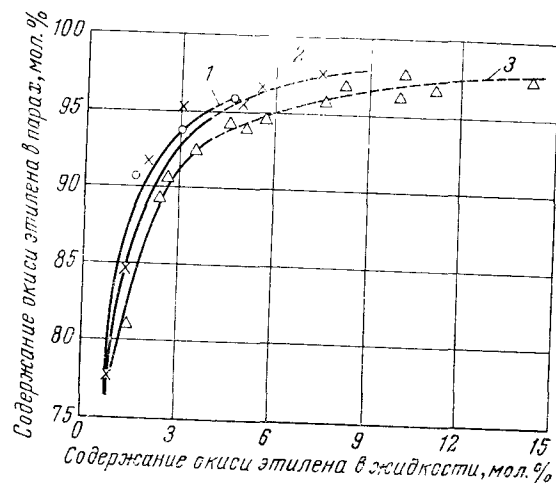


Рис. 15. Равновесный состав системы окись этилена—вода (для разбавленных растворов) при разных температурах (сплошные линии построены по расчетным данным, пунктирные — по экспериментальным): 1—при 5 °С; 2—при 10 °С; 3—при 20 °С.

Для системы окись этилена — вода коэффициенты активности  $\gamma$  окиси этилена, ввиду подчинения системы закону Генри до концентрации 5 мол. % окиси этилена, зависят только от температуры<sup>47</sup>:

$t, ^\circ\text{C}$ . . .	5	10	20
$\gamma$ . . . . .	5,21	5,38	5,48

Значения  $\gamma$  при 20 °С, рассчитанные<sup>47</sup> при концентрациях окиси этилена выше тех, для которых применим закон Генри (т. е. выше 5 мол. %), следующие:

Содержание окиси этилена, мол. % . . . . .	6,0	8,0	10,0	15,0
Коэффициент активности $\gamma$ . . . . .	5,37	5,15	4,93	4,21

Они находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями<sup>1</sup>, приведенными для концентраций окиси этилена от 10 до 100 мол. %.

О растворимости окиси этилена в различных растворителях имеется много данных. Окись этилена хорошо растворима в спиртах, эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде, диоксане, ацетоне и других растворителях<sup>20</sup>. Результаты исследования<sup>7, 49, 50</sup> смеси окиси этилена и дихлорэтана приведены в табл. 16—18, а графически — на рис. 16 и 17.

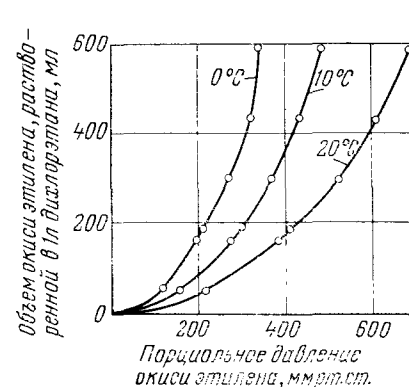


Рис. 16. Растворимость окиси этилена в дихлорэтано при разных температурах.

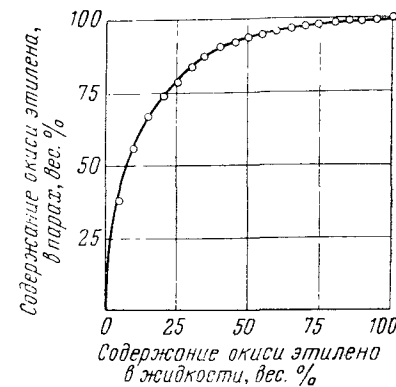


Рис. 17. Кривая равновесия системы окись этилена — дихлорэтан.

ТАБЛИЦА 16

Температура кипения и состав паров смесей дихлорэтана и окиси этилена при давлении, близком к атмосферному<sup>49</sup>

Давление мм рт. ст.	Температура кипения смеси, °С		Содержание окиси этилена			
			в жидкости		в парах	
	во время опыта	приведенная к 760 мм рт. ст.	вес. %	мол. %	вес. %	мол. %
754,0	83,1	83,3	0,0	0,0	0,0	0,0
745,0	79,3	79,9	0,7	1,5	6,3	16,3
746,8	76,3	76,8	1,2	2,2	8,8	17,7
748,4	71,8	72,3	2,4	5,2	13,0	25,0
746,0	73,3	73,9	2,5	5,4	17,1	31,7
748,7	66,3	66,7	2,8	6,7	26,4	42,2
745,7	58,8	59,2	5,6	11,7	38,5	58,5
738,1	60,3	61,2	4 5	9,6	35,8	55,6
743,8	50,8	51,4	11,0	18,5	53,5	72,1
747,4	46,3	46,8	11,1	21,9	58,4	75,9
747,7	47,8	42,3	11,3	22,2	57,6	75,4
745,5	44,3	44,9	13,3	25,6	62,2	78,7
745,0	41,3	41,9	15,7	29,5	69,6	81,0
745,4	40,3	40,9	17,6	32,3	70,8	84,9
747,8	33,8	34,3	25,8	43,9	78,8	89,4
747,9	30,5	31,0	35,9	55,7	79,9	89,9
752,0	11,5	11,8	100	100	100	100

ТАБЛИЦА 17

Давление паров над раствором окиси этилена в дихлорэтано при разных температурах<sup>7</sup>

Содержание окиси этилена в растворе		Давление паров, мм рт. ст.					
		при 0 °C		при 10 °C		при 20 °C	
		общее	парциальное окиси этилена	общее	парциальное окиси этилена	общее	парциальное окиси этилена
9,73	19,50	120,2	116,8	160,9	154,9	224,6	214,6
25,49	43,44	199,2	191,3	285,5	271,5	405,1	381,7
28,65	47,42	217,0	208,3	311,7	296,3	443,8	418,0
37,99	57,92	276,6	265,7	385,1	365,8	550,9	518,6
46,24	65,85	333,4	320,6	455,9	433,3	646,7	608,8
54,32	72,77	365,1	339,4	512,1	486,4	730,0	687,0

Растворимость окиси этилена в воде и дихлорэтано<sup>50</sup>

(объем паров приведен к 0 °C и 760 мм рт. ст.)

ТАБЛИЦА 18

Парциальное давление окиси этилена мм рт. ст.	Растворимость, мл паров окиси этилена на 1 л растворителя					
	в воде			в дихлорэтано		
	при 5 °C	при 10 °C	при 20 °C	при 0 °C	при 10 °C	при 20 °C
150	45	33	20	99	50	22
200	60	46	29	130	80	42
300	105	76	49	380	199	101
400	162	120	74	—	365	180
500	240	178	101	—	—	274
600	—	294	134	—	—	412
700	—	—	170	—	—	506*
760	—	—	195	—	—	—

\* При 650 мм рт. ст.

Растворимость углеводородных газов, двуокиси углерода и азота в жидкой окиси этилена<sup>11, 12</sup>

ТАБЛИЦА 19

Газ	Количество растворяющегося газа, вес. %					
	при 30 °C и общем давлении смеси, ат			при 45 °C и общем давлении смеси, ат		
	2,1	2,8	3,5	3,5	4,2	4,9
Метан . . . . .	0,02	0,06	0,11	0,06	0,11	0,15
Этан . . . . .	0,70	1,20	1,70	0,70	1,10	1,50
Пропан . . . . .	4,70	7,90	11,10	3,70	5,90	8,10
Бутан . . . . .	26,20	31,70	33,00	—	—	—
Двуокись углерода	2,80	4,70	6,60	2,20	3,15	4,80
Азот . . . . .	0,02	0,10	0,19	0,11	0,18	0,25

В окиси этилена растворяются многие газы; например, в жидкой окиси этилена хорошо растворяются двуокись углерода и этилен<sup>11</sup>, а также азот и предельные углеводороды<sup>12</sup> (табл. 19). Со многими углеводородами, кипящими в пределах температур от —7 до +31 °C, окись этилена образует азеотропные смеси<sup>51</sup>. Физико-химические свойства окиси этилена приведены также в работах<sup>4, 11, 20, 41, 52</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

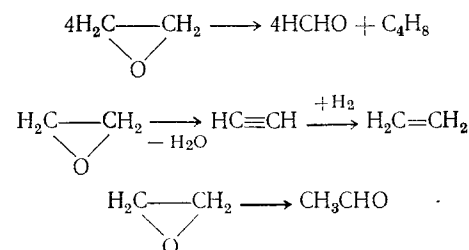
1. Coles K. F., Popper F., Ind. Eng. Chem., **42**, 1434 (1950).
2. Maas O., Boomer E., J. Am. Chem. Soc., **44**, 1709 (1922).
3. Perkin W. H., J. Chem. Soc., **63**, 489 (1893).
4. Curme G. O., Johnston F., Glycols, New York, 1953.
5. Baeyer A., Villiger V., Ber., **34**, 2689 (1901).
6. Mazzucelli A., Armenante R., Gazz. chim. ital., **52**, 1, 338 (1922).
7. Каплан С. И., Реформатская А. С., ЖОХ, **7**, 545 (1937).
8. Timmermans I., Hennaut-Roland, J. chim. phys., **34**, 722 (1937).
9. Giaque W. F., Gordon J., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2176 (1949); C. A., **43**, 8837-b (1949).
10. Куриков Н. С., ЖРХО, **43**, 1505 (1911).
11. Зимаков П. В., Окись этилена, Госхимиздат, 1946.
12. Hess L. G., Tilton V. V., Ind. Eng. Chem., **42**, № 6, 1251 (1950).
13. Sugden S., Wilkins H., J. Chem. Soc., **139**, 47 (1927).
14. Bredig G., Usoff; Z. Electrochem., **3**, 116 (1896).
15. Walden P., Z. phys. Chem., **70**, 569 (1910); International Critical Tables, **6**, 84 (1929).
16. Stuart H. A., Z. Physik, **51**, 490 (1928); C., **1**, 5, 612 (1929).
17. Hilbert H., Allen J. S., J. Am. Chem. Soc., **54**, 4115 (1932).
18. Ramaswamy K., Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **4**, 106 (1936).
19. Auwers K., Ann. **415**, 145 (1918).
20. Малиновский М. С., Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, 1961.
21. Gunnigham G., Levan W. et al., Phys. Rev., **74**, 1537 (1948); C. A., **43**, 944 (1949).
22. Thompson H. W., Cave W. T., Trans. Farad. Soc., **47**, 946 (1951); C. A., **46**, 2908-b (1952).
23. Lord H., Nolin B., J. Chem. Phys., **24**, 656 (1956).
24. Bonner L., J. Chem. Phys., **5**, 704 (1937).
25. Gunthard H., Heilbronner E., Helv. chim. acta, **31**, 2128 (1948); C. A., **43**, 2500 (1949).
26. Ackermann P., Mayer I., J. Chem. Phys., **4**, 377 (1936).
27. Годнев И., Морозов В., ЖФХ, **22**, № 7, 801 (1948).
28. Walters C. J., Smith J. M., Chem. Eng. Progr., **48**, 337 (1952); C. A., **46**, 8440-c (1952).
29. Курбатов В. Я., ЖРХО, **43**, 1946 (1911).
30. Circular of the National Bureau of Standards 500, U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, v. 1, 1952, p. 122, 599.
31. Mock I. E., Smith J. M., Ind. Eng. Chem., **42**, № 10, 2125 (1950).
32. Kistiakowsky G. B., Rice W. W., J. Chem. Phys., **8**, 618 (1940).
33. Moureu H., Dodé M., Bull. Soc. chim. France, **4**, № 5, 637 (1937).
34. Green J. H. S., Quart. Revs., **15**, № 2, 125 (1961).
35. Bichowsky F. S., Rossini F. D., The Thermochemistry of Chemical Substances, New York, 1936.
36. Berthelot M., Ann. chim. phys., **27**, 347 (1882).

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИ ЭТИЛЕНА

## Термическое разложение

Термическое разложение окиси этилена изучалось многими исследователями с различными целями: для определения возможности гомогенного получения окиси этилена, для установления влияния окиси этилена на крекинг углеводородов и других соединений. В последние годы исследователи проявляют интерес к термическому разложению окиси этилена с целью использования ее в качестве ракетного топлива или одного из его компонентов (см. стр. 60).

Окись этилена отличается относительно высокой термической устойчивостью, она не изменяется заметно даже при 300 °C в отсутствие катализаторов. Но при 570 °C окись этилена разлагается<sup>1</sup>, причем в интервале 570—1200 °C эта реакция является экзотермической. Исходя из полученных продуктов пиролиза, были предложены следующие схемы реакций, происходящих при термическом разложении:



Хеккерт и Мекк<sup>2</sup> подробно изучили термическое разложение окиси этилена при нагревании в сосуде из стекла «пирекс» при температурах от 380 до 444 °C. Получается смесь продуктов разложения, имеющая следующий состав (в объемн. %):

CO . . . . .	49—50	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	6—8
CH <sub>4</sub> . . . . .	35—38	H <sub>2</sub> . . . . .	6—8

37. Thomsen J., Z. phys. Chem., **52**, 347 (1905).
38. Crog R. S., Hunt H., J. Phys. Chem., **46**, 1162 (1942).
39. Ind. Eng. Chem., **43**, № 9, 52A (1951).
40. Peytral E., Bull. Soc. chim. France, (4), **39**, № 2, 206 (1926).
41. Encyclopedia of Chemical Technology, v. 5, New York, 1955, p. 906—925.
42. Гусева В., Хим. реф. ж., № 5, 118 (1939); Guseva V., C. A., **34**, 3946 (1940).
43. Nadi M. E., Salam E., Z. phys. Chem., **215**, 121 (1960); C. A., **55**, № 3, 2230-b (1961).
44. Vines R. G., Bennet L., J. Chem. Phys., **22**, № 3, 360 (1954); РЖхим, **1955**, 15901.
45. Моор В. Г., Канэп Э. К., Добкин И. Е., Материалы по крекингу. Труды завода «Химгаз», вып. III, ОНТИ, 1936, стр. 320.
46. McDonald A., Shrader S. A., Stull D. R., J. Chem. Eng. Data, **4**, № 4, 311 (1959); C. A., **54**, 9712-c (1960); РЖхим, **1960**, 68595.
47. Mac Cormack K. E., Chenier J. H. B., Ind. Eng. Chem., **47**, № 7, 1454 (1955).
48. Киреев В. А., Попов А. А., ЖПХ, **7**, 489 (1934).
49. Каплан С. И., Гришин Н. А., Скворцова А. А., ЖПХ, **7**, 538 (1937).
50. Seidell A., Solubilities of Organic Compounds, New-York, 1941.
51. Horsley L. H., Anal. Chem., **19**, 525 (1947).
52. Brives A., Ossido di etilene Proprietà fisico-chimiche Tinctoria, **51**, 252 (1954); РЖхим, **1955**, 372.

По мнению этих авторов, реакция разложения окиси этилена в указанном температурном интервале является чисто гомогенной и кинетика ее подчиняется мономолекулярному закону. Реакция имеет явно выраженный индукционный период, протекает через промежуточное образование ацетальдегида. Скорость ее уменьшается в присутствии инертных газов (окись и двуокись углерода, азот, аргон, неон, гелий, метан, этан, пропан<sup>2</sup>). Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается следующим уравнением<sup>2</sup>:

$$\ln k_1 = 34,02 - \frac{52}{RT}$$

В этом уравнении величина 52 ккал является энергией активации гомогенного распада окиси этилена.

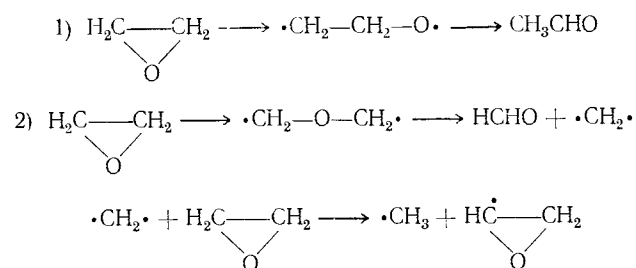
Полученные значения констант скорости соответствуют реакции первого порядка и подтверждают наличие индукционного периода (период индукции при 380 °C составляет примерно 30 мин и уменьшается с повышением температуры).

Увеличение скорости разложения окиси этилена в присутствии водорода свидетельствует о том, что при обычных давлениях реакция разложения окиси этилена становится бимолекулярной<sup>2</sup>.

Предложенная схема<sup>2</sup> механизма гомогенного термического распада окиси этилена включает образование активированных молекул ацетальдегида. Однако Кассель<sup>3</sup> подверг критике эту схему<sup>2</sup>, так как считает маловероятным образование возбужденных молекул ацетальдегида и их последующий распад на CO и CH<sub>4</sub> или их дезактивацию при столкновении с другими молекулами. При разложении окиси этилена в интервале 435—505 °C среди продуктов распада ни на одной из стадий процесса не был обнаружен<sup>4</sup> ацетальдегид. Были найдены только метан, окись углерода, небольшое количество водорода и этана. При определении констант скорости распада окиси этилена при давлениях от 15 до 800 мм рт. ст. было установлено<sup>4</sup>, что при 475 °C и давлениях выше 250 мм рт. ст. реакция распада строго следует мономолекулярному закону в согласии с данными<sup>2</sup>. В интервале давлений 250—40 мм рт. ст. реакция становится бимолекулярной. Энергия активации процесса для давлений выше 300 мм рт. ст. составляла 54 ккал/моль, а для давления 20 мм рт. ст. — около 50 ккал/моль. Эти значения для энергии активации также близки к данным<sup>2</sup>.

При пиролизе окиси этилена по эффекту снятия «металлического зеркала» с кварцевой трубки были обнаружены<sup>5</sup> свободные радикалы, которые идентифицировались как метильные. Оказалось, что при разложении окиси этилена свободные радикалы образуются в большем количестве, чем при пиролизе других соединений, например ацетальдегида. Это дало авторам основа-

ние предположить, что термическое разложение окиси этилена идет по двум направлениям<sup>6</sup>:



В дальнейшем было подтверждено<sup>6</sup>, что распад окиси этилена может идти через образование бирадикала диметиленоксида  $\cdot\text{CH}_2\text{—O—CH}_2 \cdot$ .

Данные о том, что термическое разложение окиси этилена имеет явно выраженный индукционный период и ингибируется добавлением инертных газов, подтверждены дальнейшими исследованиями<sup>7</sup>. Предполагается<sup>7</sup>, что при термическом распаде окиси этилена происходит главным образом ее изомеризация в ацетальдегид с одновременным образованием свободных радикалов, инициирующих последующее цепное разложение ацетальдегида.

Исследования скорости термического разложения окиси этилена при температуре 350—440 °C и давлениях 180—44 мм рт. ст. показали, что реакция имеет приблизительно первый порядок и протекает по свободнорадикальному механизму<sup>8</sup>. Гомогенное термическое разложение окиси этилена при 400 °C протекает с накоплением ацетальдегида и кетена<sup>9</sup>.

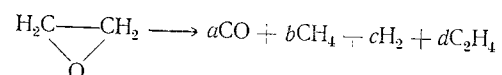
Скорость термического разложения окиси этилена при 400 °C в присутствии пропилена уменьшается примерно в 2 раза. При этом в начальной стадии увеличивается выход ацетальдегида и уменьшается выход кетена. Разложение окиси этилена в присутствии пропилена является реакцией первого порядка, энергия активации которой составляет 57,4 ккал, в то время как без добавки пропилена она равна 52,7 ккал. Распад окиси этилена протекает гораздо быстрее при добавлении диметилртути (10%). При этом<sup>9</sup> в отличие от реакции с добавкой пропилена выход ацетальдегида снижается, а выход кетена увеличивается. При всех условиях выход формальдегида незначителен.

Бенсон<sup>10</sup> считает, что при пиролизе окиси этилена происходит ее изомеризация с образованием возбужденной молекулы CH<sub>3</sub>CHO. Энергия этой молекулы равна 85 ккал, что на 7 ккал выше энергии разрыва связи C—C в обычной молекуле CH<sub>3</sub>CHO. Время существования возбужденной молекулы до момента разрыва связи равно 10<sup>-8,5</sup> сек.

При исследовании гомогенного термического разложения окиси этилена при 410—470 °C и начальных давлениях 200 и 400 мм рт. ст. с помощью инфракрасного спектрометра<sup>18</sup> были подтверждены полученные ранее данные<sup>2, 4</sup>.

Ряд исследований разложения окиси этилена был проведен в связи с изучением возможности ее применения в качестве ракетного топлива. При разложении окиси этилена в специальной камере<sup>11</sup> при 1071 °C и  $52,7 \pm 3,5$  ат образуются следующие продукты (в объемн. %):  $H_2$  — 9,1; CO — 46,6;  $CH_4$  — 38,4;  $C_2H_6$  — 2,0; C — 3,9. В некоторых случаях найдены следы  $C_2H_4$ , но не более 0,1 объемн. %. Линейная скорость потока, полученная практически на основе испытаний двигателя, составила 1058,8 м/сек, или 94% от рассчитанной величины.

По данным испытаний и расчета равновесных характеристик для окиси этилена как однокомпонентного ракетного топлива<sup>12-15</sup> было сделано заключение<sup>13</sup>, что окись этилена разлагается следующим образом:



Приведены значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  для различных давлений и температур, средние молекулярные веса продуктов разложения, отношения удельных теплот, скорость истечения и удельный импульс. При давлении 20 ат и температуре пламени 2670 °C удельный импульс окиси этилена, используемой в качестве дополнительного топлива, составил<sup>15</sup> 76,66 кг/сек на взятые 0,454 кг окиси этилена, что хорошо согласуется с данными других исследователей<sup>12</sup>. Состав продуктов разложения в этих условиях таков (в мол. %): CO — 18,50;  $CO_2$  — 2,11;  $CH_4$  — 7,01; углеводороды  $C_3$  — 26,39;  $H_2$  — 37,20;  $H_2O$  — 5,79. Кроме того, в продуктах разложения был обнаружен твердый углерод.

Однако если разложение окиси этилена проводить в аппаратуре, покрытой изнутри слоем Ti, Mo или Si, то углерод не образуется<sup>14</sup>. При этом температуру в аппарате поддерживают выше температуры разложения окиси этилена, а реакцию инициируют электрозапалом. Скорость истечения топлива поддерживают равной 0,012 кг/сек при температурах от —20 до —100 °C и давлениях от 56 до 63 ат.

При использовании в качестве реактивного топлива комбинации окиси этилена и перекиси водорода<sup>17</sup> продуктами сгорания являются только окись или двуокись углерода и вода, без твердого углерода.

Для проверки данных о том, что взрывы окиси этилена объясняются наличием примесей, являющихся катализаторами поликонденсации, стабильность окиси этилена проверяли в весьма жестких условиях<sup>16</sup>: сжатие за 1 сек примерно до 14 000 ат и разбрыз-

гивание окиси этилена через тонкие форсуночные отверстия при большом перепаде давлений в присутствии уксусной кислоты, едкого натра, хлорного железа и ржавчины. Однако детонация не наблюдалась даже тогда, когда окись этилена подвергалась сжатию в смеси с кислородом и разбрызгивалась на нержавеющей сталь при температуре порядка 550 °C. В контрольных опытах с нитрометаном, проведенных для проверки действия аппаратуры, детонация происходила при сжатии за 1 сек менее чем до 3500 ат.

Под действием ультрафиолетовых лучей окись этилена разлагается<sup>19</sup>. Продуктами фотосенсибилизированного распада окиси этилена<sup>20</sup> в присутствии ртути при комнатной температуре являются окись углерода, водород, альдегиды (в основном уксусный и высшие), метан, этан, пропан и небольшое количество радикалов  $\dot{C}H_2-\dot{C}O$ . Добавки этилена и бутилена-1 сильно ингибируют выход альдегидов. Этилен увеличивает выход пропана и радикала  $\dot{C}H_2-\dot{C}O$ . Бутилен-1, напротив, почти полностью ингибирует образование пропана, но индуцирует образование этилена и высших парафинов (до октана). При разложении смесей дейтерированной и недейтерированной окиси этилена наряду с  $H_2$  и  $D_2$  образуется HD. В продуктах ингибированного этиленом распада такой смеси HD практически отсутствует, а количество  $D_2$  и  $H_2$  уменьшается до некоторого предела. Основным первичным актом, по-видимому, является<sup>20</sup> распад возбужденной молекулы окиси этилена на  $\cdot CH_3$  и  $\cdot CNO$ , причем далее из  $\cdot CNO$  образуются  $H\cdot$  и CO. Добавки олефинов связывают атомы H, а алкильные радикалы частично связывают радикалы  $\cdot CNO$ , образуя высшие альдегиды и парафины. Кроме того, возможен менее значительный<sup>20</sup> распад окиси этилена на молекулу водорода и кетен, а также на циклический бирадикал и атомарный водород.

При изучении<sup>21</sup> масс-спектрометрическим методом термического распада окиси этилена при 80 — 1000 °C в кварцевой трубке диаметром 7 мм в струе гелия было показано, что реакция распада окиси этилена является реакцией первого порядка; энергия активации  $E = 42,1$  ккал/моль. Константа скорости распада окиси этилена несколько увеличивается с ростом парциального давления гелия  $p_{He}$ . При 975 °C в струе гелия ( $p_{He} = 15$  мм рт. ст. и  $p_{O_2} = 9,24 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.) и времени контакта  $0,83 \cdot 10^{-3}$  сек распадается 50,1% окиси этилена и образуются CO,  $H_2$ ,  $\cdot CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $\dot{C}H_2-\dot{C}O$  и  $C_2H_6$ .

Прибавление NO в 6—14-кратном избытке к окиси этилена при 950 °C почти не тормозит распад, но уменьшает выход  $CH_4$  и  $\dot{C}H_3$  соответственно на 13—19 и 23—29%. Предложен механизм реакции, по которому первичный распад окиси этилена приводит к образованию либо  $CH_4$  и CO, либо  $\cdot CH_3$  и  $\cdot CNO$ . Последний

распадается на Н· и СО. При взаимодействии радикалов  $\cdot\text{CH}_3$  и Н· с окисью этилена образуются  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и радикал  $\text{H}\dot{\text{C}}-\text{CH}_2$

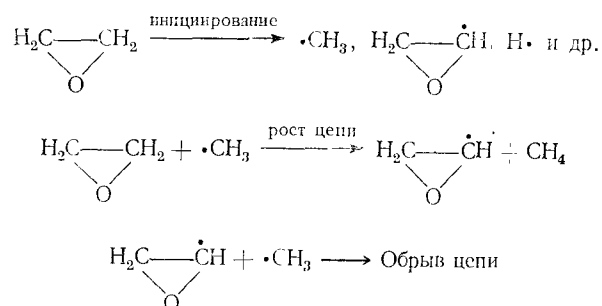
который, распадаясь, дает либо  $\cdot\text{CH}_3$  и СО, либо  $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{O}$  и Н·.

Разложение окиси этилена, разбавленной инертными газами ( $\text{N}_2$ , Аг,  $\text{CO}_2$ ), проводили при 900—1200 °К в специальном реакторе на проточной установке<sup>22</sup>. О скорости разложения судили по изменению температуры вдоль реакционной трубки. Концентрацию окиси этилена меняли от 2,5 до 11%, а скорость потока газа — от 0,2 до 72 м/сек. Оказалось, что скорость разложения не зависит от количества окиси этилена и скорости потока и мало зависит от природы инертного газа. Было найдено, что разложение окиси этилена в целом является реакцией первого порядка и полная энергия активации составляет  $42 \pm 2$  ккал/моль. Полученное значение энергии активации заметно отличается от данных<sup>2, 8</sup>, но находится в хорошем соответствии с данными<sup>21</sup>. Скорость реакции подчиняется уравнению:

$$k = 0,1 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{42\,000}{RT}} \text{ сек}^{-1}$$

и несколько увеличивается в ряду  $\text{Аг} > \text{N}_2 > \text{CO}_2$ . Метод дает ошибку в величине константы скорости не более 3%.

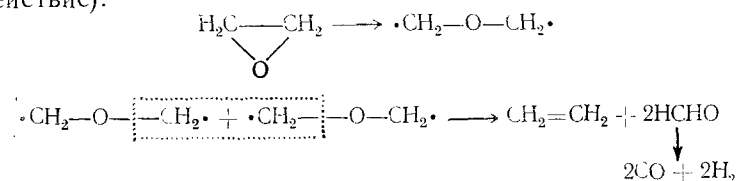
Предложена<sup>22</sup> следующая схема свободнорадикального разложения окиси этилена:



При масс-спектрометрическом анализе продуктов разложения окиси этилена в струе гелия<sup>21</sup> радикал  $\text{H}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}$  обнаружен не был. Такой факт объясняется тем, что концентрация этих радикалов была мала ( $p_{0, \text{э.}} = 10^{-5} \text{ ат}$ ). При разложении окиси этилена в проточной установке<sup>22</sup> парциальное давление окиси этилена  $p_{0, \text{э.}} = 0,02-0,1 \text{ ат}$ , поэтому концентрация этих радикалов значительная. О влиянии инертных на точность определения кон-

станты скорости имеются очень разноречивые данные<sup>2, 8, 22</sup> и точно оно пока не установлено.

При пиролизе смеси окиси этилена (20%) с азотом Зимаков<sup>23</sup> установил, что при температурах ниже 400 °С окись этилена изомеризуется преимущественно в уксусный альдегид. При 450 °С степень превращения составляет 60—80% (в зависимости от продолжительности пиролиза). В продуктах пиролиза были найдены главным образом уксусный альдегид (до 75%), муравьиный альдегид (до 20%), а также метан, окись углерода, водород и этилен; последний в количестве до 10% от превращенной окиси этилена. Наличие этилена Зимаков объясняет следующей схемой распада окиси этилена (образование бирадикалов и их последующее взаимодействие):



Термический распад окиси этилена тормозится пропиленом<sup>24</sup>. Ингибирующее действие пропилена, вероятно, заключается в том, что он, реагируя с радикалами R цепной реакции, образует RH и аллильные радикалы, которые затем рекомбинируются в диаллил и обрывают цепь. Можно считать, что и другие ненасыщенные молекулы действуют подобным образом.

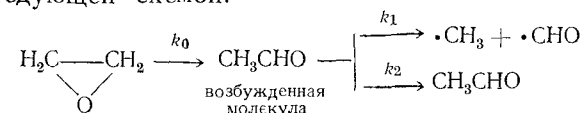
При термическом разложении окиси этилена в статической системе в присутствии 4—10-кратного избытка пропилена<sup>25</sup> главными продуктами реакции являлись окись углерода, метан, этан, пропан, бутен-1, *цис*- и *транс*-бутены-2, ацетальдегид и диаллил. Скорость превращения окиси этилена выражается уравнением

$$k = 10^{11,13} \cdot e^{-\frac{56\,900}{RT}} \text{ сек}^{-1}$$

которое хорошо согласуется с данными<sup>8</sup>:

$$k = 10^{14,34} \cdot e^{-\frac{57\,400}{RT}} \text{ сек}^{-1}$$

Гомогенные реакции, протекающие при пиролизе, можно изобразить следующей схемой:



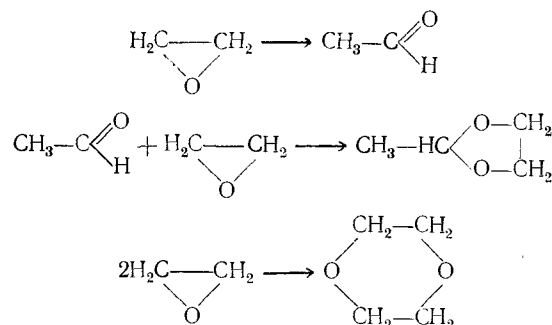


При температурах выше 350 °С примесь малых количеств иода значительно ускоряет<sup>26</sup> разложение окиси этилена на СО и СН<sub>4</sub>. Скорость реакции распада окиси этилена согласно приведенным константам<sup>26</sup> сохраняется постоянной и пропорциональной квадрату давления первоначально добавленного иода:

$$w = kp_{I_2}^2$$

Эту реакцию можно считать гомогенной, так как разбавление азотом не влияет на ее скорость.

Окись этилена над окисью алюминия при 200—250 °С в основном изомеризуется<sup>27, 28</sup> в ацетальдегид с образованием небольших количеств воды и этилена. Кроме того, в этих условиях образуются<sup>29</sup> также диоксан и циклический этиленацеталь ацетальдегида:



Для правильного толкования механизма термического распада окиси этилена необходимо подробно изучать продукты реакции<sup>30</sup>, а также влияние ее условий: скорости, температурного режима, наличия или отсутствия катализаторов и т. д.

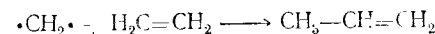
Малиновский и Баранов<sup>31</sup> изучали термический распад окиси этилена при 400 °С над Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и над смесью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO.

При использовании MgO значительное количество окиси этилена изомеризовалось в ацетальдегид; кроме того, в конденсате было обнаружено до 20% этиленацетала ацетальдегида. Жидкие продукты состояли в основном из олефинов, а в газообразных были обнаружены окись и двуокись углерода, водород, кислород, ацетальдегид, этилен, пропилен и бутилены. Присутствие пропилена, по мнению авторов<sup>31</sup>, указывает на радикальный механизм распада окиси этилена.

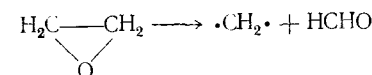
При использовании смешанного магний-алюминиевого катализатора за счет добавки окиси алюминия, повышающей дегидратирующую способность катализатора, происходит более глубокий распад окиси этилена, сопровождающийся увеличением содержания этилена и пропилена в продуктах реакции. Повышение объемной скорости прохождения окиси этилена над магний-алюминие-

вым катализатором способствует димеризации и изомеризации окиси этилена.

Предполагается, что наличие в продуктах распада окиси этилена большого количества жидких углеводородов и пропилена обусловлено свободнорадикальным характером процесса<sup>32</sup>. Для образования пропилена предложена схема:

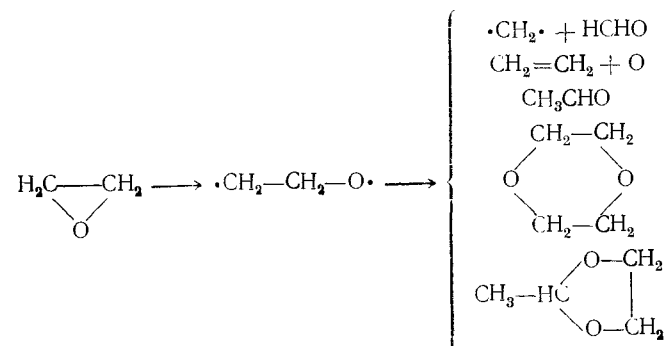


Образование жидких углеводородов, по мнению авторов<sup>31</sup>, является результатом взаимодействия метиленовых радикалов на поверхности катализаторов или цепной полимеризации олефинов при наличии свободных радикалов. Обнаруженный в продуктах распада окиси этилена формальдегид подтверждает возможность образования радикала  $\cdot\text{CH}_2\cdot$  по схеме



так как было установлено<sup>31</sup>, что из ацетальдегида формальдегид в условиях реакции образоваться не может.

В предложенной авторами<sup>31</sup> схеме механизма термического распада окиси этилена радикал  $\cdot\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\cdot$  не участвует:



Для обоснования этой схемы авторы<sup>31</sup> приводят следующие доводы:

1) Прочность обеих связей кислородного атома с атомами углерода совершенно одинакова; следовательно, при разрыве любой из них получится один и тот же радикал.

2) Образование значительных количеств ацетальдегида при пиролизе окиси этилена возможно только из радикала  $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\cdot$ , а не из радикала  $\cdot\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\cdot$ .

3) Диоксан образуется при димеризации бирадикала  $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\cdot$ , а циклический ацеталь — при взаимодействии этого бирадикала с ацетальдегидом. Наличие в продуктах распада

больших количеств этилена (в 6—7 раз больше, чем его гомологов) и свободного кислорода свидетельствует о распаде радикала  $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\cdot$  на метиленовый бирадикал и формальдегид, а также на этилен и кислород.

В присутствии окиси этилена снижается начальная температура крекинга газообразных алканов<sup>2</sup>. Так, *n*-бутан и *n*-пентан, обычно устойчивые при 400 °С, заметно крекируются при этой температуре в присутствии окиси этилена<sup>2, 43, 45</sup>. Аналогичный эффект отмечен также для пропана и изобутана, причем количество олефинов, образующихся в результате инициированного крекинга парафиновых углеводородов, тем больше, чем сложнее крекируемое вещество<sup>33</sup>.

Окись этилена оказывает инициирующее действие на термический распад этилового спирта, этилена, ацетальдегида, акролеина и др.<sup>34</sup>. Действие окиси этилена объясняют возникновением свободных радикалов<sup>5</sup> при ее пиролизе или при разложении возбужденных молекул ацетальдегида, образующегося при ее изомеризации<sup>35</sup>.

При высоких температурах окись этилена взаимодействует с этиленом. Результаты, полученные при совместном пропускании<sup>23</sup> окиси этилена и этилена (содержание окиси этилена 4—20 объемн. %) через стеклянный реактор при времени пребывания 2—4 мин, приведены в табл. 20.

ТАБЛИЦА 20

**Взаимодействие окиси этилена с этиленом**

Содержание окиси этилена в смеси объемн. %	Температура °С	Время пребывания смеси в реакторе мин	Доля окиси этилена (в %), израсходованной на образование		
			пропилена	суммы альдегидов	формальдегида
18,2	350	3,4	0	—	—
20,0	450	3,4	12	—	—
4,4	450	2,5	27,3	18,3	15,5
10,0	450	2,6*	46	—	—
5,4	450	5,4**	0	11,0	0,0
15,4	500	2,1	53,0	3,7	0,4
17,9	550	3,0***	33,5	—	—

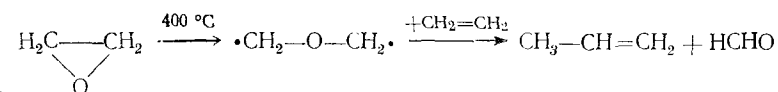
\* Реакция идет в присутствии паров иода.

\*\* Реактор заполнен стеклянными бусами.

\*\*\* На стенках реактора обнаружено много смолы.

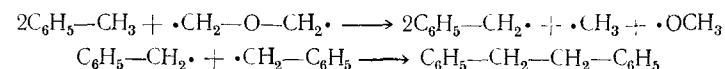
Из данных табл. 20 видно, что в заполненном стеклянными бусами реакторе происходит не распад окиси этилена, а ее изомеризация до ацетальдегида. Это подтверждает цепной характер термического распада окиси этилена. Добавка небольших количеств иода при 450 °С увеличивает образование пропилена.

Термическое расщепление окиси этилена в значительной степени происходит по связи С—С с образованием бирадикалов  $\cdot\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\cdot$ , которые метилируют этилен с одновременным образованием формальдегида:



Полученные результаты аналогичны данным Зимакова<sup>23</sup> для смеси окиси этилена с пропиленом при 350 и 450 °С.

Зимаков<sup>23</sup> исследовал также взаимодействие окиси этилена с ацетиленом, бензолом и толуолом. Добавка окиси этилена делает ацетилен термически неустойчивым уже при 400 °С. Пиролиз ацетилена в присутствии окиси этилена приводит к образованию жидких и твердых продуктов (до 25 вес. % на пропущенный ацетилен). При взаимодействии окиси этилена с бензолом при 500—550 °С был выделен кристаллический осадок дифенила, а при взаимодействии окиси этилена с толуолом при 500 °С получено 6% дибензила. Окись этилена, по-видимому, в обеих последних реакциях облегчила образование радикалов фенила и бензила. Схематически эти процессы можно представить, например, следующим образом:



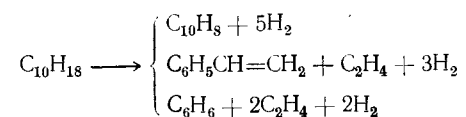
Толуол, *m*-ксилол и цимол в присутствии окиси этилена не изменяются<sup>36</sup> при 400—450 °С, однако, при 500 °С цимол частично превращается в толуол.

В присутствии окиси этилена ускоряется термический распад этилбензола и *n*-бутилбензола<sup>37</sup>; этилбензол при 300 °С крекируется с образованием бензола, толуола и стирола. При повышении температуры до 500 °С содержание этих продуктов увеличивается, а количество неизменившегося этилбензола уменьшается. Для указанных температур оптимальное соотношение этилбензола и окиси этилена равно 1 : 1. *n*-Бутилбензол под влиянием окиси этилена начинает крекироваться при 300 °С, образуя стирол и толуол. Повышение температуры приведет к образованию бензола и увеличению количества распавшегося *n*-бутилбензола. Наибольшая скорость распада наблюдается при соотношении углеводород : окись этилена = 0,8 : 1.

Пропил-, изопропил-, изобутил- и изоамилбензолы в присутствии окиси этилена также распадаются. В продуктах крекинга пропил-, изобутил- и изоамилбензола были обнаружены<sup>38</sup> бензол и толуол, а при крекинге изопропилбензола — только бензол.

Тетралин и декалин обычно устойчивы в этих условиях при 600 °С, однако, при 500—600 °С тетралин в присутствии окиси

этилена в основном дегидрогенизуется, превращаясь в нафталин, и лишь частично крекируется с образованием бензола и толуола<sup>39</sup>. Декалин также дегидрогенизуется, причем одновременно одно из его 6-членных колец распадается с образованием бензола и стиrolа:



Иницирующее действие окиси этилена на крекинг парафиновых и жирноароматических углеводородов обусловлено<sup>39</sup> образованием свободных радикалов  $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\cdot$  и  $\cdot\text{CH}_2\cdot$ , особенно  $\cdot\text{CH}_2\cdot$ ; подтверждением является то, что в газах крекинга всегда имеется большое количество метана.

Предполагается, что при крекинге пропан-бутановых смесей, инициированном окисью этилена<sup>40</sup>, термическому распаду окиси этилена предшествует изомеризация ее молекулы в ацетальдегид, которая происходит с раскрытием напряженного цикла и с выделением тепла (27 ккал/моль). За счет экзотермичности реакции образуются активированные молекулы ацетальдегида, распадающиеся при температурах ниже температуры его обычного распада (700 °C) на радикалы  $\cdot\text{CH}_3$  и  $\cdot\text{CHO}$ .

Термический распад окиси этилена является реакцией, самотормозящейся продуктами разложения; кинетика ее описывается уравнением самотормозящихся реакций первого порядка, как и кинетика обычного крекинга алканов<sup>41</sup>. То, что окись этилена при 425 °C инициирует крекинг пропан-бутановых смесей, который без окиси этилена не происходит, доказывает, по мнению авторов, радикально-цепной механизм инициированного крекинга углеводородов и радикальный механизм распада окиси этилена<sup>42, 43</sup>. При инициированном окисью этилена крекинге пропан-бутановой смеси молекулы окиси этилена могут быть и ингибиторами распада<sup>44</sup> углеводородов. Из данных табл. 21 видна эффективность малых добавок окиси этилена (0—3%) и существование максимума инициирования при 3—5% окиси этилена.

При 425 °C в условиях инициированного крекинга наряду с процессами распада идут процессы синтеза, в частности синтез бутанов из пропана путем рекомбинации метильных, пропильных и изопропильных радикалов. При повышенных температурах (475 °C) преобладает процесс распада бутана. Пониженные температуры и повышенные концентрации радикалов в присутствии инициаторов вызывают<sup>42, 43</sup> заметное усиление (по сравнению с обычным крекингом) реакций отщепления метана и изомеризации радикалов. Изменения указанных параметров существенно влияют на соотношение между направлениями распада при инициированном крекинге и обуславливают его специфичность.

ТАБЛИЦА 21

**Влияние концентрации окиси этилена на направление инициированного крекинга пропан-бутановой смеси**

(Пропан : бутан = 1 : 1; время контакта 10 мин; температура 450 °C; давление 200 мм рт. ст.)

Содержание окиси этилена объемн. %	Выход газов, объемн. %							Общее количество превращенных углеводородов объемн. %
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	
0	—	1,86	0,59	0,67	43,7	2,11	51,0	5,3
1	0,70	3,05	1,03	1,55	41,8	2,87	48,0	9,2
3	1,16	4,24	1,30	1,65	36,2	5,35	47,1	13,7
5	1,21	4,51	1,44	1,82	32,4	5,62	48,0	14,6
7	0,81	3,10	1,32	1,68	33,5	3,20	49,4	10,1

**Взрывное разложение (взрываемость)**

Жидкая окись этилена весьма стабильна по отношению к дегонирующим агентам<sup>16</sup>. Однако пары окиси этилена с воздухом легко воспламеняются и взрывоопасны. Воспламенение может произойти вследствие различных причин: под действием гремучей ртути Hg(ONC)<sub>2</sub>, нагретой платиновой проволоки, статического электричества, при разложении ацетиленидов металлов, при подводе большого количества тепла. Инициаторами воспламенения могут служить также тлеющий уголь или угольные отложения вследствие их способности к самовозгоранию из-за сорбции кислорода воздуха, а также «горячие» точки на катализаторе, используемом при различных синтезах с участием окиси этилена.

Одним из главных инициаторов воспламенения паров окиси этилена является открытый огонь. При взрыве паров окиси этилена образуются кислород, водород, метан, окись и двуокись углерода, этан и этилен.

При нормальном давлении и комнатной температуре нижний и верхний пределы взрываемости паров окиси этилена в смеси с воздухом составляют<sup>47-50</sup> соответственно 3 и 80%. По другим данным<sup>51, 52</sup>, верхний предел взрываемости равен 100%. Пары 100%-ной окиси этилена при атмосферном давлении претерпевают 45%-ное разложение<sup>46</sup>, инициируемое нагретой платиновой проволокой, и 90%-ное разложение — под действием гремучей ртути.

Небольшое разбавление паров окиси этилена воздухом или незначительное повышение начального давления приводит к полному разложению окиси этилена.

При определении пределов взрываемости паров окиси этилена с воздухом было установлено<sup>51</sup>, что при давлении ниже атмосфер-

ного в диапазоне концентраций от нижнего предела 3% до 68% наблюдается яркое светящееся пламя (окисление окиси этилена); при более высоких концентрациях пламя сине-белое (разложение окиси этилена). Данные<sup>51</sup> о пределах взрываемости смеси окиси этилена — воздух при давлении ниже атмосферного графически представлены на рис. 18.

При взрывном воспламенении паров окиси этилена в закрытом сосуде большое значение имеет<sup>46</sup> отношение реакционного объема к внутренней поверхности емкости. С увеличением этого отношения повышается давление взрыва. При взрыве температура возрастает<sup>53</sup> от начальной температуры самовоспламенения окиси этилена (571 °C) до 1200 °C за 0,002 сек. В литературе описаны результаты исследования взрывного разложения паров окиси эти-

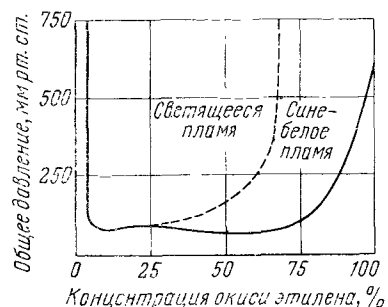
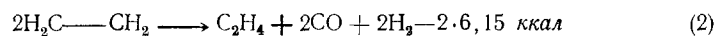
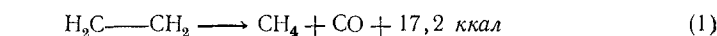


Рис. 18. Пределы взрываемости смеси окиси этилена и воздуха при давлении ниже атмосферного.

лена и характера пламени, а также теория и возможный механизм происходящих процессов<sup>51, 54-58</sup>.

В результате экстраполяции данных<sup>59, 60</sup> о скорости горения и распространения пламени при разложении окиси этилена, было найдено, что при атмосферном давлении и комнатной температуре скорость распространения пламени окиси этилена равна 2,7 см/сек. По другим данным<sup>61, 62</sup>, скорость распространения пламени окиси этилена при давлении, близком к нормальному, при измерении различными методами составляет примерно 4—4,4 см/сек.

Из анализа продуктов, образующихся при взрывном воспламенении окиси этилена, можно заключить, что при этом одновременно протекают следующие реакции<sup>54, 55</sup>:



В случае взрыва при обычной температуре и нормальном давлении окись этилена на 69% разлагается по реакции (1) и на 31% — по реакции (2). При увеличении начального давления количество образующего метана увеличивается, а количество этилена уменьшается. Скорость повышения давления при начальном давлении 11 ат составляет<sup>61</sup>  $8,4 \cdot 10^2$  ат/сек. При взрыве окиси

этилена в сосуде емкостью 1,2 л при начальном давлении 6 ат и температуре 100 °C примерно через 0,15 сек давление достигало<sup>61</sup> максимального значения 32 ат. Другие теоретические расчеты и экспериментальные данные показывают, что давление в момент взрыва примерно в 10 раз превышает начальное<sup>55</sup>. Эти данные очень важны для правильного расчета предохранительных мембран, являющихся эффективным средством защиты емкостей при взрыве окиси этилена<sup>61</sup>.

Определенная<sup>62</sup> экспериментальным путем зависимость между давлением окиси этилена при ее разложении  $P$  (в ат) и безопасным расстоянием  $dq$  (в мм) имеет следующий вид:

$$dq = \frac{10}{P}$$

Безопасное расстояние  $dq$  — это максимально допустимое расстояние между поверхностями взрывогасителя, при котором можно предотвратить распространение пламени. Это расстояние зависит от свойств газа и начальных условий. Как правило, при воспламенении горючего газа с соблюдением расстояния  $dq$  выделяющееся тепло поглощается окружающей твердой поверхностью и пламя не распространяется.

Из приведенной формулы следует, например, что при давлении паров окиси этилена 5 ат и расстоянии менее 2 мм взрыв не распространяется.

Пламя, возникающее при разложении окиси этилена (начальное давление 6 ат), удавалось гасить<sup>61</sup>, насыпав в сосуд стальные шарики диаметром 4,8 мм слоем высотой 30 мм. При использовании перфорированных металлических пластинок с большим числом отверстий пламя проходит через них, если их диаметр превышает 2 мм, и гаснет при диаметре меньше 1,5 мм.

Данные о продуктах<sup>51</sup>, образующихся при самовоспламенении окиси этилена и ее смесей с воздухом, представлены в табл. 22.

Так как пары окиси этилена могут легко взрываться, что особенно опасно при больших размерах аппаратуры, то необходимо исключить все возможные источники воспламенения окиси этилена.

Наиболее эффективным практическим методом предотвращения взрыва является разбавление газообразной окиси этилена другими газами. В присутствии газов-разбавителей при соответствующих температурах в паровой фазе создаются невзрывоопасные концентрации окиси этилена. При разбавлении окиси этилена существуют определенные пределы соотношений между окисью этилена и разбавителем. Эти пределы также называют пределами взрываемости.

Нижние пределы<sup>46</sup> взрываемости смесей окиси этилена с некоторыми разбавителями, определяемые при начальном давлении

Продукты, образующиеся при самовоспламенении окиси этилена и ее смесей с воздухом<sup>31</sup>

Начальное содержание окиси этилена в воздухе, %	Число молей на 100 молей окиси этилена		Температура, °C	Начальное давление, мм рт. ст.	Цвет пламени	Конечное давление, мм рт. ст.	Продукты самовоспламенения, молей на 100 молей окиси этилена					
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>					CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
16,7	104,3	395,8	470	355	Желтый	482	25,2	0,7	—	183,8	93,0	13,7
44,4	26,2	99,2	470	195	Синий	317	4,2	0,7	15,7	116,6	78,6	32,2
75,0	7,0	26,4	470	307	То же	505	0,4	15,0	15,0	85,2	50,4	35,4
75,0	7,0	26,4	470	244	»	—	2,2	0	15,1	86,8	57,0	36,2
100	0	0	510	360	Сине-белый (разложение окиси этилена)	720	0,7	0,2	21,7	99,8	60,5	56,0
100	0	0	620	34	То же	68	1,1	0,4	21,8	101,8	40,0	53,6

3,1 ат (инициатор воспламенения — нагретая платиновая проволока), равны (объемн. %):

С водородом . . . . . 75

С азотом . . . . . 75

С двуокисью углерода . . 82

Взрываемость системы окись этилена — двуокись углерода — воздух изучали<sup>49</sup> при разных давлениях. Пределы взрываемости такой системы<sup>61</sup> графически даны на рис. 19. Пунктирная линия

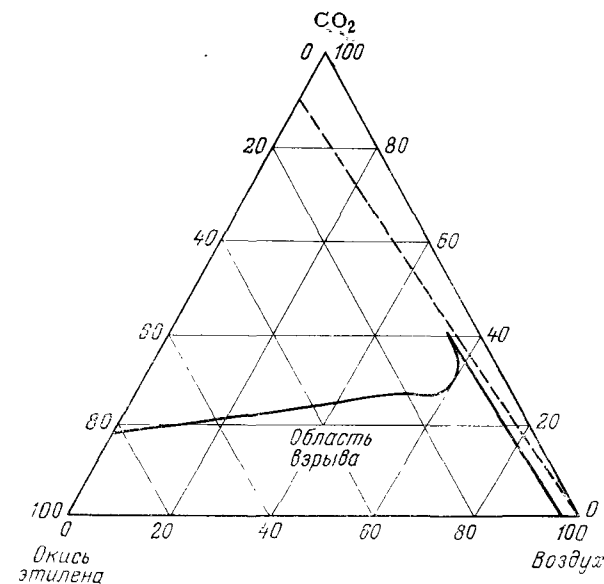


Рис. 19. Пределы взрываемости смеси окиси этилена, двуокиси углерода и воздуха в объемн. %.

соответствует смесям (окись этилена : двуокись углерода = 10 : 90), которые находятся вне взрывоопасной области. Пределы взрываемости окиси этилена в смеси с азотом, двуокисью углерода и водяным паром были определены<sup>61</sup> и при более высоких температурах и давлениях (до 6 ат). При 50 °C и общем давлении 6 ат для достижения взрывобезопасной концентрации окиси этилена в смеси должно быть не менее 45% азота.

В качестве газов-разбавителей очень эффективны углеводороды. Это видно из данных о нижнем пределе взрываемости смеси окиси этилена с такими разбавителями; пределы взрываемости определялись при начальном давлении 3,1 ат (инициатор вос-

пламенения — нагретая платиновая проволока) и были равны<sup>16</sup> (в объемн. %):

С метаном . . . . .	85	С пропаном . . . . .	95
С этаном . . . . .	93	С бутаном . . . . .	97

Эффективность газообразных углеводородов в качестве разбавителей объясняется, вероятно, тем, что при распространении пламени углеводороды также подвергаются тепловому разложению и поглощают большое количество тепла, в результате чего уменьшается скорость распространения пламени. Этилен, который при разложении выделяет тепло, обладает примерно такой же эффективностью в качестве газа-разбавителя, как и азот.

При транспортировании и разливе жидкой окиси этилена в стальные баллоны или цистерны также используют различные газы-разбавители. Сведения о растворимости газов в жидкой окиси этилена были приведены ранее (см. табл. 19, стр. 54).

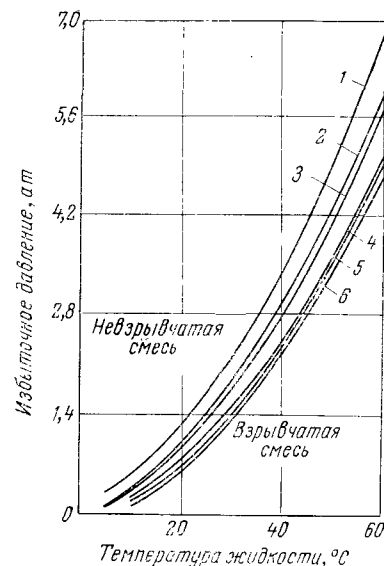


Рис. 20. Безопасные давления паров невзрывающих смесей окиси этилена и разбавителя над жидкой фазой при разных температурах:

1—35%  $N_2$ ; 2—28%  $CO_2$ ; 3—25%  $CH_4$ ; 4—17%  $C_2H_6$ ; 5—15%  $C_3H_8$ ; 6—13%  $C_4H_{10}$ .

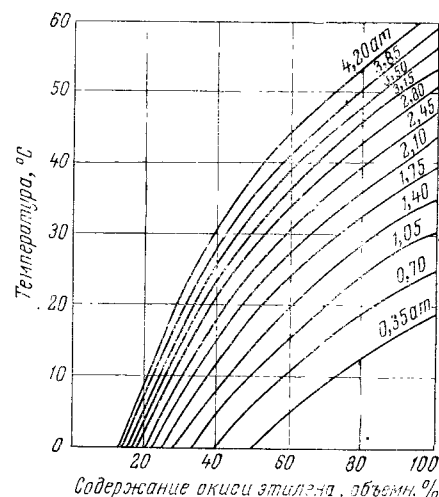


Рис. 21. Концентрация паров окиси этилена в смеси с инертными газами при разных температурах и давлениях.

На рис. 20 и 21 приведены данные<sup>46</sup> о безопасных рабочих давлениях паров смесей окиси этилена и разбавителя над жидкой фазой, а также концентрации паров окиси этилена в смеси с инертными газами при разных температурах. Предполагается, что окись этилена и газы-разбавители подчиняются законам идеаль-

ных газов и что в системе существует равновесие между газом и жидкостью. Например (рис. 20), при использовании метана в качестве разбавителя и температуре внутри емкости 30 °C для достижения взрывобезопасной концентрации окиси этилена избыточное давление смеси должно составлять 1,71 атм.

Кривые, приведенные на рис. 20, включают так называемый фактор безопасности, равный 10% и гарантирующий полную взрывобезопасность смеси. Это значит, что концентрация окиси этилена в указанных смесях на 10% меньше ее нижнего предела взрываемости. Например, из данных<sup>46</sup> о величине нижнего предела взрываемости окиси этилена с различными разбавителями, следует, что газовая смесь окись этилена — метан, которая содержит менее 85% окиси этилена, невзрывоопасна. Однако, как видно из рис. 20, максимально допустимое содержание окиси этилена в смеси с метаном составляет лишь 75%, т. е. на 10% ниже нижнего предела взрываемости для данной смеси.

По данным рис. 21 можно определить условия безопасной работы при использовании различных разбавителей. Например, приведенная на рис. 21 кривая, соответствующая избыточному давлению 2,45 атм, показывает, что в интервале 30—34 °C концентрация окиси этилена в паровой фазе может изменяться от 59 до 68%, и поэтому если в качестве газа-разбавителя взять метан (предельная безопасная концентрация окиси этилена в такой смеси с учетом фактора безопасности равна 75%), то эти условия будут взрывобезопасными. Однако если разбавителем является азот, то для безопасной работы при том же избыточном давлении 2,45 атм температура смеси не должна превышать 32 °C (предельная безопасная концентрация окиси этилена в такой смеси с учетом фактора безопасности равна 65%). Минимальные концентрации окиси этилена и воздуха во взрывоопасных смесях с метаном и азотом приведены в табл. 23 и изображены графически на рис. 22.

ТАБЛИЦА 23

**Минимальные концентрации окиси этилена и воздуха во взрывоопасных смесях с азотом и метаном**

(Начальное давление 3,1 атм, инициатор воспламенения — нагретая платиновая проволока)

Содержание окиси этилена, объемн. %	Содержание других компонентов смеси, объемн. %				Содержание окиси этилена, объемн. %	Содержание других компонентов смеси, объемн. %			
	воздух	азот	воздух	метан		воздух	азот	воздух	метан
85	—	—	0	15	50	15	35	25	25
80	—	—	4	16	30	30	40	40	30
75	0	25	7	18	10	50	40	61	29
70	3	27	11	19	0	—	—	83	17

В качестве разбавителя окиси этилена можно использовать также дихлордиформетан<sup>61</sup>. Смесь окиси этилена (12 вес. %) и дихлордиформетана взрывобезопасна и может использоваться в качестве инсектицида. Так как давление паров такой смеси не-

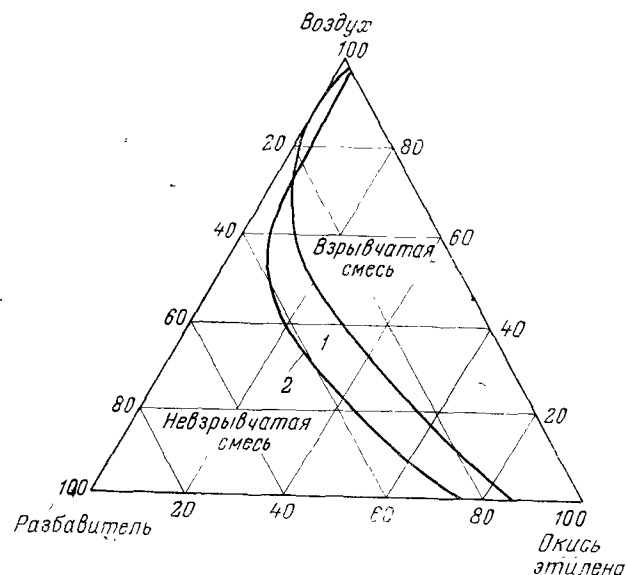


Рис. 22. Допустимые концентрации (в объемн. %) окиси этилена и воздуха во взрывобезопасных смесях с метаном (1) и азотом (2).

большое, ее можно хранить в легких тонкостенных баллонах. Пределы взрываемости в системе окись этилена — дихлордиформетан — воздух даны на рис. 23.

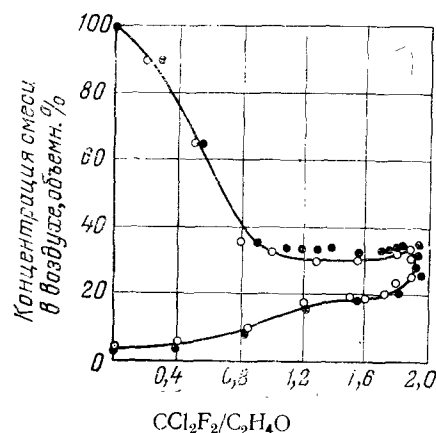
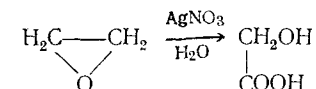


Рис. 23. Пределы взрываемости смеси окиси этилена, дихлордиформетана и воздуха при разном объемном соотношении дихлордиформетана и окиси этилена.

При окислении окиси этилена в зависимости от условий реакции и природы окислителя получаются либо гликолевая кислота, либо (при глубоком окислении) двуокись углерода и вода. Многие окислители в водных растворах и даже воздух в присутствии губчатой платины окисляют окись этилена<sup>63</sup>. При окислении окиси этилена в водном растворе нитратом серебра образуется гликолевая кислота<sup>64</sup>:



Реакцию окисления двухромовокислым калием в серной кислоте можно применять<sup>65</sup> для количественного определения окиси этилена.

Четырехокисью рутения<sup>66</sup> окись этилена окислить не удалось. Воздухом или кислородом в отсутствие катализаторов и при низких температурах она также не окисляется. Повышение температуры благоприятствует медленной реакции между окисью этилена и кислородом. При окислении окиси этилена газообразным кислородом<sup>67</sup> при 300 °С сухую эквимольную смесь обоих газов подавали в предварительно вакуумированный и нагретый до 300 °С кварцевый реакционный сосуд. Почти моментально после заполнения сосуда смесью газов давление в нем начинало увеличиваться и продолжало возрастать в течение следующих 150 мин. Реакция была более медленной, чем для эквимольной смеси этилена с кислородом. Во всем интервале времени возрастание давления подчиняется логарифмической зависимости; в конце реакции давление не падает. Среди продуктов реакции были обнаружены в основном окислы углерода (97%), а также водород, этан, ацетальдегид, муравьиная кислота и водяной пар.

Реакция гомогенного окисления окиси этилена кислородом в газовой фазе была изучена<sup>68</sup> при температурах 298 и 420 °С. Скорость реакции окисления при 298 °С можно выразить уравнением:

$$\frac{d[\text{O}_2]}{d\tau} \approx [\text{o. э.}]$$

В этом случае скорость реакции мало зависит от концентрации кислорода, добавления азота и поверхности реакционного сосуда. Увеличение поверхности сосуда несколько промотирует параллельную реакцию полимеризации окиси этилена, которая может инициироваться кислородом или продуктами окисления.

Для скорости реакции окисления окиси этилена кислородом при 420 °С предложено уравнение:

$$\frac{d[\text{O}_2]}{d\tau} \approx [\text{o. э.}]^2 [\text{O}_2]^{1/2}$$

При этой температуре добавление азота или изменение отношения поверхности реакционного сосуда к его объему не влияет на скорость окисления окиси этилена. Однако поверхность сосуда может промотировать реакцию разложения окиси этилена, которая протекает независимо от концентрации кислорода.

Окисление окиси этилена воздухом на окисных катализаторах (магний-хромовый и медно-хромовый, нанесенные на асбест) и на серебре проводили<sup>69, 70</sup> в проточной установке при атмосферном давлении. В интервале 287—350 °C при постоянном составе смеси (1% окиси этилена) построены полные кинетические кривые, изображенные на рис. 24. Как видно из рис. 24, с повышением тем-

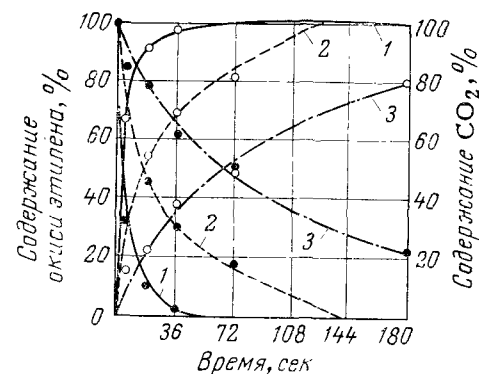


Рис. 24. Окисление окиси этилена на магний-хромовом катализаторе при разных температурах:

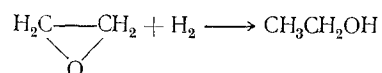
1—287 °C; 2—300 °C; 3—350 °C; точки—содержание окиси этилена; кружки—содержание  $\text{CO}_2$ .

пературы увеличивается глубина окисления окиси этилена. Установлено, что на указанных катализаторах окись этилена превращается в двуокись углерода и воду.

Кинетика окисления окиси этилена на серебряном катализаторе<sup>71</sup> изучалась в проточной установке при 274 °C и постоянном давлении 1 ат. Концентрация кислорода изменялась в пределах 9,9—79%, концентрация окиси этилена — от 2,35 до 9,4%, время контакта — от 0,06 до 0,25 сек. Было установлено, что скорость окисления окиси этилена не определяется скоростью изомеризации окиси этилена в ацетальдегид. Вероятно, что при взаимодействии молекулы окиси этилена из газовой фазы с атомом кислорода, адсорбированным на катализаторе, происходит гетерогенное окисление окиси этилена; промежуточный продукт (возможно,  $\text{НСНО}$ ) быстро окисляется до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### Восстановление (гидрирование)

В присутствии амальгамы натрия окись этилена можно восстановить водородом в этиловый спирт<sup>72, 73</sup>:



При взаимодействии газообразной окиси этилена с водородом при 125 и 150 °C в присутствии металлического никеля был полу-

чен<sup>74</sup> конденсат, содержащий 66% ацетальдегида, 19% кротонового альдегида, 7% высших альдегидов и 8% воды, т. е. в указанных условиях вместо гидрирования окиси этилена происходила ее изомеризация и конденсация.

Гидрирование окиси этилена над никелем, осажденным на окиси бария<sup>75, 76</sup>, дает с удовлетворительным выходом этиловый спирт при значительном избытке водорода, повышенном давлении и температуре не выше 80 °C. При 130—150 °C и избытке окиси этилена преимущественно образуется моноэтиловый эфир этиленгликоля.

Каталитическое гидрирование окиси этилена в этиловый спирт было подробно исследовано Зимаковым с сотр.<sup>77</sup>. В опытах использовался промышленный никелевый катализатор, применяемый для гидрирования фенола в циклогексанол. Перед началом гидрирования катализатор восстанавливали водородом при 150—200 °C. Превращение окиси этилена в спирт с достаточной скоростью идет уже при 24—30 °C. Процесс сопровождается, хотя и в малой степени, побочными реакциями, приводящими к образованию высококипящих продуктов в количестве около 2% от пропущенной окиси этилена, которые, накапливаясь на поверхности катализатора, снижают его активность. Однако активность катализатора восстанавливается почти полностью при обработке его водородом при 150—200 °C.

Превращение окиси этилена в спирт составляло 80—95% на пропущенную окись этилена. Производительность катализатора достигала 80—100 г спирта с 1 л катализатора в час, а длительность использования загруженного катализатора — более 2000 ч. Отходящие газы после выделения спирта возвращаются в цикл гидрирования. На 1 т спирта требуется 1,15 т 100%-ной окиси этилена и 600 м<sup>3</sup> 100%-ного водорода. Для нормального течения процесса требуются сухой водород и свободная от уксусной кислоты окись этилена, так как наличие уксусной кислоты и воды приводит к быстрому «утомлению» катализатора. Основные параметры процесса следующие:

Температура, °C . . . . .	25—60
Объемная скорость подачи реакционной смеси, ч <sup>-1</sup> . . . . .	2000—3000
Состав реакционной смеси, %:	
окись этилена . . . . .	2—5
водород . . . . .	95—98

Повышение температуры сверх указанной нежелательно, так как начинается разложение окиси этилена. При 150 °C вся окись этилена превращается в метан и воду, а этиловый спирт не образуется.

При гидрировании окиси этилена в статических условиях в паровой фазе над палладиевыми, платиновыми и никелевыми катализаторами было установлено<sup>78</sup>, что по уменьшению относительной активности исследованные металлы располагаются в ряд:



$\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ni}$ . На всех этих катализаторах при гидрировании окиси этилена образуются, кроме этилового спирта, небольшие количества этилена, этана и воды. Вероятно, сначала из окиси этилена получается радикал  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , который присоединяет атом водорода с образованием этилового спирта или этилена и воды. Скорость гидрирования окиси этилена ( $w$ ) на платиновом катализаторе при  $100^\circ\text{C}$  и  $50 - 100 \text{ мм рт. ст.}$  подчиняется уравнению:

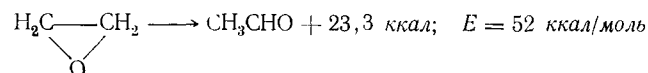
$$w = k p_{\text{H}_2}^{1/2}$$

Окись этилена может восстанавливаться до олефина<sup>79</sup>, если ее смесь с триэтилфосфитом нагревать в автоклаве в атмосфере азота (давление  $3,5 \text{ ат}$ , температура  $174^\circ\text{C}$ ). При этом триэтилфосфит переходит в триэтилфосфат.

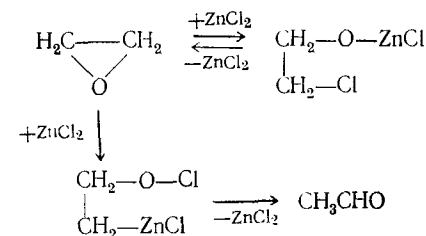
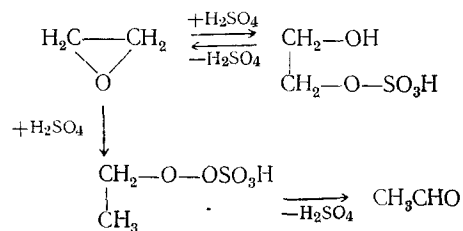
### Изомеризация

Изомеризация окиси этилена в ацетальдегид была впервые обнаружена по появлению запаха ацетальдегида при действии на газообразную окись этилена хлористого цинка<sup>80</sup>.

Тепловой эффект и энергия активации  $E$  реакции изомеризации окиси этилена в отсутствие катализаторов имеют следующие значения<sup>81</sup>:

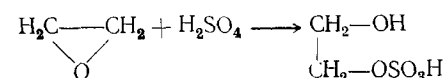


О механизме и о кинетике изомеризации окиси этилена в ацетальдегид имеется много данных<sup>82, 87, 93, 94</sup>. Ранее предполагалось<sup>82</sup>, что окись этилена вначале присоединяет изомеризующий агент ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{ZnCl}_2$ ) и образует промежуточное соединение, которое затем распадается с образованием альдегида:

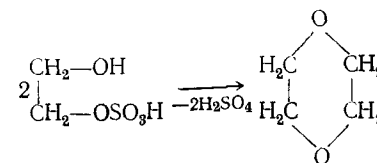


Однако при дальнейших исследованиях эти схемы не подтвердились.

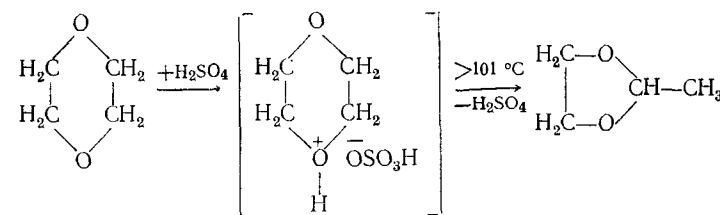
Впоследствии Фаворским<sup>93</sup> было установлено, что изомеризация окиси этилена под влиянием кислот идет через образование диоксана. Согласно Фаворскому, окись этилена в присутствии серной кислоты вначале образует сернокислый эфир гликоля



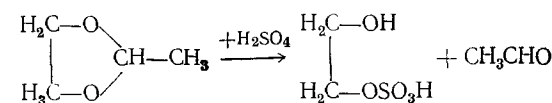
который с выделением серной кислоты дает диоксан:



Затем диоксан образует с серной кислотой кристаллическое оксониевое соединение, плавящееся без разложения при  $101^\circ\text{C}$ . При нагревании этого соединения выше его температуры плавления оно разлагается на кислоту и этиленацеталь ацетальдегида



который, взаимодействуя с серной кислотой, превращается в сернокислый эфир гликоля и ацетальдегид:



Диоксан и этиленацеталь были обнаружены в продуктах реакции, что подтверждает предложенный механизм.

Катализаторами изомеризации в водных растворах служат серная и соляная кислоты<sup>82</sup>. При пропускании окиси этилена над активной окисью алюминия<sup>83</sup> при 200—300 °С и над другими катализаторами<sup>84, 85</sup> также происходит изомеризация в ацетальдегид. Но в отсутствие катализатора окись этилена, проходящая через раскаленную трубку, изомеризуется лишь при 500 °С. При пропускании окиси этилена над окисью алюминия<sup>87</sup> при 200 °С происходит не только изомеризация окиси этилена в ацетальдегид, но и димеризация ее с образованием диоксана.

При исследовании в статических условиях изомеризации окиси этилена в ацетальдегид на палладии, платине и никеле при 50 °С было установлено<sup>78</sup>, что по уменьшению относительной активности указанные металлы располагаются в ряд:  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ni}$ . Предложен механизм реакции изомеризации с участием адсорбированного радикала  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$ : ацетальдегид образуется при отрыве атома Н от этого радикала.

Окись этилена изомеризуется в ацетальдегид над серебряным катализатором<sup>88, 95</sup> при 323 °С. Образующийся ацетальдегид в присутствии кислорода очень быстро окисляется до двуокиси углерода и воды.

Для осуществления изомеризации окиси этилена в ацетальдегид можно также пропускать ее при 180—300 °С над такими катализаторами, как пиррофосфат магния, сульфаты меди или церия (с добавками окисей некоторых металлов), их гидроокиси или карбонаты<sup>89</sup>. Активное, катализирующее вещество наносится на носитель. В качестве катализаторов предлагаются также галоидные или оксигалоидные соединения щелочноземельных металлов — хлорокиси или хлориды магния и бериллия<sup>90</sup>.

В качестве примера приведем следующий рецепт приготовления катализатора<sup>90</sup>: 1 часть карбоната меди смешивают с 4 частями магнийаммонийфосфата, смесь нагревают при 350 °С до прекращения выделения аммиака и двуокиси углерода, затем размалывают, просеивают и после замешивания с водой формуют. Сформованные таблетки восстанавливают в токе водорода при 200 °С. При пропускании паров окиси этилена при 200 °С над таким катализатором ацетальдегид получается с выходом примерно 70%.

Катализатором изомеризации окиси этилена служит также активный силикагель<sup>91</sup>. При пропускании окиси этилена при 220 °С над твердым силикагелем со скоростью от 120 до 200 г/ч на 1 л силикагеля получается от 95 до 98% конденсата, состоящего на 75% из ацетальдегида. Кроме того, в конденсате содержатся в виде побочных продуктов паральдегид, кротоновый альдегид, диоксан и ненасыщенные углеводороды. Если пропускать (с обратным холодильником) пары окиси этилена через суспензию, состоящую из 1 части силикагеля и 2 частей тетралина, окись эти-

лена на 70% превращается в ацетальдегид. Побочных продуктов в этом случае почти не образуется.

Для изомеризации окиси этилена в альдегиды можно пропускать ее пары над псевдооживленным<sup>92</sup> катализатором (фуллерова земля) при повышенной температуре в присутствии небольшого количества воды.

При изучении<sup>94</sup> кинетики изомеризации окиси этилена при разрежении в присутствии образцов алюмосиликатного и смешанного катализатора (алюминиевый порошок + силикагель) было установлено, что в интервале давлений 4—45 мм рт. ст. протекает реакция первого порядка, для которой справедливо уравнение:

$$\lg m = a + \lg P$$

Кажущаяся энергия активации равна 9,5 ккал/моль вместо 52 ккал/моль при гомогенном окислении. Для скорости образования ацетальдегида в зависимости от температуры в широких пределах предложено уравнение:

$$\lg m = b - \frac{2080}{T}$$

В этих уравнениях  $a$  и  $b$  постоянные, специфические для каждого катализатора;  $P$  — давление;  $m$  — количество ацетальдегида, образующееся в единицу времени на единицу объема катализатора.

Кинетика, порядок и энергия активации реакции одинаковы на алюмосиликатном и смешанном катализаторах.

## Полимеризация

Жидкая окись этилена под влиянием различных факторов проявляет склонность к полимеризации. Пакен<sup>96</sup> объясняет это свойство наличием в трехчленном цикле молекулы окиси этилена значительных напряжений, вследствие чего молекула стремится перейти в ненапряженное состояние. Образование полимеров окиси этилена при осуществлении синтезов на ее основе (например, получение поверхностно-активных веществ) может привести к серьезным нарушениям процесса<sup>97</sup>, что резко ухудшит качество конечного продукта.

За последние годы получению полимеров и сополимеров окиси этилена была посвящена обширная литература<sup>96</sup>, поэтому ниже кратко излагаются лишь основные факторы, влияющие на полимеризацию окиси этилена.

Полимеризация окиси этилена может происходить при высокой температуре<sup>97</sup> под влиянием материала сосуда при увеличенном

отношении поверхности сосуда к его объему (т. е. при использовании насадки).

Полимеризация сопровождается выделением тепла<sup>98</sup> в количестве 20—30 ккал/моль, а так как теплота испарения окиси этилена составляет лишь 6,1 ккал/моль, то при быстро идущем процессе полимеризации в сосуде может создаться весьма высокое давление паров окиси этилена, приводящее к взрыву. Такие случаи неоднократно наблюдались на практике<sup>99</sup>. Взрывы окиси этилена происходили и при недостаточном отводе тепла при взаимодействии окиси этилена с другими реагентами<sup>100</sup>.

С целью предотвращения взрывов была исследована реакционная способность окиси этилена по отношению к различным веществам<sup>101</sup>.

Показано, что разные металлы по-разному действуют на окись этилена. Например, при добавлении металлического калия к окиси этилена сразу происходит бурный взрыв. В присутствии натрия в тех же условиях окись этилена не взрывает даже при нагревании смеси до 95 °С в запаянной трубке. При нагревании окиси этилена с некоторыми металлами (магний, алюминий, цинк, железо, никель, медь, свинец, олово) в запаянной трубке при 95 °С не наблюдалось бурной реакции. При взаимодействии металлов с окисью этилена выделяется этилен, а поверхность металла покрывается тонкой окисной пленкой. Полимеризация окиси этилена при этом незначительна.

Безводные хлориды металлов также по-разному действуют на окись этилена. Например,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{FeCl}_3$  приводят к бурной полимеризации окиси этилена, в то время как  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  с ней не реагируют. При взаимодействии хлористого алюминия и окиси этилена может произойти взрыв (тепловой эффект реакции составляет 680 ккал/кг окиси этилена). Полимеризация окиси этилена может происходить под действием и других галогенидов металлов<sup>102, 103</sup>.

Гидроокись железа и его окислы (ржавчина) способствуют медленной полимеризации<sup>101</sup> окиси этилена, в то время как окись алюминия и смесь  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  вызывают бурную полимеризацию<sup>101, 104</sup>.

Окись этилена полимеризуется также под действием растворов щелочей, например едкого натра<sup>105</sup>, а высокая концентрация щелочи и повышенная температура приводят к взрыву. При изучении полимеризации окиси этилена на окисях или гидроокисях металлов главной подгруппы II группы периодической системы Менделеева было установлено<sup>106</sup>, что процесс протекает с наибольшими скоростями на гидроокисях бериллия и магния.

Кислоты (соляная, муравьиная, щавелевая, фталевая) при обычной температуре не вызывают энергичной полимеризации окиси этилена. Бурная реакция происходит только при добавлении к окиси этилена серной кислоты<sup>101</sup>.

Перекись водорода (30%-ная), перекись бензоила и перекись свинца при обычной температуре не реагируют с окисью этилена.

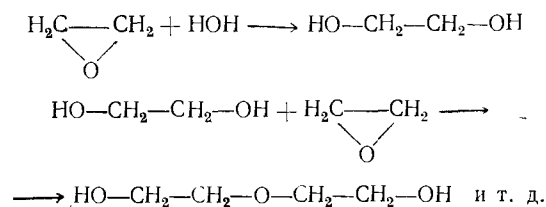
Вещества, вызывающие полимеризацию окиси этилена, можно в основном разделить на две группы<sup>107</sup>: вещества основного характера (едкие щелочи, гашеная известь, метил- и этиламин, этаноламин, триэтилфосфин, металлические калий, натрий и их сплавы, амид натрия и др.); вещества кислотного характера и нейтральные соли (кислые сульфаты калия и натрия, хлорное олово, хлорид цинка, фтористый бор, карбонат стронция и др.).

Вещества основного характера превращают окись этилена в высокомолекулярные полимеры, вещества кислотного характера и нейтральные соли дают низкомолекулярные полимеры.

Процесс полимеризации окиси этилена зависит от типа применяемого катализатора, температуры, характера среды и других факторов. При полимеризации получается не однородный продукт, а смесь полимеров различного молекулярного веса. В зависимости от степени полимеризации образуются жидкие, твердые или воскообразные вещества. Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что твердые полимеры обладают кристаллической структурой<sup>108</sup>.

Низкомолекулярные полиоксиэтилены очень хорошо растворимы<sup>98</sup> в воде. С увеличением молекулярного веса их растворимость в воде уменьшается. Высокомолекулярные воскообразные продукты (т. пл. 55—65 °С) гидрофильны и образуют с водой лишь дисперсии. В табл. 24 приводятся данные<sup>99</sup> о полимерах различного молекулярного веса.

По Штаудингеру<sup>99</sup>, процесс полимеризации окиси этилена складывается из ряда последовательных взаимодействий окиси этилена с водой и полигликолями<sup>99</sup>:



У продуктов полимеризации всегда обнаруживаются гидроксильные группы, а гликоль, прибавленный во время полимеризации, затем исчезает, следовательно, он расходуется на построение полимерных молекул.

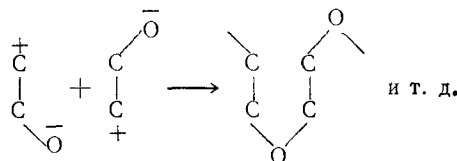
Зимаков<sup>109</sup>, исходя из особенностей строения молекулы окиси этилена и учитывая значительную роль полярных configura-

ТАБЛИЦА 24

Свойства полиоксипропиленов разного молекулярного веса<sup>99</sup>

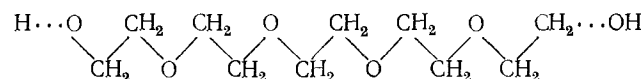
Молекулярный вес	Температура плавления °C	Внешний вид	Растворимость в воде
440	—	Вязкая жидкость	Очень большая
1300	40	Мягкое воскообразное вещество	Большая
4400	55	То же	То же
13000	70	Твердое воскообразное вещество	Средняя
100000	175	Твердое жесткое вещество	Низкая

ций, приводит следующую схему процесса полимеризации окиси этилена:

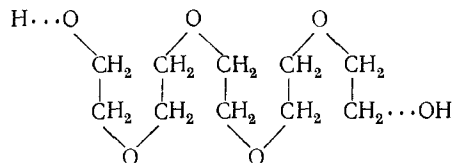


Последняя схема подтверждается вискозиметрическими и рентгеноструктурными исследованиями, в результате которых установлено наличие двух модификаций полиоксипропилена<sup>96</sup>:

1) нормальной зигзагообразной формы<sup>98</sup>



2) извилистой, или меандрической, формы<sup>110</sup>



## ЛИТЕРАТУРА

1. Peytral E., Bull. Soc. chim. France, **36**, 206 (1926).
2. Heckert W., Meck E., J. Am. Chem. Soc., **51**, 2706 (1929).
3. Кассель Л. С., Кинетика гомогенных газовых реакций, ОНТИ, 1937, стр. 271—273.
4. Thompson H., Meissner M., Nature, **137**, 870 (1936); Trans. Farad. Soc., **32**, 1451 (1936).
5. Райс Ф., Райс К., Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, 1937.

6. Rice F. O., Stallbaumer A. L., J. Am. Chem. Soc., **64**, 1527 (1942).
7. Sickman D., J. Chem. Phys., **4**, 297 (1936).
8. Mueller K. H., Walters W. D., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1458 (1951); C. A., **45**, 6911-b (1951).
9. Mueller K. H., Walters W. D., J. Am. Chem. Soc., **76**, 330 (1954); РЖхим, **1955**, № 10, 18348.
10. Benson S., J. Chem. Phys., **40**, № 1, 105 (1964); C. A., **60**, 3986 (1964).
11. Green S., Gordon L., Jet Propulsion, **27**, № 7, 798 (1957); C. A., **51**, 17169 (1957); РЖхим, **1958**, № 15, 51564.
12. Jackson D., Ash A., англ. пат. 789960 от 21/1 1958 г.; C. A., **52**, 10547-c (1958).
13. Glassman I., Scott I., Jet Propulsion, **24**, № 6, 386 (1954); РЖхим, **1957**, № 11, 38749; C. A., **49**, 2075-a (1955).
14. Forney H., Greiner L., пат. США 2927850 от 8/III 1960 г.; C. A., **54**, 12157-i (1960).
15. Mehan D., Eldridge E., Jet Propulsion, **25**, № 10, 544 (1955); C. A., **50**, 1286-h (1956).
16. Wilson E. M., РЖхим, **1956**, 20239; J. Am. Rocket Soc., **23**, № 6, 368 (1953).
17. Schmidt E., Raketentechn. u. Raumfahrtforsch., **3**, № 3, 83 (1959); РЖхим, **1960**, № 23, 93962.
18. Simard G. L., Steger J., Mariner T., Salley D. I., Williams V. Z., J. Chem. Phys., **16**, 836 (1948); C. A., **42**, 7634-d (1948).
19. Phibbs M. K., Darwent B., Steacie E. W. R., J. Chem. Phys., **16**, 39 (1948).
20. Cvetanovic R. I., Can. J. Chem., **33**, № 11, 1684 (1955); РЖхим, **1957**, № 1, 462.
21. Lossing F. P., Ingold K. U., Tickner A. W., Disc. Farad. Soc., **14**, 34 (1953); РЖхим, **1954**, 12503.
22. Crocco L., Glassman L., Smith I. E., J. Chem. Phys., **31**, № 2, 506 (1959); C. A., **54**, 2905-b (1960); РЖхим, **1960**, № 9, 34037.
23. Зимаков П. В., РЖхим, **1956**, № 4, 9350; ЖФХ, **29**, № 1, 76 (1955); Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955.
24. Rice F. O., Polly O. L., J. Chem. Phys., **6**, 273 (1936).
25. Neufeld M. L., Blades A. T., Can. J. Chem., **41**, № 12, 2956 (1963); ВИНТИ, Экспресс-информация, Пром. орг. синтеза, № 12, реф. 120 от 25/III 1964 г.
26. Faul R., Rollefson G., J. Am. Chem. Soc., **59**, 1361 (1937).
27. Ипатьев В., Леонтович В., Бер., **36**, 2016 (1903).
28. Neif J., Ann., **335**, 198 (1904).
29. Юрьев Ю. К., Новицкий К. Ю., ДАН СССР, **63**, 285 (1948).
30. Малиновский М. С., Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, 1961, стр. 421.
31. Малиновский М. С., Баранов С. Н., Сб. статей по общей химии, вып. 2, 1674 (1953).
32. Эйдуз Я. Т., Зелинский Н. Д., Изв. АН СССР, ОХН, вып. 2, 289 (1940).
33. Echols L., Pease R., J. Am. Chem. Soc., **58**, 1317 (1936).
34. Fletcher C., J. Am. Chem. Soc., **58**, 534 (1936).
35. Travers M., Nature, **138**, 967 (1936).
36. Малиновский М. С., Уч. зап. Львовск. ун-та, сер. хим., **25**, 125 (1952).
37. Малиновский М. С., Гладышевская Е. И., ЖПХ, **25**, 218 (1952).
38. Малиновский М. С., Стояновская Я. И., ЖПХ, **26**, 420 (1953).

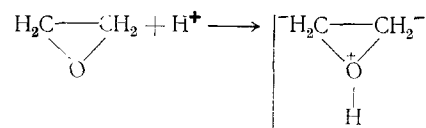
39. Малиновский М. С., Стояновская Я. И., ЖПХ, 29, 1270 (1956).
40. Степухович А. Д., Эльтерман Л. И., Балахнин В. П., Нефтехимия, 3, № 4, 531 (1963).
41. Степухович А. Д., ЖФХ, 28, № 11, 1882 (1954).
42. Иванова Р. В., Степухович А. Д., ЖФХ, 36, № 1, 222 (1962).
43. Петросян В. И., Косырева Р. В., Степухович А. Д., Шулькевич Г. В., ДАН СССР, 132, № 5, 1103 (1960).
44. Степухович А. Д., ЖФХ, 30, № 3, 556 (1956).
45. Echols L., Pease R., J. Am. Chem. Soc., 58, 1317 (1936).
46. Hess L. G., Tilton V. V., Ind. Eng. Chem., 42, № 6, 1252 (1950).
47. Jones L. W., Kennedy R. E., Ind. Eng. Chem., 22, № 2, 146 (1930).
48. Jones R. M., Ind. Eng. Chem., 25, № 4, 394 (1933).
49. Peters G., Ganter W., Angew. Chem., (2), 51, 30 (1938).
50. Conrad H. F., Jones C. W., Limits of Inflammability in Vapors, U. S. Bureau of Mines Bull., 279, Rev. Ed. (1938).
51. Burden F. A., Bourgoyne J. H., Proc. Roy. Soc. (London), A, 199, 328 (1949); C. A., 44, 2340-f (1950).
52. Haenni E. O., Affens W. A., Lento H. G., Ind. Eng. Chem., 51, № 5, 685 (1951).
53. Peytral E., Bull. Soc. chim. France, 39, 206 (1926).
54. Bourgoyne J. H., Burden F. A., Nature, 162, 181 (1948); C. A., 42, 7985-c (1948).
55. Bourgoyne J. H., Burden F. A., Nature, 163, 723 (1949); C. A., 43, 5951-g (1949).
56. Bourgoyne J. H., Neale R. F., Fuel, 32, 5 (1953); C. A., 47, 2578-a (1953); РЖхим, 1953, № 1, 165.
57. Bourgoyne J. H., Bett K. E., Muir R., Proc. Symp. Chem. Process Hazards, Spec. Reference Plant Design, Manchester, 1960, p. 30; C. A., 59, 3853-d (1963).
58. Friedman R., Burke E., J. Chem. Phys., 21, № 1, 165 (1953); РЖхим, 1953, № 2, 1477.
59. Friedman R., Burke E., Fifth Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publ. Corp., New York, 1955, p. 596—603; РЖхим, 1957, 30031.
60. Hashiguchi J., J. Soc. Org. Synt. Chem. Japan, 22, № 6, 454 (1964).
61. Courtney W. L., Clark W. I., Slough C. T., J. Am. Rocket Soc., 32, 1530 (1962).
62. Wurtz A., Ann. chim., (3), 69, 317, 355 (1863).
63. Меншуткин Н., Лекции по органической химии, С-Петербург, 1897, стр. 270.
64. Müller B., Chem. Ztg., 44, 513 (1920).
65. Berkowitz L. M., Rylander P. N., J. Am. Chem. Soc., 80, № 24, 6682 (1958); РЖхим, 1959, № 11, 38520.
66. Bone W., Proc. Roy. Soc. A, 143, 16 (1933).
67. Bourgoyne J. H., Кариг Р. К., Trans. Farad. Soc., 48, 234 (1952); C. A., 46, 8479-i (1952).
68. Тодес О. М., Андрианова Т. И., ДАН СССР, 88, № 3, 515 (1953); РЖхим, 1953, № 1, 155.
69. Тодес О. М., Андрианова Т. И., ЖФХ, 27, № 10, 1485 (1953); РЖхим, 1954, № 14, 33901.
70. Orzechowski A., MacCormack B. E., Can. J. Chem., 32, № 4, 388 (1954); РЖхим, 1956, № 23, 74443.
71. Wurtz A., Ann. chim., (3), 69, 317, 355 (1863).
72. Linnemann E., Monatsh. Chem., 6, 369 (1865).
73. Sabatier P., Durand I., C. r., 182, 826 (1926).
74. Герм. пат. 563625, 1931 г.; C. A., 27, 1012 (1933).
75. Герм. пат. 573535; C., 1933, I, 3628.

76. Зимаков П. В., Химическая переработка нефтяных углеводородов (Труды Всесоюзного совещания по комплексной химической переработке нефтяных газов), Изд. АН СССР, 1956, стр. 530—535.
77. Tepma Shoko, Kwan Takao Shokuba i, Catalyst, № 15, 11 (1958); РЖхим, 1959, № 20, 70800.
78. Scott C., J. Org. Chem., 22, 1118 (1957).
79. Каширский М., ЖРФХО, 13, 76 (1881).
80. Heckert W., Meck F., J. Am. Chem. Soc., 51, 2706 (1929).
81. Красуский К., ЖРФХО, 34, 537 (1902).
82. Ипатьев В. Н., Леонтович В., Бер., 36, 2016 (1903).
83. Nef I., Liebigs Ann., 335, 197 (1904).
84. Fourneau E., Tiffeneau M., C. r., Acad. Sci. Colon., 140, 1595 (1905).
85. Фурукава Д., Саегуса Т., Полимеризация альдегидов и оксеев, Изд. «Мир», 1965, стр. 174—296.
86. Юрьев Ю. К., Новицкий К. Ю., ДАН СССР, 63, 285 (1948).
87. Twigg G. H., Trans. Farad. Soc., 42, 284, 657 (1946).
88. I. G. Farbenindustrie, A. G., герм. пат. 528822, 1922 г.; C. A., 25, 5175 (1931).
89. I. G. Farbenindustrie, A. G., герм. пат. 535651, 1930 г.; C. A., 26, 994 (1932).
90. Герм. пат. 547641, 1930 г.
91. Пат. США 2660609; РЖхим, 1954, 372.
92. Фаворский А. Е., ЖРФХО, 38, 741 (1906).
93. Наумов А. И., ЖФХ, 22, № 7, 797 (1948); C. A., 42, 8598-d (1948).
94. Twigg G. H., Proc. Roy. Soc. (London), 188A, 92 (1946).
95. Пакен А. М., Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962, стр. 36—38.
96. Baize T. H., Ind. Eng. Chem., 53, № 11, 903 (1961).
97. Staudinger H., Schweitzer O., Ber., 62, 2395 (1925).
98. Штаудингер Г., Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935, стр. 285—333.
99. Порпер Н., Chem. Eng., 70, № 1, 91 (1963).
100. Hashiguchi J., J. Soc. Org. Synt. Chem. (Japan), 22, № 6, 454 (1964).
101. Worsford D., Eastham A., J. Am. Chem. Soc., 79, № 4, 897 (1957); РЖхим, 1957, № 16, 54620.
102. Gee G., Higginson W. C. E., Jackson J. B., Polymer, 3, № 2, 231 (1962); C. A., 58, 11474 (1963).
103. Furukawa J., Saigusa T., Tsuruta T., Kakogawa G., Makromol. Chem., 36, 25 (1959); C. A., 54, 5987-b (1960).
104. Gupta A. K., J. Soc. Chem. Ind., 68, 179 (1940).
105. Крылов О. В., Синяк Ю. Е., Высокомол. соед., № 6, 898 (1961).
106. Малиновский М. С., Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, 1961, стр. 411.
107. Freudenberg H., Liebigs Ann., 433, 230 (1923).
108. Зимаков П. В., Окись этилена, Госхимиздат, 1946, стр. 45.
109. Sauter E., Z. Phys., 21, 161 (1933).

# ОБЗОР ОТДЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ОКСИ ЭТИЛЕНА

Характерным свойством окиси этилена и ее гомологов является чрезвычайная склонность к взаимодействию с различными органическими и неорганическими соединениями. Это свойство связано со способностью атома кислорода в молекуле окиси этилена переходить в оксониевое состояние. Подобный переход в новое валентное состояние осуществляется путем присоединения положительного иона, особенно легко — протона.

Образование весьма реакционноспособной промежуточной, оксониевой формы



предопределяет легкость реакций между окисью этилена и соединениями, имеющими лабильный атом водорода. В результате этих реакций, как правило, образуются вещества с гидроксильной группой в β-положении.

Ниже рассмотрены реакции окиси этилена с важнейшими соединениями различных классов.

## Взаимодействие с водой

Окись этилена смешивается с водой во всех отношениях. Раствор окиси этилена в воде при комнатной температуре весьма устойчив. Если выдерживать ~0,5%-ный раствор окиси этилена в воде при комнатной температуре в течение 22 суток, то лишь 50% от исходного количества окиси этилена подвергнется превращению<sup>1</sup>. Устойчива также смесь паров окиси этилена и воды при температурах порядка 200 °С. Однако бывает достаточно небольших количеств катализатора, чтобы реакция образования этиленгликоля прошла быстро даже при комнатной температуре. Тепло-

вой эффект этой реакции весьма значителен и составляет<sup>2-4</sup> 17—23 ккал/моль.

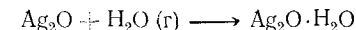
Малая скорость гидратации окиси этилена в обычных условиях объясняется, вероятно, особенностями строения ее молекулы. Реакционная способность α-окисей зависит в большей степени от строения<sup>5</sup> их молекул, чем от молекулярного веса. Особенно благоприятно протекает гидратация при наличии в молекуле α-окиси третичного атома углерода (табл. 25).

ТАБЛИЦА 25

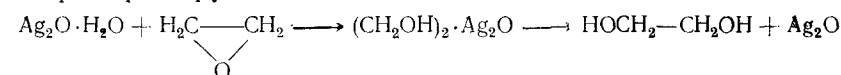
Характер взаимодействия<sup>5</sup> α-окисей различного строения с водой

Строение α-окиси	Температура кипения °С	Характер взаимодействия с водой
	10,7	При обычных температурах реагирует очень медленно. Быстрая реакция наступает только при нагреве выше 100 °С (лучше до 160—180 °С)
	34	Заметно реагирует только при значительном нагревании. Полностью реакция проходит в течение 8 ч при нагреве до 100 °С
	56—57	Реагирует при слабом нагревании
	51—52	Очень быстро реагирует даже при комнатной температуре

Реакция между окисью этилена и водой сильно катализируется водородными ионами<sup>6</sup> и особенно серной кислотой. При гидратации окиси этилена в паровой фазе<sup>4</sup> в присутствии фосфорной кислоты, силикагеля или тория образуется альдегид, а не гликоль. Окись серебра и алюминий катализируют гидратацию окиси этилена до этиленгликоля. Предполагается<sup>4</sup>, что реакция протекает через образование промежуточного адсорбционного комплекса

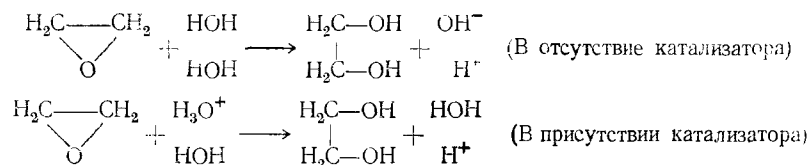


который реагирует с окисью этилена

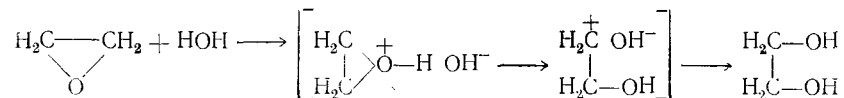


Кинетика реакции гидратации окиси этилена исследовалась dilatометрическим методом<sup>1</sup> в присутствии хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$ , анион которой не реагировал заметно с окисью этилена, что способствовало постоянству pH смеси. Путем экстраполяции

Предполагалось<sup>1</sup>, что при гидратации к молекуле окиси этилена поочередно присоединяются ионы разного знака. Вначале должен присоединяться анион, так как окись этилена, по мнению авторов, не является основанием и присоединять протон не может. Схематически течение процессов гидратации окиси этилена изображалось<sup>1</sup> так:



Представляется более правильным рассматривать механизм этой реакции с учетом образования оксониевой формы окиси этилена, которая гораздо более реакционноспособна, чем сама окись этилена. В отсутствие катализаторов механизм гидратации можно представить следующим образом:



Ускоряющее действие оснований сводится, по-видимому, к повышению активности связи  $O-N$  в том соединении, с которым реагирует окись этилена. Этим объясняется способность щелочных катализаторов направлять процесс в сторону образования полисоединений<sup>7, 8</sup>.

Отметим некоторое сходство отношения этилена и его окиси к воде, которое можно объяснить сходством строения их молекул. Валентное состояние углеродных атомов у этих соединений близко к триплетному<sup>9</sup>. Этилен и окись этилена образуют с водой весьма близкие по составу кристаллогидраты. Состав кристаллогидрата этилена определяется формулой<sup>10</sup>  $C_2H_4 \cdot 6H_2O$ , теплота его образования составляет 15,4 ккал/моль. Окись этилена также способна образовывать с водой кристаллическое соединение<sup>11-13</sup>. Очень легко образуется гидрат при сливании предварительно охлажденных окиси этилена и воды. Подробнее условия образования гидрата окиси этилена описаны на стр. 36 и 50.

В качестве катализатора при парофазной гидратации можно использовать соли фосфорной кислоты<sup>14</sup>. Окись этилена гидратируется на 90% при пропускании ее вместе с водяным паром при 200—400 °С над смесью моно- и трикальцийфосфата ( $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 2,75$ ) с 0,1—1% фосфата меди. При соотношении окиси этилена и воды, равном 1 : 2 или 1 : 6, получается 30—33%-ный водный раствор этиленгликоля, свободный от полигликолей.

Непрерывный процесс гидратации окиси этилена можно осуществлять с применением ионообменной смолы, взвешенной в жидкой реакционной массе<sup>16</sup>. При использовании около 300 л ионообменной смолы при 100 °С можно превратить в этиленгликоль более 220 т окиси этилена без регенерации катализатора.

Реакцию гидратации можно также вести при барботировании окиси этилена в суспензию ионообменной смолы (сульфированный уголь) в воде<sup>17</sup>.

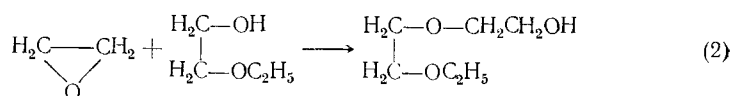
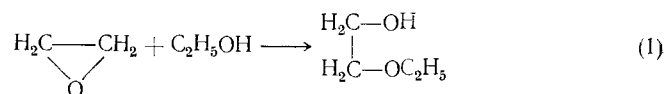
При изучении<sup>18</sup> каталитической активности кислых ионообменных смол в реакции гидратации окиси этилена в интервале 80—180 °C было установлено три типа адсорбции окиси этилена на сухом катализаторе. При температуре выше 150 °C стадиями, определяющими скорость процесса, являлись не гидратация окиси этилена, а адсорбция ее на активных центрах катализатора и процесс массопередачи продуктов в газовой фазе. Скорость гидратации окиси этилена в паровой фазе на этих смолах прямо пропорциональна<sup>19</sup> парциальному давлению окиси эти-

лена и количеству воды, адсорбированному на смоле. В некоторых опытах конверсия достигала 54%, причем селективность процесса (отношение количества получаемого этиленгликоля к общему количеству гликолей) была выше 80%.

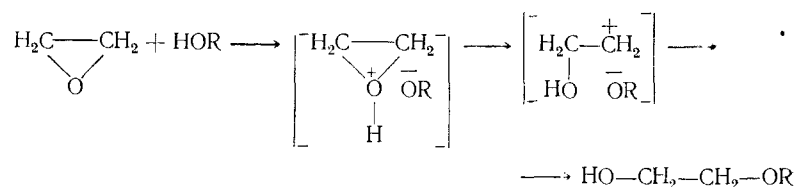
Таким образом, использование ионообменных смол в качестве катализаторов гидратации окиси этилена позволяет проводить реакцию при незначительном давлении, при этом аппаратура подвергается меньшей коррозии и не требуются высокие температуры. В литературе<sup>20</sup> имеются подробные сведения о промышленном процессе гидратации окиси этилена в этиленгликоль.

### Взаимодействие с гидроксилсодержащими соединениями

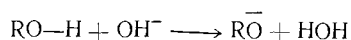
При обычных условиях окись этилена еще менее склонна к взаимодействию с этиловым спиртом, чем с водой. В паровой фазе окись этилена также весьма трудно реагирует со спиртом<sup>21</sup>. Реакцию между спиртами и окисью этилена можно осуществить или при нагревании смеси в автоклаве, или после прибавления к ней катализатора. В зависимости от количества окиси этилена образуются моноалкильные эфиры этиленгликоля (1) или полигликолей (2):



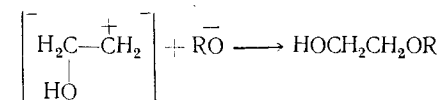
Катализаторами для этих процессов могут служить соединения кислотного и щелочного характера. Ускоряющее действие кислот сводится к облегчению присоединения протона к молекуле окиси этилена с образованием промежуточного оксониевого соединения:



При добавлении щелочного реагента, по-видимому, облегчается разрыв связи O—H в молекуле спирта



что ускоряет реакцию с окисью этилена:



Катализаторами могут быть подкисленные гидросиликаты алюминия<sup>22</sup> или трехфтористый бор<sup>23</sup>, а также диалкилсульфаты<sup>24</sup>.

Конденсацию окиси этилена с низшими спиртами и с фенолом<sup>25</sup> проводили, непрерывно пропуская соответствующую смесь при давлении 30 ат через эмалированную колонку, нагретую до 180 °С. В более мягких условиях (температура не выше 160 °С, катализатор — едкая щелочь) удается проводить конденсацию окиси этилена с одноатомными спиртами, содержащими более 7 атомов углерода в молекуле<sup>26</sup>. В результате конденсации образуются эфиры ди- и триэтиленгликолей, которые можно применять в текстильной<sup>27</sup>, бумажной, лакокрасочной, парфюмерной и других отраслях промышленности.

Свойства продуктов конденсации окиси этилена со спиртами зависят от числа оксиэтильных групп в молекулах получаемых эфиров.

Быстрое снижение стоимости производства неионогенных поверхностно-активных веществ на основе окиси этилена, разнообразные физико-химические и технические свойства соединений этой группы привели к бурному росту их производства<sup>28</sup>.

Изготавливаемые на основе окиси этилена поверхностно-активные вещества представляют собой вязкие жидкости или мягкие пасты. Конденсацию проводят обычно в присутствии щелочного катализатора<sup>29</sup>; при этом можно значительно снизить температуру конденсации и избежать смолообразования. Например, диметиланилин устраняет смолообразование<sup>30</sup> при конденсации диметилвинилэтилкарбинола с окисью этилена.

Для конденсации окиси этилена и других окисей олефинов со спиртами при обычной температуре или при слабом нагревании используют<sup>31</sup> в качестве катализатора сильно щелочной реагент — гидроокись бензилтриметиламмония  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ .

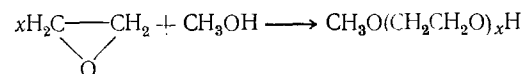
Обработывая многоатомные спирты, в частности трехатомные (триметилпропан или 1,3,5-гексантиол), окисью этилена при 180—190 °С в токе азота, можно получить воскообразную массу, по виду напоминающую продукты полимеризации окиси этилена<sup>32</sup>. Процесс проводят в присутствии металлического натрия (0,2% от количества спирта) при следующем соотношении: 20 моль окиси этилена на каждую гидроксильную группу в молекуле спирта. Полученный продукт легко растворяется в органических растворителях, благодаря чему в композиции с другими пленкообразующими он находит применение в качестве лака.



Для конденсации окиси этилена со смесью насыщенных спиртов  $C_{16}-C_{18}$  с прямой цепью<sup>33</sup> (средний молекулярный вес 257) в качестве катализаторов использовали едкий натр и эфират фтористого бора. Максимальное превращение происходило в присутствии щелочных катализаторов и при возможно более полном удалении воды из реакционной смеси. Реакция проводилась в отсутствие воздуха и влаги при 150—160 °C на щелочных катализаторах и при 125 °C — с использованием эфирата фтористого бора. Полученные продукты состояли в основном из гликолевых эфиров с примесью полиэтиленгликоля. При молярном соотношении окись этилена : спирт = 5 : 1 в присутствии  $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$  образуется 68% гликолевых эфиров (мол. вес 430), 19% полигликолевых эфиров (мол. вес 700), 5% летучих веществ (состоящих примерно на 70% из диоксана и на 30% из метилдиоксолана) и 8% веществ неустоявшегося строения. Использование в качестве катализатора едкого натра повышает выход гликолевых и полигликолевых эфиров.

При взаимодействии окиси этилена с алифатическими одноатомными первичными или вторичными спиртами от  $C_{10}$  до  $C_{17}$  образование полигликолевого эфира происходило в две стадии<sup>34</sup>. Сначала реакцию проводили при 80 °C в присутствии кислотных катализаторов (борхлорид, аммонийфторид) при соотношении компонентов 1 : 1. Вторая стадия — присоединение окиси этилена — проводится в присутствии щелочного катализатора. Образующийся полиэфир обладает втрое большим смачивающим действием, чем продукт, полученный в присутствии только щелочного катализатора.

Реакция образования полиэтиленгликольмоноалкиловых эфиров, в частности метилового эфира<sup>35</sup>, протекает по уравнению:



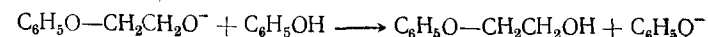
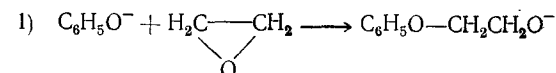
Процесс проводят при 0—30 °C и молярном соотношении окись этилена : спирт = 4 : 1. При pH 0,2—0,4 выход продуктов составляет 80—82%.

Для присоединения окиси этилена к органическим гидроксилсодержащим соединениям в качестве катализатора можно использовать катионообменную смолу в  $H^+$ -форме<sup>36</sup>. Если через слой сульфированного сополимера (92% стирола и 8% дивинилбензола) с размером зерен 0,74—0,83 мм при температуре ~100 °C пропускать смесь окиси этилена (10 вес. %) с этиловым спиртом (90 вес. %) со скоростью 1 объем смеси на 1 объем ионита в час, то в получаемой жидкости не содержится окись этилена. Катализатор активен в течение 20 суток. Реакцию можно проводить с разными спиртами и использовать различные катионообменные смолы.

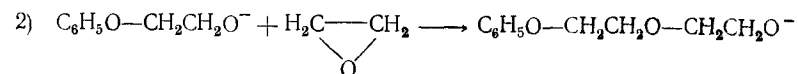
В литературе<sup>37</sup> описано много методов получения различных эфиров гликолей и других многоатомных спиртов (глицерин, сорбит, пентозы, кетозы и др.) на основе окиси этилена и указаны возможности их применения. С целью получения гидрофильных промежуточных продуктов для синтеза поверхностно-активных веществ на основе окиси этилена предложены многоатомные спирты<sup>38</sup> (глицерин, глюкоза, пентаэритрит и др.).

Для получения эфиров полиэтиленгликолей наряду с алифатическими спиртами применяются фенолы<sup>37</sup>. При эквимольном соотношении окиси этилена и фенола получается преимущественно монофениловый эфир этиленгликоля. Почти полное отсутствие фениловых эфиров ди- и триэтиленгликолей можно объяснить более кислым характером гидроксильной группы фенола по сравнению со спиртовой группой. В качестве примера можно привести реакцию получения моноэфира этиленгликоля (выход 95%) после четырехчасового нагревания эквимольных количеств фенола и окиси этилена при 200 °C в автоклаве<sup>39</sup>. При избытке окиси этилена происходит наращивание полиоксиэтиленовой цепи.

В результате исследования кинетических закономерностей этого процесса было установлено<sup>40</sup>, что присоединение окиси этилена к фенолу носит ионный характер и катализируется фенолятионом. Реакция протекает в несколько стадий, причем образование моногликольфенилового эфира на первой стадии процесса



протекает со значительно большей скоростью, чем образование полигликолевого эфира на второй стадии:



Энергия активации составила  $15,8 \pm 0,2$  ккал/моль для первой стадии и  $16,4 \pm 0,2$  ккал/моль — для второй стадии.

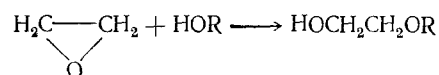
В последнее время повышенный интерес вызывает реакция окиси этилена с алкилированными фенолами. Продукты этой реакции можно применять в качестве моющих веществ. Обработывая окисью этилена алкилированные фенолы, например *n*-изооктилфенол и др., получают продукт с высокой моющей способностью<sup>41</sup>. Применение металлического натрия в качестве катализатора для подобных реакций приводит к быстрому и полному превращению<sup>42</sup> окиси этилена.

В зависимости от содержания оксиэтильных групп алкилфениловые эфиры полиэтиленгликолей применяются не только

как моющие вещества, но широко используются в текстильной промышленности<sup>43</sup>, а также в качестве растворителей<sup>44</sup>.

Оксид этилена может конденсироваться с многоатомными спиртами<sup>45</sup>. При этерификации продуктов конденсации высшими жирными кислотами получаются прекрасные эмульгаторы. Даже такое сложное вещество, как целлюлоза, способно конденсироваться с оксидом этилена. При действии на целлюлозу (хлопчатобумажная вата или ткань<sup>50</sup>) оксид этилена<sup>46</sup> при 50 °C образуется соединение, в котором одна оксиэтильная группа приходится на 32 моносахаридных остатка  $C_6H_{10}O_5$ . Присутствие разбавленной щелочи увеличивает скорость этерификации. Этерификацию целлюлозы газообразной оксидом этилена можно проводить в присутствии кислотных катализаторов<sup>52</sup> или при повышенном давлении<sup>53</sup>.

С лигнином оксид этилена<sup>47, 48</sup> в присутствии 18%-ного раствора NaOH образует оксиэтильное производное:

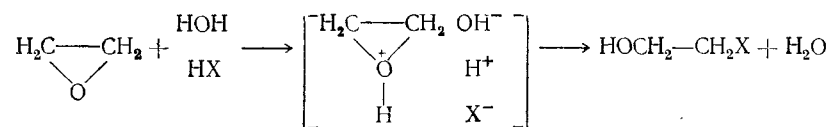


Пары оксид этилена действуют на древесину<sup>49</sup> следующим образом. Кусочек древесины, пропитанный щелочью, после обработки оксидом этилена становился рыхлым и, увеличиваясь в объеме, заполнял всю пробирку, в которой проводился опыт. В то же время объем древесины, не обработанной щелочью, под действием паров оксид этилена не изменялся.

В результате действия оксид этилена на этилцеллюлозу можно получить растворимые в воде этоксипроизводные<sup>51</sup>.

#### Взаимодействие с неорганическими кислотами и их солями

Оксид этилена и ее гомологи в водных растворах легко реагируют с галогеноводородами, образуя галоидгидрины:



Бромистый и иодистый водород<sup>54, 55</sup> реагируют с  $\alpha$ -оксиями более энергично, чем хлористый водород.

Реакция образования этиленхлоргидрина была подробно изучена еще Вюрцем<sup>56</sup>. Тепловой эффект присоединения газообразного хлористого водорода к оксиду этилена составляет<sup>57</sup> 36 ккал/моль. Для полного превращения оксид этилена необходим значительный избыток хлористого водорода.

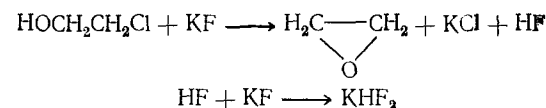
Оксид этилена быстро реагирует<sup>58</sup> также со сжиженным хлористым водородом (т. кип. —85 °C).

В водных растворах хлористый водород вначале присоединяется к оксиду этилена с большой скоростью<sup>59</sup>, но реакция не доходит до конца. Даже в концентрированной соляной кислоте не удается превратить в этиленхлоргидрин более 60% оксид этилена; это объясняется тем, что одновременно идет побочная реакция образования этиленгликоля. Если в холодную крепкую соляную кислоту ввести значительное количество оксид этилена, особенно без достаточного перемешивания, то реакция иногда идет настолько бурно, что сопровождается взрывом.

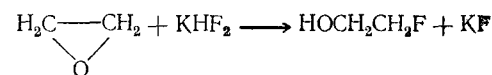
Особым образом взаимодействует оксид этилена с фтористым водородом. При действии оксид этилена на водный раствор фтористого водорода<sup>60</sup> фторгидрин не образуется. При пропускании оксид этилена в 30%-ный раствор плавиковой кислоты образуется<sup>61</sup> этиленгликоль с небольшой примесью диэтиленгликоля.

При обработке фтористым водородом разбавленного раствора оксид этилена в диэтиловом эфире<sup>62</sup> получается этиленфторгидрин с выходом 40% от теоретического. Наряду с этиленфторгидрином в продуктах реакции были обнаружены  $\beta$ -фторэтиловый эфир гликоля (5—10% в расчете на оксид этилена), полиэтиленфторгидрин, этиловый спирт и моноэтиловый эфир гликоля (до 10%). Выход этиленфторгидрина зависит от концентрации оксид этилена в диэтиловом эфире. Наибольший выход достигается при действии фтористого водорода на 5—6%-ный раствор оксид этилена в диэтиловом эфире; повышение концентрации оксид этилена в эфире до 20% приводит к уменьшению выхода этиленфторгидрина. Концентрация воды в эфире также существенно влияет на выход этиленфторгидрина. Оптимальное содержание воды 1,5—2,0%. При действии безводного фтористого водорода оксид этилена полимеризуется.

Разработанный метод позволил получать фторгидрины из гомологов оксид этилена<sup>63</sup>. Установлено<sup>63</sup> также, что можно обменивать атом хлора в этиленхлоргидрине на атом фтора взаимодействием безводного этиленхлоргидрина с безводным фтористым калием. Реакция протекает в две стадии. Сначала образуется оксид этилена и выделяется HF, реагирующий с KF:



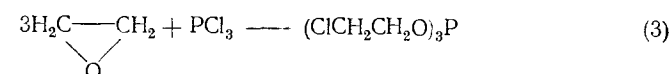
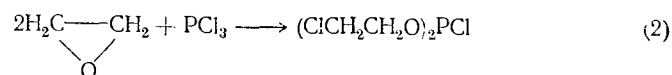
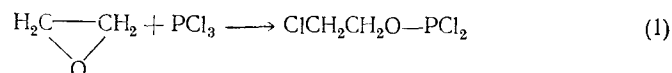
Оксид этилена затем взаимодействует с  $KHF_2$  с образованием этиленфторгидрина:





### Взаимодействие с галоидными соединениями фосфора, мышьяка, сурьмы и кремния

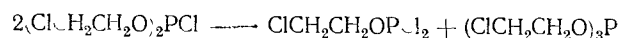
При взаимодействии окиси этилена с пятихлористым фосфором образуется дихлорэтан<sup>74</sup>. С треххлористым фосфором образуются хлорэтиловые эфиры фосфористой кислоты и ее хлорангидридов<sup>75-77</sup>. В зависимости от количества окиси этилена образуются следующие эфиры:



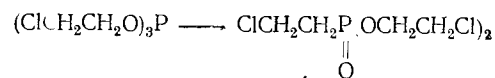
При образовании соединения окиси этилена и треххлористого фосфора валентность фосфора не изменяется, а группа  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  внедряется между атомами фосфора и хлора.

Хлорангидрид  $\beta$ -хлорэтилфосфористой кислоты (1) довольно стоек к нагреванию (при нагревании 5 ч до кипения основные свойства его не изменяются), но энергично гидролизуетс и бурно реагирует с азотной кислотой.

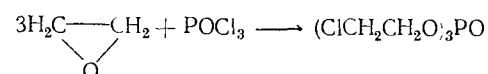
Хлорангидрид  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилфосфористой кислоты (2) разлагается при нагревании с выделением желтого фосфора и легко диспропорционируется, даже самопроизвольно, по уравнению:



Превращение  $\beta, \beta', \beta''$ -трихлортриэтилового эфира фосфористой кислоты (3) происходит только при нагревании и идет с образованием соединения пятивалентного фосфора:



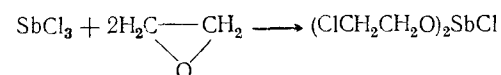
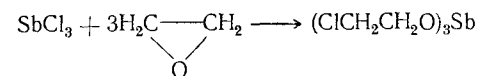
Продуктом присоединения окиси этилена к хлорокиси фосфора является  $\beta, \beta', \beta''$ -трихлортриэтиловый эфир фосфорной кислоты<sup>32</sup>:



Аналогично треххлористому фосфору взаимодействует с окисью этилена треххлористый мышьяк<sup>78</sup>. Образующиеся хлорэтиловые эфиры мышьяковистой кислоты представляют собой бесцветные, легко гидролизующиеся жидкости. При действии окиси этилена

и других  $\alpha$ -окисей на метил-, этил- и фенилди-хлорарсин были получены соответствующие эфиры<sup>79, 80</sup>. Но при реакции окиси этилена с фениларсином  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}_2$  не удалось выделить ожидаемый  $\beta, \beta'$ -оксиэтилфениларсин<sup>80</sup>.

Треххлористая сурьма при комнатной температуре легко конденсируется с окисью этилена, образуя полные и неполные эфиры<sup>81</sup>:



Неполный эфир был получен в толуольном растворе. При гидролизе эти эфиры дают этиленхлоргидрин.

При реакции<sup>82</sup> окиси этилена с пятихлористой сурьмой не удалось выделить в чистом виде эфир  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{SbCl}_2$ ; основными продуктами реакции явились диоксан, этиленхлоргидрин, дихлорэтан и хлорокись сурьмы. Эти же продукты были получены и с треххлористой сурьмой, причем эфир  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{SbCl}_2$  выделить также не удалось. Причиной неудачи, по-видимому, является довольно высокая температура процесса (180—200 °C).

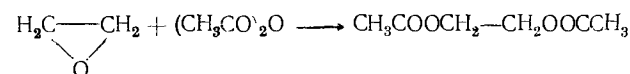
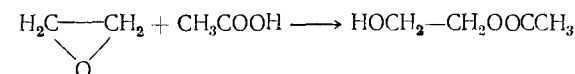
Выделить продукты реакции окиси этилена с треххлористым висмутом не удалось<sup>81</sup>.

При реакции окиси этилена с четыреххлористым кремнием и алкил- или арилхлорсиланами<sup>83, 84</sup> получаются  $\beta$ -галоидалкоксипроизводные кремния с хорошими выходами.

### Взаимодействие с органическими кислотами, их ангидридами и эфирами

При реакции окиси этилена с органическими кислотами получаются моноэфиры гликолей, с ангидридами кислот — полные эфиры гликолей.

Уксусноокислые эфиры этиленгликоля были получены<sup>85</sup> при нагревании окиси этилена с уксусной кислотой и уксусным ангидридом:



Оба процесса имеют промышленное значение. Катализаторами для них могут служить серная кислота<sup>86</sup>, хлорное железо<sup>87</sup>, подкисленные гидросиликаты<sup>88</sup> (рН не более 3).

Установлено, что взаимодействие окиси этилена с уксусной кислотой при 100—110 °С протекает в две стадии<sup>89</sup>. Вначале образуется моноацетат гликоля, который на определенном этапе в присутствии ацетата натрия реагирует с окисью этилена, образуя уксуснокислый эфир диэтиленгликоля. Изучена кинетика обеих стадий процесса и получено общее кинетическое уравнение.

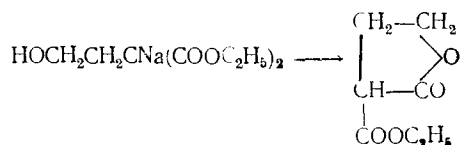
В послевоенные годы детально исследовались реакции окиси этилена с высшими жирными кислотами и их ангидридами, с ненасыщенными кислотами и маслами. В результате этих исследований были созданы новые виды моющих веществ, пластических масс, пленочных материалов, лаков и т. д. Широкое применение в текстильной промышленности получили воскообразные продукты реакции окиси этилена с пальмитиновой, стеариновой и подобными кислотами<sup>90</sup>. Процесс проводится в потоке при температуре не ниже 150 °С с применением в качестве катализаторов солей этих кислот<sup>91, 92</sup> и щелочных металлов. Вместо свободных жирных кислот чаще применяют талловое масло, которое после обработки окисью этилена при 175—340 °С под давлением дает моющее средство<sup>93</sup>. При молярном соотношении окиси этилена и таллового масла 16:1 получается легкоподвижное прозрачное масло, используемое в качестве гидравлической жидкости<sup>94</sup>.

При соответствующих условиях (давление 3—4 ат, температура 100 °С, кислотные или щелочные катализаторы) из окиси этилена и моноэфира терефталевой кислоты получают полиэтилен-терефталат<sup>95</sup>. Волокно из этого полимера выпускается в СССР под названием лавсан, в Англии — терилен, в США — дакрон и т. д.

Сложные эфиры, полученные полиоксиэтилированием нафтенных кислот, обладают высокой поверхностной активностью<sup>96</sup>. 3-Метокси-4-оксибензойная кислота, обработанная окисью этилена в присутствии алкоголята натрия, дает прочную и химически стойкую пленку<sup>97</sup>.

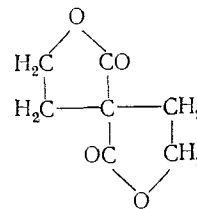
Продукт конденсации полиакриловой кислоты с окисью этилена применяется в качестве эмульгирующего средства<sup>98</sup>. Процесс проводят при 90 °С в течение 12—14 ч в водном растворе в присутствии гидроокиси калия. При конденсации окиси этилена с ангидридами многоосновных кислот<sup>99, 100</sup> получают ценные высокомолекулярные продукты.

Окись этилена довольно легко реагирует в среде абсолютного эфира с натриймалоновым эфиром<sup>101</sup> с образованием натриевого производного β-оксиэтилмалонового эфира. При подкислении полученное соединение переходит в лактон:



Этот же лактон с выходом 26% можно получить, проводя реакцию в среде абсолютного спирта в присутствии этилата натрия<sup>102</sup>.

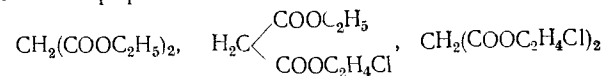
При конденсации избытка окиси этилена с натриймалоновым эфиром получается<sup>103</sup> дилактон с выходом 86%:



Катализаторами реакции являются пиридин или диэтиламин.

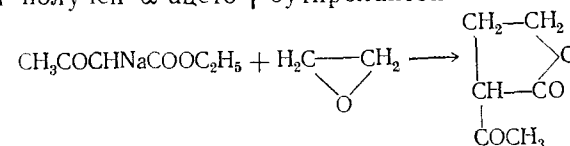
При перегонке продукта реакции окиси этилена с малоновым эфиром в присутствии хлористого алюминия были получены<sup>104</sup> две фракции: т. кип. 85—100 °С и т. кип. 130 °С. Установлено, что вторая фракция является γ-бутиролактоном.

При других опытах в этих же условиях вместо γ-бутиролактона была найдена<sup>105</sup> смесь β-хлорэтилэтилмалоната, ди-β-хлорэтилового эфира малоновой кислоты и исходных веществ

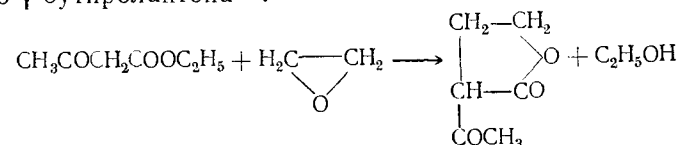


С различными дизамещенными окисью этилена натриймалоновый эфир реагирует с образованием лактонного кольца<sup>106</sup>.

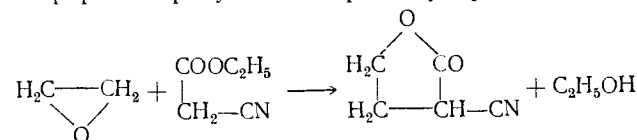
При конденсации окиси этилена с натрийацетоуксусным эфиром<sup>107</sup> был получен α-ацето-γ-бутиролактон:



Сам ацетоуксусный эфир реагирует в присутствии растворителя (ацетон, этанол и др.) с окисью этилена также с образованием α-ацето-γ-бутиролактона<sup>108</sup>:



При действии окиси этилена или ее гомологов на циануксусно-этиловый эфир<sup>109</sup> образуется нитрил бутиролактона:



## Взаимодействие с азотсодержащими основаниями

Реакция окиси этилена с аммиаком, приводящая к образованию этаноламинов<sup>110</sup>, ввиду ценных свойств этаноламинов и их простейших производных приобрела большое промышленное значение.

Совершенно сухие окись этилена и аммиак не взаимодействуют, но достаточно небольшого количества воды, чтобы реакция началась<sup>111</sup>. Такая роль воды распространяется и на реакции окиси этилена с аминами. Раньше считали<sup>112, 113</sup>, что вода благоприятствует диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$  на ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{OH}^-$ , взаимодействие которых с окисью этилена приводит к образованию этаноламинов. Эта схема имеет в настоящее время больше историческое, чем научное, значение. Современные представления о механизме реакции основываются на образовании промежуточного оксониевого соединения, легко возникающего в присутствии воды (стр. 90).

Ниже приведены названия продуктов, образующихся при реакции между окисью этилена и аммиаком, и указана их температура кипения:

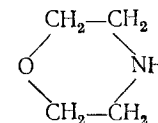
	Т. кип., °C
Моноэтаноламин $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ . . . .	171/750 мм рт. ст.
Диэтаноламин $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ . . . .	270/748 мм рт. ст.
Триэтаноламин $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ . . . .	277/150 мм рт. ст.

В зависимости от условий процесса, и главным образом от соотношения компонентов, выход отдельных аминов меняется. Моноэтаноламин можно получать при атмосферном<sup>114</sup> и при повышенном<sup>115</sup> давлении. Пропуская газообразную окись этилена через 20—25%-ный раствор аммиака при непрерывном охлаждении продуктов реакции, можно получить смесь, которая содержит преимущественно моно- и диэтаноламины<sup>116, 118</sup>. Особенно много данных имеется о методах получения триэтаноламина<sup>117</sup>.

Этаноламины разделяются вакуумной перегонкой. Все три этаноламина являются более слабыми основаниями, чем аммиак, и образуют со слабыми кислотами легко гидролизуемые соли. Физико-химические свойства этаноламинов и их растворов описаны в работе<sup>118</sup>.

Вследствие большой реакционной способности этаноламины используются для синтеза разнообразных продуктов<sup>119-121</sup>, которые применяются в текстильной, кожевенной и парфюмерной промышленности. Этаноламины широко применяются при очистке газов<sup>122</sup> от сероводорода, двуокиси углерода, цианистого водорода и т. д. и в других областях<sup>123-126</sup>.

Впервые синтезированный при дегидратации диэтаноламина 70%-ной серной кислотой<sup>127</sup> морфолин



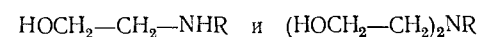
получил большое распространение как растворитель многих смол и как исходное сырье для синтеза стабилизаторов водно-масляных эмульсий<sup>128</sup>.

Гомологи окиси этилена реагируют с водным раствором аммиака менее энергично, чем сама окись. Обзор реакций различных оксидов алкиленов с аммиаком сделан в работе<sup>129</sup>.

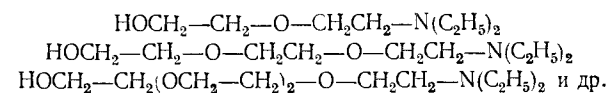
Была изучена реакция окиси этилена с аммиаком с целью получения пиридина над различными окисными катализаторами (окись алюминия<sup>130</sup>, окись магния<sup>131</sup>, окись цинка<sup>132</sup>, смешанные катализаторы<sup>133</sup>). Состав продуктов реакции зависит от вида катализатора. В конденсате присутствует целая гамма азотсодержащих гетероциклических соединений, но в очень незначительных количествах.

Первичные и вторичные амины алифатического ряда реагируют с окисью этилена также только в присутствии воды или спиртов. В зависимости от соотношения компонентов получаются алкилмоно- или алкилдиэтаноламины<sup>133, 134</sup>. Низшие первичные и вторичные аминоспирты представляют собой бесцветные, хорошо растворимые в воде маслянистые жидкости с сильными основными свойствами. Высшие аминоспирты являются твердыми веществами, не растворимыми в воде, но хорошо растворяющимися в эфире.

Взаимодействие окиси этилена с первичными аминами может привести к образованию аминоспиртов двух типов:



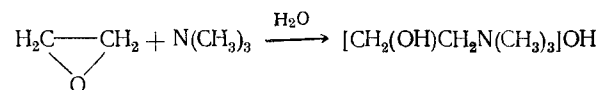
При реакции с вторичными аминами образуется только  $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ . Избыток окиси этилена способствует также образованию алкилированных аминоэтиловых эфиров этилен- или полиэтиленгликолей. Так, с диэтиламином при избытке окиси этилена<sup>137</sup> получается целый ряд продуктов



которые в виде солей применяются при крашении<sup>138</sup>. Условия реакции окиси этилена с этаноламинами описаны очень подробно<sup>133-136, 139, 140</sup>.

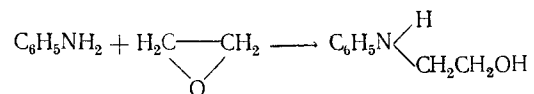
Вода является инициатором реакции окиси этилена с диэтиламином<sup>112</sup> и с 2-аминоацетальдегидом<sup>111</sup>; в отсутствие воды вторая реакция не идет.

Третичные амины в присутствии воды также реагируют с окисью этилена, образуя холин<sup>141</sup>:

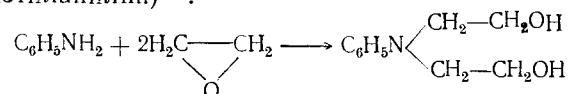


Получены также производные холина<sup>142</sup>. Холин и его производные являются физиологически активными веществами.

Ароматические и циклические амины реагируют с окисью этилена аналогично алифатическим аминам. Реакция между анилином и окисью этилена протекает по уравнению<sup>143</sup>:

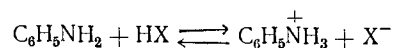


Наряду с моноэтаноланилином образуется диэтаноланилин (бис-β-оксиэтиланилин)<sup>144</sup>:

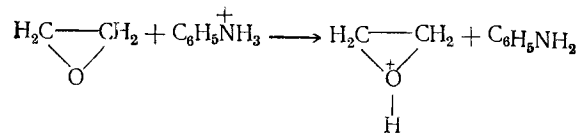


Несмотря на большое число исследований реакции окиси этилена с анилином<sup>145, 146</sup>, механизм и кинетика этого процесса стали изучаться лишь в последнее время<sup>147, 148</sup>. Было установлено<sup>148</sup>, что реакция имеет первый порядок по окиси этилена. Исследовалось также влияние на эту реакцию различных кислот, растворимых в анилине.

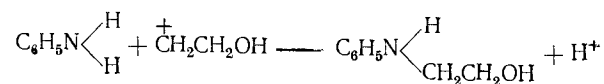
Каталитическое действие кислот объясняется образованием положительного иона



который в дальнейшем активирует молекулу окиси этилена:



Активирование может завершиться появлением на углеродном атоме положительного заряда:  $\text{CH}_2^+\text{CH}_2\text{OH}$ . При взаимодействии этого иона с молекулой анилина образуется моноэтаноланилин:



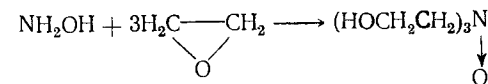
Энергия активации реакции, не катализируемой и катализируемой пикриновой кислотой, соответственно равна  $17,2 \pm 1,4$  и  $15,6 \pm 0,5$  ккал/моль. С увеличением силы кислоты ее каталитический эффект возрастает.

Конденсацию окиси этилена с анилином проводили, пропуская реакцию смесь над различными катализаторами. При использовании окиси алюминия<sup>149</sup> среди продуктов реакции был обнаружен индол. Над смешанным катализатором  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  (10 : 1 и 10 : 2) при 400—450 °C образуются хинолин, хинальдин, индол и др.<sup>150</sup>. Окись хрома направляет реакцию в сторону образования соединений с хинолиновым кольцом. При конденсации окиси этилена с анилином над окисью свинца при 420—440 °C образуются хинолиновые основания, среди которых преобладает хинальдин<sup>151</sup>.

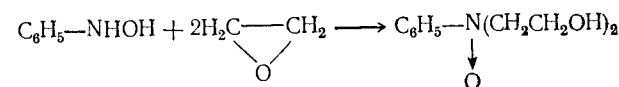
Аналогично анилину реагируют с окисью этилена и другие ариламины. Окись этилена взаимодействует также с бензиламином<sup>152</sup> и с дибензиламином<sup>153, 154</sup>. С выходом 80—90% (считая на вступивший в реакцию ариламин) были синтезированы соответствующие этаноларилины при реакции окиси этилена с *o*- и *n*-толуидинами, *o*- и *n*-анизидинами, β-нафтиламином<sup>155</sup>, α-нафтиламином, этиланилином, *o*-хлоранилином<sup>156</sup>, а также с другими ариламинами<sup>157</sup>. При нагревании до 150 °C вторичных алкилариламинов с окисью этилена образуются третичные этанолалкиламины<sup>158</sup> с высокими выходами.

Описаны продукты взаимодействия анилина, *n*-толуидина, *m*-аминофенола и др. с окисью этилена в присутствии различных альдегидов<sup>159</sup>. При нагревании нитроанилинов с окисью этилена получают β-этанольные производные<sup>160</sup>.

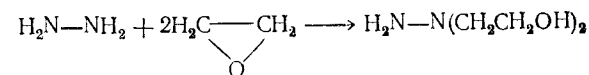
Аналогично аммиаку и аминам реагируют с окисью этилена гидроксилламин, гидразин и фенилгидразин. Так, гидроксилламин образует с окисью этилена окись триэтаноламина<sup>161</sup> (т. пл. 104—105 °C)



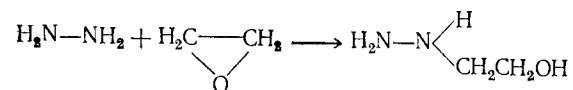
а фенилгидроксилламин — окись фенилдиэтаноламина:



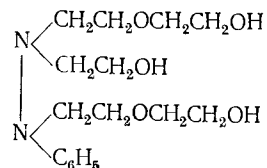
При реакции гидразина с окисью этилена получается диоксиэтилгидразин<sup>162</sup>



а в случае избытка гидразина — монооксиэтилгидразин:



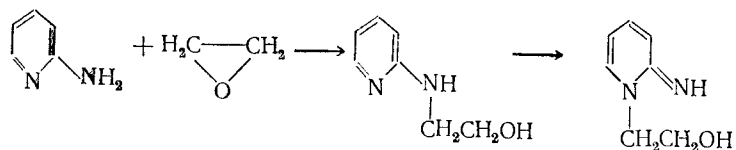
Фенилгидразин образует при конденсации с окисью этилена оксиэтилфенилгидразин<sup>153</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , густую некристаллизующуюся жидкость. При большом избытке окиси этилена (1 : 4) получается масло следующего строения:



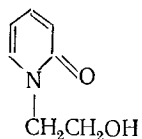
При конденсации окиси этилена с пиридином в водном растворе метилового спирта<sup>164</sup> получается бурый краситель неизвестного строения. Вода в этой реакции, вероятно, является донором протона<sup>189</sup>.

Хинолин, изохинолин и акридин реагируют с окисью этилена также с образованием красителей. Высокая чувствительность этих реакций позволяет использовать их для обнаружения окиси этилена в растворах и в газах.

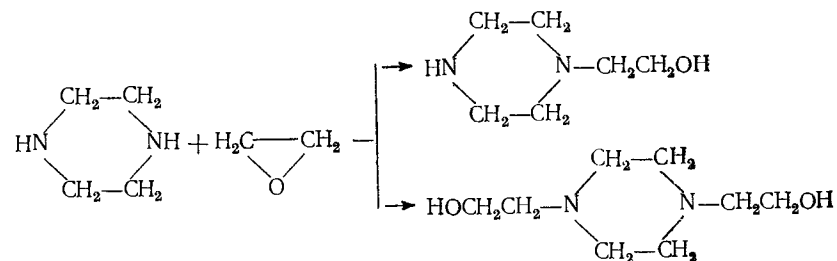
Интересная перегруппировка с образованием N-оксиэтилпиридонимина протекает при конденсации<sup>165</sup> 2-аминопиридина с безводной окисью этилена в метиловом спирте при 15—20 °С:



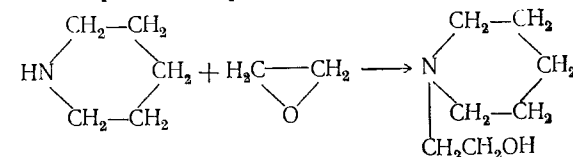
Вода (или спирт) являются необходимыми компонентами<sup>166</sup> при образовании N-оксиэтилпиридонимина. При щелочном гидролизе оксиэтилпиридонимина превращается в N-оксиэтилпиридон:



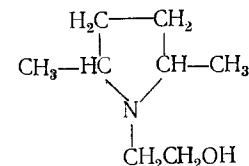
Пиперазин, конденсируясь с окисью этилена<sup>167</sup>, может давать два вида продуктов:



Аналогично протекает реакция с пиперидином<sup>168</sup>:

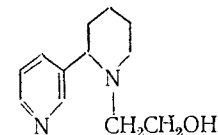


С 2,5-диметилпирролидином окись этилена, растворенная в метаноле, реагирует с образованием 1-оксиэтил-2,5-диметилпирролидина<sup>168</sup>:



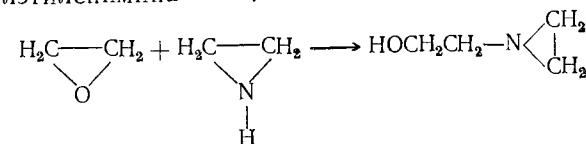
При взаимодействии окиси этилена с пирролом в запаянной трубке в присутствии воды можно получить трипиррол<sup>169</sup>.

С тетрагидрохинолином окись этилена образует N-оксиэтилдекагидрохинолин<sup>170, 171</sup> — желтое масло, которое постепенно меняет окраску при выдерживании на воздухе. Анабазин образует с 70%-ным выходом N-оксиэтиланабазин<sup>172</sup>



который при окислении марганцовокислым калием может давать никотиновую кислоту.

Окись этилена легко реагирует с этиленимином с образованием N-оксиэтилэтиленимина<sup>173, 174</sup>:

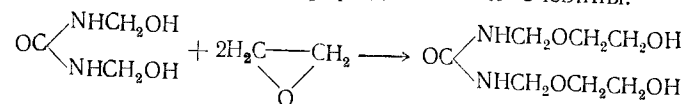




Окись этилена реагирует с имидами фталевой и янтарной кислот<sup>175</sup>. Для осуществления реакции с амидами требуются повышенная температура и щелочной катализатор<sup>176</sup>.

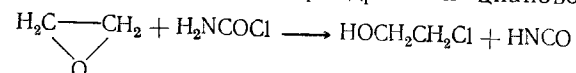
С целью получения биологически важных препаратов была исследована реакция окиси этилена с никотиновой кислотой и ее амидом<sup>177</sup>, а также с гистидином, метионином и цистеином<sup>178</sup>.

При реакции окиси этилена с диметилполмочевиной<sup>179</sup> образуется бис-β-оксиэтиловый эфир диметилполмочевины:

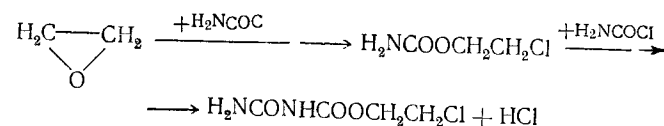


При действии окиси этилена в эфирном растворе на хлорангидрид карбаминовой кислоты<sup>180</sup> в зависимости от количества хлорангидрида процесс может идти по двум направлениям:

1) с образованием этиленхлоргидрина и циановой кислоты:



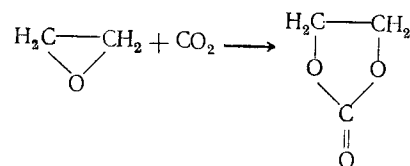
2) при избытке хлорангидрида или в присутствии соляной кислоты — с образованием уретана и эфира аллофановой кислоты:



Продукты конденсации окиси этилена с различными аминокислотами используются в качестве местных анестезирующих средств<sup>181, 183</sup>, эмульгаторов жиров и восков<sup>182</sup>, поверхностно-активных веществ, дезинфицирующих средств<sup>184</sup>, смачивающих и диспергирующих агентов<sup>185</sup>, а также применяются в других отраслях народного хозяйства<sup>186–189</sup>.

### Взаимодействие с двуокисью и окисью углерода

Окись этилена взаимодействует с двуокисью углерода только в присутствии катализатора и при повышенных давлении и температуре. Продуктом реакции является этиленкарбонат:



Этиленкарбонат в последнее время привлек к себе внимание как отличный растворитель высокомолекулярных соединений, а также как реагент, используемый при реакциях присоединения или конденсации с разрывом цикла в соединениях с активными атомами водорода.

Этиленкарбонат образует бесцветные кристаллы (т. пл. 38,5—39 °С), негигроскопичен, малоядовит, не обладает коррозионными свойствами<sup>190</sup>. При нагревании до 200—245 °С медленно разлагается на окись этилена и двуокись углерода; в присутствии кислот и щелочей температура разложения понижается до 125 °С. Этиленкарбонат легко растворяет такие высокомолекулярные соединения, как полиамиды, полиакрилонитрил и др. Это объясняется, по-видимому, большой полярностью его молекулы<sup>191</sup>.

Имеется несколько способов получения этиленкарбоната из этиленгликоля<sup>192–195</sup>, но в последние годы его получают непосредственным взаимодействием окиси этилена с двуокисью углерода. В промышленности взаимодействие окиси этилена и двуокиси углерода рекомендуется<sup>196</sup> проводить при медленном нагревании до 200 °С в присутствии активированного угля, пропитанного щелочью. Давление во время процесса поднимается до 150—180 ат. Реакция заканчивается через 4 ч, и после снижения давления получается смесь окиси этилена (88 вес. ч.) и этиленкарбоната (160 вес. ч.).

Существует еще один технический способ<sup>197</sup> получения этиленкарбоната — нагревание окиси этилена с избытком двуокиси углерода при 110—215 °С под высоким давлением с применением тетраэтиламмонийиодида в качестве катализатора. Катализаторами получения этиленкарбоната могут также служить безводные хлориды кальция и магния<sup>198</sup>. Реакцию между окисью этилена и двуокисью углерода при соотношении компонентов 1:1 или 2:1 проводят при 180—210 °С под давлением 100 ат. Выход этиленкарбоната составляет 57—85%.

Для примера можно привести условия получения этиленкарбоната: к охлажденной до 0 °С смеси из 200 г окиси этилена, 1 л диоксиана и 40 г пиридина прибавляют двуокись углерода до тех пор, пока давление не повысится до 30 ат (процесс проводят в автоклаве). Затем автоклав медленно нагревают до 180 °С. Полученный продукт (1361 г) охлаждают, нейтрализуют ледяной уксусной кислотой и фракционируют в вакууме. Выход этиленкарбоната — 209 г.

Катализаторами процесса получения этиленкарбоната являются также третичные основания: пиридин, акридин, триэтиламин<sup>199</sup>. Эти основания в условиях реакции (180—200 °С и 50—150 ат) с окисью этилена не реагируют.

Гомологи окиси этилена, например окись пропилена, окись бутилена и др., в присутствии третичных алкиламинов также реагируют с двуокисью углерода<sup>200</sup>. Рекомендуется проводить реак-

цию в растворителе (диоксан) при 180—260 °С и при 125—175 *at*. Требуемое количество катализатора может составлять от 0,1 до 12% от общего количества исходных веществ.

Известен каталитический метод получения алкиленкарбонатов<sup>201</sup> в присутствии четвертичных аммониевых соединений или ионообменных смол, содержащих четвертичные аммониевые группы. Процесс проводится при избыточном содержании двуокиси углерода (1000—5000 вес. %) в присутствии катализатора (1—2 вес. % от количества окиси алкилена) при 175—215 °С и 70—175 *at*. В качестве катализаторов используются окситриметилбензиламмоний, метилэтилпиперидин, этилбутилпирролидин и др.

Имеется детальное описание технологического режима и схемы процесса получения этилен- или пропиленкарбонатов на полужаводской установке<sup>202</sup>. Катализатором служит тетраэтиламмонийбромид, который получается в виде 10—15%-ного раствора при нагревании в реакторе смеси эквимольных количеств триэтиламина и бромистого этила в соответствующем алкиленкарбонате в течение 2 ч при 80—100 °С. Реакция между окисью этилена и двуокисью углерода проводится под давлением 105 *at* в течение 20—60 *мин* при определенном температурном режиме.

Этиленкарбонат, кроме использования в органическом синтезе для введения β-оксиэтильной группы, с успехом применяется в качестве газообразующего агента при изготовлении газонаполненных звукоизоляционных материалов на основе полиамидов, полиэфиров и др.<sup>203</sup>, для получения полиакрилонитриловой пряжи методом мокрого<sup>204</sup> и сухого прядения<sup>205</sup>. Этиленкарбонат можно использовать для экстрагирования из нефти углеводородов ароматического ряда<sup>206</sup>.

Методы синтеза этиленкарбоната, его химические свойства, возможности использования для синтеза органических соединений приведены также в работе<sup>207</sup>.

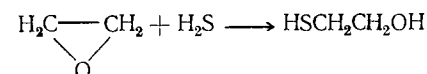
Взаимодействие окиси этилена с окисью углерода также происходит при повышенном давлении. Реакцию проводят в присутствии воды, спирта и кобальтового катализатора<sup>208</sup>. Получается смесь эфира β-оксипропионовой кислоты, взятого спирта и β-оксипропионата моноэтиленгликоля.

#### Взаимодействие с соединениями, содержащими серу

Окись этилена взаимодействует<sup>209</sup> с соединениями, содержащими серу, по связи S—H.

Окись этилена реагирует с сероводородом, причем реакция ускоряется<sup>210</sup> в присутствии веществ, содержащих гидроксильную группу. Наиболее эффективно реакция протекает в присутствии воды. Например, после десятидневного выдерживания экви-

молярной смеси воды, сероводорода и окиси этилена образуется тиоэтиленгликоль с почти теоретическим выходом:

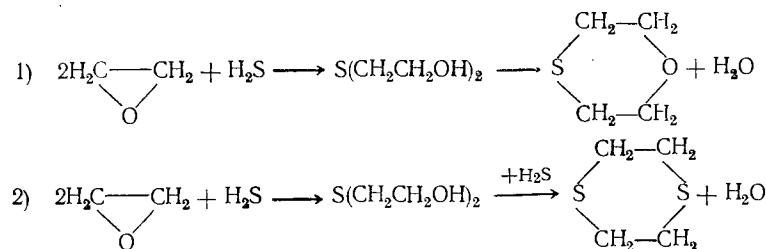


При сильном разогреве реакционной трубки образуются продукты дальнейшего взаимодействия окиси этилена с тиоэтиленгликолем — тиодиэтиленгликоль, гидроокись триэтилсульфония и другие вязкие вещества. Для получения тиодиэтиленгликоля с высоким выходом реакцию рекомендуется проводить в разбавленном растворе. В присутствии минеральных кислот, хлористого алюминия или солей тяжелых металлов, а также различных окисных катализаторов взаимодействие окиси этилена с сероводородом ускоряется.

Тиодигликоль с выходом около 90% получали при пропускании окиси этилена и сероводорода<sup>211</sup> в эквимольных количествах через колонку с насадкой, предварительно смоченную небольшим количеством тиодигликоля. В сухой колонке реакция не идет даже при многочасовом пропускании газов.

Окись этилена конденсируется с сероводородом над окисью алюминия<sup>212</sup> при 300—450 °С. Исследование проводили в стеклянной трубке, заполненной катализатором. Молярное соотношение компонентов составляло  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} : \text{H}_2\text{S} = 3 : 1$ . При этом получался маслообразный конденсат и выделялись двуокись углерода (до 21%), окись углерода (до 17%) и водород. В конденсате были найдены тиофен и его гомологи. Выход тиофена составлял 3,5—6,6%, считая на использованную окись этилена. Из-за обилия продуктов реакции трудно дать общую схему процесса.

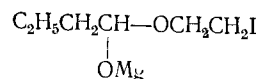
Если описанную выше реакцию проводить при более низкой температуре<sup>213</sup> — примерно 200 °С, то окись этилена частично изомеризуется в ацетальдегид и димеризуется в диоксан. Кроме того, при 200 °С образуются тиоксан (1) и дитиан (2):



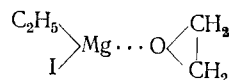
Окись этилена взаимодействует с различными меркаптанами<sup>211</sup>. Эту реакцию можно использовать для приготовления органических сульфидов<sup>214, 215</sup>.



Нагревание уменьшает выход этилениодгидрина<sup>227</sup>. При реакции 2 моль окиси этилена с 1 моль  $C_2H_5MgI$  получается соединение

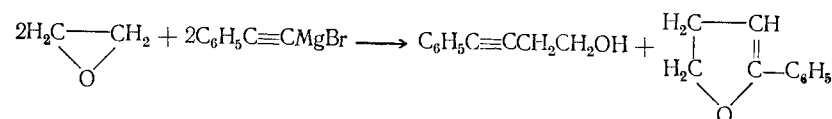


которое гидролизуеться с хорошим выходом до бутанола-1 и этилениодгидрина. Интересно, что при реакции 0,5 моль окиси этилена с 1 моль  $C_2H_5MgI$  выпадает осадок, вероятно, комплекс



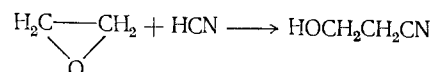
который при гидролизе не дает ни бутанола-1, ни этилениодгидрина. Но если к реакционной смеси добавить еще 0,5 моль окиси этилена, то комплекс растворяется и при гидролизе образуются бутанол-1 и иодгидрин.

Взаимодействие окиси этилена с металлоорганическими соединениями<sup>232</sup> широко используется для синтеза сложных спиртов<sup>228</sup> и других соединений<sup>229</sup>. Ацетиленовые спирты получали<sup>230</sup> при взаимодействии избытка окиси этилена, растворенной в эфире, с ацетиленидом магния. При гидролизе полученных соединений выделялся ацетиленовый спирт  $RC\equiv C-CH_2CH_2OH$  с 40%-ным выходом. В результате реакции окиси этилена с фенилацетилен-магнийбромидом<sup>231</sup>, кроме ацетиленового спирта, получается 2-фенил-4,5-дигидрофуран:



### Взаимодействие с цианистыми соединениями

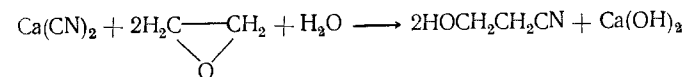
Синильная кислота весьма медленно присоединяется к окиси этилена в безводной среде при 50—60 °С с образованием этиленциангидрина<sup>233</sup>:



Так же мала скорость этой реакции в инертном растворителе (25—35 °С). Однако в присутствии галогенидов щелочноземельных металлов или их роданидов<sup>234</sup> скорость реакции увеличивается более чем в два раза.

Реакция образования этиленциангидрина имеет большое промышленное значение, так как является промежуточной стадией

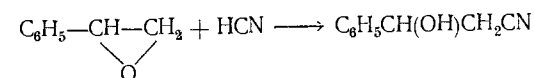
при получении акрилонитрила<sup>239</sup> и эфиров акриловой кислоты<sup>240</sup>. В промышленности этиленциангидрин получают при взаимодействии растворенного в воде цианистого кальция с окисью этилена:



Гидроокись кальция (или другого металла<sup>235</sup>) удаляется в виде карбоната при пропускании в раствор двуокиси углерода или при добавлении небольшого избытка синильной кислоты для регенерации цианистого кальция. Выход этиленциангидрина составляет<sup>236</sup> 78—92%. Вместо цианистого кальция можно использовать суспензии цианистых солей щелочных металлов в различных гидроксилсодержащих растворителях<sup>237</sup>.

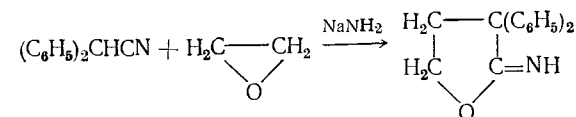
Этиленциангидрин можно получить взаимодействием газобразных окиси этилена и синильной кислоты<sup>238</sup> над небольшим количеством щелочного катализатора ( $NaCN$ ,  $NaOH$ ,  $Ba(CN)_2$ ,  $Ca(OH)_2$  и др.) в присутствии воды при 50—55 °С.

Взаимодействие синильной кислоты с высшими  $\alpha$ -окисями мало изучено. По-видимому, в соответствующих условиях реакция может протекать с образованием оксинитрилов, например в случае окиси стирола<sup>241</sup>:



При пропускании смеси окиси этилена и дициана<sup>242</sup> (молярное соотношение 1 : 6 — 5 : 1) через нагретый до 500—1000 °С реактор образуются алифатические нитрилы. При скорости газового потока 150—500 объемов в час на 1 объем реакционного пространства выход нитрилов достигает 42%, считая на окись этилена. Наряду с нитрилами, образуются метан, этан, этилен, окись углерода и водород. При взаимодействии окиси октена с дицианом (6 : 1) при 700 °С получается смесь нитрилов, содержащих от 1 до 8 атомов углерода.

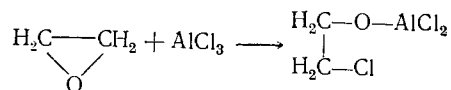
Реакция окиси этилена с ацетонитрилом и его производными приводит к образованию имидолактонов. Так, при взаимодействии окиси этилена с дифенилацетонитрилом в присутствии амида натрия образуется 2-имида-3,3-дифенилтетрагидрофуран<sup>243</sup>:



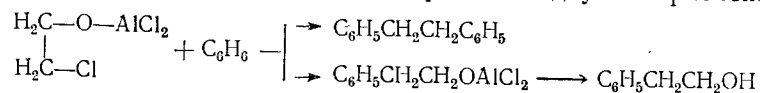
## Взаимодействие с углеводородами

До сих пор рассматривались реакции окиси этилена с различными соединениями, имеющими подвижный атом водорода. Однако окись этилена в присутствии подходящих катализаторов может взаимодействовать и с углеводородами<sup>244</sup> по связи C—H.

Например, при пропускании паров окиси этилена и хлористого водорода в бензол в присутствии  $AlCl_3$  получается дибензил с примесью  $\beta$ -фенилэтилового спирта<sup>245</sup>. Процесс, по видимому, протекает в две стадии<sup>246</sup>: сначала при взаимодействии окиси этилена с хлористым алюминием образуется промежуточное соединение

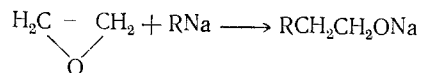


которое затем реагирует с углеводородом по двум направлениям:



Кроме хлористого алюминия, в качестве конденсирующих агентов могут быть использованы фтористый бор или безводное хлорное железо<sup>247</sup>, а также безводный фтористый водород<sup>248</sup>.

На конденсацию окиси этилена с бензолом благоприятно действует низкая температура (5—6 °C); при этом получается высокий выход  $\beta$ -фенилэтилового спирта<sup>247</sup>. Для уменьшения образования побочных продуктов рекомендуется повышать давление и вводить добавки аммиака или аминов, связывающие образующийся хлористый водород. Конденсация окиси этилена с металлсодержащими производными углеводородов протекает по схеме<sup>249</sup>:



Так, окись этилена при —50 °C реагирует с натрийфенилом, взвешенным в толуоле в виде суспензии<sup>250</sup>, с образованием фенилэтилового спирта.

## ЛИТЕРАТУРА

- Brönsted I. H., Kilpatrick M., Kilpatrick M., J. Am. Chem. Soc., **51**, 428 (1929).
- Berthelot M., Ann. chim. phys., (5), **27**, 374 (1882).
- Maureu, Dodé M., Bull. Soc. chim. France, (5), **4**, 637 (1937).
- Carthell R. K., Galloway I. R., Olsen R. W., Smith I. M., Ind. Eng. Chem., **40**, 389 (1948).
- Эльтеков А., Ber., **16**, 395 (1883).

- Henry M., C. r., **144**, 1404 (1907).
- Davis P. C., von Waaden C. E., Kurata K., Chem. Eng. Prog., Symposium Ser., **48**, № 4, 91 (1952); C. A., **47**, 8645 (1953).
- Straube M. D., Kurata F., Chem. Eng. Prog., Symposium Ser., **48**, № 4, 98 (1952); C. A., **47**, 8644 (1953).
- Зимаков П. В., ЖФХ, **20**, № 2, 133 (1946); Walsh A. D., Nature, **160**, № 4078, 902 (1947).
- Willard M. P., J. Chem. Phys., **7**, № 11, 368 (1897).
- Baeyer A., Villiger V., Ber., **34**, 2689 (1901).
- Mazzunchelli A., Armenante R., Gazz. chim. Ital., **52**, 1, 338 (1922).
- Maas O., Boomer E. H., J. Am. Chem. Soc., **44**, 1709 (1922).
- Rye D. I., пат. США 2770656, 5/VI 1953 г. — 13/XI 1956 г.
- Read L., Wezel Z., O'Hara I., Ind. Eng. Chem., **48**, № 2, 205 (1956).
- Othmer D. F., Thaker M. S., Ind. Eng. Chem., **50**, № 9, Part 1, 1235 (1958).
- Psemetchi V., Zingher S., Cristea E., Carlăteanu E., Ciolan I., Rev. chim., **9**, № 7—8, 455 (1958).
- Hamilton G. E., Metzner A. B., Ind. Eng. Chem., **49**, № 5, 838 (1957).
- Metzner A. B., Ehrreich I. E., A. I. Ch. E. Journal, **5**, 496 (1951).
- Wetter F., Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn., № 4, 120 (1956).
- Jones I. L., J. Am. Chem. Soc., **61**, 527 (1939).
- I. G. Farbenindustrie A. G., пат. США 1998003, 1933 г.; C. A., **29**, 3349 (1935).
- I. G. Farbenindustrie A. G., репм. пат. 578722, 1933 г.; C. A., **28**, 784 (1934).
- Пат. США 1614883 (1927); C. A., **21**, 746 (1927).
- Англ. пат. 342022, 1929 г.; Brit. C. A., B. 433, 1931 г., пат. США 2401055, 28/V 1946 г.; пат. США 2510335, 6/VI 1950 г.; пат. США 2522970, 1950 г.; пат. США 2542697, 20/II 1951 г.; J. Am. Oil Chem. Soc., **26**, 241 (1949).
- Пат. США 1976677, 1934 г.; C. A., **28**, 7263 (1934); Ishii V., Ito S., Nishikawa V., Kogyo Kagaku Zasshi, **63**, 1751 (1960); C. A., **57**, 8, 9642 (1962).
- FIAT Final Rept., № 1141.
- Шварц А., Перри Дж., Берг Дж., Поверхностно-активные вещества и моющие средства, Издательство, 1960.
- Jelinek C. F., Mayhew R. L., Ind. Eng. Chem., **46**, 1930 (1954).
- Лагучева Е. С., ЖОХ, **24**, № 12, 2207 (1954).
- Patton L. T., пат. США 2716137, 5/VII 1952 г. — 23/VIII 1955 г.
- Пакен А. М., Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962, стр. 46, 67.
- Drew H. F., Schaeffer I. R., Ind. Eng. Chem., **50**, № 9, Part 1, 1253 (1958).
- Carter C. A., D. Ann. U., 2915, 9/VIII 1954 г.
- Finch G. K., Hagemeyer H. I., пат. США 2748171, 12/IX 1952 г. — 29/V 1956 г.

36. Nysander O. B. O., швед. пат. 166364, 3/III 1959 г.
37. Эллис К., Химия углеводородов нефти и их производных, т. 1, ОНТИ, 1936, стр. 583—586.
38. Loehr O., герм. пат. 510422, 19/XII 1925 г. — 9/X 1930 г.; Brown K. R., пат. США 2450079; Sokol H., пат. США 2527970.
39. Smith R. A., J. Am. Chem. Soc., **62**, 994 (1940).
40. Miller S. A., Bann B., Thrower B. D., J. Am. Chem. Soc., **12**, 3623 (1950); Patat E., Cremer E., Bobleter O., Monatsh., **83**, 322 (1952).
41. Steidorf A., Balle G., пат. США 2213477; 18/XI 1936 г. — 3/IX 1940 г.
42. Bernoulli P., Gross A., заявка ФРГ от 7/V 1954 г.; фр. пат. 1109413.
43. Schulz H., Angew. Chem., **61**, 450 (1949).
44. Герм. пат. 608478, 1935 г.; С. А., **29**, 2781, 1935 г.
45. Герм. пат. 626491, 1936 г.; С. А., **30**, 3548, 1936 г.
46. Никитин Н. И., Руднева Т. И., ЖПХ, **8**, 1023 (1935).
47. Никитин Н. И., Руднева Т. И., ЖПХ, **8**, 1176 (1935).
48. Шорыгин П. П., Ромашевская Е., Бер., **66**, 1014 (1933).
49. Зимаков П. В., Покровский В. А., ЖПХ, **27**, 346 (1954).
50. Англ. пат. 439880, 1935 г.; С. А., **30**, 3661 (1931).
51. Jullander I., Ind. Eng. Chem., **49**, № 3, Part 1, 364 (1957).
52. Dreufus H., англ. пат. 415382, 1934 г.; С. А., **29**, 925 (1935); пат. США 2055892, 1936 г.; С. А., **30**, 8615, 1936 г.
53. Dreufus H., англ. пат. 415386, 1934 г.; С. А., **29**, 926 (1935); пат. США 2055893, 1936 г.; С. А., **30**, 8615, 1936 г.
54. Reboul. Ann. Chem. Spl., **1**, 225 (1861).
55. Марковников В., Ann., **153**, 252 (1870).
56. Würtz A., Ann. chim., (3), **69**, 317, 355 (1863).
57. Berthelot M., С. г., 185 (1881); Ann. chim. Phys., **27**, 383 (1882).
58. Gebauer-Fuelnegg F., Moffet E., J. Am. Chem. Soc., **56**, 2009 (1934).
59. Hantzsch A., Hilbert H., Ber., **40**, 1514 (1907).
60. Paterno E., Oliveri V., Gazz. chim. ital., **24** (1), 305 (1894); Brit. Ref., **400**, 27 (1894).
61. Swartz F., Bull. Acad. Belg., **7**, 17 (1914); С., **1914**, I, 1551.
62. Кнунянц И. Л., Кильдишева О. В., Петров И. П., ЖОХ, **19**, вып. 1, 95 (1949).
63. Кнунянц И. Л., Кильдишева О. В., Быховская Э., ЖОХ, **19**, вып. 1, 101 (1949).
64. Герм. пат. 376000; С., **1923**, IV, 266.
65. Nichols P. L., Magnusson A. B., Ingham I. D., J. Am. Chem. Soc., **75**, № 17, 4255 (1953).
66. Petty W. L., Nichols P. L., J. Am. Chem. Soc., **76**, № 17, 4385 (1954).
67. Hofman H., Zeditwitz A., Wagner H., Ber., **42**, 4390 (1909).
68. Deckert, Z. anal. Chem., **82**, 297 (1930).
69. Rustl. B., Spilier, пат. США 2709174, 16/XI 1945 г. — 24/V 1955 г.
70. Borkovec A. B., J. Org. Chem., **23**, № 6, 828 (1958).
71. Roithner E., Monatsh., **15**, 666 (1894).

72. Ziese W., Ber., **66**, 1965 (1933).
73. Фр. пат. 806632, 1936 г.; С., **1937**, I, 2866.
74. Würtz A., Ann. Chem., **110**, 125 (1859).
75. Hanzlot M., Bull. Soc. chim. France, (2), **32**, 551 (1879).
76. Lommel W., Engelhardt R., англ. пат. 338981, с. 1, 2264 (1931); пат. США 1936985, с. 1, 4382 (1934).
77. Кабачник М. И., Российская П. А., Изв. АН СССР, ОХН, **3**, 295 (1946).
78. Малиновский М. С., ЖОХ, **10**, 1918 (1940).
79. Малиновский М. С., Труды Горьковского государственного педагогического института, **12**, 76 (1947).
80. Браз Г., Берлин А., Маркова Ю., ЖОХ, **18**, 316 (1948).
81. Малиновский М. С., Романцевич М. К., в кн. «Сборник статей по общей химии», т. 2, Изд. АН СССР, 1953, стр. 13.
82. Ballun A. T., Karabinos J. A., Trans. Illinois State Acad. Sci., **49**, 77 (1957).
83. Patnod W., Sauer I., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1548 (1945).
84. Шостаковский М. Ф., Лавров С. Л., ДАН СССР, **114**, № 1, 128 (1957).
85. Würtz A., Ann. Chem., **113**, 255 (1860); **116**, 249 (1860).
86. Jörländer H., Ber., **50**, 407 (1917); Jarr, Michie, J. Am. Chem. Soc., **83**, 279 (1903); Hoering P., Ber., **38**, 3483 (1905); **40**, 1099 (1907).
87. Кноевенгел Е., Ann., **402**, 111 (1914).
88. I. G. Farbenindustrie A. G., англ. пат. 354357, 1941 г.; Brit. C. A., В. 12, 1932 г.; фр. пат. 39773, 1931 г.; С. А., **26**, 4826 (1932).
89. Лебедев Н. Н., Гуськов К. А., Кинетика и катализ, **4**, вып. 1, 116; вып. 4, 581 (1963).
90. Герм. пат. 694178, 1940 г.; швейц. пат. 244048, 1947 г.; 248048 и 248086, 1948 г. англ. пат. 599280, 1948 г.; швед. пат. 248685, 1848 г.; англ. пат. 670153, 1952 г.
91. Wilson R. A., пат. США 2586767; Esposito V., пат. США 2610966; швейц. пат. 248685.
92. Karabinos I. A., Ballun A. T., J. Am. Oil Chem. Soc., **31**, 74 (1954); Wrigley A. N., Smith F. D., Stirton A. I., J. Am. Oil Chem. Soc., **36**, 34 (1959).
93. Пат. США 2550691, 1951 г.; Redineau H., Rev. Red. chim., **12**, 537 (1958).
94. Esposito V., англ. пат. 721778, 21/II 1952 г. — 12/I 1955 г.
95. Фр. пат. 1089805, 22/XII 1953 г. — 22/III 1955 г.
96. Англ. пат. 670153.
97. Bock L. H., пат. США 2686148, 24/VII 1951 г. — 10/VIII 1954 г.
98. Вауер, заявка ФРГ 12976 от 7/X 1953 г.
99. Англ. пат. 500300, 28/VIII 1937 г. — 7/II 1939 г.
100. Фр. пат. 837626, 7/V 1938 г. — 15/II 1939 г.
101. Траубе W., Lehmann E., Ber., **32**, 720 (1899).
102. Феофилактов В., Онищенко А., ЖОХ, **9**, 309 (1939).
103. Пакендорф К., ДАН СССР, **25**, 387 (1939).
104. Раа С., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4098 (1953).
105. Hart H., Curtis O. E., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3138 (1955).
106. Rothstein R., Ficini L., С. г., **234**, 1293 (1952).
107. Кнунянц И. Л., Челищев Г., Осетрова Е., ДАН СССР, **1**, 312 (1934).
108. Bouilla C. F., Baron S., J. Am. Chem. Soc., **1**, 49 (1955).
109. Zuidema G. D., Cook P. L., Zyl G., J. Am. Chem. Soc., **75**, 294 (1954).
110. Würtz A., Ann., **114**, 5 (1860).
111. Knorr L., Ber., **32**, 729 (1899).
112. Horné W. H., Shriner R. L., J. Am. Chem. Soc., **54**, 2925 (1932).
113. Красуский К. А., J. prakt. Chem., (2), **115**, 315 (1927).

114. Герм. пат. 535049; С. А., 26, 995 (1932).
115. Kautter, Shell Devel. Co., пат. США 2051486, 18/IX 1936 г.; С. А., 30, 6759 (1936); канад. пат. 356624, 1936 г.; С. А., 30, 2986 (1936); N. V. Bataafsche Petroleum Maatschappij, англ. пат. 448373 (1935); С. А., 30, 7583 (1936); J. Inst. Pet. Techn., 22, 441A (1936).
116. Muraoka B., J. Soc. Org. Synth. Chem. (Japan), 7, 6 (1949); С. А., 43, 1005 (1949); пат. ГДР 7999, 24/V 1952 г. — 15/IX 1954 г.
117. I. G. Farbenindustrie A. G., фр. пат. 650574, 1929 г.; С. А., 23, 3232 (1929); Carbide and Carbon Chem. Co., пат. США 1904013, 18/IV 1933 г.; С. А., 29, 3222 (1933); Кедринский и Пласка В., Новости нефтепереработки, 3, № 4, 6 (1936); Fischer E., Triäthanolamin und andere Aethanolamine A. I. V., Berlin, 2 Aufl., 1940.
118. Лейбуш А. Г., Шорина Е. Д., ЖПХ, 20, 69 (1947).
119. Standard Oil Dev. Co. Steik., пат. США 2061601, 24/XI 1937 г.; С. А., 31, 843 (1937).
120. Pendlebury E. E., англ. пат. 431275, 1934 г.; С. А., 30, 320 (1936).
121. Пат. США 1946079 и 1946080, 6/II 1934 г.; С. А., 28, 2365 (1934).
122. Indian Refining Co. Govers., пат. США 1959714, 22/V 1934 г.; С. А., 28, 4592 (1934).
123. Fischer E. I., Allgem. u. Fett Ztg., 32, 489 (1935).
124. Дубянский П., Ж. пром. орг. химии, 2, 571 (1936).
125. Эллис К., Химия углеводов нефти и их производных, т. 1, ОНТИ, 1936, стр. 1598.
126. Ludwig I., Bol. Soc. guim. Pern., 14, 77 (1948); С. А., 43, 1005 (1949).
127. Knorr L., Ann. Chem., 301, 1 (1898); J. Chem. Soc., (1), 74, 601 (1898).
128. Nuesslein U., пат. США 1923179, 22/IX 1933 г.; С. А., 27, 5207 (1933).
129. Малиновский М. С., Усп. хим., 26, вып. 7 (1957).
130. Малиновский М. С., Морыганов Б. Н., ЖПХ, 20, 630 (1947).
131. Малиновский М. С., Баранов С. Н., ЖПХ, 25, 411 (1952).
132. Малиновский М. С., Моргун Г. Е., ЖПХ, 25, 333 (1952).
133. Knorr L., Schmidt W., 31, 1072 (1898); 32, 729 (1899).
134. Knorr L., Matthes H., Ber., 34, 3482 (1901).
135. Matthes H., Ann., 315, 104 (1901).
136. Красуский К., ЖРФХО, 40, 155 (1908).
137. Wilson H., Ind. Eng. Chem., 27, 867 (1935).
138. Бельг. пат. 552957, 27/XI 1956 г.
139. Schwoegler E. I., Olipi F., пат. США 2373199, 10/IV 1945 г., С. А., 18, 4088 (1945).
140. Пат. США 2662097, 8/XII 1953 г.; РЖхим, 1955, № 8, 374.
141. Würtz A., Ann., 6, 116 (1868).
142. Англ. пат. 459309; С., 1937, I, 5045.
143. Demole E., Ber., 6, 1024 (1873); Ann., 173, 127 (1874).
144. Knorr L., Ber., 22, 2093 (1889).
145. Ladenburg A., Ber., 6, 131 (1873); 14, 1876, 2106 (1881); Otto, J. prakt. Chem., (2), 44, 16 (1891); Laun W., Ber., 17, 675 (1884); Badische Anilin- und Soda-Fabrik, C., 1905, II, 1062; Gault, C. r., 145, 127 (1907); Knorr L., Ber., 31, 1069 (1848); Ber., 34, 3482 (1901); Rindfus R. E., Napack V. L., J. Am. Chem. Soc., 42, 1720 (1920); Коршак В. В., Стрелихеев Ю., ЖОХ, 14, 312 (1944).
146. Gabel G. O., Ber., 58, 577 (1925); Габель Г., Укр. хим. ж., 1, № 1, 75 (1925).
147. Eastham A. M., Darwent B. V., Beaubien P. E., Can. J. Chem., 29, 575 (1951).
148. Лебедев Н. Н., Смирнова М. М., Изв. вузов, сер. Хим. и хим. технол., 3, № 1, 104 (1960).
149. Малиновский М. С., Морыганов Б. Н., Уч. зап. Горьковск. ун-та, 15, 113 (1949).

150. Малиновский М. С., Моргун Г. Е., ЖПХ, 26, 185 (1953).
151. Малиновский М. С., Моргун Г. Е., Наук. зап. Львівск. ин-ту, 34, вып. 4, 110 (1955).
152. Gabriel S., Steltzner R., Ber., 29, 2385 (1896).
153. Gabel G., Bull. Soc. chim. France, (5), 1, 1006 (1934).
154. Габель Г., Матчевич Укр. хим. ж., 10, 4 (1935).
155. Юрьев Ю. К., Новицкий К. Ю., Либеров Л. Г., Изв. АН СССР, ОХН, 3, 317 (1951).
156. Юрьев Ю. К., Новицкий К. Ю., Либеров Л. Г., Яценкор, Вест. МГУ, 6, 129 (1953).
157. Юрьев Ю. К., Новицкий К. Ю., Либеров Л. Г., авт. свид. 91079 с приор. от 22/VI 1950 г.
158. General Aniline Works, пат. США 930858, 1933 г.; С. А., 28, 173 (1934).
159. Bowles A. F., Kaplan S., пат. США 2172747, 12/VI 1936 г. — 12/IX 1939 г.
160. I. G. Farbenindustrie A. G., англ. пат. 410707, 1933 г.; Brit. С. А., В. 617 (1934).
161. Jones L., Burns G., J. Am. Chem. Soc., 47, 2966 (1925).
162. Knorr L., Brownson H., Ber., 35, 4474 (1902).
163. Roithner E., Monatsh., 15, 665 (1894).
164. Lohmann H., J. prakt. Chem., 153, 57 (1939).
165. Кнуянц И., Ber., 68, 397 (1935); ДАН СССР, № 6, 501 (1935).
166. Гольфарб Я. Л., Прянишникова М. А., Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 457; ЖОХ, 25, 1003 (1955).
167. Pollard C., J. Am. Chem. Soc., 57, 1988 (1935).
168. Пат. США 2483998; С. А., 44, 2573 (1950).
169. Плисов А. К., Укр. хим. ж., 3, 471 (1928).
170. Королева В. И., ЖОХ, 9, 2200 (1939).
171. Мацкевич Р. М., ЖОХ, 11, 1024 (1941).
172. Садыков А., Аршанов Н., ЖОХ, 17, 1212 (1947).
173. Пат. США 2475068; С. А., 43, 7955 (1949).
174. Funke A., Benoit G., Bull. Soc. chim. France, 10, 1021 (1953); № 7/8, 946 (1955).
175. Gabriel S., Ohle H., Ber., 50, 819 (1917).
176. Англ. пат. 380851; С., 1933, II, 3792; фр. пат. 1079460, 19/VI 1953 г.; Dreufus H., англ. пат. 482126, 1938 г.; С., 1938, II, 1484.
177. Windmueller H. G., Ackerman C. I., Bakerman H., Mickelsen D., J. Biol. Chem., 234, № 4, 889 (1959).
178. Windmueller H. G., Ackerman C. I., Engel R. W., J. Biol. Chem., 234, № 4, 895 (1959).
179. Петров К. Д., Гостева О., ЖОХ, 22, 1822 (1952).
180. Bobert F., Schultz G. R., Ber., 88, 275 (1955).
181. Ruberg L., Striner R., J. Am. Chem. Soc., 57, 1581 (1935).
182. I. G. Farbenindustrie A. G., пат. США 1965008, 1934 г.; С. А., 28, 5079 (1934).
183. Goldberg S. D., Whitmore W. E., J. Am. Chem. Soc., 59, 2280 (1937).
184. Пат. ФРГ 1020983, 29/V 1958 г.
185. Англ. пат. 801710, 17/IX 1958 г.; С. А., 53, 3741 (1959).
186. Gräpacher C., Sallmann R., Freil., пат. США 2371133, 25/XI 1941 г. — 13/III 1945 г.
187. Lewis W. L., пат. США 1664123, 14/III 1924 г. — 27/III 1928 г.
188. Vaughn T. H., Suter H. R., Kramer M. G., Ind. Eng. Chem., 46, № 9, 1930 (1954).
189. Eastham A. M., Darwent B., Can. J. Chem., 29, 585 (1951).
190. Smith V. H. F., Carpenter C. P., Weil C. S., Pozzani U. C., Arch. Indust. Hyg. Occupat. Med., 10, 61 (1954); С. А., 48, 13951 (1954).
191. Longstor C. F., Walker E. E., Trans. Farad. Soc., 49, 228 (1953).

192. Allpress C. F., Maw W., J. Chem. Soc., 125, 2259 (1924).
193. Morgan M. S., Gretcher L. H., J. Am. Chem. Soc., 68, 783 (1946).
194. Герм. пат. 516281, 1925 г.; С. А., 25, 1840 (1931); пат. США 1907891, 1933 г.; С. А., 27, 3721 (1933).
195. Wallach M., Ann., 226, 82 (1884).
196. Vierling K., герм. пат. 740366, 11/III 1939 г. — 19/X 1943 г.; С. А., 39, 2294 (1945).
197. Lichtenwalter M., Cooper J. F., пат. США 2773070, 31/X 1952 г. — 4/XII 1956 г.
198. Cline W. K., пат. США 2667497, 1954 г.; С. А., 49, 1785 (1955).
199. Фр. пат. 1092891; 9/II 1954 г. — 27/IV 1955 г.
200. Dunn L. T., Clark I. W., пат. США 2773881, 11/XII 1956 г.
201. Mellellan P., пат. США 2873282, 10/II 1959 г.; РЖхим, 1960, 66360.
202. Perrel W. I., Ind. Chem., 50, № 5, 767 (1958).
203. Пат. США 2628945, 1953 г.; С. А., 47, 4652 (1953).
204. Ham C. E., Ind. Eng. Chem., 46, 390 (1953).
205. Пат. США 2706674, 1955 г.; С. А., 49, 10636 (1955).
206. Badertscher D. E., Francis A. W., Johnson G. C., пат. США 2688645, 1955 г.; С. А., 49, 603 (1955).
207. Танед, Юри Госей Караку Кекайси, 17, № 12, 783 (1959).
208. Фр. пат. 1081855, 23/XII 1954 г.
209. Fromt E., Jorg H., Ber., 58, 304 (1925).
210. Чичибабин А. Е., Бестужев М., С. г., 209, 242 (1935); Чичибабин А. Е., фр. пат. 769216, 15/V 1933 г.
211. Neptzescu C. D., Scarlatescu W., Ber., 68, 587 (1935).
212. Малиновский М. С., Морыганов Б. Н., ЖОХ, 21, вып. 10, 995 (1948).
213. Юрьев Ю., Новицкий Н., ДАН СССР, 63, 285 (1948).
214. Neptzescu C. D., Scarlatescu, Antigaz., 9, 12 (1935).
215. Othmer D. F., Kern D., Ind. Eng. Chem., 32, 160 (1940).
216. Колычев Б., ЖОХ, 7, 1390 (1937).
217. Герм. пат. 636708, 11/XI 1934 г. — 24/IX 1936 г.; пат. США 2094837, 7/XI 1935 г.; 2094914, 3/IX 1936 г.
218. Ettlinger M. G., J. Am. Chem. Soc., 72, 4792 (1950).
219. Van Tamelen, J. Am. Chem. Soc., 73, 3444 (1951).
220. Price C. C., Kirk P. F., J. Am. Chem. Soc., 75, 2396 (1953).
221. Culvenor C., Diss., Melbourne 2. (1948).
222. Culvenor C., Davies W., Sovige W., J. Am. Chem. Soc., 1, 284 (1949); 18, 4480 (1952).
223. Иоффе Д. В., Рачинский Д. Ю., Усп. хим., 26, 678 (1957).
224. Blase E. E., С. г., 134, 551 (1901).
225. Grignord V., С. г., 136, 1260 (1920).
226. Huston R. C., Agett A. H., J. Org. Chem., 6, 123 (1941).
227. Huston R. C., D'Arcy H. M., J. Org. Chem., 18, № 1, 16 (1953).
228. Danehy I. P., Vogt R., Newland I., J. Am. Chem. Soc., 56, 2790 (1934); 57, 2327 (1935).
229. Шорыгин П., Исагуляни В. и др., англ. пат. 398561, 1933 г.; Brit. С. А., В.956 (1933).
230. Faulouneau, С. г., 199, 605 (1934).
231. Gaulord G., Becker E., Chem. Rev., 59, 413 (1951).
232. Bachman G. B., J. Am. Chem. Soc., 57, 382 (1935); Columbic C., Cottle D., J. Am. Chem. Soc., 61, 996 (1939).
233. Erleppmeyer E., Ann., 191, 269 (1878).
234. Заявка ФРГ, R. 11422, 15/IV 1953 г.
235. Fick R., герм. пат. 561397, 19/IX 1929 г. — 19/X 1932 г.; С. А., 27, 998 (1933); герм. пат. 570331, 28/III 1933 г. — 10/II 1933 г.; С. А., 27, 2458 (1933); пат. США 2459430; С. А., 43, 3029 (1949).

236. Яп. пат. 154695; С. А., 44, 1531 (1950).
237. Англ. пат. 348134, 1930 г.; С. А., 796 (1931); фр. пат. 702023; С. А., 25, 4012 (1936); англ. пат. 359262; С. А., 27, 309 (1933).
238. Пат. ФРГ 894113, 22/X 1953 г.; РЖхим, 1956, № 2, 4824.
239. Герм. пат. 496372; 2/X 1925 г. — 3/IV 1930 г.
240. Вауер W., пат. США 1388018, 1921 г.; С. А., 15, 4011 (1921); пат. США 1829208, 1931 г.; С. А., 26, 735 (1932).
241. Fourneau E., Tiiffeneau M., С. г., 146, 697 (1908).
242. Fierce W., Sandner W., пат. США 2883413, 21/IV 1959 г.; РЖхим, 1960, № 23, 93355.
243. Attenborough I., Elks J., Hems A., Spreyer K., J. Am. Chem. Soc., 71, 510 (1949).
244. Англ. пат. 354992, 1930 г.; Brit. С. А., В. 12 (1932); фр. пат. 716604, 1931 г.; С. А., 26, 2198 (1932); пат. США 1893283 и 1893284, 1933 г.; С. А., 27, 2298 (1933).
245. Schaarschmidt A., Hermann L., Szemsö B., Ber., 58, 1914 (1925).
246. Smith R. A., Natelson S., J. Am. Chem. Soc., 53, 3476 (1931).
247. Klipstein K. H., канад. пат. 340555, 1934 г.; С. А., 28, 4067 (1934); Theimer E. T., пат. США 2047396, 1936 г.; С. А., 30, 6005 (1936).
248. Kulkotta W., Tinker I., J. Am. Chem. Soc., 60, 986 (1938); J. Am. Chem. Soc., 61, 1010 (1939).
249. Traube W., Lehmann E., Ber., 34, 1977 (1901); Adams M., Calvin A., J. Am. Chem. Soc., 72, 4368 (1950); Zuidema G., E. V. Tamelen, G. v. Zyl. Синтезы органических препаратов, Сборник 4, Издатель-лит, 1953, стр. 80.
250. Герм. пат. 596523, 1934 г.; С. А., 28, 5077 (1934).



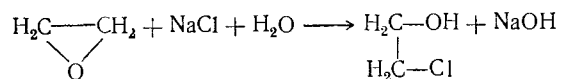
## МЕТОДЫ АНАЛИЗА ОКСИ ЭТИЛЕНА

В этой главе приведены обзор и сравнительная оценка качественных и количественных (химических и физико-химических) методов определения окиси этилена и некоторых других эпоксидных соединений. Дано объяснение реакций, лежащих в основе химических методов количественного определения окиси этилена, и приведено описание наиболее распространенных и эффективных методов.

## КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

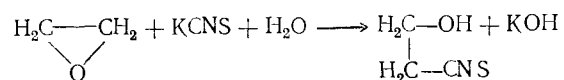
Большая часть качественных реакций на окись этилена основана на так называемой «прездрозности» этого соединения, т. е. на его способности вести себя подобно сильному основанию, вытесняющему гидроокиси многих металлов из их солей. Это свойство еще в 1860 г. отметил Вюрц<sup>1</sup>, который предложил специфический метод обнаружения окиси этилена, основанный на осаждении окиси меди при пропускании окиси этилена в подогретый аммиачный раствор сульфата меди.

Качественной реакцией на окись этилена может служить также реакция Декерта<sup>2</sup>:

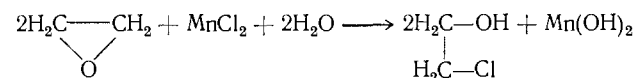


Образующийся едкий натр обнаруживается при помощи фенолфталеина.

При замене хлористого натрия раствором роданистого аммония или калия образуется тиоциангидрин:



В качестве реактива на окись этилена можно использовать насыщенный раствор хлористого марганца<sup>3, 4</sup>. В присутствии окиси этилена выпадает осадок гидроокиси марганца:



Для обнаружения паров окиси этилена в воздухе имеются два метода<sup>5</sup>:

1) пропускание воздуха через свежеприготовленный насыщенный раствор иодистого калия, содержащий фенолфталеин; ярко-розовая окраска появляется через две минуты;

2) пропускание воздуха через насыщенный раствор тиосульфата натрия, содержащий фенолфталеин; при наличии в воздухе окиси этилена розовая окраска появляется мгновенно, т. е. второй метод является более чувствительным.

Для качественного определения окиси этилена можно пользоваться индикаторной бумагой, которая пропитана специальным<sup>6</sup> раствором, содержащим роданид калия и железо-аммонийные квасцы.

Для приготовления этого раствора смешивают 96 мл 40%-ного раствора роданида калия и 4 мл 10%-ного раствора железоаммонийных квасцов. Получается темно-красный, почти черный раствор роданида трехвалентного железа, содержащий избыток роданида калия. Этим раствором пропитывают полоски бумаги, которые затем высушивают при определенных условиях и используют для открытия в воздухе газообразных веществ основного характера, таких, как окись этилена, аммиак и амины: в их присутствии индикаторная бумага обесцвечивается.

Для открытия окиси этилена используется цветной индикатор<sup>7</sup>, который готовят смешением водных растворов 0,25%-ного индигокармина, 0,1%-ного крезолового красного и 0,1%-ного метилового оранжевого в отношении 2 : 2 : 1. При открытии окиси этилена с применением уротропина этот индикатор меняет цвет от ярко-зеленого до синего, а с тиосульфатом — от светло-зеленого до фиолетового. Переход окраски очень резкий.

Следует упомянуть также о реакции окиси этилена с уротропином<sup>8</sup>, которой пользуются для качественного обнаружения окиси этилена в газовой смеси. Для определения в 35%-ный раствор уротропина добавляют фенолфталеин и затем приливают 0,1 н. раствор едкой щелочи до появления очень слабого розового окрашивания. Окись этилена, реагируя с уротропином, окрашивает раствор в присутствии фенолфталеина в розовый или красный цвет.

Цветная реакция между окисью этилена и производными пиридина<sup>9</sup> рекомендуется для количественного определения этих соединений. Реакция, открытая первоначально для хинолина и эпихлоргидрина<sup>10</sup>, оказалась применимой для окиси этилена, ее производных и производных пиридина. Различные соединения

дают различную окраску: от светло-зеленой до красно-фиолетовой и коричневой. Окрашивание получается в большинстве случаев уже при комнатной температуре; небольшое нагревание (до 50—60 °С) делает его более отчетливым. Реакция может быть проведена и в спиртовом (этанол или метанол), и в водных растворах. В органическом растворителе окрашивание получается менее отчетливое. Для проведения реакции применяют свободные основания, так как соли окрашивания не дают. Цветные реакции с окисью этилена дают такие соединения, как  $\alpha$ -пиколлин, акридин, аминопирин, пиколиновая, хинолиновая и никотиновая кислоты. Реакции довольно специфичны. Чувствительность этих реакций, например для эпихлоргидрина и пиридина, в растворе метилового спирта составляет 0,05%.

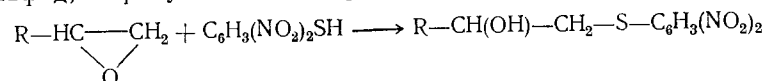
Представляет интерес качественная проба на газообразные окиси алкиленов<sup>11</sup>: при пропускании окисей в водный раствор иода и иодистого калия образуется иодоформ, обнаруживаемый по запаху.

При действии растворов иодной кислоты на 1,2-эпоксиды в результате окисления образовавшегося при гидролизе 1,2-гликоля получается иодноватая кислота, присутствие которой можно установить действием нитрата серебра<sup>12</sup>.

К 2 мл 0,5%-ного раствора иодной кислоты добавляют 2 капли концентрированной азотной кислоты, перемешивают, добавляют 1—2 капли концентрированного раствора эпоксидного соединения в воде, диоксане или уксусной кислоте, встряхивают и примерно через 15 мин добавляют 1—2 капли 5%-ного раствора нитрата серебра. Выпадает белый осадок, количество которого увеличивается в течение 10—15 мин.

Эту реакцию дают все  $\alpha$ -окиси алкиленов, а также 1,2-гликоли,  $\alpha$ -оксисальдегиды,  $\alpha$ -оксикетоны, 1,2-дикетоны и  $\alpha$ -оксикарбоновые кислоты. Спирты, альдегиды и кетоны не мешают определению.

Окиси алкиленов дают характерную реакцию с 2,4-динитро-тиофенолом<sup>13</sup>. Спиртовой раствор окиси алкилена добавляют к раствору 2,4-динитро-тиофенола в насыщенном растворе бикарбоната натрия, хорошо перемешивают и оставляют на 30 мин. Сульфид, образующийся по реакции



труднорастворим и дает хорошо выраженные кристаллы.

Имеется еще одна качественная реакция<sup>14</sup> на эпоксидные соединения, основанная на возникновении розового окрашивания при кипячении водного раствора *n*-фенилендиамин с веществом, содержащим эпоксидную группу. Реакция применяется для определения эпоксидных групп в эпоксидных полимерах (при отсутствии или после предварительного удаления других полимеров).

Для определения растворяют 0,03 г *n*-фенилендиамина в 8 мл дистиллированной воды и кипятят в течение 3 мин с 0,5—1,0 г эпоксидного соединения; возникает розовая окраска, которая усиливается после 12 ч выдерживания пробы.

Ниже описаны две качественные реакции<sup>15</sup> на эпоксидную группу; реакции проводятся<sup>16</sup> только при отсутствии 2,2-дифенилпропана.

а) **Проба с азотной кислотой.** Исследуемый продукт растворяют в возможно менее концентрированной серной кислоте (в соответствии с растворимостью пробы) и 1 мл этого раствора смешивают с 1 мл 63%-ной азотной кислоты. Затем оставляют смесь на 5 мин и выливают в 100 мл 5%-ного раствора едкого натра. В присутствии эпоксидной группы возникает оранжево-красное окрашивание.

б) **Проба с реактивом Дениже.** В разбавленной серной кислоте (10 мл концентрированной серной кислоты и 50 мл воды) при нагревании растворяют 2,5 г окиси ртути. Затем 5 мл этого раствора смешивают с 1 мл раствора исследуемого вещества в концентрированной серной кислоте и оставляют по крайней мере на 30 мин. При наличии эпоксидных групп образуется оранжевый осадок.

Метод качественного определения эпоксидных смол в покрытиях<sup>17</sup> заключается в действии на образцы дымящей азотной кислоты. Эта методика универсальна, занимает мало времени (3 мин), проста, высокочувствительна и не требует применения специальных реагентов.

На горизонтальную часть поверхности с эпоксидным покрытием помещают 5 капель 90%-ной азотной кислоты. Спустя 2 мин небольшое количество продукта реакции стеклянной палочкой или пипеткой переносят в пробирку, прибавляют примерно 5 мл ацетона и затем медленно, по каплям, при встряхивании приливают 0,5 н. раствор NaOH в 95%-ном этаноле до щелочной реакции. Появление красной или фиолетовой окраски указывает на присутствие эпоксидных смол.

Для обнаружения эпоксидных соединений могут быть использованы также методы инфракрасной спектроскопии<sup>18</sup>. Соединения, содержащие эпоксидные группы, дают примерно при 8 мк характерную полосу поглощения и, кроме того, еще две другие полосы, положение которых может несколько изменяться в зависимости от вида соединения.

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

### Химические методы

Многочисленные химические методы анализа окиси этилена могут быть разделены на несколько основных групп.

Методы, основанные на превращении окиси этилена в этиленгалоидгидрин или подобные соединения. Вначале определение окиси этилена осуществлялось исключительно в водных растворах. Использовались<sup>11, 19—23</sup> растворы минеральных кислот, содержащие соли щелочных или щелочноземельных металлов, такие, как хлориды, бромиды, иодиды, роданиды. В качестве реагента применяли также насыщенный на холоду водный раствор сульфата натрия<sup>24</sup>, не содержащий свободной кислоты, или водный раствор тиосульфата натрия<sup>25</sup>.

\_\_\_\_\_



\_\_\_\_\_



\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

ЭТ  
В  
ОТ  
ор  
Ш  
СО

ЭТ  
В  
ОТ  
ор  
Ш  
СО

ЭТ  
В  
ОТ  
ор  
Ш  
СО

ЭТ  
В  
ОТ  
ор  
Ш  
СО

ЭТ  
В  
ОТ  
ор  
Ш  
СО

ЭТ  
В  
ОТ  
ор  
Ш  
СО

ЭТ  
В  
ОТ  
ор  
Ш  
СО

Общий метод определения эпоксидной функциональной группы основан на количественном раскрытии эпоксидного кольца в растворе безводного хлористого водорода в абсолютном диэтиловом эфире<sup>27, 33</sup>. Избыток хлористого водорода титруют 0,1 н. раствором едкого натра по фенолфталеину. Недостатком способа является длительность определения (реакция идет при комнатной температуре в течение 3 ч). Предполагаемая причина медленного присоединения HCl заключается в использовании растворителя основного характера<sup>28</sup>. Поэтому для проведения реакции при комнатной температуре лучшим растворителем является уксусная кислота<sup>28, 34, 35</sup>.

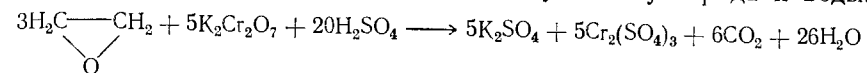
Дурбетаки<sup>34</sup> предлагает метод прямого титрования эпоксидного кислорода бромистым водородом в ледяной уксусной кислоте. Этот метод можно использовать для точного количественного определения эпоксисоединений (таких, как 1,2-эпоксидодекан, 9,10-эпоксистеариновая кислота, бутилэпоксистеарат, 9,10-эпоксиктадеканол-1, окись циклогексена, окись лимонена, глицидилфениловый эфир), эпоксидных смол и эпоксиластикаторов. Определению не мешает присутствие карбоновых кислот, альдегидов, простых и сложных эфиров, перекисей или гидроперекисей. Амины мешают титрованию эпоксидного кислорода.

Растворяют в бензоле или хлороформе 0,3—0,6 г пробы. Раствор смешивают с 5 каплями 0,1%-ного раствора кристаллического фиолетового в ледяной уксусной кислоте и медленно титруют 0,1 н. раствором безводного бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте при перемешивании магнитной мешалкой до голубовато-зеленой окраски. Влага во время титрования не должно быть, хотя 1—1,5% влаги, вероятно, не должны мешать определению.

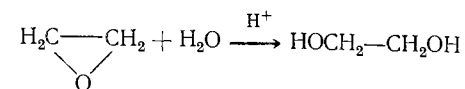
В целях упрощения описанного метода предложено<sup>35</sup> вместо 0,1 н. растворов газообразных хлористого или бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте применять раствор соляной кислоты, который готовят, растворяя 0,9 мл концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) в 100 мл уксусной кислоты, содержащей 0,6 мл воды. Установлено, что такое количество воды не мешает титрованию.

В качестве реактива на эпоксидную группу используют растворы хлористого водорода в диоксане<sup>31, 37</sup>, метилэтилкетоне<sup>38</sup>, этиловом спирте<sup>32</sup>. Чтобы избежать потерь хлористого водорода во время анализа, можно в качестве донора HCl использовать гидрохлориды органических оснований, например триметиламина<sup>28</sup> и пиридина<sup>29, 30</sup>. При взаимодействии эпоксида с избытком гидрохлорида триметиламина в безводной ледяной уксусной кислоте образуется эпихлоргидрин и выделяется триметиламин, который можно точно оттитровывать 0,1 н. раствором безводной хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте. Хорошими индикаторами являются кристаллический фиолетовый и α-нафтолбензеин, они обеспечивают в точке эквивалентности очень резкий переход окраски от синей или желтой к зеленой.

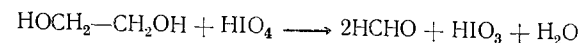
**Методы, основанные на окислении окиси этилена.** Метод Мюллера<sup>39</sup> является самым старым методом количественного определения окиси этилена. В основе его лежит окисление окиси этилена двуххромовокислым калием, избыток которого определяют иодометрически. При окислении молекула окиси этилена полностью разрушается с образованием двуокиси углерода и воды:



Метод окисления иодной кислотой является точным и удобным методом анализа окиси этилена (точность метода составляет 0,1—0,2%). В качестве реагента используется 1%-ный раствор иодной кислоты в разбавленной хлорной кислоте<sup>40</sup>. Хлорная кислота не реагирует с окисью этилена и с периодатом, а служит лишь для увеличения концентрации ионов водорода, заметно ускоряющих гидратацию окиси этилена:



Образовавшийся этиленгликоль затем количественно окисляется иодной кислотой:



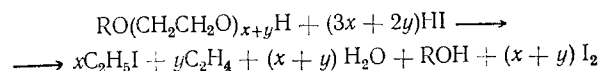
В широкогорлую колбу емкостью 500 мл с пришлифованной пробкой и стеклянным бойком помещают 100 мл 1%-ного раствора HIO<sub>4</sub> в 0,4 н. растворе HClO<sub>4</sub>. Вносят в колбу запаянную стеклянную ампулу емкостью 1 мл, содержащую 0,1—0,2 г окиси этилена, разбивают ее под поверхностью раствора и оставляют на 45 мин. Затем определяют избыток иодной кислоты — восстанавливают иодную кислоту избытком титрованного раствора мышьяковистокислого натрия в бикарбонатной среде<sup>41</sup>. Избыток мышьяковистокислого натрия титруют, как обычно, раствором иода.

**Колориметрический метод Критчфилда и Джонсона**<sup>42</sup> предполагает гидратацию окиси этилена до этиленгликоля, в результате взаимодействия которого с NaIO<sub>4</sub> образуется формальдегид. Его определяют спектрофотометрическим методом по реакции с натриевой солью хромотроповой кислоты в концентрированной серной кислоте. Для отделения от мешающих определению примесей окись этилена выделяют путем кипячения анализируемой пробы с водой.

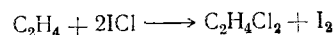
**Определение примесей пропиленовых производных в окиси этилена.** В окиси этилена и продуктах ее переработки часто содержится примесь 1,2-окиси пропилена. Для определения таких примесей разработан специальный метод<sup>43</sup>, основанный на превращении смеси окисей в смесь гидринов, которую, в свою очередь, омылением переводят в соответствующую смесь гликолей. Далее окислением смеси этиленгли-

коля и 1,2-пропиленгликоля иодной кислотой получают смесь ацетальдегида с формальдегидом. После связывания формальдегида 2%-ным раствором глицина ацетальдегид в виде бисульфитного соединения определяют иодометрически. Метод проверен на искусственных смесях. Ошибка при поправочном коэффициенте, равном 1,1, составляет  $\pm 2\%$ .

**Метод Цейзеля в применении к определению окиси этилена и ее производных.** Этьен<sup>44</sup> применил метод Цейзеля к определению производных окиси этилена и продуктов ее конденсации

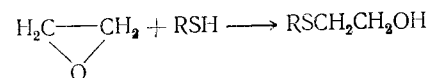


Пробу, в которой содержится 20—25 мг окиси этилена, нагревают в ампуле с 5 мл 57%-ного раствора иодистоводородной кислоты при 130—140 °С в течение 3 ч. Продукты реакции отгоняют в токе  $\text{CO}_2$ , очищая их сначала от свободного иода в промывной склянке, содержащей 0,5 г красного фосфора и 2—3 мл 5%-ного раствора  $\text{CdSO}_4$ . Иодистый этил поглощают 10 мл спиртового раствора  $\text{AgNO}_3$  и через 15 мин смесь нагревают до 80 °С, причем образуется  $\text{AgI}$ ; избыток  $\text{AgNO}_3$  титруют по Фольгарду. Этилен поглощают 15 мл раствора хлористого иода (9 г  $\text{ICl}_3$  и 10 г  $\text{I}_2$  в 1 л ледяной уксусной кислоты)

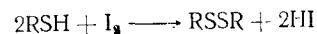


Выделившийся иод после прибавления 100 мл воды и 15 мл 10%-ного раствора иодистого калия титруют по Вейсу 0,05 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**Метод с использованием додекантиола<sup>45</sup>** является быстрым методом определения эпоксидных соединений (окиси этилена и пропилена, 1,2-эпоксиэтилбензол, 1,2-эпокси-3-феноксипропан и др.) в водных и органических средах. Метод основан на взаимодействии эпоксидного соединения с додекантиолом



и на иодометрическом определении избытка додекантиола:



В сосуд с 40 мл 0,1 н. этианольного раствора додекантиола вводят пробу, содержащую 2—2,5 мг-экв эпоксидного соединения, и прибавляют избыток этианольного раствора едкого кали. Колбу закрывают, содержимое ее перемешивают и выдерживают 20 мин при комнатной температуре. Затем прибавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты, 100 мл 2-пропанола и титруют 0,1 н. раствором иода до появления слабо-желтой окраски, сохраняющейся в течение 30 сек. Параллельно титруют контрольную пробу и проверяют титр раствора додекантиола.

Данный метод более точен, чем метод, основанный на использовании  $\text{HCl}$  и  $\text{MgCl}_2$ . Однако точность определения с помощью  $\text{HClO}_4$  и  $\text{NaIO}_4$  более высока<sup>40</sup>. Точность определения уменьшается при наличии большого количества альдегидов (примерно 50%), особенно формальдегида и ацетальдегида.

Физико-химические методы, как более быстрые и позволяющие анализировать сложные смеси веществ, в последние годы применяются и для анализа эпоксидных соединений. К ним относятся спектрофотометрический<sup>57</sup>, хроматографический<sup>58—61</sup>, полярографический<sup>62</sup>, масс-спектрометрический<sup>63</sup> и хронокондуктометрический<sup>64</sup> методы.

При определении концевых эпоксидных групп методом спектрофотометрии<sup>57</sup> в ближней инфракрасной области установлено, что для концевых эпоксидных групп характерны отчетливые полосы поглощения при 1,65 и 2,20 мк, причем последняя намного интенсивнее. Авторы<sup>57</sup> предлагают определять содержание концевых эпоксидных групп по интенсивности поглощения при указанных длинах волн. Метод проверен на семи соединениях при концентрациях от 10 мг/мл до 100%; относительная ошибка определения равна 1—2%. В качестве растворителя применялся четыреххлористый углерод. Определению не мешают другие циклические соединения, содержащие кислород, а также непредельные соединения, содержащие конечную  $\text{CH}_2$ -группу, например октен-1. Возможно определение непредельных и эпоксидных соединений из одной навески. Метод может быть использован для быстрого определения эпоксидов в различных смесях.

Для определения окиси этилена, двуокиси углерода и этилена в воздухе в присутствии водяных паров сконструирован двухступенчатый хроматограф<sup>58</sup> со схемой потока, при которой фракции, выходящие из обеих спиральных колонок, поступают в одну и ту же ячейку для измерения теплопроводности. Длина первой колонки равна 5 м; в ней помещен целит 545 с *n*-октадеканом (40% от количества носителя). Длина второй колонки равна 2,5 м; в ней находится силикагель (размер частиц 175—417 мк). Газ-носитель — гелий.

Из дозирующего устройства емкостью 10 мл откачивают воздух, затем промывают газом из реактора, откачивают остатки предыдущей пробы из системы и начинают подачу пробы (прибор установлен на последовательное течение). Через 5,5 мин прибор переключают на параллельное течение. В этот момент окись этилена и вода распределяются в первой колонке, а двуокись углерода и этилен — во второй. Регистрируют пик окиси этилена, за которым следует фронт воды. Окись этилена и воду выпускают в атмосферу, не пропуская их через вторую колонку. Затем изменяют полюсы мостика, вымывают двуокись углерода и этилен из второй колонки и регистрируют их пики.

Для калибрования прибора пользуются отдельными пробами газов; для проверки точности его работы — искусственными газовыми смесями окиси этилена, углекислого газа и этилена.

При концентрациях этих газов  $\leq 0,2$  объемн. % точность определения удовлетворительна, при концентрациях 0,2—0,3 объемн. % погрешность составляет  $\pm 5\%$ , при концентрациях  $\geq 1$  объемн. % погрешность равна  $\pm 2\%$ .

Система из двух параллельных колонок различной длины с одним и тем же сорбентом позволяет количественно определять окись этилена, двуокись углерода и этилен в воздухе<sup>59</sup>. Авторы рекомендуют использовать медные колонки длиной 1 и 11 м с внутренним диаметром 6,35 мм. Наполнителем является хромосорб (246—360 мк), на который нанесен ацетонилацетон (25% от количества хромосорба). Газ-носитель — гелий. Скорость пропускания газа 23 мл/мин — через колонку длиной 11 м и 49 мл/мин — через колонку длиной 1 м. Температура колонок 26 °С.

Методами газо-жидкостной хроматографии можно анализировать смесь из 90% двуокиси углерода и 10% окиси этилена, применяемую для окуривания<sup>60</sup>. При этом производят или отдельное определение двуокиси углерода и окиси этилена, или совместное определение обоих компонентов методом внутреннего стандарта. Разделение проводится при 88 °С на колонке длиной 494 см, наполненной стерхамолом (82,4 г) и скваланом (30% от количества стерхамола), с использованием водорода в качестве газа-носителя. Однако лучшим сорбентом является целит 545, покрытый скваланом (20% от количества целита); применение его позволяет провести анализ на колонке длиной 1 м при комнатной температуре.

Шефер, Нук и Ян<sup>61</sup> изучали поведение эпоксидных соединений при хроматографировании и методы их проявления на бумаге, а также хроматографирование производных эпоксидных соединений. Авторы<sup>61</sup> проверяли методику хроматографирования эпоксидных соединений в смеси растворителей *n*-пропиловый спирт — вода — петролейный эфир (7 : 2 : 1) и последующего открытия их растворами  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и фенолфталеина. Показано, что эта методика дает удовлетворительные результаты лишь для глицидола, диглицидного эфира и 1,2-эпокси-3-феноксипропан (чувствительность ~150 мкг/мл). Лучшие результаты дает проявление пятен на бумаге при помощи  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и бромтимолового синего или путем превращения эпоксидных соединений в  $\alpha$ -оксиамины при обработке хроматограммы газообразным аммиаком с последующим опрыскиванием раствором нингидрина с хлористым кадмием или раствором *o*-ацетоацетилфенола.

Для проявления на бумаге нелетучих гидрофильных эпоксидных соединений применяют указанную выше смесь растворителей или смесь петролейный эфир — метиловый спирт — вода (2 : 1 : 1). Изучение скорости испарения с бумаги эпихлоргидрина, 3-метокси-, 3-этокси-, 3-пропокси-, 3-аллилокси-, 3-бутоксиды и 3-гексилокси-1,2-эпоксипропанов показало, что непосредственно эти соединения хроматографировать нельзя, однако возможно хроматографирование их производных.

Авторами<sup>61</sup> приведен обзор аналитических реакций эпоксидных соединений и изучено поведение перечисленных эпоксидных соединений при хроматографировании на бумаге в виде продуктов их

взаимодействия с фенолсульфокислотами, пикриновой кислотой, пикрамидом и *N*-метилпикрамидом.

Раздельное определение окиси этилена и окиси пропилена при совместном их присутствии можно проводить полярографическим методом<sup>62</sup>. Окиси этилена и пропилена полярографически неактивны; для проведения анализа их необходимо количественно перевести в полярографически активные вещества — формальдегид и ацетальдегид. Предлагаемая методика основана на гидратации окисей и дальнейшем окислении их иодной кислотой в альдегиды.

Полярографическое определение альдегидов проводится на полярографе ПА-1 методом добавок. В качестве электролитического фона используется 0,1 н. раствор  $\text{LiOH}$ . Микроэлектродом служит капельный ртутный электрод (скорость падения капель ртути — 1 капля в секунду), макроэлектродом — ртутный электрод. Полярографирование проводится при  $\text{pH} = 8,5$  и 16 °С. Присутствие кислорода не изменяет кривую остаточного тока в рабочем интервале разности потенциалов.

Формальдегид и ацетальдегид восстанавливаются на ртутном электроде при различных потенциалах, что дает возможность определить их раздельно. Полярограммы формальдегида и ацетальдегида, полученные в указанных условиях, имеют достаточно ясно выраженную площадку предельного тока и удобны для расчетов. При проведении анализа стандартными растворами служили раствор формальдегида (0,005—0,001 г/мл) и раствор ацетальдегида (0,001—0,0005 г/мл). Метод применим для смесей, содержащих не более 70% окиси пропилена. Относительная ошибка метода  $\pm 4\%$ , продолжительность определения 2—2,5 ч.

Для определения окиси этилена в многокомпонентных газовых смесях может быть с успехом использован масс-спектрометрический метод анализа, который отличается быстротой и точностью и позволяет осуществлять непрерывный и автоматический контроль и обходиться малыми количествами вещества. Масс-спектры окиси этилена приведены в специальном каталоге<sup>63</sup>.

#### Определение окиси этилена в воздухе и в газовых смесях

Это определение основано на поглощении окиси этилена подходящим раствором или твердым адсорбентом. Содержание окиси этилена в исследуемой газовой смеси можно рассчитать<sup>32, 46</sup> по уменьшению объема смеси после поглощения окиси этилена. Но большая часть исследователей предлагает завершать анализ либо титрованием<sup>47-50</sup>, либо колориметрированием<sup>51-55</sup> поглотительного раствора. Химизм всех этих методов заключается в протекании реакции Декерта — Любатти<sup>47-49, 51</sup> или реакции окисления окиси этилена<sup>50, 52-56</sup>. Ниже приводятся два метода определения

окси этилена в газовых смесях, представляющие, по мнению авторов, наибольший интерес.

По методике Покровского и Алишиной<sup>50</sup> можно быстро определять окись этилена в газовой смеси при любой концентрации двуокси углерода без применения металлической ртути. Метод основан на окислении окиси этилена бихроматом калия.

Проба для анализа отбирается на аппарате (рис. 25), состоящем из маностата 1, реометра 2 и поглотительного сосуда 3, соединенных резиновыми трубками. Моменты начала и конца пропускания газовой смеси фиксируют по секундомеру.

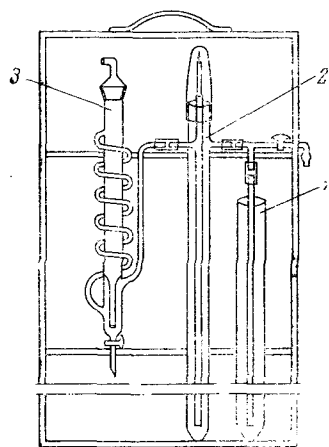


Рис. 25. Прибор для определения окиси этилена в газовой смеси по методу Покровского и Алишиной:

1—маностат; 2—реометр; 3—поглотительный сосуд.

На реакции окисления окиси этилена бихроматом основан быстрый метод определения паров окиси этилена на индикаторной колонке<sup>56</sup>. Индикаторная колонка представляет собой стеклянный капилляр диаметром 2 мм, наполненный зернами силикагеля (0,2 г), на которых адсорбирован  $K_2Cr_2O_7$  (нанесенный в виде раствора, подкисленного серной кислотой, и высушенный).

Для построения калибровочных кривых, по которым определяют количество окиси этилена, измеряют либо длину окрашенной зоны колонки (окраска от оранжево-желтой до темной желто-зеленой) после пропускания 100 мл газа со скоростью 1 мл/сек, либо объем газа, необходимый для изменения окраски слоя определенной длины в индикаторной колонке. Длина окрашенной зоны может меняться в зависимости от температуры. Температурный коэффициент, характеризующий эти изменения, определяют по специальной кривой.

Область концентраций, в которой содержание окиси этилена измеряют с погрешностью  $\pm 5\%$ , по первому методу составляет  $\leq 4\%$ , по второму — от 0,003 до 0,5%. Присутствие спиртов, альдегидов, диэтилового эфира, сернистого ангидрида, сероводорода, ацетона, дивинила, анилина, нефти, сероуглерода, закиси азота или хлористого водорода мешает определению.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Würtz A., Ann., 116, 252 (1860).
2. Deckert W., Angew. Chem., 45, 559 (1932).
3. Lenher S., J. Am. Chem. Soc., 53, 3737, 3752 (1931).
4. Bone W. A., Haffner A. E., Rance H. F., Proc. Roy. Soc., 143A, 16 (1933).
5. Shafik Ali El Khishen, J. Sci. Food Agr., 1, 71 (1950).
6. Deckert W., Z. anal. Chem., 150, 421 (1956).
7. Покровский В. А., ЖАХ, 12, 273 (1957).
8. Зимаков П. В., Окись этилена, Госхимиздат, 1946, стр. 88.
9. Lohmann H., Angew. Chem., 52, 407 (1939); J. prakt. Chem., (2), 153, 57 (1939).
10. Giua M., Gazz. chim. ital., 52, № 1, 349 (1922); C., 1923, I, 759.
11. Deckert W., Z. anal. Chem., 82, 297 (1930); Z. anal. Chem., 109, 166 (1937).
12. Fuchs R., Waters R. C., Vanderwerf C. A., Anal. Chem., 24, 1514 (1952).
13. Davies W., Savige W. S., J. Chem. Soc., 1951, 767.
14. Levin G., Paint Manufact., 24, 434 (1954).
15. Foucry E., Peintures, Pigments, Vernis, 30, 925 (1954).
16. Rudd H. W., Zonsveld J. J., J. Oil Colour Chem. Assoc., 39, 314 (1956).
17. Swann M. H., Adams M. L., Anal. Chem., 34, 1319 (1962).
18. Patterson W. A., Z. anal. Chem., 144, 433 (1955).
19. Lubatti O. F., J. Soc. Chem. Ind., 51, 361T (1932); Z. anal. Chem., 96, 461 (1934); J. Soc. Chem. Ind., 54, 424T (1935).
20. Kerckow F. W., Z. anal. Chem., 108, 249 (1937).
21. Mousseron M., Jullien J., Peyron A., Parfums, cosmet. savons, 13, 3 (1958).
22. Самойлов С. М., Андриевский В. Н., Котляревский И. Л., Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 201 (1962).
23. Полянский Н. Г., Потудина Н. Л., Зав. лаб., 29, 802 (1963).
24. Swan J. D., Anal. Chem., 26, 878 (1954).
25. Ross W. C. J., J. Chem. Soc., 1950, 2257.
26. Зимаков П. В., ЖФХ, 29, 496 (1955).
27. Nicolet B. H., Poultier T. C., J. Am. Chem. Soc., 52, 1186 (1930).
28. Blumrich K., Bandel G., Angew. Chem., 54, 375 (1941).
29. Greenlee S. O., пат. США 2585115, 18/IX 1945 г.
30. Пакен А. М., Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962.
31. King G., Nature, 164, 706 (1949).
32. Зимаков П. В., Окись этилена, Госхимиздат, 1946, стр. 91—93.
33. Swern D., Findley T. W., Billen G. N., Scanlan J. T., Anal. Chem., 19, 414 (1947).
34. Durbetaki A. J., Anal. Chem., 28, 2000 (1956).
35. Любавина Л. А., Маслоб.-жир. пром., № 1, 38 (1963).
36. Hennart C., Merlin E., Chim. analyt., 39, 269 (1957).
37. Stenmark G. A., Anal. Chem., 29, 1367 (1957).

38. Jung G., Kleeberg W., *Kunststoffe*, **51**, 714 (1961).
39. Müller A., *Chem. Z.*, **44**, 513 (1920).
40. Eastham A. M., Latremouille G. A., *Can. J. Res.*, **28B**, 264 (1950).
41. Органические реакции, сб. 2, под общ. ред. Р. Адамса, Издательство, 1950, стр. 384.
42. Critchfield F. E., Johnson J. B., *Anal. Chem.*, **29**, 797 (1957).
43. Этлис В. С., Беленькая С. Л., *Зав. лаб.*, **23**, 163 (1957).
44. Etienne H., *Ind. chim. belge*, **22**, 1287 (1957).
45. Gudzinowicz B. J., *Anal. Chem.*, **32**, 1520 (1960).
46. Branham J. R., Shepherd M., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **22**, 171 (1939).
47. Brown W. B., *J. Soc. Chem. Ind.*, **55**, 321T (1936).
48. Blouri B., Rafi M., *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 1170.
49. Hollingsworth R. L., Waling B. F., *Am. Ind. Hyg. Assoc. Quart.*, **16**, 52 (1955).
50. Покровский В. А., Алишина Г. П., *Зав. лаб.*, **21**, 415 (1955).
51. Гурвиц С. С., Сергеева Т. И., *Хим. пром.*, № 10, 18 (1953).
52. Gage J. C., *Analyst*, **82**, 587 (1957).
53. Гронсберг Е. Ш., *Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР*, **11**, 422 (1960).
54. Крылова Н. А., *Гигиена и санитария*, **26**, 48 (1961).
55. Jaworski M., Zielasko A., Gasior K., *Chem. anal.*, **6**, 1005 (1961).
56. Китагава, Кобаяси, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **58**, 514 (1955).
57. Goddu R. F., Delker D. A., *Anal. Chem.*, **30**, 2013 (1958).
58. Amberg C. H., Echigoya E., Kulawic D., *Can. J. Chem.*, **37**, 708 (1959).
59. Flank W. H., Beachell H. C., *J. Chromatogr.*, **19**, 179 (1965).
60. Staszewski R., Czerwińska A., Kirkor E., *Chem. anal.*, **10**, 855 (1965).
61. Schäfer W., Nuck W., Jahn H., *J. pract. Chem.*, **11**, 1 (1957).
62. Косенко Н. Н., *Зав. лаб.*, **27**, 542 (1961).
63. «Mass Spectral Data», *Am. Petrol. Inst. Res. Project*, **44**, *Nat. Bur. Stand.*, Washington.
64. Худякова Т. А., Немцова Л. И., Баландина М. А., *ЖПХ*, **35**, 824 (1962).

## ЧАСТЬ II

# Получение окси этилена



## ОБЗОР РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИ ЭТИЛЕНА И ДРУГИХ $\alpha$ -ОКСИЕЙ

Из многочисленных реакций образования окиси этилена в промышленности в настоящее время используются только две: 1) действие щелочей на этиленхлоргидрин (гл. V) и 2) окисление этилена на серебряном контакте (гл. VII). Существует, однако, довольно много реакций, приводящих к образованию  $\alpha$ -окисей, но не имеющих в настоящее время промышленного значения. Знакомство с такими реакциями полезно по следующим причинам:

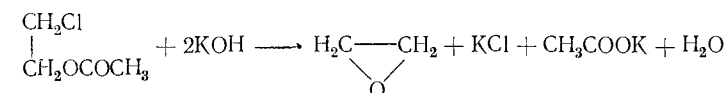
1) углубляется понимание особенностей строения и свойств  $\alpha$ -окисей;

2) не исключена возможность, что одна из этих реакций приобретет в будущем практическое значение;

3) вероятно, не все возможные варианты синтеза  $\alpha$ -окисей известны в данное время, а для изыскания новых путей полезно познакомиться с уже существующими.

Рассмотрим некоторые типы реакций эпоксидирования, которые будут проиллюстрированы рядом примеров\*. Основное внимание в обзоре уделено методам получения окисей *и з ш и х о л е ф и н о в* — этилена, пропилена и бутилена.

По одному из старейших препаративных методов окись этилена получается действием едкой щелочи на  $\beta$ -хлорэтилацетат<sup>1</sup>:

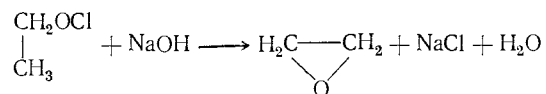


Реакция идет настолько гладко, что ее и в настоящее время можно считать<sup>2</sup> пригодной для получения окиси этилена в лабора-

\* Многочисленные реакции образования  $\alpha$ -окисей рассмотрены в следующих монографиях: М а л и н о в с к и й М. С., Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, 1961; П а к е н А. М., Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962; Weissberger A. (ed.), Heterocyclic compounds with three- and four-membered rings, p. II, New York, 1964.

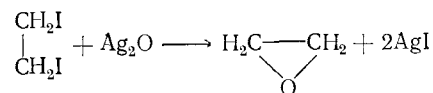
торных условиях. Эта реакция подробно изучена рядом исследователей<sup>3-6</sup>. Было установлено, что при повышении температуры от 45 до 100 °C и одновременном увеличении продолжительности реакции в два раза (с 45 до 90 мин) выход окиси этилена возрастает с 54 до 82%.

Окись этилена образуется с хорошим выходом при действии неорганических оснований на этилгипохлорит<sup>7</sup>:



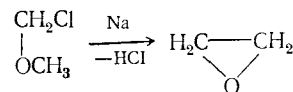
При замене едкого натра на окись кальция выход окиси этилена достигает 90%. Реакция проводится в герметически закрываемом сосуде, снабженном манометром и обратным холодильником и нагреваемом на масляной бане. В сосуд загружают раствор едкой щелочи или окись кальция и добавляют водный раствор гипохлорита.

Другой препаративный метод получения  $\alpha$ -окисей основан на взаимодействии дигалоидных производных парафинов с окислами металлов. По этому методу окись этилена может быть получена из дигалоидных производных этана при реакции их с окисью серебра<sup>8</sup>:

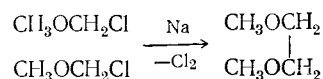


При использовании 1,2-диодэтана реакционную смесь необходимо нагревать до 150 °C, при использовании 1,2-дибромэтана — до 250 °C. Если вместо окиси серебра применяется окись натрия, то реакция проводится при 150 °C.

По патентным данным, окись этилена может быть получена<sup>9</sup> также при нагревании до 100 °C моно- и дихлордиметилового эфира с металлическим натрием при давлении 200 ат:

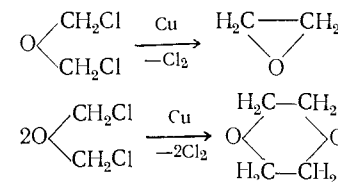


При этом происходит побочная реакция — отщепление хлора от двух молекул исходного эфира с образованием диметилового эфира этиленгликоля:

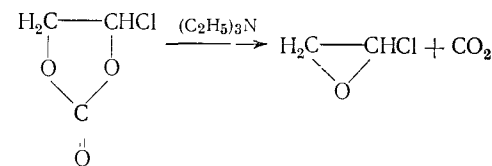


Аналогичным образом при нагревании дихлордиметилового эфира с тонкоизмельченной медью образуются окись этилена и

диоксан; реакция проводится при повышенном давлении (примерно 200 ат):

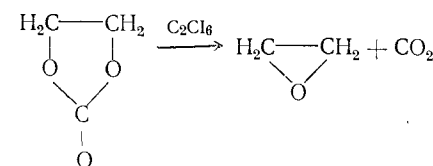


При отщеплении хлористого водорода от монохлорэтилкарбоната была получена монохлорокись этилена. Реакция проводится при 230 °C в присутствии триэтиламина:



При замене триэтиламина на кислотный агент, например на серную кислоту, скорость процесса возрастает<sup>10</sup>.

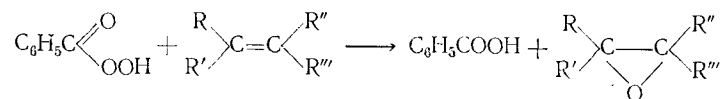
Аналогичная реакция протекает<sup>11</sup> при нагревании этиленкарбоната до 200—210 °C:



Реакция катализируется небольшими количествами (1—3%) гексахлорэтана, пентахлорэтана или других галоидпарафинов.

Многие  $\alpha$ -окиси, как низшие, так и высшие, могут быть получены путем окисления олефинов. Особое место занимает реакция окисления по двойной связи, открытая в 1909 г. Н. Прилежаевым<sup>12</sup> и широко применяемая сейчас для получения  $\alpha$ -окисей. В качестве окислителя используется активный кислород надкислот, в частности надбензойной кислоты. Реакция протекает с выделением тепла. Так как при высоких температурах окисление может идти глубже, чем до  $\alpha$ -окиси, то реакцию Прилежаева рекомендуется проводить при низких температурах. Обычно готовят раствор гидроперекиси в органическом растворителе — хлороформе или эфире. После охлаждения до 0 °C этот раствор осторожно добавляют к охлажденному олефину, растворенному в том же растворителе. Концентрация перекиси в растворе не должна быть более 1%. В конце процесса растворитель отгоняют, а оставшиеся компоненты промывают щелочью, высушивают над

поташом и фракционируют. Общая схема реакции может быть представлена следующим уравнением:



Реакция Прилежаева особенно гладко проходит при эпексидировании высших олефинов. Однако имеются указания, что и этилен можно окислить по реакции Прилежаева в окись этилена<sup>13</sup>. В этом случае реакцию проводят в среде тетрахлорэтилена, а в качестве катализатора используют иод. Продолжительность реакции 12—20 ч, выход окиси этилена достигает 30%. На 1 мл тетрахлорэтилена расходуется  $5,5 \cdot 10^{-3}$  мг-экв иода. При увеличении количества иода выход окиси этилена достигает 53%.

Окисление пропилена в окись пропилен надуксусной кислотой часто проводится в среде уксусной кислоты или смеси уксусной кислоты с ацетоном<sup>14</sup>. Температура реакции 30—80 °С, давление 3—5 ат. Молярное отношение пропилен : надуксусная кислота составляет от 1,3 : 1 до 3,5 : 1. Общий выход окиси пропилен, пропиленгликоля и ацетата пропиленгликоля достигает 64% от прореагировавшей надуксусной кислоты и 25% — от исходного пропилен.

Окисление бутилена-1 проводится<sup>15</sup> при 95—120 °С и 60 ат. В реактор непрерывно поступает воздух (20 л/ч на 1 л бутилена). Окисление инициируется гидроперекисью изопропилбензола, концентрация которой в смеси составляет 3%. Реакция проводится в среде четыреххлористого углерода<sup>16</sup>. Если в качестве окислителя используется надуксусная кислота, то одновременно с окисью бутилена образуется уксусная кислота. Известно, что окисление олефинов в α-окиси надуксусной кислотой применяется в США при промышленном получении эпексидных смол. Однако осуществление этого процесса в промышленных условиях сопряжено с трудностями, связанными с взрывоопасностью процесса.

В ряде случаев надуксусную кислоту заменяют надфталевой и надмалеиновой кислотами как более безопасными<sup>17</sup>. Преимуществом применения надфталевой кислоты является также малая растворимость в продуктах реакции образующейся фталевой кислоты и легкость выделения последней из промывных вод. Очень быстро протекает эпексидирование в присутствии надмалеиновой кислоты.

Хорошим, безопасным окислителем, позволяющим значительно расширить область использования реакции Прилежаева, является перекись мочевины, впервые использованная Малиновским и Скродской<sup>17</sup>. Перекись мочевины (гидропирит) — молекулярное соединение мочевины с перекисью водорода, которое разлагается при нагревании выше 80 °С со вспениванием, но без взрыва.

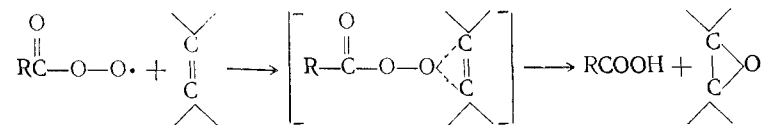
При проведении эпексидирования перекисью мочевины в присутствии фталевого или малеинового ангидридов реакция заканчивается через 3—4 ч. В реакционной смеси не содержится побочных продуктов. Селективность процесса ~85%. Перекись мочевины применяют для окисления олефинов в α-окиси и для получения α-окисей ацетиленового ряда с этинильным водородом.

Реакция Прилежаева может быть использована и для получения α-окисей диенов<sup>18</sup>. При проведении этой реакции в среде хлористого этилена при 0 °С из дивинила получена окись дивинила, из изопрена — окись изопрена. По второй двойной связи окисление не происходит и эту связь можно определить бромит-броматным методом.

Описаны реакции окисления олефинов в щелочной среде с применением перекиси водорода<sup>19</sup>. В этом случае эпексидирование проводится при pH 7,5—8,0. Таким путем окисляют циклогексен в окись циклогексена. Реакция проводится в присутствии метилового спирта и аминонитрила при 30—40 °С. Выход окиси циклогексена ~60%.

На скорость реакции Прилежаева влияют заместители, находящиеся при углеводородных атомах, соединенных двойной связью<sup>20</sup>. Алкоксильные и алкильные заместители увеличивают скорость окисления олефина, а фенильная, сульфоксильная и карбоксильная группы, а также группы NO<sub>2</sub>, CN и Hal замедляют реакцию. Не все олефины удается окислить до их окисей подобным образом. Иногда окисление идет гораздо глубже и задерживать его на стадии получения α-окиси не удается. Хотя кинетика и механизму окисления надкислотами посвящен целый ряд работ<sup>21</sup>, механизм эпексидирования до сих пор до конца не ясен и нуждается в изучении.

В работах Н. М. Эмануэля с сотр.<sup>22</sup> метод Прилежаева получил дальнейшее развитие. Олефин в этом случае окисляется не один, а в паре с другим, более легко окисляемым соединением, например альдегидом. Такого рода реакция, называемая авторами «сопряженным окислением», происходит за счет активного кислорода, превращающего альдегид в перекись, реагирующую затем с олефином по схеме:



Реакция проводится в жидкой фазе при давлении, обеспечивающем сжижение олефина (~50 ат), и температуре 60—150 °С. Особенно хорошие результаты получены при окислении пар пропилен — ацетальдегид и пропилен — метилэтилкетон. Выход окиси пропилен в расчете на второй компонент составляет 70

и 96% соответственно. Таким путем можно окислять этилен, пропилен, бутилен и другие олефины.

Для окисления олефинов в их окиси в отдельных случаях рекомендуют использовать хромовую кислоту<sup>23</sup>. В качестве окислителя применяется также иод, растворенный в водном растворе иодистого калия. Реакция проходит при комнатной температуре. При окислении изобутилена<sup>24</sup> получены окись изобутилена и триметилкарбинол.

В литературе имеются указания о возможности получения  $\alpha$ -окисей при окислении соответствующих олефинов кислородом воздуха в среде инертного растворителя<sup>25</sup>. Смесь олефинов (этилен, пропилен, бутилен-1) или один из этих олефинов взаимодействует с кислородом при 170—250 °C и атмосферном давлении. Реакция проводится в растворителе. Лучшие результаты получены при использовании в качестве растворителя дибутилфталата. При пропускании смеси этилена (80%) с кислородом (20%) через реактор, заполненный дибутилфталатом, селективность окисления в окись этилена составляет 55—60% при конверсии этилена за проход 2—5%. Повышение температуры процесса и увеличение содержания кислорода в газовой смеси способствуют повышению конверсии олефина. Добавка порошкообразного серебра в растворитель не влияет на результаты процесса. При пропускании газовой смеси через два последовательно установленных реактора конверсия этилена составляет 6,7—7,0%.

В некотором противоречии с этими данными находятся результаты<sup>26</sup> окисления олефинов в присутствии окиси серебра или окиси меди, нанесенных на силикагель (катализатор диспергирован в высококипящем растворителе). Если окислять пропилен при 160—180 °C, то основными продуктами окисления являются окись пропилена и акролеин. При пропускании смеси пропилена (80%) с кислородом (20%) через 200 мл растворителя, содержащего катализатор (120 частей силикагеля и 40 частей смеси окиси серебра и окиси меди в отношении 1 : 1), со скоростью 20 мл/мин конверсия пропилена достигает 40% при селективности процесса 90%. Таким путем авторы<sup>26</sup> рекомендуют получать окиси этилена, пропилена, бутилена и других ненасыщенных углеводородов.

В ряде патентов окисление олефинов предлагается<sup>27</sup> проводить в жидкой фазе при 50—150 ат; растворитель — бензол, изооктан, неопентан и др. Применение катализаторов — солей металлов переменной валентности (кобальт, марганец, медь, хром и ванадий) и органических кислот увеличивает скорость реакции и несколько улучшает селективность процесса<sup>28</sup>, которая составляет 50—65%.

Еще один способ получения окиси этилена<sup>29</sup> основан на свойстве этилена образовывать с солями ртути комплексы, устойчивые к действию кислорода и воды, но разлагающиеся при 150—160 °C в присутствии активных окислителей. В качестве окислителей применяют чаще всего 30%-ный водный раствор перекиси водорода.

Из солей лучше использовать азотнокислую или серноокислую ртуть. В раствор соли ртути пропускают газообразный этилен со скоростью 4 л/ч. Реакция инициируется добавкой водного раствора роданистого калия. Основные продукты — ацетальдегид и окись этилена, концентрация которой в продуктах реакции достигает 5—6 объемн %.

Процесс с использованием комплексных соединений этилена с солями некоторых других металлов<sup>30</sup> проводится в двух реакционных зонах. В первой зоне при взаимодействии олефина с галогенидами солями металлов (медь, платина, палладий, алюминий, цинк, сурьма) в присутствии кислорода образуется комплексное соединение. Реакция протекает в интервале 0—65 °C. Во второй реакционной зоне образовавшееся комплексное соединение разрушается при 200—540 °C с образованием окиси олефина и альдегида. Процесс проводится при давлении 35—200 ат.

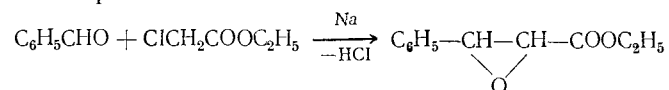
Методы окисления бутилена в жидкой фазе кислородом воздуха аналогичны описанным выше для окисления пропилена. Реакция проводится в автоклаве при парциальном давлении кислорода 20—25 ат и температуре 65—140 °C. В качестве растворителя рекомендуется бензол. Инициаторами окисления являются азо-бис-дициклогексилцианид и азодиизобутиронитрил<sup>31</sup>. Для увеличения скорости процесса иногда применяют катализаторы<sup>32</sup> — соли кобальта, марганца и ванадия. При окислении смеси углеводородов, содержащей 7% бутилена, в присутствии нафтената ванадия при 130—140 °C под давлением, обеспечивающим наличие жидкой фазы, основным продуктом реакции была 2,3-окись бутилена. Кроме того, найдены небольшие количества метилацетата, ацетальдегида, кротонового альдегида, метилэтилкетона, муравьиной, уксусной и пропионовой кислот.

$\alpha$ -Окиси высших олефинов могут быть получены при действии щелочи на галогидриды олефинов<sup>33</sup>. Необходимым условием образования  $\alpha$ -окисного кольца является расположение галоида и гидроксильной группы около соседних углеродных атомов. Этот метод пригоден для получения окисей, содержащих в углеродной цепи двойную или тройную связь, а также карбонильную, карбоксильную и гидроксильную группы<sup>34</sup>. Отщепление галогеноводородов от галогидридов циклоалкенов сопровождается обычно вальденовским обращением<sup>35</sup>. Скорость замыкания  $\alpha$ -окисного кольца у *цис*- и *транс*-изомеров циклоалкенов различна: *транс*-изомеры легко образуют  $\alpha$ -окисное кольцо, *цис*-изомеры — значительно труднее.

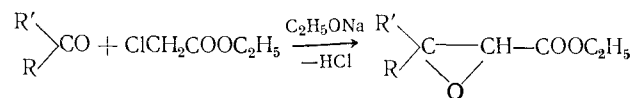
Как известно, окись этилена не может быть получена при отщеплении воды от молекулы этиленгликоля; основным продуктом реакции является при этом диоксан. В ряде случаев высшие гликоли ведут себя подобно этиленгликолю и превращаются в альдегиды, кетоны или производные диоксана. Однако иногда высшие гликоли при дегидратации образуют  $\alpha$ -окиси<sup>36</sup>.

Окисление стирола в окись стирола кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора<sup>37</sup> протекает аналогично окислению этилена. Реакция проводится при 250—300 °С.

К специфическим реакциям, используемым для получения высших  $\alpha$ -окисей, относятся реакции конденсации альдегидов или кетонов с галоидзамещенными сложными эфирами. Впервые такого рода синтез был проведен Эрленмейером<sup>38</sup> с бензальдегидом и хлорацетоуксусным эфиром. Растворителем являлся абсолютный эфир, реакция проводилась в присутствии металлического натрия:

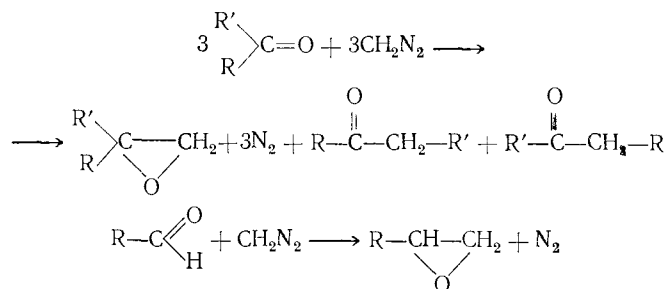


Конденсация кетона с тем же эфиром проводится в присутствии этилата натрия<sup>39</sup>:



У ароматических кетонов и альдегидов эта реакция протекает с лучшими выходами, чем у кетонов и альдегидов жирного ряда, когда выход  $\alpha$ -окисей очень незначителен.

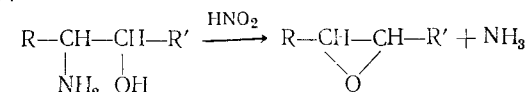
В препаративных целях используется конденсация диазометана с кетонами или альдегидами<sup>40</sup>:



Реакционная смесь содержит альдегид или кетон и  $\alpha$ -окись. Простейшие альдегиды и кетоны при взаимодействии с диазометаном образуют  $\alpha$ -окиси в незначительных количествах. Наличие в молекуле альдегида или кетона заместителей типа хлора или нитрогруппы облегчает реакцию. Следы воды, формальдегида и спирта способствуют образованию  $\alpha$ -окисей. При взаимодействии кетонов с диазометаном реакцию проводят при низких температурах ( $\sim 0^\circ\text{C}$ ).

Некоторые высшие  $\alpha$ -окиси могут быть получены при действии на аминспирты азотистой кислоты:  $\alpha$ -окиси образуются только

в том случае, когда аминогруппа и гидроксил находятся у соседних углеродных атомов<sup>41</sup>:



Заканчивая краткий обзор типовых реакций, имеющих препаративное значение, следует упомянуть о некоторых реакциях, в ходе которых окись этилена и окись пропилена образуются в небольших количествах. К ним относятся следующие реакции:

1) взаимодействие 1,2-дибромэтана<sup>42</sup> с окисью свинца в присутствии воды при 150 °С;

2) взаимодействие 1,2-дихлорэтана<sup>43</sup> с окисью свинца при 120 °С;

3) изомеризация ацетальдегида под влиянием повышенной температуры ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) и давления ( $\sim 50 \text{ ат}$ ) в атмосфере азота<sup>44</sup>;

4) окисление пропилена в окись пропилена в газовой фазе при повышенной температуре над серебряным катализатором, промотированным золотом, щелочными и щелочноземельными металлами<sup>45</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

- Demol E., Ann., 173, 125 (1874).
- Шленк В., Бергман Э., Органическая химия, ОНТИ, 1936, стр. 213.
- Britton G., Coleman G., пат. США 2022182, 26/II 1935 г.; С. А., 30, 737 (1936).
- Simpson M., Ann., 113, 116 (1860).
- Roitner A., Monatsh., 15, 665 (1894).
- Vanino L., Handbuch der präparativen Chemie, Bd. II, Enke, Stuttgart, S. 53—54; Schützenberger E., Ann., 138, 325 (1922).
- Dominik W., Barikiewiczówna J., Przem. Chem., 18, 373 (1934); С. А., 29, 5815 (1935).
- Green H., C. r., 85, 624 (1877); Ber., 12, 282 (1879).
- Англ. пат. 435110; С. А., 30, 1387 (1936).
- Zief M., Schramm C., Chem. Ind., № 16, 660 (1954).
- S. A. de Manufacture des Glaces et Produits Chimiques de St. Gobain, фр. пат. 1110845, 4/III 1954 г.; Testard J., Ind. chim. belge, 20, 656 (1954); специальный номер, часть 3.
- Прилежаев Н., Ber., 42, 4811 (1909); Ber., 43, 959 (1910); С., 1912, II, 2090.
- Thomisk A., Mahler H., J. Am. Chem. Soc., 73, 4685 (1951).
- Stormont D. H., Oil Gas J., 58, 78 (1960); Weinberg M., Paltin E., Chem. Rev., 15, № 6, 338 (1964); С. А., 61, 10637 (1964); Chem. Ind., 15, 243 (1963); British Celanese Co., фр. пат. 1377854, 20/XII 1963 г.; Bull. offic. France, 45, 12813 (1964); British Celanese Co., канад. пат. 688694, 9/I 1960 г.; Can. pat. Office Rec., 92, № 24, 4613 (1964); British Celanese Co., англ. пат. 900836; Brit. Pat. Abst., 2, № 31, Gen. Org., 4 (1962).
- Черняк Б. И., Кучер Р. В., Нефтехимия, 4, 452 (1964); Пат. ФРГ 869941, 16/XI 1955 г.; англ. пат. 724207, 16/II 1955 г.; Korach M., Rideont W., Columbia Southern Chem. Corp., англ. пат. 882157, 15/XI 1961 г.; Brit. Plast. Abs., 8101, 12 (1961).
- Эльтеков А., ЖРФХО, 14, 364 (1882); Прилежаев Н., Ber., 42, 4812 (1909).

ПОЛУЧЕНИЕ ОКИСИ ЭТИЛЕНА  
ЧЕРЕЗ ЭТИЛЕНХЛОРИДРИН

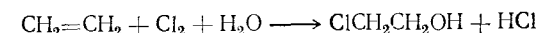
17. Малиновский М. С., Скродская Т. С. и др., Синтез и свойства мономеров, Изд. «Наука», 1964.
18. Rimmner R., Reindal W., Ber., 66, 335 (1933).
19. Weitz E., Ber., 54, 2327 (1921); Shell Oil Co., пат. США 3113951, 12/X 1961 г.; С. А., 60, 5460 (1964).
20. Шленк В., Бергман Э., Органическая химия, ОНТИ, 1936, стр. 72.
21. Сверн Д., Органические реакции, Сб. 7, Издательство, 1956, стр. 476.
22. Эмануэль Н. М., Блюмберг Э. А. и др., ДАН СССР, 167, 579 (1966).
23. Biliz H., App., 296, 236 (1897).
24. Погоржельский Г., ЖРФХО, 37, 814 (1905).
25. Meadus F., Ingold, Can. J. Chem., 42, 86 (1964).
26. Shingu H., пат. США 2985668, 23/V 1961 г.; С. А., 55, 25981 (1961).
27. Distillers Co., англ. пат. 959218, 30/VIII 1962 г.; Brit. Pat. Abs., 4, № 25, Gep. Org., 962 (1964).
28. Aries R., пат. ФРГ 1150060; Auszüge, 24, 1295 (1963); Aries R., пат. США 307160; Offic. Gaz., 786, 234 (1/I 1963 г.); Aries R., англ. пат. 933548, 8/III 1963 г.; Brit. Plast. Feder. Abs., 18, 7374 (1963); пат. США 276948, 6/XI 1956 г.; пат. США 2784202, 5/III 1957 г.; Oil in Canada, 13, 38 (1961).
29. Schoenberg M., Farbenwerke Hoechst, пат. ФРГ 1108197, 6/II 1958 г., С. А., 56, 5933 (1962).
30. Skelly I., M. W. Celloy Co., пат. США 2649463, 18/VIII 1955 г.; РЖхим, 1955, реф. 27443.
31. Chauveb A. et al., Bull. Soc. chim. France, 1962, 1174; С. А., 58, 12383 (1963).
32. Distillers Co., фр. пат. 1086756, 18/VIII 1954 г.; пат. ГДР 896941, 17/X 1951 г.; С., 125, 8668 (1954).
33. Helferlich B., Ber., 54, 2637 (1921); Klages A., Kessler J., Ber., 39, 1753 (1906).
34. Fourneau E., Bull. Soc. chim. France, 31, 428 (1922); пат. США 2070990, 16/II 1937 г., С., 1937, II, 2432.
35. Bartlette P., Rosenwald R., J. Am. Chem. Soc., 56, 1990 (1934).
36. Gardner J., Bull. Acad. Roy. Belg., (3), 34, 67 (1897); Abagam D., С. г., 205, 285 (1948).
37. Пат. ФРГ 1057084, 14/V 1959 г.; Dow Chemical Co., С. А., 56, 3452 (1962).
38. Erleppmeier E., App., 271, 160 (1892).
39. Darzens G., С. г., 139, 1214 (1904); С. г., 141, 766 (1905); С. г., 144, 1123 (1907).
40. Eister B., Partale W., Arndt E., Ber., 61, 1107 (1928).
41. Red J., Campbell J., J. Chem. Soc., 2674 (1930).
42. Эльтеков А., Ber., 6, 558 (1873).
43. Зимаков П. В., ДАН СССР, 50, 219 (1945).
44. Newitt D., Szegor P., Proc. Roy. Soc., 147A, 565 (1934).
45. Soc. franç. catal. gener., англ. пат. 785149, 2/VIII 1935 г.; С., 1935, II, 3835; англ. пат. 451130, 30/VII 1936 г.; фр. пат. 960798; С., 1951, I, 1070; пат. США 2684967, 17/II 1953 г.; РЖхим, 1953, 5538; пат. США 2837424, 3/VI 1948 г.

Несмотря на все возрастающее значение способа получения окиси этилена прямым окислением этилена, метод получения окиси этилена дегидрохлорированием этиленхлоргидрина и в настоящее время довольно широко применяется в ряде стран.

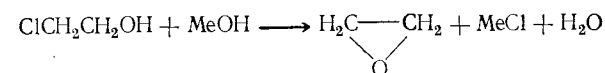
Получение окиси пропилена через пропиленхлоргидрин пока является единственным промышленным методом получения окиси пропилена. Поскольку между хлоргидринными методами получения окисей этилена и пропилена есть большое сходство, то ознакомление с основными закономерностями и аппаратурой процесса получения этиленхлоргидрина и его переработки в окись этилена может быть очень полезным для работников развивающейся промышленности производства окиси пропилена.

Метод получения окиси этилена через этиленхлоргидрин включает следующие основные реакции:

1) образование этиленхлоргидрина из этилена и хлора в водной среде:



2) превращение образовавшегося этиленхлоргидрина в окись этилена при взаимодействии с едкими щелочами:



## ЭТИЛЕНХЛОРИДРИН И ЕГО СВОЙСТВА

Этиленхлоргидрин (мол. вес 80,5) представляет собой бесцветную подвижную жидкость со слабым запахом эфира. Смешивается в любых отношениях с водой, а также со спиртом, диэтиловым эфиром, ацетоном, дихлорэтаном и хлороформом; мало растворим в четыреххлористом углероде, бензине и октане.

Ниже приведены некоторые физические константы этиленхлоргидрина:

Относительная плотность <sup>1</sup> $d_4$	
при 0 °C . . . . .	1,223
при 15 °C . . . . .	1,207
при 20 °C . . . . .	1,202
Вязкость <sup>1</sup> при 20 °C, <i>спз</i> . . . . .	3,43
Показатель преломления <sup>1</sup> $n_D^{20}$ . . . . .	1,4417
Теплота испарения <sup>1</sup> при 126 °C, <i>ккал/моль</i> . . . . .	123
Температура кипения при 760 <i>мм рт. ст.</i> , °C . . . . .	128,7
Температура воспламенения <sup>1</sup> , °C . . . . .	55
Давление паров при 20 °C, <i>мм рт. ст.</i> . . . . .	11,0

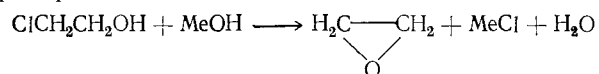
Давление паров  $p$  этиленхлоргидрина над насыщенным раствором при разной температуре составляет<sup>2</sup> (в *мм рт. ст.*):

$t$ , °C . .	-4	+30,3	+56	+64,1	+75	+91,8	+110
$p$ . . . .	1	10	40	60	100	200	400

Этиленхлоргидрин образует азеотропную смесь с водой (т. кип. 97,8 °C; 42% этиленхлоргидрина) и тройную азеотропную смесь с трихлорэтиленом и водой (т. кип. 70,8—71,5 °C).

Присутствие в молекуле этиленхлоргидрина подвижного атома хлора и спиртовой группы делает его очень реакционноспособным соединением. Большинство известных химических реакций этиленхлоргидрина состоит в замене его атома хлора на другие атомы или группы атомов. Наиболее важными реакциями, часть из которых сохраняет промышленное значение, являются следующие:

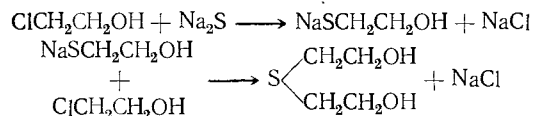
1) Реакция образования окиси этилена при взаимодействии этиленхлоргидрина с основаниями:



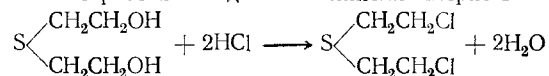
2) Гидролиз этиленхлоргидрина с образованием этиленгликоля:



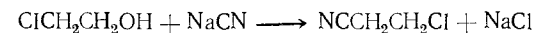
3) Взаимодействие этиленхлоргидрина с сернистым натрием, в результате которого образуется тиодиэтиленгликоль\*:



\* Эта реакция является первой стадией получения иприта, который образуется при дальнейшей обработке тиодиэтиленгликоля хлористым водородом<sup>3</sup>:

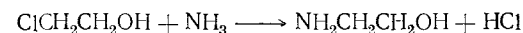


4) Реакция этиленхлоргидрина с цианидом натрия, приводящая к образованию этиленциангидрина



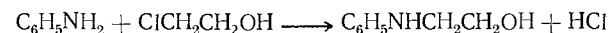
который является полупродуктом в производстве акрилонитрила и акрилатов.

5) Взаимодействие этиленхлоргидрина с аммиаком с образованием моно-, ди- и триэтаноламинов:



Этаноламины широко применяются для очистки промышленных газов от двуокиси углерода и сероводорода.

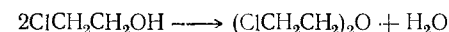
6) Реакция этиленхлоргидрина с анилином с образованием этаноланилина



который в дальнейшем можно перевести в индиго<sup>4</sup>.

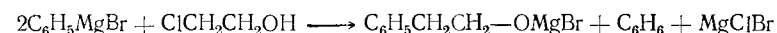
7) Взаимодействие спиртовой группы этиленхлоргидрина с кислотами и их ангидридами, при котором получают сложные эфиры. Так, из этиленхлоргидрина и хлорокиси фосфора синтезируют<sup>1</sup> пластификаторы, например цетамолл Qn (трихлорэтилфосфат).

8) Нагревание этиленхлоргидрина с концентрированной серной кислотой до 100 °C с образованием  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилового эфира



применяемого в качестве селективного растворителя в производстве смазочных масел.

9) Реакции этиленхлоргидрина с магниорганическими соединениями:



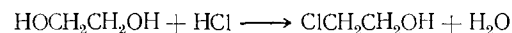
Водный этиленхлоргидрин применяется главным образом для производства окиси этилена. Безводный этиленхлоргидрин может использоваться в качестве растворителя<sup>5</sup> жиров, масел и смол для извлечения диенов из содержащих их газов или жидкостей<sup>6</sup>. Этиленхлоргидрин можно использовать для производства пластических масс<sup>7</sup> и специальных видов синтетического каучука, смазывающих и эмульгирующих веществ<sup>8</sup>.

Этиленхлоргидрин является токсическим веществом. У людей, работающих с ним, наблюдались случаи отравления<sup>9</sup>, первыми признаками которого являются рвота и головокружение. При тяжелых отравлениях в результате вдыхания концентриро-

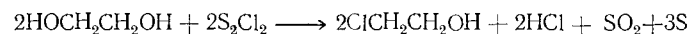
ванных паров этиленхлоргидрина наблюдаются головная боль, слабость, расстройство желудка и раздражение глаз. Предельно допустимая концентрация<sup>10</sup> этиленхлоргидрина в воздухе принята равной 0,016 мг/л. При работе с этиленхлоргидрином необходимо пользоваться промышленным фильтрующим противогазом марки А. Этиленхлоргидрин не следует употреблять как растворитель в тех случаях, когда аппаратура не может быть полностью герметизирована<sup>10</sup>.

#### ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНХЛОРИДИНА

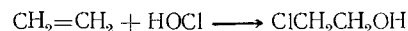
Этиленхлоргидрин был впервые получен в 1859 г. взаимодействием этиленгликоля с хлористым водородом<sup>11</sup>



и несколько позднее — из этиленгликоля и монохлористой серы<sup>12</sup>

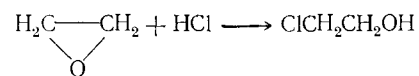


а также из этилена действием хлорноватистой кислоты<sup>13</sup>:



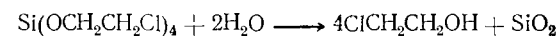
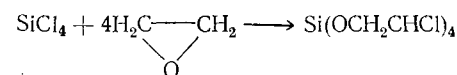
Нельзя не отметить как исторические методы получения водного этиленхлоргидрина взаимодействие этилена с гипохлоритами в присутствии слабых кислот<sup>14-16</sup>, а также способ<sup>17</sup>, состоящий в пропускании хлора и этилена в охлажденный раствор карбоната или бикарбоната натрия (выход этиленхлоргидрина по этому методу не превышает 30%). Этиленхлоргидрин получали также взаимодействием гипохлорита натрия<sup>18</sup>, хлора и этилена<sup>19</sup>. Наибольшие выходы этиленхлоргидрина достигались при выделении хлорноватистой кислоты из хлорной извести в результате действия на нее двуокиси углерода<sup>20</sup>. Были попытки<sup>21-23</sup> получить этиленхлоргидрин пропусканием этилена в смеси с хлором и водяным паром через колонку, заполненную кусками пиролюзита. В газовой фазе и при высокой температуре процесс идет главным образом в направлении образования дихлорэтана и других полихлоридов<sup>24</sup>, а не этиленхлоргидрина.

Безводный этиленхлоргидрин образуется при взаимодействии хлористого водорода с окисью этилена:



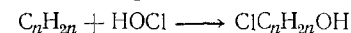
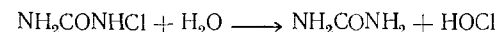
В лабораторных условиях этим путем можно получать безводный этиленхлоргидрин<sup>25</sup> с выходом 93%. Оптимальные условия реакции: температура 30 °C; молярное отношение окись этилена : хлористый водород = 1 : 1,1; скорость подачи реагентов 650—750 л/ч.

Безводный этиленхлоргидрин образуется при взаимодействии четыреххлористого кремния с окисью этилена с последующим гидролизом полученного тетра-β-хлорэтоксисилана<sup>26</sup>:

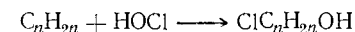
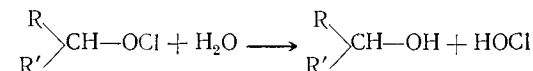


Существуют другие методы получения безводного этиленхлоргидрина, но они из-за малодоступности и высокой стоимости исходных материалов представляют только лабораторный интерес<sup>27-30</sup>.

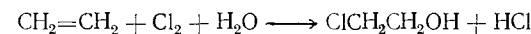
Известен метод получения водных хлоргидринов взаимодействием высших олефинов с водными растворами монохлормочевины в присутствии небольшого количества уксусной кислоты<sup>31</sup>:



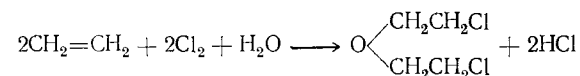
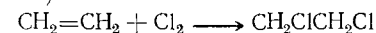
Водные хлоргидрины получают также при реакции олефинов со сложными эфирами третичных спиртов и хлорноватистой кислоты<sup>32</sup>:



Для получения водного этиленхлоргидрина в промышленности используют реакцию между этиленом, хлором и водой<sup>33</sup>:



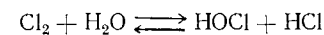
Одновременно образуются дихлорэтан и β,β'-дихлордиэтиловый эфир (хлорекс):



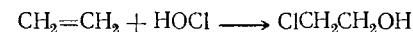
Механизм реакции образования этиленхлоргидрина из этилена, хлора и воды до конца еще не выяснен, причем до сих пор существуют разные точки зрения.

Первая точка зрения на механизм реакции гипохлорирования этилена сводится к представлению о следующих двух стадиях процесса<sup>33,34</sup>:

1) в водном растворе хлор подвергается гидролизу, образуя хлорноватистую и соляную кислоты:



2) хлорноватистая кислота присоединяется к растворенному в воде этилену с образованием этиленхлоргидрина:





По мнению других исследователей<sup>35-37</sup>, этиленхлоргидрин образуется в результате взаимодействия этилена с молекулярным хлором, образовавшимся в качестве вторичного продукта из хлорноватистой и соляной кислот, и водой, а степень гидролиза хлора практически не имеет значения для этого процесса. Таким образом, спорным вопросом<sup>38-40</sup> является роль гидролиза хлора в реакции образования этиленхлоргидрина.

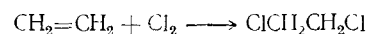
Гидролиз хлора является обратимым процессом<sup>41</sup>. С повышением температуры степень гидролиза возрастает:

Температура, °C . . . . .	5	25	39	54	68	83
Степень гидролиза хлора, мол.% . . . . .	26,1	33,1	44,1	54,2	63,2	84,8

С увеличением концентрации соляной кислоты в растворе степень гидролиза хлора уменьшается; концентрация хлорноватистой кислоты оказывает на гидролиз хлора менее сильное влияние.

При дальнейшем изучении процесса получения этиленхлоргидрина из этилена, хлора и воды было выяснено<sup>42</sup>, что гипохлорирование этилена происходит с большим выходом при повышенной температуре (40—60 °C). Выход этиленхлоргидрина зависит и от избытка этилена: чем больше отношение этилен : хлор, тем больше выход этиленхлоргидрина и меньше выход дихлорэтана.

Уже давно было установлено<sup>33</sup>, что выход этиленхлоргидрина понижается с увеличением его концентрации в растворе, получаемом при гипохлорировании этилена. При этом возрастает концентрация хлористого водорода, а следовательно, увеличивается количество недиссоциированного хлора, реагирующего с этиленом с образованием дихлорэтана:



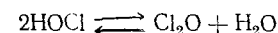
Поэтому для удаления избытка этиленхлоргидрина в реакционную систему пробовали добавлять органические жидкости, не смешивающиеся с водой и образующие вторую фазу<sup>43-45</sup>: бензол, четыреххлористый углерод, дихлорэтан и др. Но добавка растворителя не дала ожидаемых результатов. Это объясняется тем, что реакция между этиленом и элементарным хлором, приводящая к дихлорэтану, протекала именно во второй фазе, так как в ней оба газа лучше растворимы, чем в водной среде.

В результате исследования кинетики взаимодействия хлорноватистой кислоты с растворенным в воде этиленом выяснилось<sup>35-37, 46, 47</sup>, что скорость этой реакции в отсутствие соляной кислоты подчиняется уравнению:

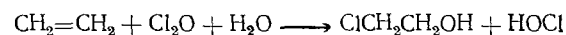
$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{d\tau} = k_2 [\text{HOCl}]^2$$

где  $[\text{C}_2\text{H}_4]$  и  $[\text{HOCl}]$  — концентрации этилена и хлорноватистой кислоты;  $k_2$  — константа, равная  $\sim 2$  моль/л·мин;  $\tau$  — время.

Из этого уравнения следует, что скорость присоединения хлорноватистой кислоты к этилену пропорциональна квадрату концентрации хлорноватистой кислоты и не зависит от концентрации этилена. Предполагается, что присоединение хлорноватистой кислоты к этилену протекает в две стадии. В первой стадии, наиболее медленной, образуется хлорокись



которая во второй стадии быстро реагирует с этиленом, образуя этиленхлоргидрин:

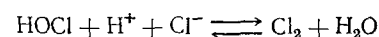


В присутствии соляной кислоты скорость реакции образования этиленхлоргидрина возрастает. Она может быть выражена уравнением:

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{d\tau} = k_1 [\text{HOCl}] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-]$$

где  $k_1$  приближается к  $0,6 \cdot 10^6$  моль/л·мин.

Присутствие ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$  ускоряет реакцию, так как в этом случае образуется молекула хлора

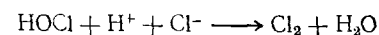


которая в дальнейшем быстро реагирует с этиленом.

По мнению авторов, подтверждением теории образования этиленхлоргидрина по реакции с участием молекулярного хлора является следующая зависимость<sup>37</sup> скорости образования этиленхлоргидрина из этилена:

$$\frac{d[\text{ЭХГ}]}{d\tau} = k_1 [\text{HOCl}] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-]$$

где  $[\text{ЭХГ}]$  — концентрация этиленхлоргидрина;  $\tau$  — время;  $k_1$  — константа, равная  $6,4 \cdot 10^5$  моль/л·мин;  $[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]$  — величина, характеризующая количество молекулярного хлора, образующегося при реакции регидролиза:



Следовательно, активным агентом при образовании этиленхлоргидрина является молекулярный хлор.

При незначительных концентрациях соляной кислоты скорость образования этиленхлоргидрина будет определяться не скоростью образования молекулярного хлора, а скоростью реакции

между этиленом, хлором и водой и должна выражаться уравнением:

$$\frac{d[\text{ЭХГ}]}{d\tau} = k [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{Cl}_2]$$

Образование 1,2-дихлорэтана в растворе происходит с участием и без участия хлор-иона<sup>37, 46</sup>. В первом случае скорость реакции пропорциональна концентрации хлор-иона:

$$\frac{d[\text{ДХЭ}]}{d\tau} = k_2 [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{Cl}_2] [\text{Cl}^-]$$

где  $[\text{ДХЭ}]$  — концентрация 1,2-дихлорэтана. Во втором случае (без участия хлор-иона) уравнение имеет вид:

$$\frac{d[\text{ДХЭ}]}{d\tau} = 0,034 \frac{d[\text{ЭХГ}]}{d\tau} = k_1 [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{Cl}_2]$$

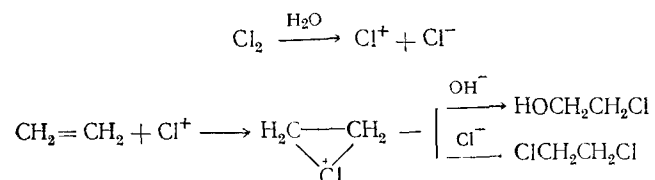
Еще один спутник этиленхлоргидрина —  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтиловый эфир (хлорекс) образуется непосредственно из этилена, хлора и этиленхлоргидрина<sup>37, 47</sup>; скорость этого процесса подчиняется следующему кинетическому уравнению:

$$\frac{d[\text{X}]}{d\tau} = k [\text{ЭХГ}] [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{Cl}_2]$$

где  $[\text{X}]$  — концентрация хлорекса.

Участие в процессе гипохлорирования молекулярного негидролизованного хлора подтверждается результатами изучения реакции между другими олефинами и хлором в водном растворе с образованием хлоргидринов<sup>48</sup>. При этом было установлено, что молекула негидролизованного хлора вместе с водой присоединяется непосредственно к олефину.

Наконец, третья точка зрения на механизм образования этиленхлоргидрина<sup>49-50</sup> заключается в том, что хлор в воде поляризуется и диссоциирует на противоположно заряженные ионы; положительный ион образует с этиленом циклическое промежуточное соединение, и этиленхлоргидрин образуется по схеме:



Такое объяснение механизма образования этиленхлоргидрина отвечает современным представлениям электронной теории.

Очень много исследовательских работ посвящено изучению технологических параметров, влияющих на процесс гипохлорирования (соотношение исходных газов, концентрация этилена, температура процесса, степень распыления подаваемых газов и др.). В качестве катализаторов, ускоряющих процесс гипохлорирования, предложены соли меди, никеля и кобальта, а также платиновая чернь<sup>53, 54</sup>. Однако до настоящего времени промышленный процесс получения этиленхлоргидрина осуществляется без применения катализаторов, причем выход этиленхлоргидрина составляет около 90%.

Ниже приводятся результаты опытов<sup>55</sup> по изучению реакции гипохлорирования в реакторе, конструкция которого обеспечивает энергичное перемешивание и циркуляцию раствора, большую поверхность соприкосновения реакционных газов с жидкостью (хорошее распыление газов) и непрерывность процесса. Опыты проводились с разбавленным этиленом (20—24% этилена) и с концентрированным этиленом (90—99% этилена), а также с газом нефтекрекинга, содержащим примерно 17% этилена. При опытах с разбавленным этиленом выход этиленхлоргидрина составлял в среднем 64—68%. При работе с концентрированным этиленом скорость образования этиленхлоргидрина уменьшалась, но концентрация его в растворе увеличивалась. При концентрации этиленхлоргидрина, равной 7—8%, выход последнего получается наибольшим:

Средняя концентрация этиленхлоргидрина в рас- творе, % . . . . .	До 5	7—8	9,5—12	15	16,5—18,75
Средний выход этилен- хлоргидрина, % . . . .	64	68	65	61	54

При использовании газа нефтекрекинга выход этиленхлоргидрина в среднем был равен 75—78%.

Для получения этиленхлоргидрина предлагается также использовать технические газы<sup>56, 57</sup>, в частности коксовый газ, содержащий 2—2,5% этилена. Низкая концентрация этилена в коксовом газе при определенных условиях благоприятствует созданию высоких концентраций этиленхлоргидрина в растворе (20—22%), что упрощает выделение чистого этиленхлоргидрина. Процесс проводят при 20—22 °С. При данных условиях реакция образования этиленхлоргидрина преобладает над реакцией образования дихлорэтана, вследствие чего выход последнего значительно снижается. При проведении гипохлорирования при 40—50 °С дихлорэтан почти не образуется, но ведение реакции при повышенных температурах осложняет технологическую схему процесса, так как значительная часть этиленхлоргидрина переходит в газозую фазу и требуется дополнительная аппаратура для его извлечения.

Предложены две схемы получения этиленхлоргидрина<sup>56, 57</sup> из газов с низкой концентрацией этилена:

а) полунепрерывная с периодической разгрузкой колонны по достижении концентрации этиленхлоргидрина в растворе 8—10% и без улавливания дихлорэтана;

б) с непрерывным отводом из реакционного аппарата раствора этиленхлоргидрина высокой концентрации (15—20%) и с улавливанием дихлорэтана (рис. 26).

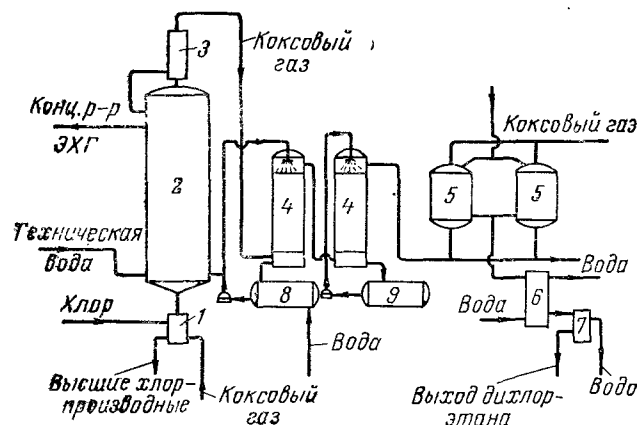


Рис. 26. Схема непрерывного процесса получения этиленхлоргидрина из этилена и коксового газа:

1—смеситель; 2—реакционная колонна; 3—ловушка; 4—промыватели; 5—адсорберы для улавливания дихлорэтана; 6—конденсатор; 7—сепаратор; 8—емкость для раствора этиленхлоргидрина; 9—емкость для аммиачной воды.

На процесс производства этиленхлоргидрина интенсифицирующее действие оказывают степень дробления<sup>58, 59</sup> этилена в растворе и повышенное давление. В связи с этим был разработан способ получения этиленхлоргидрина с применением высоких давлений (20—40 ат), при котором в насыщенную хлором воду пропускают сжатый этилен<sup>59</sup>. Этим способом достигается более быстрое доведение концентрации этиленхлоргидрина в растворе до конечной величины, равной 8%.

При лабораторном исследовании<sup>60</sup> влияния различных факторов на процесс получения этиленхлоргидрина из этилена, хлора и воды было установлено, что при 13—35 °С в растворе накапливается дихлорэтан и выход этиленхлоргидрина снижается; при 35—50 °С накопление дихлорэтана уменьшается вследствие уноса его отходящими газами. С повышением молярного соотношения этилен : хлор выход этиленхлоргидрина повышается, при-

чем одновременно образуется меньшее количество дихлордиэтилового эфира и дихлорэтана. С повышением скорости подачи газов увеличивается количество побочных продуктов и выход этиленхлоргидрина снижается.

Для изучения влияния на процесс гипохлорирования этилена температуры (0—70 °С) и степени дробления этилена были проведены специальные опыты<sup>61</sup>. Первая серия опытов проводилась в стеклянной колонке диаметром 40 мм (высота барботажного слоя 500 мм).

Газы подавали через фильтры Шотта № 1, в результате чего достигалось весьма тонкое дробление газов. Вторая серия опытов осуществлялась в той же колонке, но барботерами служили трубки с несколькими отверстиями для выхода газов. При этом степень дробления газов была значительно меньше. Для третьей серии опытов использовалась колонна диаметром 800 мм при высоте барботажного слоя 7 м. Газ в реакционную зону поступал через трубки диаметром 50 мм с отверстиями диаметром 1 мм. Дробление газов в этом случае

было грубым. Этилен, хлор и вода при всех опытах поступали в низ реакционных колонн. Раствор этиленхлоргидрина стекал сверху.

На основании полученных результатов<sup>61</sup> выведена зависимость выхода этиленхлоргидрина от температуры процесса при различной степени дробления этилена (рис. 27). При тонком дроблении газов выход этиленхлоргидрина с повышением температуры растет, при среднем дроблении изменение температуры не влияет на выход этиленхлоргидрина, а при грубом дроблении повышение температуры приводит к снижению выхода этиленхлоргидрина. Вероятно, температура по-разному влияет на физические, физико-химические и химические стадии сложного процесса гипохлорирования, определяющие выход этиленхлоргидрина.

В условиях промышленного гипохлорирования этилена выход этиленхлоргидрина зависит практически от двух основных факторов — растворимости этилена и степени диссоциации хлора. После более подробного рассмотрения процесса, протекающего в системе этилен — хлор — вода, были выведены следующие уравнения для скорости превращения этилена в этиленхлоргидрин<sup>61</sup>:

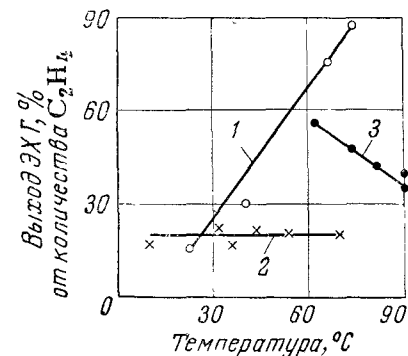


Рис. 27. Зависимость выхода этиленхлоргидрина от температуры при гипохлорировании этилена различной степени дробления:

1—тонкое дробление; 2—среднее дробление; 3—грубое дробление.

1) для тонкого дробления этилена:

$$\frac{d[C_2H_4]}{d\tau} = \beta p k C \quad (1)$$

где  $\beta$  — коэффициент растворимости этилена;

$p$  — парциальное давление этилена;

$k$  — константа скорости реакции гипохлорирования;

$C$  — степень диссоциации хлора в растворе.

2) для грубого дробления этилена:

$$\frac{d[C_2H_4]}{d\tau} = \alpha \beta p V \quad (2)$$

где  $\beta$  и  $p$  — те же величины, что и в уравнении (1);

$\alpha$  — коэффициент пропорциональности;

$V$  — количество этилена, подаваемого в единицу времени.

Из уравнения (1) следует, что при хорошо развитой поверхности контакта между газовой и жидкой фазами скоростью процесса гипохлорирования определяется константой скорости  $k$  и степенью диссоциации хлора  $C$ . Так как степень диссоциации хлора увеличивается с повышением температуры, при более высокой температуре должен возрастать выход этиленхлоргидрина.

Из уравнения (2) следует, что при малой поверхности контакта между газовой и жидкой фазами скорость процесса гипохлорирования определяется только условиями растворения этилена и скоростью его подачи, но не зависит от константы скорости реакции и степени диссоциации хлора. Так как коэффициент  $\beta$  уменьшается с повышением температуры процесса, то при повышении температуры выход этиленхлоргидрина должен уменьшаться. Следовательно, при определении влияния температуры надо учитывать конкретную конструкцию барботера.

При создании аппаратуры для процесса гипохлорирования имеют значение следующие конструктивные показатели, определяющие гидродинамическую характеристику всего аппарата: отношение высоты реакционного аппарата к его диаметру, взаимное расположение барботеров для хлора и этилена, отношение площади барботера для этилена к сечению реакционной колонны.

Для процесса гипохлорирования рекомендуется использовать только концентрированный этилен (98—99%-ный). Проведение процесса при концентрациях этилена в исходном газе ниже 60% является неэкономичным; в этих условиях процесс гипохлорирования протекает медленнее, вследствие чего понижается производительность аппарата и увеличивается количество непрореагировавшего хлора. При использовании разбавленного газа выход этиленхлоргидрина сильно зависит от степени дробления пузырьков газа и равномерности их распределения по сечению колонны:

чем лучше диспергирован этилен при входе в реакционную зону, тем выше скорость процесса.

При повышении концентрации получаемого этиленхлоргидрина с 5 до 10% выход его снижается с 80 до 72%. Оптимальной температурой процесса гипохлорирования считается 45—50 °С, так как при температуре выше 50 °С увеличивается количество образующегося дихлорэтана.

### Промышленное получение водных растворов этиленхлоргидрина

Первоначально процесс гипохлорирования этилена был осуществлен в двухколонном аппарате<sup>62</sup>. В первой колонне производилось насыщение воды хлором, во второй — гипохлорирование этилена. Впоследствии для процесса гипохлорирования были рекомендованы аппараты с мешалкой и, наконец, колонные аппараты современной конструкции.

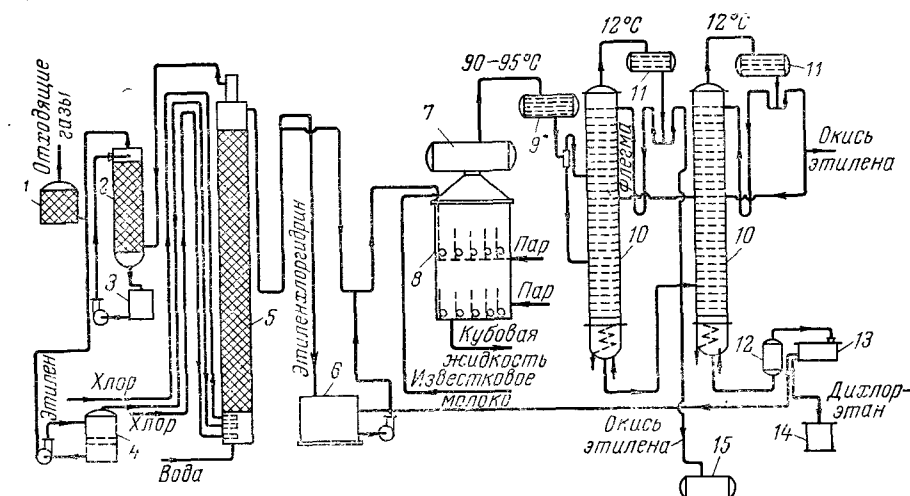


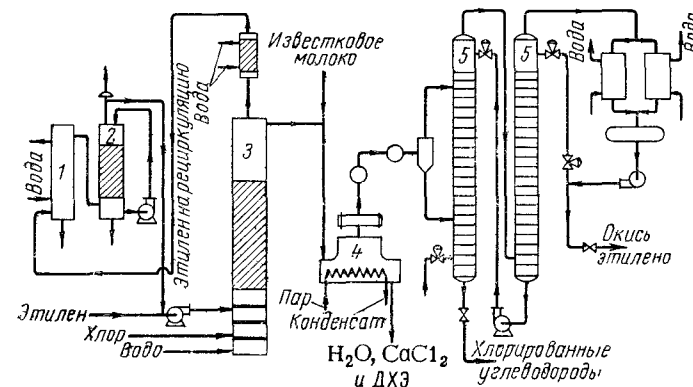
Рис. 28. Схема установки фирмы Anorgana (ФРГ) для получения окиси этилена через этиленхлоргидрин:

1—угольный адсорбер; 2—щелочная колонна; 3—емкость для промежуточных продуктов; 4—емкость для этилена; 5—колонна синтеза этиленхлоргидрина; 6—емкость для этиленхлоргидрина; 7—обратный холодильник; 8—омылитель; 9—холодильник для окиси этилена; 10—трехфазные колонны; 11—дефлегматоры; 12—холодильник для дихлорэтана; 13—разделитель; 14—емкость для дихлорэтана; 15—емкость для окиси этилена.

На рис. 28 показана схема процесса получения этиленхлоргидрина и окиси этилена<sup>63</sup> фирмы Anorgana. Процесс гипохлорирования проводится при 45 °С в колонном аппарате 5, в нижней части которого имеются четыре ввода: для воды, хлора (два ввода) и этилена. Этилен подается с 10%-ным избытком по отношению к хлору. Колонна заполнена насадкой из колец Рашига. Концент-

1—угольные адсорберы; 2—промывная колонна для отходящих газов; 3— колонна синтеза этиленхлоргидрина; 4—омыватель; 5—тарельчатая колонна для отделения окиси этилена; 6— колонна для отделения дихлорэтана; 7— колонна для отделения ацетальдегида.

Одна из схем<sup>65</sup> получения этиленхлоргидрина и окиси этилена показана на рис. 30. Реактор 3 представляет собой стальной аппарат, выложенный пластмассой типа «хавег» (кислотоупорная пластмасса на основе резольной феноло-формальдегидной смолы и асбеста) или футерованный кислотоупорной керамикой.

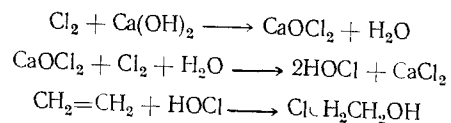


1—водный скруббер; 2—щелочной скруббер; 3—реактор получения этиленхлоргидрина; 4—омылитель; 5—колонны ректификации окиси этилена.

168

твор этиленхлоргидрина отбирается из верхней части реактора 3. Отходящие из реактора газы охлаждаются в конденсаторе для хлорорганических продуктов (на схеме не показан).

Существует еще один способ получения этиленхлоргидрина<sup>66</sup>, заключающийся в том, что известковое молоко при давлении 200 ат смешивают с этиленом и затем обрабатывают хлором. При этом получается нестойкая хлорная известь, которая в водной среде в присутствии хлора дает хлористый кальций и хлорноватистую кислоту. Последняя реагирует с этиленом, в результате чего образуется 35—40%-ный раствор этиленхлоргидрина:



Процесс гипохлорирования этилена можно осуществлять в стальных пустотелых колоннах-гипохлораторах, представляющих собой цилиндрические аппараты диаметром 1,3 м и высотой 9 м, футерованные двумя слоями кислотоупорных плиток.

Колонна снабжена пятью штуцерами, три из которых находятся в нижней ее части.

Через самый нижний штуцер, расположенный на высоте 0,5 м от днища, пропущен графитовый барботер для подачи хлора. Через штуцер, расположенный на высоте 0,7 м от днища, пропущен текстолитовый патрубок для подачи воды, а в штуцере, отстоящем на 1,45 м от днища, проходит барботер для этилена. На высоте примерно 8 м от основания колонны имеется штуцер для переливания водного раствора этиленхлоргидрина, а в крышке колонны смонтирован штуцер для отвода отходящих газов.

Температура процесса поддерживается равной 75—80 °С. При этой температуре основная масса образующегося дихлорэтана испаряется и уходит с отходящими газами. Солянокислый 4—8%-ный раствор этиленхлоргидрина с небольшим количеством дихлорэтана и хлорекса через переливной штуцер по фаолитовому или фарфоровому трубопроводу поступает в сборники этиленхлоргидрина. Отходящие из гипохлоратора газы, содержащие, кроме непрореагировавшего этилена, еще пары дихлорэтана, хлористый водород и незначительное количество этиленхлоргидрина, после отделения от брызг в сепараторе поступают в дополнительные колонны гипохлорирования барботажного типа диаметром ~ 0,6 м и высотой ~ 10 м. Внутренняя поверхность колонн гуммирована и футерована двумя слоями диабазовых плиток на диабазовой замазке. Гипохлорирование этилена, имеющегося в отходящих газах, ведется при 80 °С до получения 2—5%-ного раствора этиленхлоргидрина. Газы после дополнительных колонн гипохлорирования поступают в конденсатор смешения, где оро-

шаются водой. Содержащийся в этих газах дихлорэтан конденсируется, одновременно с этим растворяются в воде этиленхлоргидрин и соляная кислота. После расслоения и разделения жидкостей водный слой направляют в сборник, а нижний, дихлорэтановый слой, содержащий соляную кислоту, незначительное количество этиленхлоргидрина и хлорекса, поступает в нейтрализатор, заполненный известняком. Из нейтрализатора дихлорэтан поступает на дальнейшую очистку.

**Материал аппаратуры.** Образующаяся при гипохлорировании этилена реакционная смесь, кроме этиленхлоргидрина и соляной кислоты, содержит дихлорэтан, дихлордиэтиловый эфир, хлор и хлорноватистую кислоту. В отходящих из реактора газах, кроме непрореагировавшего этилена, имеются хлор, пары дихлорэтана и другие хлорсодержащие вещества. Эти жидкие и газообразные продукты реакции соприкасаются со стенками аппаратов при сравнительно высокой температуре. Поэтому вопрос подбора материалов для создания аппаратуры производства этиленхлоргидрина является достаточно сложным, так как нужно, чтобы эти материалы были стойки к коррозионному действию соляной кислоты, к действию растворителей (дихлорэтан и др.), к хлорирующему и окислительному действию хлора и хлорноватистой кислоты и т. д.

В условиях производства этиленхлоргидрина были испытаны на коррозию<sup>67</sup> свинец, различные кислотоупорные и специальные сплавы, силикатные замазки, а также пластмассы типа «хавег» и различные лаки. Свинец и большинство сплавов в условиях данного процесса подвергались коррозии. Сравнительно устойчивым оказался высококремнистый чугун «термосилид», содержащий 13—17% кремния. Достаточно хорошие результаты были получены при испытании пластмассы типа «хавег». Устойчивость лаковых покрытий оказалась недостаточной, особенно по отношению к дихлорэтану.

В промышленности колонны-гипохлораторы выполняют из стали, футерованной изнутри кислотоупорным кирпичом или несколькими слоями кислотоупорных плиток. В качестве материалов для трубопроводов применяются керамика, фаолит, текстолит. Весьма эффективно использование стальных труб, выложенных изнутри фаолитом или текстолитом.

### Выделение этиленхлоргидрина из водных растворов

Выделить безводный этиленхлоргидрин из его водных растворов методом ректификации невозможно, так как этиленхлоргидрин образует с водой азеотропную смесь<sup>68, 69</sup> (41—42% этиленхлоргидрина), кипящую при 97—98 °С. При перегонке разбавленных растворов этиленхлоргидрина сначала отгоняется азеотропная смесь,

а затем вода. Резкого перехода от азеотропной смеси к воде не наблюдается, так как температура кипения азеотропной смеси очень близка к температуре кипения воды.

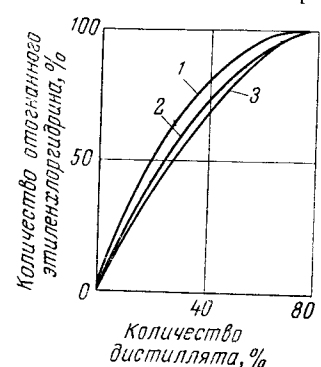


Рис. 31. Кривые разгонки водных растворов этиленхлоргидрина: 1—5%-ный раствор; 2—10%-ный раствор; 3—15%-ный раствор.

Добавление хлористого натрия или кальция к растворам, подвергающимся разгонке, значительно облегчает разгонку, так как переход от азеотропной смеси к воде делается более резким. Так, например, при добавлении к 10%-ному раствору этиленхлоргидрина эквивалентного количества указанных солей с первой третью дистиллята отгоняется 60% общего количества этиленхлоргидрина, а при насыщении раствора хлористым кальцием количество отогнанного этиленхлоргидрина составляет 95%. Влияние добавок наглядно показано на рис. 32. Однако при добавлении к разбавленным растворам этиленхлоргидрина минеральных солей повышается температура кипения растворов, а в сточных водах, помимо хлорорганических продуктов, появляется большое количество солей, что является существенным недостатком этого способа.

Для концентрирования растворов этиленхлоргидрина можно также использовать метод азеотропной ректификации — перегонки в присутствии жидкостей, образующих с водой смеси с температурой кипения более низкой, чем у азеотропной смеси этиленхлоргидрина с водой. Для этой цели применяются, например, бензол<sup>73</sup> и дихлор-

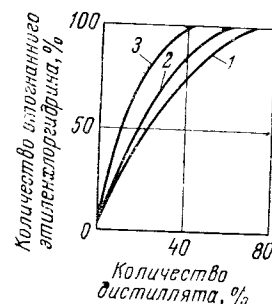


Рис. 32. Кривые разгонки 10%-ного раствора этиленхлоргидрина: 1—без добавок  $\text{CaCl}_2$ ; 2—с добавкой эквивалентного количества  $\text{CaCl}_2$ ; 3—раствор насыщен  $\text{CaCl}_2$ .

Кривые разгонки водных растворов этиленхлоргидрина<sup>33</sup> (рис. 31) показывают, что независимо от концентрации этиленхлоргидрина в растворе, при отгонке 50% и более от общего количества раствора, в дистилляте всегда содержится от 80 до 90% всего этиленхлоргидрина.

Для разделения этиленхлоргидрина и воды были предложены методы концентрирования водных растворов этиленхлоргидрина путем высаливания<sup>70, 71</sup> и экстракции<sup>53, 72</sup> с помощью какого-либо растворителя (например, диэтиловый эфир, хлороформ или дихлорэтан), в котором этиленхлоргидрин растворяется лучше, чем в воде, и температура кипения которого отличается от температуры кипения этиленхлоргидрина.

этан<sup>74</sup>, а также нитрометан, этилацетат и диизопропиловый эфир<sup>75</sup>. Результаты исследования образующихся смесей представлены в табл. 26.

ТАБЛИЦА 26

Азеотропные смеси в системе этиленхлоргидрин — вода — разделяющий агент

Разделяющий агент	Температура кипения отгоняемой азеотропной смеси при 760 мм рт. ст. °С	Содержание этиленхлоргидрина в отгоне, вес. %	Возможность образования азеотропной смеси разделяющего агента и этиленхлоргидрина
Бензол . . . . .	68,6	0,0	Не образуется
Толуол . . . . .	83,1	10,6	Образуется
Циклогексан . . . . .	68,1	26,0	»
Нитрометан . . . . .	82,7	0,1—0,2	Не образуется
Четыреххлористый углерод . . . . .	66,7	5,1	Образуется
1,2-Дихлорэтан . . . . .	70,6	0,1	Не образуется
Этилацетат . . . . .	70,0	0,0	То же
Диизопропиловый эфир . . . . .	62,0	0,0	»

Из данных табл. 26 видно, что бензол, нитрометан, 1,2-дихлорэтан, этилацетат и диизопропиловый эфир могут быть использованы для выделения этиленхлоргидрина из его водных растворов. Однако применению бензола и дихлорэтана может препятствовать их токсичность, а недостатком нитрометана является сравнительно малая термическая стабильность. Наиболее лишен этих недостатков диизопропиловый эфир, представляющий собой нетоксичное вещество, химически устойчивое в данных условиях и мало-растворимое в воде.

Позднее был разработан метод выделения этиленхлоргидрина из водных растворов азеотропной ректификацией с диизопропиловым эфиром<sup>76</sup>. В ходе его разработки определялись равновесные составы жидкости и пара в системе этиленхлоргидрин — вода — диизопропиловый эфир при 40 °С. Предлагаются два варианта ректификации этой смеси. По первому варианту к исходной смеси этиленхлоргидрина и воды прибавляют диизопропиловый эфир в таком количестве, которое отвечает составу азеотропной

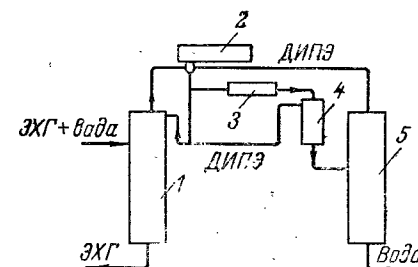


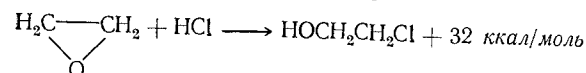
Рис. 33. Схема установки для азеотропной ректификации водного этиленхлоргидрина с применением в качестве разделяющего агента диизопропилового эфира (ДИПЭ):

1—ректификационная колонна; 2—конденсатор; 3—холодильник; 4—отстойник; 5—колонна для отпаривания диизопропилового эфира.

смеси диизопропилового эфира и воды. При ректификации эта смесь целиком отгоняется, а в аппарате остается безводный этиленхлоргидрин. По другому варианту во время отгонки азеотропной смеси эфирный слой непрерывно возвращают в ректификационную колонну. Второй вариант является более экономичным, так как при этом для ректификации требуется значительно меньше эфира. На рис. 33 приводится технологическая схема установки для непрерывной азеотропной ректификации водного этиленхлоргидрина с диизопропиловым эфиром.

### Получение безводного этиленхлоргидрина<sup>92</sup>

Способ получения безводного этиленхлоргидрина из водных растворов путем азеотропной ректификации имеет ряд недостатков. В связи с этим для получения безводного этиленхлоргидрина была использована способность окиси этилена легко вступать в реакцию с хлористым водородом:



Таким способом получают безводный этиленхлоргидрин, который может быть использован для процессов, где требуется этиленхлоргидрин особой высокой чистоты.

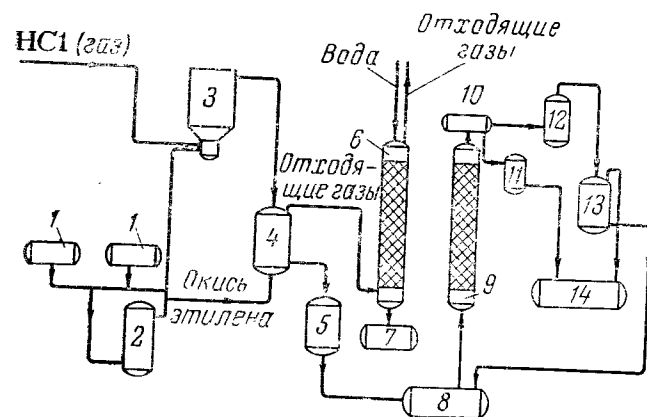


Рис. 34. Схема установки для получения безводного этиленхлоргидрина:

1—сборники окиси этилена; 2—испаритель окиси этилена; 3—реактор; 4—нейтрализатор; 5—сборник этиленхлоргидрина-сырья; 6—промывная колонна; 7—сборник сточных вод; 8—перегонный куб; 9—ректификационная колонна; 10—кужухотрубный холодильник; 11—змеевиковый холодильник; 12—кужухотрубный холодильник, охлаждаемый рассолом; 13—сборник промежуточной фракции; 14—сборник этиленхлоргидрина.

На рис. 34 приведена схема установки для получения безводного этиленхлоргидрина из окиси этилена и хлористого водорода. Окись этилена из охлаждаемых рассолом сборников 1 поступает в испаритель 2, а оттуда — в реак-

тора 3, куда подается и хлористый водород. Реактор 3 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат со сферической крышкой, футерованный двумя слоями диабазовой плитки на резиновом подслое. Температура на входе в реактор не выше 50 °С, а на выходе из реактора 60—80 °С. Полученный этиленхлоргидрин самотеком поступает в нейтрализатор 4, представляющий собой вертикальный цилиндрический аппарат со змеевиком внутри и насадкой из колец Рашига размером 15×15 мм. В нижнюю часть нейтрализатора 4 поступают пары окиси этилена, которая взаимодействует с растворенным в этиленхлоргидрине хлористым водородом, не прореагировавшим в реакторе 3.

Этиленхлоргидрин-сырец из нейтрализатора 4 самотеком поступает в сборник 5. Газы, состоящие в основном из инертных примесей, содержащихся в исходном сырье (в газах имеются также окись этилена, этиленхлоргидрин и хлористый водород), проходят обратный холодильник, охлаждаемый рассолом (на рисунке не показан). В этом холодильнике конденсируются органические примеси, а отходящие газы направляются в орошаемую водой колонну 6 для отмывки от хлористого водорода. Колонна изготовлена из фаолита и заполнена насадкой из колец Рашига. Отходящие газы после отделения хлористого водорода и окиси этилена выбрасываются в атмосферу. Сточные воды, содержащие органические примеси (окись этилена, этиленхлоргидрин), самотеком поступают в сборник 7 и фарфоровым насосом откачиваются для последующей переработки. Этиленхлоргидрин-сырец из сборника 5 подается вакуум-насосом в перегонный куб 8, футерованный диабазовой плиткой. Ректификационная колонна 9 также футерована плиткой и заполнена насадкой из колец Рашига.

При остаточном давлении не более 300 мм рт. ст. и температуре не выше 100 °С в верхней части колонны 9 отгоняется промежуточная фракция, состоящая из воды и этиленхлоргидрина с примесью дихлорэтана и др., которая снова направляется в перегонный куб 8.

Товарная фракция этиленхлоргидрина при остаточном давлении не более 200 мм рт. ст. и температуре не выше 80 °С после колонны 9 поступает в холодильник 10 и 11, охлаждаемые водой, и направляется в сборник готового продукта 14. Кубовые остатки откачиваются в сборник (на рисунке не показан). Пары, не сконденсировавшиеся в холодильнике 10, поступают в кожухотрубный холодильник 12. Полученный конденсат собирается в сборнике 13, откуда снова направляется в куб 8.

### ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШИХ ХЛОРИДРИНОВ

Хлоргидрины высших олефинов также можно получать гидрохлорированием соответствующих олефинов. Из пропилена, хлора и воды получается главным образом α-пропиленхлоргидрин. В небольших количествах образуется также β-пропиленхлоргидрин. Пропиленхлоргидрины по своим физическим и химическим свойствам весьма близки к этиленхлоргидрину. В промышленности они применяются для получения окиси пропилена и пропиленгликоля.

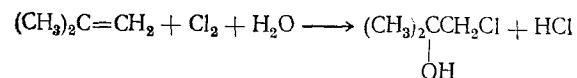
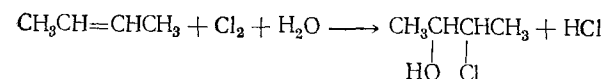
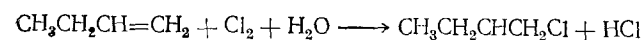
Синтез пропиленхлоргидрина рекомендуется проводить в аппарате, состоящем из двух реакционных колонн, между которыми циркулирует реакционная смесь<sup>77</sup>. В первую колонну вводят хлор, а образовавшаяся хлорная вода реагирует с пропиленом. Оптимальные условия работы аппарата: температура 30—35 °С, концентрация пропилена в поступающем газе не более 45% (остальное — метан, этан, пропан). Процесс проводится с рециркуляцией непрореагировавшего пропилена. Концентрация хлора



в хлорной воде на входе во вторую колонну не должна превышать 0,5 г/л. Выход продуктов реакции, считая на пропилен, составляет (в %):

Пропиленхлоргидрин . . . . .	87,5
Дихлорпропан . . . . .	11,0
Дихлоризопропиловый эфир и др.	1,5

При действии хлора и воды на бутилены получаются бутиленхлоргидрины:



Хлоргидрины других олефинов можно также синтезировать действием хлористого водорода на окиси соответствующих олефинов. В табл. 27 приведены температуры кипения некоторых высших хлоргидринов.

ТАБЛИЦА 27

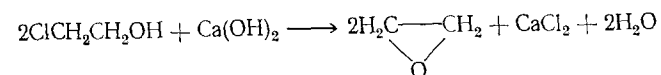
Характеристика высших хлоргидринов

Соединение	Т. кип. при 760 мм рт. ст. °C	Плотность при 20 °C г/см <sup>3</sup>
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$	133—134	1,115
$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	126—127	1,103
$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	141	—
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	138—139*	1,105
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	128	1,061

\* При 25 мм рт. ст.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИ ЭТИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНХЛОРИДИНА

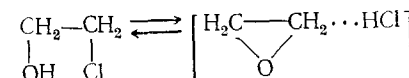
Следующим этапом хлоргидринного процесса получения окиси этилена является дегидрохлорирование этиленхлоргидрина при взаимодействии его с гидроокисями металлов, например с гидроксидом кальция:



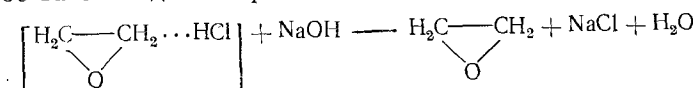
Разложение этиленхлоргидрина в водном растворе проводится при 95—100 °C. Количество образовавшейся окиси этилена зависит от условий процесса и колеблется от 16 до 97%. Для разложения этиленхлоргидрина предлагалось использовать также гидроксид магния, карбонат бария<sup>78</sup> и едкий натр<sup>79-82</sup> (разбавленный или концентрированный раствор). Таким способом окись этилена можно получать при пониженном<sup>83</sup> и повышенном<sup>84</sup> давлении.

При изучении механизма и кинетики реакции образования окиси этилена из этиленхлоргидрина было установлено<sup>85</sup>, что эта реакция является реакцией второго порядка. Константа скорости реакции равна<sup>85, 86</sup> 0,67 при 24,5 °C. Константа скорости реакции образования окиси пропилена составляет 4,6; разложение высших хлоргидринов происходит с еще большей скоростью.

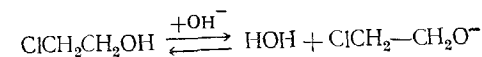
Высказывалось предположение, что при взаимодействии этиленхлоргидрина с едким натром образование окиси этилена протекает через промежуточное молекулярное соединение окиси этилена с хлористым водородом<sup>87, 88</sup>



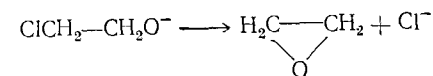
которое затем медленно разлагается и дает окись этилена:



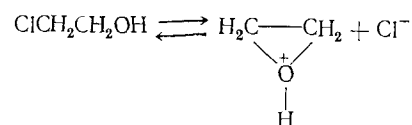
Постулировался механизм, согласно которому этиленхлоргидрин в среде, богатой гидроксильными ионами, переходит в промежуточный ион с отрицательным зарядом на кислороде<sup>89</sup>



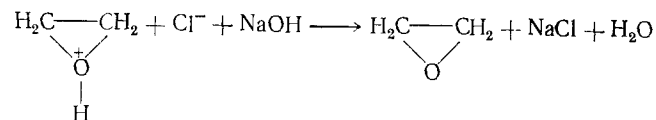
а затем активный кислород «атакует» углерод, с которым связан хлор, что приводит к замыканию кольца окиси этилена:



Наиболее вероятным следует считать предположение<sup>80</sup>, основанное на склонности этиленхлоргидрина переходить в активную оксониевую форму после отщепления иона хлора:



В щелочных средах оксониевый ион отдает протон и образует окись этилена:



Реакция между этиленхлоргидрином и едким натром исследовалась при 0—30 °С в различных смешанных растворителях<sup>91</sup>: смеси воды с этанолом, метанолом, диоксаном, изопропанолом и бутанолом. При этом были определены константы скорости реакции.

При дегидрохлорировании этиленхлоргидрина в различных условиях<sup>92-94</sup> степень превращения этиленхлоргидрина зависела от природы щелочного реагента, с которым он вступал в реакцию (табл. 28).

ТАБЛИЦА 28

Разложение этиленхлоргидрина гидроокисями некоторых металлов

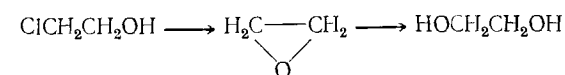
Гидроокись металла	Выход, % от общего количества этиленхлоргидрина		Количество не прореагировавшего этиленхлоргидрина %
	окись этилена	CH <sub>3</sub> CHO	
NaOH			
щелочь приливали к этиленхлоргидрину . . .	69,0	0,6—1,0	1,5
к щелочи приливали этиленхлоргидрин . . . .	24,0	—	5,0
Ca(OH) <sub>2</sub> . . . . .	76,0	1,5	3,6
Mg(OH) <sub>2</sub> . . . . .	21,4	73,0	2,2
Ni(OH) <sub>2</sub> . . . . .	2,6	76,1	16,1
Ba(OH) <sub>2</sub> . . . . .	31,5	0,8	2,6
Co(OH) <sub>2</sub> . . . . .	0,2	0,9	78,0
Fe(OH) <sub>3</sub> . . . . .	0	0	100,0

Из данных табл. 28 видно, что основным продуктом разложения этиленхлоргидрина гидроокисями натрия, кальция и бария является окись этилена<sup>92</sup>; ацетальдегид при этом образуется в незначительном количестве. При использовании гидроокиси натрия ис-

ключительно важен порядок приливания растворов: удовлетворительный выход окиси этилена получается только в том случае, когда щелочь приливают к этиленхлоргидрину. При обратном порядке образуется преимущественно этиленгликоль. При разложении этиленхлоргидрина гидроокисями магния и никеля главным продуктом реакции является ацетальдегид; окись этилена образуется в малых количествах. Гидроокиси железа и кобальта не разлагают этиленхлоргидрин. Во всех случаях в продуктах реакции был обнаружен этиленгликоль.

При разложении этиленхлоргидрина гидроокисью кальция в аппарате соответствующей конструкции (минимальное время пребывания жидкости в реакционной зоне и возможность быстрого отвода образующейся окиси этилена из этой зоны) выход окиси этилена может достигнуть 96%, считая на превращенный этиленхлоргидрин<sup>92</sup>. Выход окиси этилена зависит от качества извести, применяемой для разложения этиленхлоргидрина, и от условий ее гашения. Нежелательные примеси (глина, карбонат магния) замедляют гашение извести и ухудшают взаимодействие полученного известкового молока с этиленхлоргидрином. Известковое молоко готовят путем гашения предварительно раздробленной извести горячей водой (80—85 °С) в специальных аппаратах-гасителях. Для приготовления медленно расслаивающегося и быстро реагирующего с этиленхлоргидрином известкового молока очень важно, чтобы известь была надлежащим образом обожжена. Понижение температуры обжига приводит к тому, что в извести остается необожженный известняк, так называемый недопал; при слишком высокой температуре обжига получается пережженная окись кальция, трудно поддающаяся гашению. После гашения известковое молоко отделяется от шлама и стекает в емкости, в которых оно перемешивается во избежание расслаивания при хранении.

Главной причиной снижения выхода окиси этилена является ее гидратация в этиленгликоль<sup>95</sup>. Окись этилена в «момент образования» обладает повышенной способностью к гидратации. Превращение этиленхлоргидрина в этиленгликоль протекает через промежуточное образование окиси этилена:



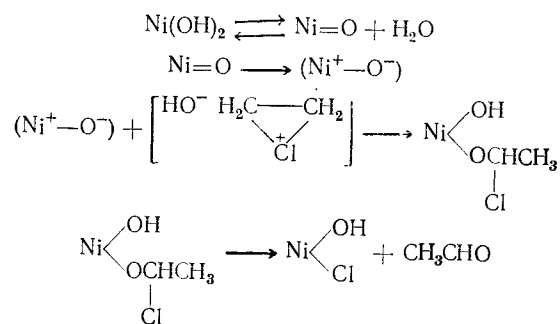
Поэтому для обеспечения высоких выходов окиси этилена при разложении этиленхлоргидрина необходимо как можно быстрее отводить ее из реакционной среды. С этой целью современные реакторы конструируются с большим зеркалом испарения и снабжаются системой продувки реакционной зоны паром.

Ацетальдегид, как и окись этилена, образуется непосредственно из этиленхлоргидрина<sup>96, 97</sup>. При дегидрохлорировании этилен-

хлоргидрина в кипящей водной суспензии гидроокиси никеля, содержащей 10%  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , практически единственным продуктом реакции является ацетальдегид<sup>98</sup> (выход до 98%, считая на разложившийся этиленхлоргидрин), а окись этилена образуется в незначительном количестве.

Известно, что  $\alpha$ -окиси изомеризуются в альдегиды только в слабокислой среде<sup>99</sup>. Поэтому понятно, что при отщеплении хлористого водорода от алкиленхлоргидринов альдегиды могут образоваться только в тех средах, где нет избытка гидроксильных ионов. Особенно благоприятной средой для образования альдегидов является водная взвесь гидроокиси никеля, так как последняя мало растворима в воде и не сообщает раствору щелочной реакции.

При взаимодействии этиленхлоргидрина в водной среде с водной взвесью гидроокиси никеля образование альдегида, вероятно, идет через промежуточное соединение никеля с алкиленхлоргидрином, которое затем перестраивается с отщеплением молекулы альдегида<sup>93</sup>:



#### Промышленные схемы получения окиси этилена

В промышленности окись этилена сначала получали из концентрированного этиленхлоргидрина<sup>100-104</sup>. При этом происходило<sup>105</sup> взаимодействие концентрированного горячего раствора щелочи с 40%-ным раствором этиленхлоргидрина, полученным из разбавленного этиленхлоргидрина в этом же аппарате. В настоящее время на всех промышленных установках используют разбавленные растворы этиленхлоргидрина, так как концентрирование этих растворов связано с определенными трудностями и удорожает производство. Ниже описаны различные технологические схемы получения окиси этилена.

По схеме фирмы Apogapa (ФРГ) раствор этиленхлоргидрина концентрацией 4,5—4,7%, полученный в колонне 5 (см. рис. 28, стр. 167), подается из емкости 6 в омылитель 8, снабженный обратным холодильником 7, охлаждаемым водой. Перед входом в омы-

литель раствор этиленхлоргидрина смешивают с 10—12%-ным известковым молоком. Для обеспечения высоких выходов окиси этилена и быстрого вывода ее из сферы реакции в омылитель подается водяной пар (в несколько мест).

Раствор в омылителе находится в состоянии кипения, т. е. при температуре около 100 °С. Температура после холодильника 7 поддерживается равной 90—95 °С, что обеспечивает возврат в омылитель непрореагировавшего этиленхлоргидрина для полного его использования. Пары окиси этилена, воды, дихлорэтана и других хлорорганических продуктов охлаждаются в холодильнике 9 водой до 40—50 °С и двумя потоками, жидким и газообразным, поступают в ректификационную колонну 10, имеющую 50 колпачковых тарелок. Из дефлегматора 11 часть окиси этилена возвращается в колонну, а часть собирается в качестве товарного продукта в сборнике 15.

Кубовый остаток из колонны 10, содержащий дихлорэтан, воду, более высококипящие продукты, а также некоторое количество окиси этилена и ацетальдегид, поступает в такую же вторую ректификационную колонну 10. В верхней части этой колонны, как и в первой, поддерживается температура 12 °С; дистиллят, загрязненный ацетальдегидом, частично возвращается в первую колонну для получения чистой окиси этилена. Кубовый остаток из второй ректификационной колонны, представляющий собой смесь дихлорэтана,  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилового эфира, водного раствора этиленхлоргидрина и других примесей, после охлаждения поступает в разделитель 13 (флорентийский сосуд), где образуется два слоя. Верхний слой — водный раствор этиленхлоргидрина — возвращается на омыление. Нижний слой обрабатывается соляной и серной кислотами для связывания следов окиси этилена и разрушения примесей, а затем после промывки водой и нейтрализации щелочью поступает в ректификационную колонну с 30 тарелками (на рисунке не показана), из которой отбирается товарный дихлорэтан. В кубе остается  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтиловый эфир.

Схема получения окиси этилена фирмы Petrochemicals (Англия) имеет ряд существенных отличий от описанной выше. Так же, как и по схеме фирмы Apogapa, в омылителе 4 (см. рис. 29, стр. 168), в который подают 4,7%-ный раствор этиленхлоргидрина и известковое молоко, поддерживается температура около 100 °С; после охлаждения выходящих паров в обратном холодильнике непрореагировавший этиленхлоргидрин возвращается в омылитель. Конденсат, полученный при охлаждении паров до 30 °С во втором холодильнике, подается в ректификационную колонну насосом, а несконденсированные пары окиси этилена сжимают компрессором до давления 1—2 атм и также подают в эту колонну. При такой схеме в омылителе поддерживается определенное давление.

Ректификация проводится под давлением, поэтому при конденсации окиси этилена рассол можно заменить водой.

Из верхней части колонны 5 отбирается товарная окись этилена при концентрации не ниже 99%, а кубовый остаток из этой колонны переводят в колонну 6, где отгоняются ацетальдегид и остатки окиси этилена. Смесь этих продуктов поступает в колонну 7. Продукт, отбираемый из верхней части колонны 7 (окись этилена с небольшим количеством ацетальдегида), возвращается в колонну 5, а из нижней части колонны 7 отбирается ацетальдегид. Кубовый остаток колонны 6 (смесь дихлорэтана,  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилового эфира и водного раствора этиленхлоргидрина) поступает на дальнейшую переработку: водный раствор этиленхлоргидрина возвращается в омылитель, а дихлорэтан-сырец очищают и перегоняют с целью выделения товарных дихлорэтана и дихлордиэтилового эфира.

Схема получения окиси этилена, показанная на рис. 30 (стр. 169), отличается тем, что товарная окись этилена отбирается не из первой колонны, как в предыдущих схемах, а из второй, кубовый остаток которой (окись этилена и ацетальдегид) возвращается в первую колонну. Диаметр колонны около 1,5 м. Колонны 5 снабжены колпачковыми тарелками диаметром примерно по 100 мм. Расстояние между тарелками около 460 мм. Высота первой колонны 21,6 м, она имеет 37 тарелок; высота второй колонны 26,5 м, число тарелок 45. Таким образом, общее число тарелок составляет 82. В первую колонну подается смесь следующего состава (в %):

Окись этилена . . . . .	77,5
Дихлорэтан и другие хлорированные углеводороды . . . . .	12
Ацетальдегид . . . . .	0,5
Вода . . . . .	10

Отбираемый с верха второй колонны товарный продукт содержит 99% окиси этилена. Кубовый остаток из первой колонны направляется на дальнейшую переработку с целью выделения товарных дихлорэтана и  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилового эфира.

**Конструкции реакционных аппаратов<sup>92</sup>.** Выход окиси этилена в значительной мере зависит от конструкции омылителя. Основное требование, предъявляемое к конструкции реакционного аппарата, — обеспечение быстрого отвода из аппарата полученной окиси этилена для предотвращения возможной ее гидратации. Ранней конструкцией омылителя является аппарат типа скруббера, представляющий собой колонну с насадкой из колец Рашига. Реакционные растворы подавали в верхнюю часть аппарата по двум трубопроводам. Колонный аппарат имел небольшую производительность; кроме того, насадка часто забивалась, поэтому омылитель приходилось останавливать и промывать. Конструкция аппаратов с насадкой препятствовала быстрому выводу

окиси этилена, вследствие чего значительные количества окиси этилена гидратировались в этиленгликоль.

Более совершенными являются омылители почечного типа (рис. 35). Аппарат представляет собой вертикальный стальной

цилиндр, внутри которого имеется стальная спиральная перегородка 2 высотой около 2,5 м. Смесь этиленхлоргидрина с известковым молоком поступает в центральную часть аппарата и движется по спирали к периферии. Высота слоя жидкости определяется высотой сливной трубы 3. Верхняя часть аппарата заполнена насадкой из колец Рашига, чтобы раствор не

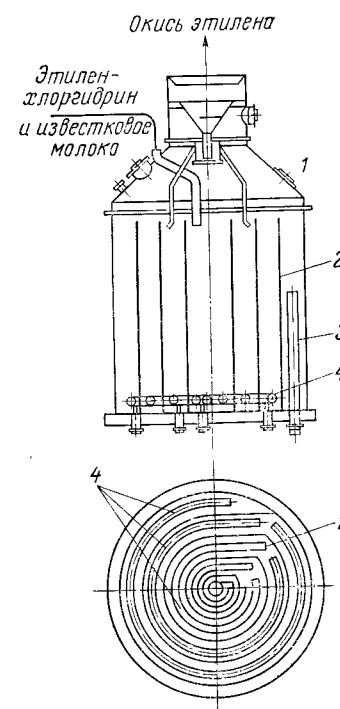


Рис. 35. Реакционный аппарат для получения окиси этилена:  
1—корпус; 2—спиральная перегородка;  
3—сливная труба; 4—паровые трубы.

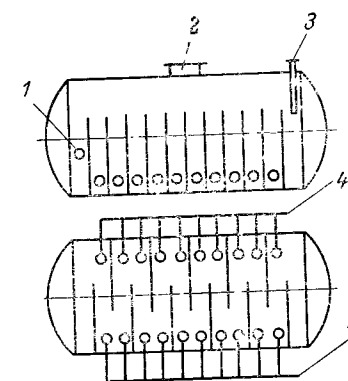


Рис. 36. Омылитель горизонтального типа:  
1—патрубок для выхода отработанной жидкости; 2—патрубок для входа паров неочищенной окиси этилена; 3—патрубок для входа смеси этиленхлоргидрина и известкового молока; 4—коллектор водяного пара.

попадал в обратный холодильник. Реакционная масса подогревается острым паром, подаваемым по трубам 4 через барботеры, находящиеся в днище аппарата. Температура в аппарате около 100 °С; время пребывания смеси 15—20 мин.

Существуют также омылители горизонтального типа. Одна из таких конструкций показана на рис. 36. Диаметр аппарата около 2 м, длина 4 м. Внутри аппарата с обеих сторон размещены вертикальные перегородки, не доходящие до верхних стенок. За время прохождения смеси этиленхлоргидрина и известкового молока с одного конца аппарата в другой реакция образования окиси

этилена практически заканчивается. Путем подачи пара в барботеры, уложенные по низу аппарата, в нем поддерживается температура около 100 °С.

**Расходные коэффициенты процесса.** Расходные коэффициенты производства окиси этилена хлоргидринным методом (в расчете на 1 кг товарной окиси этилена) следующие<sup>106</sup>:

Этилен, т . . . . .	0,8	Водяной пар, т . . . . .	9—12
Хлор, т . . . . .	2,0	Электроэнергия, кат . .	160—200
Известь (100% СаО), т .	1,7—2,0	Вода, м <sup>3</sup> . . . . .	120—250

Ниже приводится выход отдельных продуктов при производстве окиси этилена хлоргидринным методом.

Выход основных продуктов, %:

Этиленхлоргидрин (считая на этилен) . . .	85
Окись этилена:	
считая на этиленхлоргидрин . . . . .	95
считая на этилен . . . . .	80

Выход побочных продуктов, кг на 1 т окиси этилена:

Дихлорэтан . . . . .	100—150
β, β'-Дихлордиэтиловый эфир . . . . .	50—90

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ullmanns, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 3, 1953, S. 130.
- Стэлл Д. Р., Таблицы давления паров индивидуальных веществ, Издатинлит, 1949.
- Meyer V., Ber., 19, 3259 (1886).
- Badische Anilin und Soda-Fabrik, герм. пат. 163043; пат. США 778772, 1904 г.
- I. G. Farbenindustrie A. G., герм. пат. 495741, 1930 г.
- I. G. Farbenindustrie A. G., англ. пат. 319025, 1929 г.
- I. G. Farbenindustrie A. G., фр. пат. 638023.
- Герм. пат. 466301, С., 1928, II, 2407.
- Timmermans, Mertin, J. Chim. Phys., 25, 411 (1928).
- Лазарев Н. В., Вредные вещества в промышленности, ч. I, Госхимиздат, 1965, стр. 247.
- Würtz A., Апп., 110, 125 (1859).
- Carius L., Апп., 124, 257 (1862).
- Carius L., Апп., 126, 196 (1863).
- Lauch R., Ber., 18, 2287 (1885).
- Bamberger E., Lodter W., Апп. chim., 288, 81 (1895).
- Schweitzer H., Wohl A., Ber., 40, 94 (1907).
- Weyl G., Die Methoden d. org. Chem., Leipzig, 1911, S. 794.
- Шилов Е. А., Журн. хим. пром., 5, 1273 (1928).
- Curme, Young, Chem. Met. Eng., 25, 1091 (1931).
- Norris F., J. Ind. Eng. Chem., 11, 817 (1919).
- Пат. США 1295339, 1308763, 145690.
- Англ. пат. 133954; пат. США 1253616.
- Eldread, канад. пат. 186634; С. А., 12, 2325 (1918).
- Brooks B. T., Chem. Met. Eng., 22, 629 (1920).
- Repa's M., Pschera S., Chem. prum., 10, № 5, 239 (1960); РЖхим, 1960, 24/118.

- Антипина Т. Н., Андрианов К. А., Жинкин Д. Я., Пласт. массы, № 11, 39 (1960).
- Fittig R., Ströpa K., Апп., 267, 191 (1892).
- Dopeli, Monatsh., 16, 3 (1895).
- Bichowsky F., пат. США 1488571, 20/VIII 1918 г.; С., 1925, I, 896.
- I. G. Farbenindustrie A. G., англ. пат. 384156, 1918 г.; С., 1933, I, 1351.
- Detoeuf A., Bull. Soc. chim. France (4), 31, 302, 169 (1922).
- N. V. de Bataafsche, Petroleum Maatschappij, англ. пат. 640350, 21/VII 1932 г.
- Gomberg M., J. Am. Chem. Soc., 41, 1414 (1919).
- Зимаков П. В., Окись этилена, Госхимиздат, 1946.
- Шилов Е. А., Каняев Н., Отменникова А., ЖФХ, 8, № 6, 909 (1936).
- Шилов Е. А., Солодушенков С. Н., ДАН СССР, 3, № 1, 15 (1936).
- Шилов Е. А., ЖПХ, 22, № 7, 734 (1949).
- Зимаков П. В., Шилов Е. А., Хим. пром., № 5, 31 (1948).
- Шилов Е. А., Хим. пром., № 1, 24 (1961).
- Шилов Е. А., ЖПХ, № 1, 225 (1962).
- Яковкин А., ЖРФХО, 32, 673 (1900).
- Tropsch H., Kassler, Mitteilungen der Kohlenforschungsinstitut in Prag, № 1, 16 (1931).
- Kirst, пат. США 1394664.
- Фр. пат. 493541.
- Bozza, Mamoli, Giorn. Chim. Ind. Appli., 12, 283 (1930).
- Шилов Е. А., Солодушенков С. Н., Куракин А., ЖФХ, № 13, 759 (1939).
- Шилов Е. А., ЖОХ, № 17, 1490 (1947).
- Mouren H., Dode M., Bull. Soc. chim. (5), 4, 281 (1937).
- Taft R. W., J. Am. Chem. Soc., 70, 3364 (1948).
- Price C. C., Mechanism of Reactions at Carbon-Carbon Double Bonds, Interscience Publishers, 1946.
- Lichtenstein H., Twigg G., Trans. Farad. Soc., 44, 905 (1948); С. А., 43, 4549 (1949).
- Ремик А., Электронные представления в органической химии, Издатинлит, 1950.
- Irvine, Howorth W., пат. США 1496675, 2/II 1918 г.; С., 1924, I, 1510.
- Frahm E. D. G., Rec. trav. chim. Pays-Bas, 50, 261 (1931).
- Зимаков П. В., Грипич О., ПОХ, 1, № 7, 396 (1936).
- Бродович А. Н., Золотницкая М. С., Красновская Р. В., Хим. пром., № 5 (1959).
- Бродович А. Н., Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 5, № 1 (1960).
- Кимура Сигэёси, Комацу Тэцуо, Ито Масатомо, яп. пат. 7457, 7/VII 1962 г.; РЖхим, 1964, 6Н27П.
- Шилов Е. А., Солодушенков С. Н., ЖПХ, 20, № 12, 1270 (1947).
- Domack H. G., Kobe K. A., Ind. Eng. Chem., 46, № 4, 680 (1954).
- Зимаков П. В., Коган Л. М., Хим. пром., № 4, 14 (1958).
- Long, Wilson, Wheeler, англ. пат. 255259, 1927 г.
- Dennis N., BIOS Final Reports, № 1059 (1947).
- Plautl, J. Ind. Eng. Chem., 28, 259 (1952).
- Borrows E. T., Carlin D. A., Ethylene Oxide by Direct Oxidation of Ethylene and from Chlorhydrin, Chem. Ind., 1953, 532; С. А., 48, 587 (1954).
- Weaver D. G., Smart L., Ethylene Oxide Derivates, Glycols and Ethanolamines in Modern Chemical Processes, New York, 1961, p. 92.
- Bangelin I., Rivat G., Bull. Soc. chim. France (4), 25, 552 (1919).
- Киреев В. А., Каплан С. И., Злобин В. Н., ЖПХ, 7, № 8, 1333 (1934).

## ГОМОГЕННОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА В ОКИСЬ ЭТИЛЕНА

69. Англ. пат. 504909, 1939 г.
70. Фр. пат. 848876, 1939 г.
71. Западнический Н. Б., Журн. хим. пром., 5, 1426 (1928).
72. Kirst W. E., пат. США 1386118 (1921); С., 1921, IV, 1095.
73. Ernst P., Kaufler T., герм. пат. 486492, 1926 г.
74. Коган В. Б., Огородников С. К., Хим. пром., № 9, 36 (1962).
75. Коган В. Б., Огородников С. К., Хим. пром., № 4, 30 (1963).
76. Искра Е. В., Журн. хим. пром., 12, 947 (1935).
77. Ферреро Р., Фламин Л., Фуре М., РЖхим, 1955, № 9, 17283; Ind. chim. belge, 19, № 2, 113 (1954).
78. Пат. США 2103849, 1937 г.
79. Герм. пат. 299682, 1920 г.; С., 1920, IV, 16.
80. Пат. США 1446872, 1923 г.
81. Пат. США 236379.
82. Англ. пат. 286850, 1929 г.; пат. США 1737545; фр. пат. 648157; С., 1928, I, 2750.
83. Англ. пат. 374864, 1931 г.; С., 1932, II, 2723.
84. Пат. США 1996638, 1934 г.
85. Evans P., Z. phys. Chem., 7, 337 (1891).
86. Smith L., Z. phys. Chem., 81, 339 (1913); 92, 717 (1918); 152A, 153 (1931); Brönsted I. N., Kilpatrick M., J. Am. Chem. Soc., 51, 428 (1929); Winstrom L. O., Warner I. C., J. Am. Chem. Soc., 61, 1205, 1576 (1939).
87. Porret D., Helv. chim. acta, 27, 1321 (1944).
88. Porret D., Helv. chim. acta, 30, 701 (1947).
89. Woodland W., Carlin R. B., Warner I. C., J. Am. Chem. Soc., 75, 23, 5840 (1953); РЖхим, 1954, № 21, 46133.
90. Зимаков П. В., ЖФХ, 29, № 3, 496 (1955); Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 838.
91. Stevens I. E., McCabe C. L., Warner I. C., J. Am. Chem. Soc., 70, 2449 (1948).
92. Коган Л. М., Производство и переработка окиси этилена в Германии, Госхимиздат, 1947.
93. Зимаков П. В., Коган Л. М., ЖПХ, 31, № 4, 613 (1958).
94. Коган Л. М., ЖПХ, 31, № 9, 437 (1958).
95. Зимаков П. В., Хим. наука и пром., № 1, 24 (1957).
96. Зимаков П. В., Коган Л. М., ДАН СССР, 115, № 2, 297 (1957).
97. Зимаков П. В., в сб. «Химическая переработка нефтяных углеводородов», Изд. АН СССР, 1956, стр. 534.
98. Зимаков П. В., Коган Л. М., ДАН СССР, 127, № 2 (1959).
99. Красуский К., ЖРФХО, 34, 537 (1902).
100. Герм. пат. 299682, 1920 г.
101. Burdick N., англ. пат. 236379; фр. пат. 583851.
102. Beheme, Chem. Fabr. Kalk., герм. пат. 403643, 1924 г.
103. Фр. пат. 656996, 1929 г.
104. I. G. Farbenindustrie A. G., англ. пат. 292066.
105. Англ. пат. 286850; фр. пат. 648157.
106. Шенфельд Н., Неионогенные моющие средства, Изд. «Химия», 1965.

При прямом гомогенном окислении этилена кислородом<sup>1, 2</sup> образуется ряд ценных продуктов: окись этилена, формальдегид, органические кислоты. Долгое время внимание исследователей было сосредоточено на процессе окисления этилена до формальдегида. Действительно, получение формальдегида при окислении этилена кислородом<sup>3-5</sup> при 400 или 600 °С одновременно с окисью этилена и другими кислородсодержащими соединениями в относительно простой аппаратуре, без применения дорогого катализатора представляет большой интерес. Не менее заманчивым является путь синтеза окиси этилена гомогенным окислением этилена в газовой фазе, так как для этого процесса не требуется затрат ни дорогого катализатора, ни хлора. Кроме того, при этом способе получения окиси этилена не требуются этилен и воздух такой высокой степени очистки, как при каталитическом окислении этилена. К недостаткам этого метода относятся многообразие образующихся продуктов и низкая селективность, что объясняется цепной природой происходящих превращений и высокой температурой. Однако развитие теории цепных процессов открывает новые пути совершенствования реакций газофазного окисления этилена, поэтому можно надеяться, что этот процесс, находящийся пока в стадии лабораторно-модельных исследований, будет использован в промышленности для синтеза окисей олефинов.

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА НА ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСИ ЭТИЛЕНА

#### Температура

При температуре ниже 300 °С этилен не взаимодействует с кислородом, медленное окисление<sup>6</sup> начинается при 300 °С. С повышением температуры скорость процесса резко возрастает. Оптимальной температурой считают ту, при которой 65% поданного в зону реакции кислорода вступает во взаимодействие с

На рис. 37 представлена температурная зависимость<sup>7</sup> степени превращения исходных компонентов при прямом окислении этилена. (Состав исходной смеси—80 %  $C_2H_4$  и 12%  $O_2$ ; время реакции 20 сек; стеклянный реактор длиной ~500 мм и диаметром 46 мм). Из рассмотрения кривых, представленных на рис. 37, можно сделать следующие выводы:

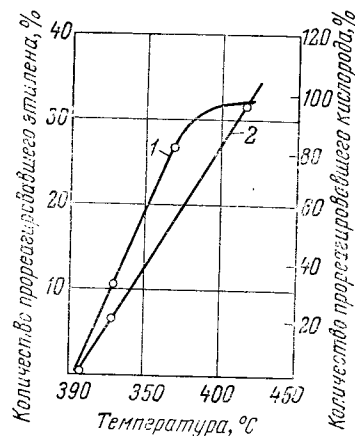
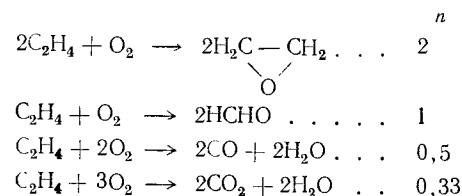


Рис. 37. Влияние температуры на «глубину» окисления этилена:  
1—кислород; 2—этилен.

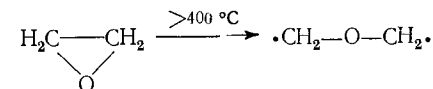
2. Количество реагирующего кислорода сначала быстро растет с повышением температуры — при 360 °C в реакцию вступает более 80% исходного кислорода. Выше этой температуры кривая расхода кислорода резко изменяет свой наклон и асимптотически приближается к 100% (полное связывание кислорода).

Если рассчитать по реакциям окисления этилена отношение реагирующих объемов этилена и кислорода  $n = V_{C_2H_4} / V_{O_2}$ , то видно, что  $n$  уменьшается при переходе от частичного окисления этилена к полному:



Температура, °C . . .	320	335	360	420
$n$ . . . . .	1,18	1,12	0,88	2,2

Другой побочной реакцией, которая может идти в этих условиях<sup>7</sup>, является образование бирадикала диметиленоксида


$$\cdot\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HCHO}$$

С повышением температуры окисления<sup>1</sup> количество жидких продуктов растет медленнее, чем газообразных (окислы углерода); выше 400 °С количество жидких продуктов перестает увеличиваться, а затем начинает уменьшаться, но среди продуктов реакции имеются полимеры этилена. При 308 °С, когда реакция окисления идет крайне слабо, окислы углерода почти не образуются, а получают небольшие количества окиси этилена и формальдегида. Влияние дальнейшего повышения температуры на выход окиси этилена и формальдегида видно из кривых рис. 38. Выход обоих продуктов быстро возрастает с повышением температуры до 360 °С, после чего начинает уменьшаться. Нарастание выхода формальдегида идет быстрее, а уменьшение его — медленнее, чем для окиси этилена<sup>8</sup>.

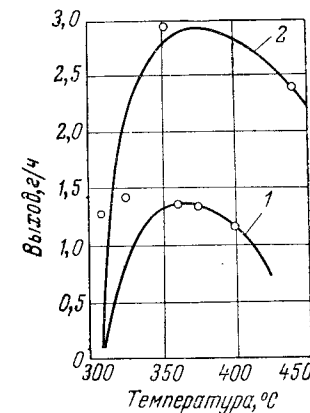


Рис. 38. Влияние температуры на выход окиси этилена и формальдегида при окислении этилена:  
1—окись этилена; 2—формальдегид.

### Продолжительность окисления

При окислении этилена кислородом в смеси с азотом при температурах выше 500 °C и времени пребывания в зоне реакции 2 сек. единственным первичным продуктом окисления был формальде-

гид<sup>4</sup>. Выход формальдегида повышается, если этилен окислять<sup>9</sup> при 600 °С и времени пребывания смеси в зоне реакции до 1 сек.

В опытах по окислению этилена<sup>1</sup> кислородом при 330 °С в стеклянном реакторе диаметром 20 мм (реакционная смесь эквимолярная) было установлено, что с увеличением времени реакции увеличивается выход и жидких, и газообразных продуктов окисления. Реакция имеет ясно выраженный индукционный период.

Результаты других опытов<sup>7</sup> по окислению этилена кислородом при 335 °С в стеклянном реакторе диаметром 46 мм представлены графически на рис. 39. Из кривых рис. 39 можно сделать выводы:

1. Реакция прямого окисления этилена имеет резко выраженный период индукции. В условиях проведенных опытов он был близок к 15 сек

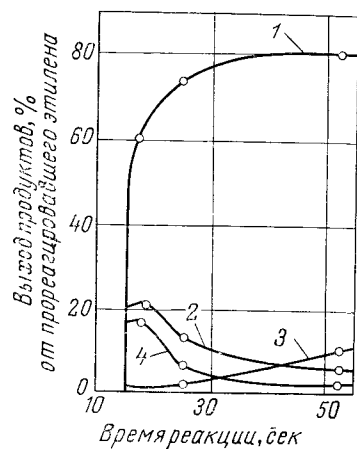


Рис. 39. Зависимость выхода продуктов окисления этилена от времени реакции:

1—окись углерода; 2—формальдегид; 3—двуокись углерода; 4—окись этилена.

2. В самом начале окисления (после периода индукции) еще нет газообразных продуктов, а имеются только заметные количества формальдегида и окиси этилена. Это свидетельствует о том, что окись этилена при реакции между этиленом и кислородом образуется раньше других продуктов.

3. Максимальный выход и окиси этилена, и формальдегида наблюдается в начальный период реакции и в дальнейшем постепенно снижается.

4. Окись углерода образуется сразу после окончания периода индукции и является основным компонентом реакционной смеси.

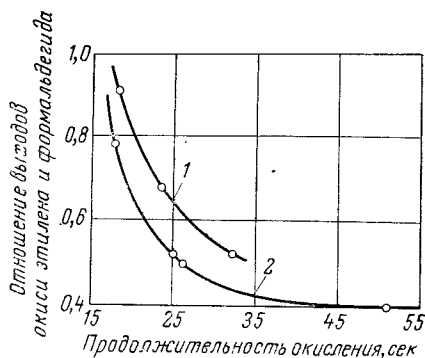


Рис. 40. Влияние продолжительности окисления этилена на отношение выходов окиси этилена и формальдегида:

1—диаметр реактора 65 мм; 2—диаметр реактора 44 мм.

Более подробное изучение влияния продолжительности окисления этилена на количество образующихся окиси этилена и формальдегида показывает, что отношение выходов этих веществ друг к другу сильно уменьшается с увеличением продолжительности окисления (рис. 40). В реакционной смеси были найдены также двуокись углерода, муравьиная кислота и некоторые другие соединения (гликоль, глиоксаль, диоксиметилпероксид и др.), образующиеся в результате последующих реакций.

Индукционный период окисления зависит от температуры: в интервале 400—500 °С при отношении этилен : воздух = 2 : 1 было обнаружено наличие отрицательного температурного коэффициента, отражающего уменьшение индукционного периода при повышении температуры<sup>12</sup>.

### Концентрация кислорода и этилена

Скорость реакции окисления этилена кислородом по данным<sup>10</sup> пропорциональна приблизительно третьей степени общего давления реагирующих газов и определяется главным образом парциаль-

ным давлением паров этилена. По другим данным<sup>11</sup>, скорость реакции пропорциональна второй степени общего давления реагирующих газов.

Наибольшая скорость реакции достигается, если в смеси реагентов на 2 объема этилена приходится 1 объем кислорода<sup>6</sup>. При увеличении концентрации этилена в 3 раза выход продуктов окисления возрастает в 20 раз.

Результаты опытов<sup>7</sup> по установлению зависимости выходов отдельных продуктов от концентрации реагирующих газов графически изображены на рис. 41. Из этих данных следует, что с увеличением соотношения  $C_2H_4 : O_2$  выход окиси этилена возрастает, а формальдегида — падает; общий выход жидкого конденсата резко уменьшается в результате уменьшения образования воды.

Опыты, поставленные для изучения влияния концентрации каждого компонента реакционной смеси<sup>7</sup>, показали, что выход первичных продуктов окисления при изменении концентрации этилена тоже изменяется, а при изменении концентрации кислорода практически остается постоянным. При замене азота на

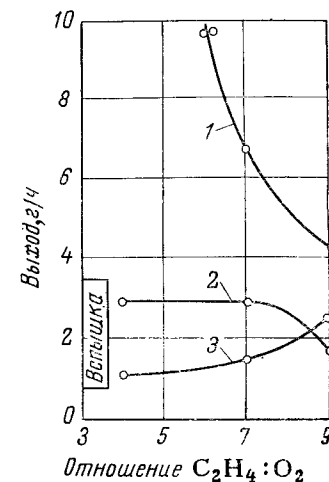


Рис. 41. Влияние отношения  $C_2H_4 : O_2$  на характер окисления этилена:

1—конденсат; 2—формальдегид; 3—окись этилена.



ТАБЛИЦА 29

**Влияние изменения концентрации реагирующих компонентов на выход продуктов окисления 90%-ного этилена**  
(температура 360 °С; время реакции 22 сек; стеклянный реактор диаметром 46 мм)

Состав исходной смеси, объемн. %				Выход, % от количества исходного C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	окись этилена	НСНО	НСООН
83,0	11,7	—	—	0,07	0,22	—
50,2	11,2	—	38,8	1,56	3,30	0,04
50,1	10,8	39,0	—	1,32	3,15	0,06
71,5	7,6	20,9	—	1,32	3,38	0,06
71,2	10,6	18,2	—	1,27	3,14	0,06
69,2	23,0	7,8	—	1,42	3,80	—

окись углерода не было замечено изменений в составе продуктов реакции, что указывает на отсутствие какой-либо «специфичности» разбавителя при гомогенном окислении этилена (табл. 29).

### Давление

Небольшое повышение давления благоприятно сказывается на выходах окиси этилена и формальдегида (табл. 30).

ТАБЛИЦА 30

**Влияние изменения давления на процесс окисления этилена**

(температура 340 °С; время реакции 20 сек; стеклянный реактор диаметром 60 мм; состав реакционной смеси — 84% этилена, 9% кислорода и 7% азота)

Давление мм рт. ст.	Выход, мг на 1 л исходного C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		
	окись этилена	НСНО	НСООН
650	24	36	1
720	26	41	2
1000	38	42	2
1260	44	60	3

Опыты по гомогенному окислению этилена проводились также при значительном давлении (10—100 ат, 200 °С, этилен : кислород = 2 : 1). С повышением давления возрастал<sup>13</sup> выход окиси этилена и этиленгликоля, а выход формальдегида и ацетальдегида уменьшался. Последнее обстоятельство вызвано, вероятно, быстрым превращением альдегидов в спирты. Было установлено, что при 235 °С оптимальное давление процесса составляет 100 ат (при этом давлении до 40% кислорода, входящего в состав жид-

ких продуктов, составляет кислород окиси этилена). С изменением температуры оптимальная величина избыточного давления изменяется; например, в интервале 300—500 °С оптимальным считается<sup>5</sup> избыточное давление 5—10 ат.

### Добавление водяного пара

Небольшие добавки водяного пара (до 2%) не влияют<sup>6</sup> на процесс окисления этилена, хотя, основываясь на реакциях окисления этилена (см. стр. 188), можно было бы ожидать, что добавление воды благоприятно скажется на этом процессе. Результаты опытов<sup>7</sup> (табл. 31) показали, что добавление к реакционной смеси до 10% водяного пара не сказывается на результатах окисления. Только при добавлении пара в количестве 28% и более выход первичных продуктов окисления увеличивается, но это происходит, вероятно, в результате уменьшения концентрации этилена при разбавлении реакционных газов. Так же, как и при разбавлении азотом (см. табл. 29), выход окиси этилена при добавлении водяного пара возрастает меньше, чем выход формальдегида. Можно считать, что водяной пар не оказывает специфического влияния на процесс газозафазного окисления этилена, а действует только как разбавитель — подобно азоту и окиси углерода.

ТАБЛИЦА 31

**Влияние добавления водяного пара на скорость окисления этилена**  
(температура 350 °С; стеклянный реактор диаметром 65 мм)

Состав реакционных газов, %			Время реакции сек	Выход, % от прореагировавшего C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	водяной пар		окись этилена	НСНО	НСООН	СО
86,1	9,9	0,0	18	12,9	13,6	4,1	40,2
76,9	9,4	10,0	16	14,1	13,7	4,1	39,9
61,9	7,3	28,0	14	22,9	17,4	4,3	40,3
43,9	5,3	48,0	12	34,5	55,6	7,3	1,8

### Добавление озона

При гомогенном окислении этилена молекулярным кислородом добавление к газовой смеси небольших количеств озона ускоряет реакцию. Это можно считать<sup>14</sup> подтверждением цепного механизма реакции. С целью выяснения влияния озона на скорость образования отдельных продуктов окисления этилена, и в частности окиси этилена, было проведено несколько опытов (табл. 32).

Из данных табл. 32 видно, что введение озона в реакционную смесь увеличивает выход этилена в 1,5 раза. В связи с тем, что

ТАБЛИЦА 32

**Влияние добавления озона на состав продуктов окисления этилена**

(температура 320 °С; время реакции 14 сек; стеклянный реактор диаметром 60 мм)

Отношение $C_2H_4 : O_2$	Выход, мг на 1 л исходного $C_2H_4$		
	окись этилена	HCHO	HCOOH
Без озона			
7	4,5	2,1	0,5
С добавлением озона			
7	6,3	10,2	1,4
10	6,9	13,0	1,5

образование окиси этилена через этиленозонид маловероятно, можно предположить, что такое увеличение скорости процесса обусловлено влиянием активного кислорода, образующегося при распаде молекул озона, не успевших прореагировать с этиленом.

### Поверхность и материал реактора

Процесс окисления этилена идет по цепному механизму<sup>25</sup> и поэтому должен зависеть от величины поверхности реактора и от природы этой поверхности. Существование обеих зависимостей подтверждается опытным путем<sup>1</sup>. В реакторе, заполненном осколками стекла, окисление этилена протекает во много раз медленнее, чем в полном сосуде. В заполненном стеклом реакторе превращение этилена, равное 70%, достигается при 500 °С, в то время как в полном сосуде эти результаты могут быть получены уже при 390 °С. Основными продуктами реакции в сосуде с насадкой являются окись углерода и вода, а в полном реакторе образуется смесь окиси этилена, формальдегида и муравьиной кислоты.

Результаты опытов<sup>7</sup> по изучению влияния удельной поверхности\* на выход первичных продуктов окисления этилена представлены в табл. 33. Особенно заметно влияние удельной поверхности реактора на образование окиси этилена. С увеличением поверхности выход окиси этилена возрастает сильнее, чем выход формальдегида.

\* Под удельной поверхностью реактора подразумевается отношение внутренней поверхности реактора к его объему, численно равное удвоенной обратной величине радиуса реактора:  $\frac{2\pi r l}{\pi r^2 l} = \frac{2}{r}$ .

ТАБЛИЦА 33

**Влияние удельной поверхности реактора на выход продуктов окисления этилена**

(температура 375 °С; время реакции 98 сек; состав реакционной смеси—19%  $C_2H_4$ ; 10%  $O_2$  и 71%  $N_2$ )

Удельная поверхность реактора $мм^{-1}$	Выход, мг на 1 л исходного $C_2H_4$			
	окись этилена	HCHO	HCOOH	CO
0,085	50	50	3	46,5
0,061*	13	33	2	33,2
0,061	Следы	20	1	26,5

\* Дно реактора усыпано стеклом.

Этилен быстро реагирует<sup>1</sup> с кислородом при 350 °С в реакторе диаметром 20 мм. При диаметре реактора 1—2 мм окисление не происходит даже при повышении температуры до 500 °С. Наличие «критического» диаметра реакционного сосуда особенно наглядно проявляется при окислении пропилена. Пропилен интенсивно окисляется в стеклянном реакторе диаметром 45 мм при 300 °С. В реакторе диаметром 35 мм окисление пропилена едва заметно даже при 450 °С.

Явление «критического» диаметра связано с цепной природой гомогенного окисления олефинов. Оно характеризует роль стенки реактора при обрыве развивающихся цепей. В условиях, благоприятных для развития цепей (когда концентрация реагентов в реакционной смеси высока), стенка реактора играет отрицательную роль, так как на ней обрываются развивающиеся цепи и основными продуктами окисления являются двуокись углерода и вода. Такое же влияние на окисление оказывает и насадка в реакторе. Однако опыты показывают, что без насадки окисление протекает медленно. Поэтому во избежание нежелательных побочных реакций окисление нужно проводить в реакторе с инертной, непористой насадкой<sup>15</sup>.

Сильное влияние на направление окислительного процесса оказывает и материал реактора. Данные об окислении этилена в реакторах одинакового размера и формы, но изготовленных из разных материалов, приведены в табл. 34.

Как видно из данных табл. 34, наибольший выход окиси этилена получен в стеклянном реакторе и в реакторе из глазурованного фарфора. Медь, сталь Ст.3, алюминий и нержавеющая сталь вызывают резкое уменьшение выходов окиси этилена. В посеребренном стеклянном реакторе выход окиси этилена очень близок к результатам, полученным в стеклянном реакторе, а выход формальдегида составляет только 6—15% от величины, получен-

ТАБЛИЦА 34

## Влияние материала реактора на характер окисления этилена

Материал реактора	Выход продуктов, % от выхода в стеклянном реакторе		Материал реактора	Выход продуктов, % от выхода в стеклянном реакторе	
	окись этилена	НСНО		окись этилена	НСНО
Условия <sup>1</sup> : температура 365 °С, время реакции 27 сек			Условия <sup>2</sup> : температура 340 °С, время реакции 14 сек		
Стекло «пирекс»			Стекло «пирекс»		
чистое . . . . .	100	100	чистое . . . . .	100	100
покрытое КСl . .	98	270	покрытое Ag . . .	93	15
Прозрачный кварц . .	65	260	Фарфор		
Нержавеющая сталь .	37	410	глазурованный . .	94	101
Алюминий . . . . .	0	94	неглазурованный .	84	74
			Сталь Ст. 3 . . . . .	12	Следы
			Медь . . . . .	14	Следы

ной в стеклянном реакторе. Такое повышение селективности является результатом каталитических процессов, протекающих в присутствии серебра.

Интересно сравнить приведенные результаты с данными<sup>16</sup> по окислению кислородом смеси пропилена с пропаном. Опыты проводились в реакторах из кварца, стекла «пирекс» и обычного стекла, меди, стали Ст.3 и нержавеющей стали. Более высокий выход окиси пропилена наблюдается в реакторе из стекла «пирекс» и из кварца. Медь уменьшает выход окиси пропилена на 50%, сталь Ст.3 — на 25%, нержавеющая сталь — на 10%.

Наиболее полно сведения о гомогенном окислении низших олефинов собраны в патентах<sup>5</sup> 50-х годов. Предлагается проводить процесс в трубчатом реакторе диаметром 16,6 мм и длиной 830 мм. Рабочее давление 2—7 ат, температура 400—600 °С, время пребывания реакционной смеси в обогреваемой зоне ~1 сек,  $C_2H_4 : O_2 = 60$ .

Схема процесса приведена на рис. 42. Реакционная смесь после реактора 2 поступает в холодильник 7 и далее в скруббер 9, где большая часть образующихся продуктов поглощается водой. Газовая смесь после скруббера вновь возвращается в реактор; предварительно к ней добавляют этан и кислород. Смесь, поступающая на окисление, имеет следующий состав (объемн. %):

$C_2H_6$ . .	30	$CH_4$ . . .	7
$C_2H_4$ . .	27	$H_2$ . . .	3,6
$CO$ . . .	22	$O_2$ . . .	4,8
$CO_2$ . . .	6,6		

Основными продуктами реакции являются окись этилена, уксусный и муравьиный альдегиды, перекись водорода, окись двуокиси углерода. Оптимальный выход окиси этилена (36%) соответствует степени конверсии кислорода менее 35%.

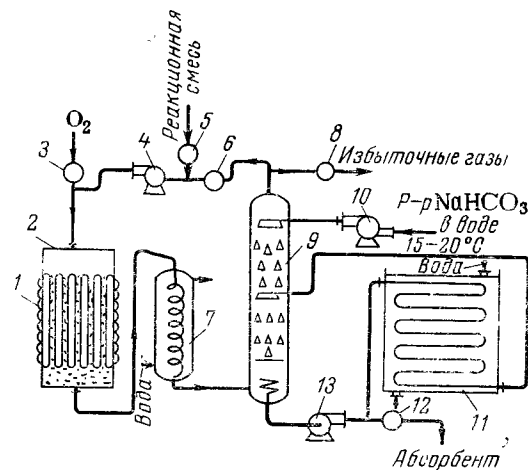


Рис. 42. Схема установки гомогенного окисления смеси этана с этиленом:

1—змеевик для обогрева и охлаждения реактора; 2—реактор; 3—вентиль для подачи кислорода; 4—циркуляционный насос; 5—вентиль для подачи реакционной смеси; 6—вентиль для подачи рециркулирующего газа; 7—холодильник; 8—вентиль для отвода избыточных газов; 9—скруббер; 10—насос для подачи орошения на скруббер; 11—холодильник для абсорбента; 12—вентиль для подачи абсорбента на ректификацию; 13—насос для отвода абсорбента.

Расход углеводородов  $C_2$  на образование продуктов окисления распределяется следующим образом (% от общего количества углеводородов  $C_2$ ):

на окись этилена . . . . .	36
на НСНО . . . . .	21
на $CH_3CHO$ . . . . .	13
на $CO$ , $CO_2$ и $H_2O$ . . . .	24

Съем окиси этилена с 1 л реакционного объема составляет 60 г/ч. Если стенки реактора покрыть раствором борной кислоты, то показатели процесса улучшаются. При дешевом сырье этот процесс представляется экономически выгодным. Наиболее дорогостоящей стадией, определяющей экономику процесса, является выделение продуктов реакции.

Аналогичным путем можно окислять пропилен в окись пропилен<sup>17</sup>. Смесь пропана с пропиленом окисляют в трубчатом реакторе, заполненном фарфоровой насадкой. Процесс проводится при давлении 1,4—14 ат. Состав газовой смеси существенно влияет на состав продуктов реакции: увеличение содержания пропилена способствует увеличению выхода окиси пропилена. Однако пропилен значительно дороже пропана и поэтому окисление смеси пропана с пропиленом экономически оказывается более выгодным. Высокий процент кислорода в реакционной смеси благоприятствует дальнейшему окислению окиси пропилена. Желательно, чтобы молярное содержание углеводородных компонентов было в несколько раз больше, чем молярное содержание кислорода.

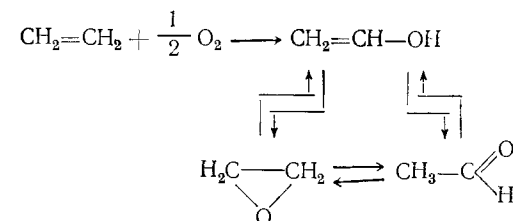
Повышение давления позволяет понизить температуру процесса. Устойчивый температурный режим в контактном аппарате легче поддерживать при разбавлении реакционной смеси азотом или каким-либо углеводородом, инертным в условиях процесса. Тепло, выделяющееся при окислении углеводородов, передается через стенку реактора теплоносителю, которым обычно является расплав солей. Газовая смесь из реактора поступает в холодильник и далее в скруббер, заполненный разбавленным водным раствором карбоната натрия. Здесь происходит поглощение окиси пропилена и других продуктов реакции. Газовая смесь, содержащая непрореагировавшие углеводороды и кислород, компрессором возвращается в реактор. К рециркулируемой реакционной смеси добавляют пропан-пропиленовую смесь и кислород.

Рекомендуется<sup>5</sup> удалять из рециркулирующего газа окись углерода или уменьшать ее содержание до 1—8% путем каталитического окисления до двуокиси углерода на подходящем катализаторе при повышенной температуре, избегая при этом окисления пропилена. Образовавшуюся двуокись углерода удаляют из реакционной смеси, промывая газы водным раствором щелочи. Продуктами реакции являются окись пропилена, уксусный и муравьиный альдегиды, ацетон, метиловый спирт, акролеин и др. Выход окиси пропилена 20%, считая на суммарное количество пропана и пропилена, вступивших в реакцию. Съем окиси пропилена с 1 л реакционного объема составляет 300—500 г/ч.

#### МЕХАНИЗМ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

Предложено несколько схем реакции окисления этилена. Самая ранняя из них была выдвинута Боном и Уилером<sup>18</sup>. Они исходили из предположения, что первичным продуктом окисления углеводородов является спирт, который далее последовательно окисляется до альдегида и кислоты. Первоначальная схема Бона не отражала образование окиси этилена в числе продуктов окисления этилена. Однако позднее, когда была открыта<sup>1</sup> воз-

можность прямого окисления этилена в окись этилена, Бон изменил свою схему следующим образом:



По мнению Бона, окись этилена является продуктом изомеризации винилового спирта, образовавшегося при окислении этилена. Теория Бона в настоящее время не имеет распространения, так как она не в состоянии объяснить многие обнаруженные в последние годы процессы, идущие при окислении этилена.

Теория цепных процессов, быстро развивавшаяся за последние 30—40 лет, дала несколько схем окисления этилена. Было высказано предположение<sup>10</sup>, что процесс протекает через образование нестойкого пероксидного радикала, возникшего при взаимодействии молекулы этилена с кислородом. При столкновении этого радикала с молекулой этилена образуется нестойкая гидроксильрованная молекула, продолжающая развитие цепи.

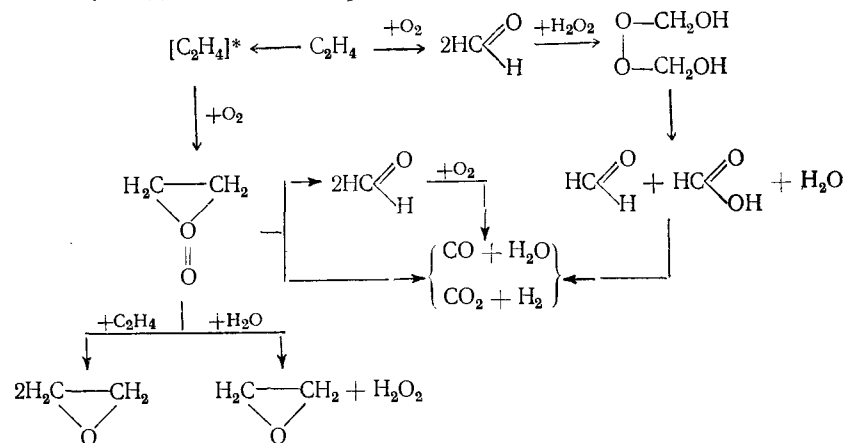
Впоследствии Норриш и Риг<sup>20</sup> установили, что основным (но не единственным) соединением, участвующим в разветвлении цепи, является формальдегид, так как при введении его в реакционную смесь индукционный период окисления значительно сокращается, хотя полностью не исчезает. Схема реакции, по мнению Норриша, такова:

- 1)  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{HC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$
- 2)  $\text{HC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} + \text{O}$
- 3)  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}\cdot + \text{CO}$
- 4)  $\text{O}_2 + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{HC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} + \cdot\text{OH}$
- 5)  $\text{C}_2\text{H}_4 + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{HC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} + \cdot\text{CH}_3$
- 6)  $\text{HC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{H}\cdot$
- 7)  $\text{HC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} + \text{H}\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \cdot\text{OH}$

При соударении радикала  $\cdot\text{OH}$  со стенкой реактора происходит обрыв цепи.

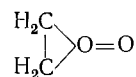
Возможно, что окись этилена тоже участвует в разветвлении цепи, однако в предлагаемой схеме она не фигурирует. Представляется недостаточно обоснованной и реакция (4), где одновременно должны происходить разрыв одной связи и образование трех новых.

Выражением взглядов Баха — Энглера<sup>21</sup> на природу окислительных процессов явилась схема Ленера<sup>1</sup>, которая объясняет образование окиси этилена, диоксиметилпероксида и других соединений, выделенных Ленером при окислении этилена:

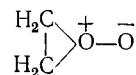


Первым актом окисления, согласно этой схеме, является образование перекисного соединения — «мольюкиси» в результате взаимодействия «активированного» этилена с кислородом (формальдегид образуется при непосредственном окислении этилена кислородом). Наличие таких перекисных соединений было подтверждено данными, полученными при разработке процессов аутоокисления.

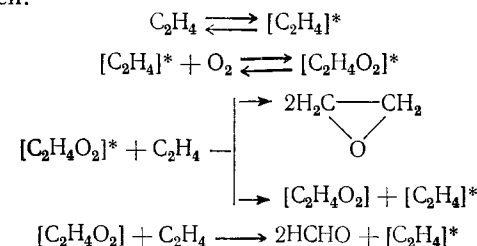
Название «мольюкись» предложено<sup>21</sup> для обозначения первичных, неустойчивых перекисных соединений, образующихся при взаимодействии молекул этилена и кислорода, в отличие от обычных перекисей — более устойчивых и нередко выделяемых в чистом виде. Предложенное Ленером изображение «мольюкиси»



не выдерживает критики. Более приемлемой представляется формула Бекштрама<sup>29</sup>:

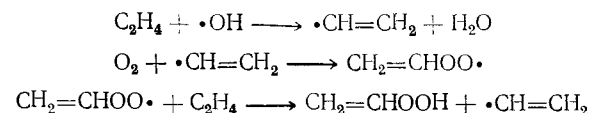


В схеме Ленера остается непонятным, почему непосредственное окисление приводит к разрыву углеродной связи в молекуле этилена с образованием формальдегида, в то время как «активированная» молекула этилена присоединяет кислород с образованием «мольюкиси». Эта схема не объясняет ни образования окиси углерода, ни механизма развития цепи. Такое объяснение было дано Спенсом и Тейлором<sup>14</sup>, предложившими следующую схему развития цепей:



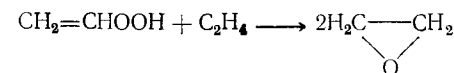
При столкновении «активированных» молекул этилена  $[\text{C}_2\text{H}_4]^*$  с молекулами кислорода образуется возбужденная (энергетически обогащенная) молекула «мольюкиси»  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^*$ , соответствующая «мольюкиси» Энглера и Ленера. Реакция обратима, и «мольюкись» может легко распадаться на исходные составляющие. При столкновении «мольюкиси» с молекулой этилена образуется окись этилена и цепь обрывается. Однако возможен и другой результат столкновений — образование «активированной» молекулы этилена, дающей разветвление цепи. При этом образуется молекула «мольюкиси»  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]$ , менее богатая энергией. При столкновении таких молекул с молекулами этилена образуется формальдегид.

Льюис и Эльбе<sup>22</sup> предполагают, что зарождение цепи начинается с взаимодействия молекулы этилена с радикалом  $\cdot\text{OH}$ . При этом от молекулы этилена отщепляется атом водорода и образуется радикал  $\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ . Последний присоединяет кислород и образует перекисный радикал  $\text{CH}_2=\text{CHOO}\cdot$ , который при взаимодействии с этиленом дает гидроперекись  $\text{CH}_2=\text{CHOOH}$ :

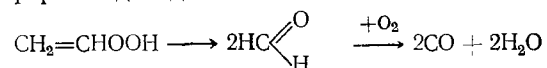


Далее реакция может идти по двум направлениям:

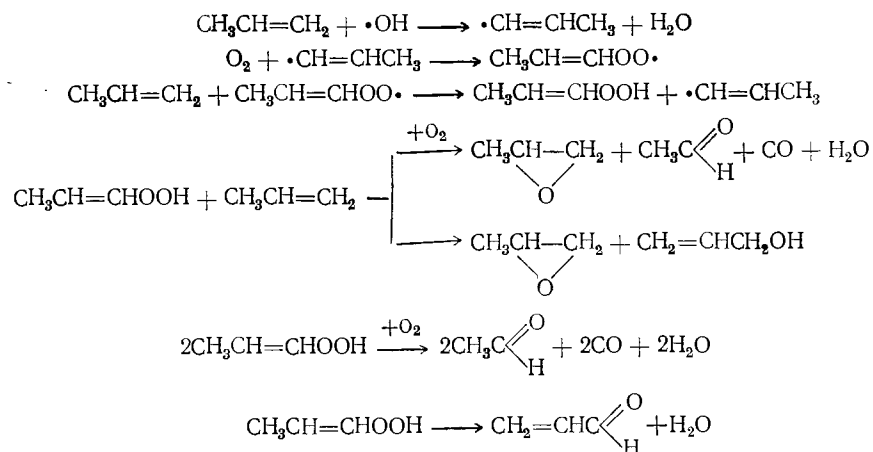
1) взаимодействие гидроперекиси с этиленом с образованием окиси этилена:



2) распад гидроперекиси до формальдегида и дальнейшее окисление формальдегида:



Аналогичным путем — через образование гидроперекиси аллила — протекает окисление пропилена в окись пропилена<sup>17</sup>:



При изучении механизма взаимодействия олефинов с кислородом в статических условиях<sup>23</sup> было установлено, что атом кислорода способен разрывать двойную углерод-углеродную связь олефина с одновременным образованием альдегида. В случае этилена таким альдегидом является формальдегид. Молекулярный кислород не принимает участия в реакции, однако он может взаимодействовать с первичным радикалом, возникшим при реакции атома кислорода с этиленом. И в этом случае продуктом реакции также будет формальдегид. Окись этилена не была обнаружена среди продуктов окисления, поэтому в предлагаемой ниже схеме<sup>23</sup> она не участвует:



Такая схема подтвердилась экспериментальными данными<sup>24</sup>, когда было обнаружено интенсивное расщепление двойной связи этилена при его окислении кислородом. Присоединение к высшим олефинам атома кислорода идет главным образом с разрывом двойной связи и образованием бирадикала. У олефинов с несимметричной молекулой атом кислорода присоединяется к наименее насыщенному водородом углеродному атому. Взаимодействие этилена с молекулярным кислородом протекает с очень небольшой скоростью.

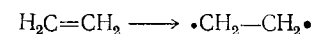
Как известно, этилен заметно не реагирует с кислородом не только при низких температурах, но и при нагревании примерно до 300 °С. В чем причина этого явления — в недостаточной активности кислорода, этилена или обоих газов? В основном состоянии молекула кислорода обладает двумя неспаренными электронами. Молекула кислорода парамагнитна и должна, казалось бы, обладать свойствами бирадикала  $\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$ . Однако она не проявляет таких свойств и химически инертна. Кажущаяся легкость вступления кислорода в некоторые реакции объясняется свойствами атомарного кислорода и радикала  $\text{ROO}\cdot$ , обеспечивающего развитие цепной реакции<sup>25, 26</sup> (см гл. VIII). С другой стороны, для вступления молекулы этилена в химические реакции требуется ее предварительное активирование. Это подтверждается многими фактами. Например, полимеризация этилена при достаточно большом времени контакта начинается при 300 °С, т. е. при той же температуре, при которой начинается и медленное окисление этилена<sup>19</sup>. Не только полимеризация олефинов, но и их окисление могут быть вызваны и ускорены действием света. Например, окисление несимметричного дифенилэтилена кислородом идет даже при низкой температуре, если освещать реакционную смесь<sup>27</sup>.

Низшие олефины по своей склонности к полимеризации располагаются в следующий ряд<sup>9</sup>:



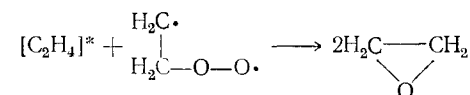
Эта последовательность полностью сохраняется и по отношению к способности олефинов окисляться кислородом воздуха.

Механизм термической активации этилена<sup>28</sup> состоит в разрыве одной из связей между атомами углерода:



С энергетической точки зрения такой механизм представляется наиболее естественным, так как энергия разрыва одной углеродной связи составляет<sup>19</sup> примерно 40,0 ккал/моль, т. е. близка к энергии активации реакции окисления этилена<sup>10</sup>.

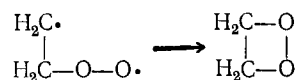
Можно предполагать, что окись этилена образуется при взаимодействии «активированной» молекулы этилена с пероксидным бирадикалом<sup>30</sup>:



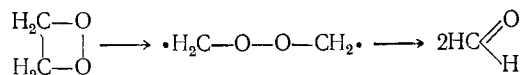
Имеющийся экспериментальный материал подтверждает, что подобная реакция может происходить при соударении пероксидного бирадикала только с «активированными» молекулами этилена. Неактивированные молекулы этилена при соударении с пероксид-

ным бирадикалом лишь начинают активироваться и могут вызвать побочные превращения пероксидного бирадикала.

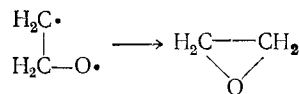
Пероксидный бирадикал очень нестабилен и стремится принять более устойчивую форму, отдав избыток своей энергии подходящему акцептору (стенка и др.) при соударении с ним:



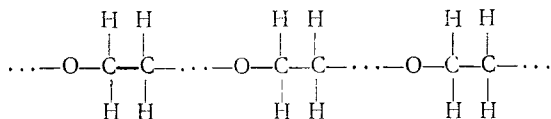
Вероятно, в такой форме перекись не способна образовать окись олефина даже при соударении с «активированным» этиленом. Этим же объясняется отсутствие активности у диалкилперекисей по отношению к олефинам, которые гидроперекисями хорошо окисляются в  $\alpha$ -окиси (метод Прилежаева). Циклическая перекись при соударении со стенкой образует промежуточный бирадикал—диметиленпероксид, который превращается в формальдегид:



Можно допустить, что в результате столкновения «активированной» молекулы этилена с перекисным бирадикалом возникает не сразу окись этилена, а предварительно ее активный изомер — бирадикал с открытой цепью, который только в результате дальнейших соударений, отдав избыточную энергию, образует обычную устойчивую молекулу окиси этилена:



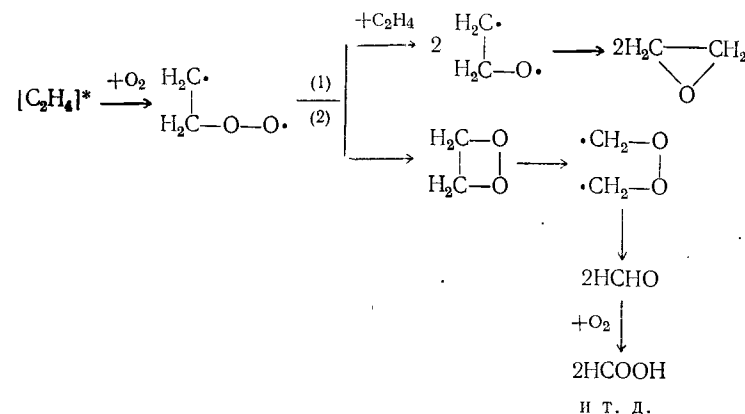
Основанием для возможности существования подобных бирадикалов служит хорошо известная структура полимерной окиси этилена, представляющая как бы цепочку из бирадикалов окиси этилена<sup>27</sup>:



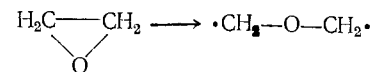
Наконец, сам тип реакции — присоединение по концам упомянутого бирадикала — подтверждает вероятность его промежуточного образования.

В процессе прямого окисления этилена кислородом возможны два направления реакции: (1) и (2). Вероятно, при умеренных температурных условиях окисление протекает параллельно в обоих направлениях; в более жестких условиях преобладающим

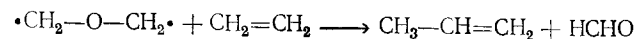
является второе направление, могущее привести к полному сгоранию или взрыву. Общая схема процесса приведена ниже:



Особенности термического распада окиси этилена на свободные радикалы заставляют допустить значительное влияние этого процесса на окисление этилена. Первую стадию распада можно изобразить следующим образом<sup>31</sup>:



Образование бирадикала диметиленоксида может объяснить многие явления, наблюдаемые при окислении этилена, и, в первую очередь, появление при 420 °С значительных количеств пропилена:



Механизм процесса гомогенного окисления этилена еще полностью не ясен и нуждается в экспериментальной проверке, для чего в настоящее время появляются все новые возможности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Lehnert S., J. Am. Chem. Soc., **53**, 3737 (1931).
2. Пат. США 1995991, 1935 г.; С., 1935, II, 3350; англ. пат. 400297, 1932 г.
3. Schützenberger W., Bull. Soc. chim. France, **31**, 482 (1879).
4. Wilstätter R., Ann., **792**, 36 (1921).
5. Farbenfabriken Bayer A. G., англ. пат. 924628, 24/IX 1959 г.; Brit. Plast. Abs., **3**, 20 (1963); Gardner J. H., National Research Corp., пат. США 2775510, 27/X 1956 г.; Gardner J. H., Robertson, пат. США 2775601, 27/II 1957 г.; Kittson, Arundein R., Djons J. H., Fenske M. R., пат. США 2809981, 15/X 1957 г.; РЖХим, **1960**, 26023.
6. Bone W., Haffner M., Rance L., Proc. Roy. Soc., **143A**, 16 (1933).
7. Зимаков П. В., ЖФХ, **29**, 77 (1955); Зимаков П. В., Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, **10**, № 8 (1939).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА  
В ОКИСЬ ЭТИЛЕНА

8. Пигулевский В. В., Труды завода «Химгаз», № 3, 136 (1936).
9. Wheeler J., J. Chem. Soc., 52, 1819 (1930).
10. Thompson H. W., Hinshelwood C. V., Proc. Roy. Soc., 125A, 277 (1929).
11. Steacie E., Plews R., Proc. Roy. Soc., 146A, 72 (1934).
12. Cox R. A., Burgonne J. H., J. Am. Chem. Soc., 73, 876 (1953).
13. Newitt D. M., Mene P. S., J. Am. Chem. Soc., 66, 97 (1946).
14. Spence R., Taylor H. S., J. Am. Chem. Soc., 52, 2399 (1930).
15. Djons J. H., Fenske M. R., Ind. Eng. Chem., 51, 262 (1959).
16. Kamiya J., Bull. Japan Petrol. Inst., № 5, 13—19 (1963).
17. Фр. пат. 190598, 14/III 1948 г.; C. A. Cook Linde Air Products Co.; C., 1951, 1, 1073.
18. Bone W., Wheeler J., J. Chem. Soc., 81, 535 (1902).
19. Egloff G., The Reactions of Pure Hydrocarbons, New York, 1937, p. 246—247.
20. Norrish R., Reagh C., Proc. Roy. Soc., 176A, 429 (1940); Harding, Norrish R., Proc. Roy. Soc., 212A, 291 (1952).
21. Бах А. Н., ЖРФХО, 29, 308 (1897); С. г., 124, 951 (1897); Ber., 30, 1169 (1897); Engler C., Wild W., Ber., 30, 1669 (1897); Engler C., Weissburg J., Ber., 31, 3046 (1898).
22. Льюис Б., Эльбе Г., Горение, пламя и взрывы в газах, Издательство, 1948.
23. Авраменко Л. И., Колесникова Р. В., ЖФХ, 33, 581 (1956).
24. Svetanovic R. J., J. Chem. Phys., 25, 376 (1956).
25. Поляков М. В., Троценко М. А., ДАН СССР, 96, 115 (1954).
26. Семенов Н. Н., Некоторые вопросы кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954.
27. Staudinger H., Ber., 58, 1075 (1925).
28. Hurd Ch., Ind. Eng. Chem., 26, 50 (1934).
29. Bäckstrom H. U., Z. phys. Chem., 25, B99 (1934).
30. Rieche A., Ang. Chem., 50, 520 (1937); Буриков Ф. И., Дисс., физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, 1936.
31. Rice F. O., Stallbaumer A. H., J. Am. Chem. Soc., 64, 1527 (1942).

В литературе нет систематического и полного описания тех исследований, которые проводились при разработке промышленного производства окиси этилена каталитическим методом. В статьях и обзорах<sup>1-30</sup>, которые являются основными источниками информации по данному вопросу, содержатся только отрывочные сведения.

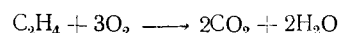
Возможность неполного окисления этилена в присутствии катализаторов с получением при этом ценных кислородсодержащих продуктов была установлена более ста тридцати лет назад: из смеси равных объемов этилена и кислорода в присутствии платиновой черни при определенных условиях образуется уксусная кислота<sup>31</sup>. Уксусная кислота образуется также при окислении этилена кислородом в присутствии раскаленной платиновой спирали<sup>32</sup>. Реакция окисления в значительной степени определяется выбранным катализатором<sup>33</sup>.

Частичное окисление этилена с целью получения формальдегида проводили на различных катализаторах<sup>34</sup>: Os, Pt, Ag, Cu, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>. Хотя многие из этих катализаторов снижают температуру окисления этилена, но при этом они не только не способствуют увеличению выхода формальдегида, но даже вызывают его распад.

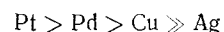
Если пропускать смесь этилена с кислородом через нагретую до 400—500 °С стеклянную трубку диаметром 3—4 мм, заполненную платиной или окисью железа, то формальдегид образуется во всех случаях, даже тогда, когда начинается воспламенение смесей<sup>35</sup>. При некоторых условиях в продуктах окисления был обнаружен также и ацетальдегид. Для получения кислородсодержащих продуктов неполного окисления этилена предлагалось применять в качестве катализатора борную кислоту<sup>36</sup> или двуокись углерода<sup>37</sup>. При пропускании смеси из 98—99% двуокиси углерода и 1—2% этилена над нагретым до 450—500 °С катализатором — пемзой, пропитанной раствором солей ортованадиевой и марганцевистой кислот, — образуется формальдегид<sup>37</sup>.



Специальные работы<sup>38-40</sup> были посвящены изучению каталитической активности различных благородных металлов, нанесенных на силикагель. При этом этилено-кислородные смеси, разбавленные азотом, пропускали через трубку с катализатором. Ни в одном случае не удалось обнаружить какой-либо продукт неполного окисления этилена, во всех случаях окисление шло до конца:



По активности при окислении этилена изученные металлы располагаются в следующий ряд:



Оказалось, что серебро особенно сильно уступает в активности другим испытанным металлам. Однако и на серебре первыми исследователями не было обнаружено других продуктов окисления этилена, кроме двуокиси углерода и воды (подробнее о механизме действия серебра см. в гл. VIII). Все испытанные катализаторы, в том числе и металлическое серебро, только снижали температуру полного сжигания этилена, но не облегчали задачу остановки процесса на той или другой промежуточной стадии. Первый патент<sup>41</sup> на получение окиси этилена каталитическим окислением этилена появился в 1931 г. В этом патенте в качестве катализаторов вначале предлагались сурьма и мышьяк, но позже обязательной составной частью любого катализатора являлось серебро, которое впоследствии рекомендовалось как практически единственный катализатор окисления этилена в окись этилена<sup>42-47</sup>.

#### КАТАЛИЗАТОРЫ

Быстрый рост развития производства окиси этилена каталитическим окислением этилена, естественно, сопровождался большим количеством научных исследований, которые проводились не только в США, но и во многих других странах. Большое количество работ в этой области проведено в Советском Союзе<sup>26, 48-50, 53-73</sup>. Наряду с разработкой технологии процесса совершенствовались методы приготовления катализатора, изучалась природа специфической активности серебра, кинетика и механизм реакции окисления. Особенно большое внимание было обращено на разработку методов приготовления катализатора.

В настоящее время в промышленности используются только серебряные катализаторы, но в последние годы появились сообщения об окислении этилена в окись этилена в присутствии солей или окисей других металлов. Из них особого внимания заслуживает процесс получения окиси этилена в паровой фазе на катализаторе<sup>74</sup>, представляющем собой смесь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Окисление этилена производилось кислородом при разрежении в интервале температур 400—600 °C с 90—100%-ным выходом окиси этилена.

В жидкой фазе окисление этилена протекает в среде дибутилфталата в присутствии окиси ртути<sup>75</sup>. При этом образуется окись этилена, хотя и в меньшем количестве, чем в присутствии катализаторов, содержащих серебро. Окисление этилена в этих условиях осуществляется за счет восстановления окислов металлов. Если применять восстановленные металлы, то этилен нужно подавать в смеси с кислородом. Все эти данные представляют несомненный интерес, однако требуют тщательной проверки.

#### Приготовление серебряных катализаторов

На процесс окисления этилена в окись этилена оказывает влияние металлическое (активное) серебро, но для приготовления катализаторов можно использовать также соли, окислы и перекись серебра. Эти соединения переводят в активное серебро путем соответствующей обработки сформованного катализатора. Существующие способы приготовления активного серебра можно классифицировать следующим образом<sup>22</sup>:

1) механическое измельчение серебра или изменение его поверхности посредством обработки азотной кислотой или озоном<sup>45, 76-82</sup>;

2) термическое разложение серебряных солей различных органических кислот<sup>78, 79, 82-87</sup>, карбоната серебра<sup>84, 88</sup>, цианида серебра<sup>83, 89</sup> или окиси серебра<sup>90-92</sup>;

3) восстановление нитрата серебра и других соединений серебра водородом<sup>90, 93, 94</sup>;

4) восстановление соединений серебра различными органическими восстановителями — формальдегидом, гидразином, гидроксиламином, глюкозой и др.<sup>44, 51, 52, 95-118</sup>;

5) электролиз раствора нитрата серебра в ванне с серебряными электродами<sup>102</sup>;

6) образование коллоидного серебра<sup>44</sup>.

Предлагалось<sup>156</sup> использовать в качестве катализатора не металлическое серебро, а перекись серебра  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , получаемую при электролизе нитрата серебра или при его окислении щелочным раствором персульфата калия. Перекись серебра можно также получить, окисляя окись серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  перманганатом калия.

Способы приготовления собственно катализатора можно разделить на три основные группы:

1) нанесение активного серебра на металлическую поверхность;

2) использование сплошного серебряного катализатора;

3) нанесение активного серебра на кусочки носителя (трегерный катализатор).

**Активное серебро на металлической поверхности**<sup>103-105</sup>. Серебряный порошок наносят тонким слоем на стенку контактного аппарата; в качестве связующих используют ацетат целлюлозы,

гуммиарабик, желатин, этиленгликоль и др. Для более полного использования внутренней поверхности контактных аппаратов последние должны иметь кольцевую или «щелевую» форму. Тем не менее производительность контактных аппаратов оставалась низкой и указанный способ применения катализатора не получил дальнейшего развития.

**Активное серебро в виде сплошной массы.** Металлическое серебро измельчают на мелкие кусочки и обрабатывают кислотами для увеличения поверхности<sup>76-82, 108, 111, 119</sup>. Предлагается<sup>112</sup> также использовать гранулы окиси серебра. Кусочки серебра или его окиси рекомендуются смешивать с кусочками огнеупорного кирпича, глинозема, меди, карборунда и др. Для увеличения активности серебра предложено промотировать его благородными, щелочноземельными или щелочными металлами, которые иногда вводят в виде солей органических кислот<sup>52, 108, 113-116</sup>.

Для проведения процесса в псевдооживленном слое катализатора применяется чистый серебряный порошок или смеси его с порошкообразным карборундом,  $\alpha$ -окисью алюминия<sup>112, 117, 120</sup>, силикатами или кусочками огнеупорного кирпича<sup>86</sup>. Соли серебра или порошкообразное серебро рекомендуется формировать в таблетки или шарики определенного диаметра<sup>84, 121-123</sup>. Для создания необходимой пористости серебряный порошок формируют вместе с наполнителем, который затем удаляют термической обработкой или вымыванием.

Очень высокой активностью обладает сплавной скелетный катализатор<sup>106, 124-132</sup>, который готовят путем сплавления серебра с кальцием; большая часть кальция удаляется затем при обработке сплава уксусной кислотой. Сплав содержит от 1 до 15% кальция, причем активность катализатора тем выше, чем полнее удален кальций. Кальций может быть заменен другими щелочноземельными металлами — магнием, барием или стронцием. Однако при этом получают менее активные катализаторы.

Для окисления этилена можно использовать губчатое серебро<sup>133-134</sup>, которое образуется при нагревании<sup>133</sup> органических солей серебра до температуры на 50—200 °С выше температуры их разложения, а также сплав меди и серебра. Кроме того, в качестве катализатора окисления этилена предлагается использовать серебряную сетку, покрытую платиной и облученную в течение 20 мин пучком электронов в 30 мэв, испускаемых линейным ускорителем<sup>135</sup>.

Несмотря на высокую активность, сплошные серебряные катализаторы малоэкономичны, так как на их приготовление расходуется большое количество серебра.

**Трегерный катализатор.** Из носителей чаще всего рекомендуется окись алюминия, обычно оплавленная, но иногда смешанная с глиной или окисью кремния, а также карборунд, мулит, огнеупорный кирпич, силикагель и пемза. Реже упоминаются

кристаллический кремний, шпинель, инфузорная земля, бериллиевый или циркониевый фарфор, активированный уголь, стеклянная вата. В качестве носителя используются, кроме того, оплавленная окись магния или циркония, цеолит, кварц, квасцы, глина, магнетит, пеностекло, глинозем, силикаты алюминия, железа или бериллия и сплавы различных окислов металлов. Применялся<sup>136</sup> также носитель, состоящий из концентрических слоев различного состава и различной пористости.

Определенный интерес представляет использование в качестве катализатора графита, так как он имеет более высокую теплопроводность, чем любой из вышеперечисленных носителей. По-видимому, из тех же соображений иногда предлагается наносить серебро на кусочки или пластинки из различных металлов, в частности алюминия, нержавеющей стали, меди или самого серебра.

Независимо от того, какой материал применяется в качестве носителя, последний должен иметь сравнительно небольшую удельную поверхность<sup>116, 137-142</sup> — от 0,002 до 10 м<sup>2</sup>/г. Диаметр пор носителя должен быть<sup>143, 144</sup> от 0,1 до 200 мк, а пористость<sup>123, 138, 143-145</sup> — от 10 до 50%. При большей поверхности, т. е. при большей пористости носителя, уменьшается диаметр пор и ухудшаются условия отвода тепла от катализатора вследствие того, что продукты реакции задерживаются в мелких порах. Данные о влиянии внутреннего массо- и теплопереноса на процесс окисления этилена на серебряном катализаторе приведены в работах<sup>146-149</sup>. Размер и форма гранул носителя зависят от того, в каких условиях будет применяться катализатор. При использовании его в неподвижном слое носитель обычно формируется в шарики<sup>134, 140, 150-152</sup>, таблетки<sup>153</sup>, пилюльки<sup>154</sup> или «червячки»<sup>155</sup>. Диаметр кусочков носителя, независимо от их формы, составляет<sup>145, 156, 157</sup> от 3 до 12 мм, но не более 50% от диаметра реакционной трубки<sup>140</sup>. Если катализатор предназначен для работы в псевдооживленном слое, кусочки носителя должны быть значительно меньших размеров — от 0,05 до 0,3 мм и сферической формы<sup>109, 154, 158-160</sup>.

Нанесение каталитической массы на носитель обычно сводится к ее смешению во влажном состоянии с гранулами носителя и последующему выпариванию избытка влаги\*. Другой способ нанесения каталитической массы состоит в пропитке носителя растворами некоторых соединений серебра, в частности водным раствором нитрата серебра<sup>156, 161-163</sup>, лактата серебра<sup>145</sup> или аммиачным раствором окиси серебра с последующим восстановлением окиси до металлического серебра<sup>96, 163, 164</sup>. Готовый катализатор обычно сушат, а иногда прокалывают в токе воздуха или азота. Температура сушки колеблется в пределах 60—110 °С, температура прокалики — от 250 до 500 °С.

\* Работы 123, 150, 153, 154, 156, 157, 160, 164, 165, 168—178.

Носители для серебряного катализатора

Носитель	Литература	Носитель	Литература
Алюминий (кусочки) .	96, 170, 200, 201	Оксид алюминия с глиной . . . . .	100
Глина . . . . .	171	с оксидом кремния . . . . .	191
Глинозем . . . . .	109	Оксид бария, сплавленная с оксидом магния, кремния или железа . . . . .	160
Графит . . . . .	109, 137, 162, 176	Оксид магния или циркония (оплавленная) . . . . .	140
Инфузорная земля . .	109, 158	Оксид циркония, сплавленная с оксидом кремния . . . . .	174
Карборунд . . . . .	96, 112, 140, 141, 156, 157, 161, 164, 165, 170—172, 178—180, 192	Пемза . . . . .	83, 95, 156, 180, 185, 195
Кварц, квасцы . . . .	172	Пеностекло . . . . .	159
Кирпич огнеупорный .	109, 113, 155, 156, 180, 184, 185	Серебро (кусочки) . .	96, 189
Кремний кристаллический . . . . .	96, 99	Силикагель . . . . .	83, 95, 101, 156, 180, 185, 190, 195
Магнетит . . . . .	154	Силикаты железа, алюминия или бериллия . . . . .	140, 187
Медь (кусочки) . . .	96	Сталь нержавеющая . .	189
Мулит . . . . .	123, 150, 151, 169, 170, 180, 156, 193, 194	Стекловолоконная вата . . . . .	196, 197
Оксид цинка, титана, хрома и циркония (смесь, прокаленная при 1000 °С) . . . .	202	Уголь активированный . . . . .	83, 199
Оксид алюминия, чистая . . . . .	86, 90, 92, 95, 101, 108, 120, 142, 150—152, 156, 180, 181, 186, 190, 184	Фарфор циркониевый или бериллиевый . .	158, 171, 198
		Цеолит . . . . .	109
		Шпинель . . . . .	137, 173

му колец. Для активации катализатора кольца выдерживают 2 ч в автоклаве в воде при 200—250 °С, выщелачивают 20%-ной уксусной кислотой, промывают и сушат при 110—120 °С.

**Нанесение окиси серебра, промотированной лактатом бария, на шарики из  $\alpha$ -окиси алюминия<sup>143</sup>.** Окись серебра, осажденную из 16%-ного раствора нитрата серебра 5%-ным раствором едкого натра, после отмывки от следов щелочи и фильтрования обрабатывают 59%-ным раствором лактата бария. Полученную пасту (примерно 20% окиси серебра, 3,4% лактата бария и 76,6% воды) смешивают с шариками носителя. Шарик (2700 мл) диаметром  $\sim 8$  мм готовят закатыванием в аппарате под давлением из смеси 1,8 кг каолина, 1,8 кг глицерина и 9 кг  $\alpha$ -окиси алюминия (450—550 мк). Изготовленные таким образом шарики прокалывают при 1700 °С, после чего они имеют пористость 43% и диаметр пор около 100 мк. Нанесение пасты на носитель производится во вращающемся барабане при 94 °С при постепенном испарении жидкости. Готовый катализатор сушат при 85—110 °С и активируют, нагревая до 360 °С.

Состав каталитической массы различен. Иногда это только окись серебра<sup>150, 160, 165—167</sup>, чаще — смесь ее с лактатами, окисями или перекисями бария и кальция\*, иногда карбонат серебра, также в смеси с лактатами, ацетатами или карбонатами бария, кальция, магния или кобальта\*\*. Можно также применять<sup>185</sup> карбонат серебра в смеси с силикатом серебра (соль серебра и кремневой кислоты  $H_2SiO_3$ ). Соединения щелочноземельных металлов добавляют к каталитической массе в количестве от 1 до 25 вес. %. Рекомендуется также добавлять к серебру окись алюминия и соли никеля в количестве десятых долей процента<sup>118</sup> (в расчете на металл).

Так как катализатором окисления этилена в окись является именно металлическое серебро, каталитическую массу нужно обрабатывать таким образом, чтобы произошло выделение серебра в чистом виде. Восстановление серебра производится или в процессе нанесения каталитической массы с помощью органических восстановителей<sup>172, 178, 179, 188a</sup> (обычно моно- и диэтиленгликолей), а также при обработке готового катализатора водородом или этиленом<sup>118, 154, 164, 166, 185</sup> при 100—300 °С или реакционной газовой смесью<sup>155</sup> при 230—260 °С.

Все трегерные катализаторы содержат сравнительно небольшое количество серебра — не более 30%, причем это количество может быть снижено<sup>160, 174, 153</sup> до 7—10% и даже<sup>161, 169</sup> до 2—3%. Это, безусловно, делает трегерные катализаторы значительно более перспективными, чем сплошные серебряные катализаторы.

Носители для серебряного катализатора указаны в табл. 35.

### Некоторые рецепты приготовления серебряных катализаторов

**Нанесение солей серебра на оплавленную окись алюминия с последующим выпариванием<sup>150</sup>.** Из водного раствора нитрата серебра при действии водного раствора едкого натра, взятого с небольшим избытком, осаждают окись серебра, которую затем промывают и смешивают с кислым водным раствором лактата бария или кальция ( $pH = 4—6,5$ ), взятым в таком количестве, чтобы содержание щелочноземельного металла в катализаторе составляло 5—12% от массы серебра. Затем в полученную суспензию засыпают шарики оплавленной окиси алюминия диаметром  $\sim 9$  мм с удельной поверхностью 0,002—10 м<sup>2</sup>/г. Полученную смесь медленно выпаривают при слабом помешивании, после чего шарики, покрытые каталитической массой, высушивают при 105—110 °С в течение 4—10 ч и прокалывают в течение 1—5 ч при 350—400 °С на воздухе или в среде инертного газа. Специальная обработка каким-либо восстановителем не требуется.

**Нанесение сплава серебра и кальция на металлические пластинки<sup>189</sup>.** Тонкие листы серебра или нержавеющей стали толщиной 0,5 мм разрезают на пластинки размером 40×175 мм и погружают в расплав, состоящий из металлического серебра (35%), кальция (52%) и магния (13%). Затем пластинки прокалывают при 585 °С, охлаждают и нарезают полосками шириной 6 мм, которым придают фор-

\* Работы 143, 152, 154, 156, 164, 168, 170, 173, 174, 177, 179—182.

\*\* Работы 153, 155, 157, 170, 172, 178, 179, 183—188.

Нанесение карбоната серебра, промотированного солями карбоновых кислот и щелочных или щелочноземельных металлов, на гранулы носителя<sup>170</sup>. Карбонат серебра осаждают из азотнокислого раствора, медленно добавляя к нему при перемешивании раствор карбоната натрия. К тщательно промытому осадку карбоната серебра добавляют водный раствор органической соли щелочного или щелочноземельного металла до образования суспензии, которую смешивают с гранулами носителя и выпаривают. Катализатор сушат при разрежении при 100 °С, после чего прокаливают при 300—500 °С в атмосфере инертного газа. В качестве носителя можно использовать карбид кремния, окись алюминия или смеси этих материалов; в качестве органической соли — лактаты, ацетаты, салицилаты или цитраты натрия, бария или кальция.

Сведения о каталитической активности описанных катализаторов приведены в табл. 38 (стр. 222).

### Модифицирование серебряного катализатора

Среди основных характеристик катализатора окисления этилена в окись этилена, таких, как механическая прочность, удельная поверхность и пористость, стойкость к отравлению, теплопроводность, производительность и др., особое место занимает его избирательность (селективность) при окислении этилена. Избирательность характеризуется числом молей этилена, превращенного в окись этилена, приходящихся на 1 моль прореагировавшего этилена, и выражается в процентах.

Несмотря на большое число рецептов приготовления различных серебряных катализаторов, продолжаются поиски путей увеличения их селективности.

Окисление этилена в окись этилена на чистом серебре, не содержащем добавок, протекает<sup>203</sup> с избирательностью 45—48%. Наиболее распространенным способом повышения селективности катализатора является изменение химических свойств его поверхности с помощью различных добавок.

Для подавления реакции глубокого окисления добавки вводят или в катализатор при его приготовлении, или в газовую смесь, поступающую на контакт. Особенно эффективными оказались соединения, содержащие металлоиды. Большинство металлоидных добавок, как установлено в результате эмпирического подбора, позволяет повысить избирательность процесса окисления до 65—70%. Возможность дальнейшего повышения избирательности связана с расширением теоретических представлений о механизме действия добавок, способствующих направленному окислению этилена.

Различие добавок по химическому составу позволяет предположить, что характер их действия на катализатор также неодинаков. Одни увеличивают механическую прочность катализатора или способствуют созданию пористой структуры, другие повышают стойкость к отравлению или предотвращают спекание. По характеру действия добавки можно разделить на четыре основных класса<sup>204</sup>:

1) модифицирующие добавки — изменяют скорость химических процессов на катализаторе;

2) структурообразующие добавки — действуют на вторичную структуру контакта, что сопровождается изменением пористости, удельной поверхности, теплопроводности и др.;

3) упрочняющие добавки — увеличивают механическую прочность катализатора, замедляют его рекристаллизацию и спекание;

4) блокирующие контактные яды\* — затрудняют доступ реагирующих молекул к активной поверхности катализатора в результате адсорбции или химического превращения яда на контакте.

Следует, однако, отметить некоторую условность такого деления, так как часто одна и та же добавка не только изменяет скорость химических процессов, но и способствует упрочнению катализатора, предохраняет контакт от спекания. В большинстве случаев в серебряный катализатор вводят добавки, изменяющие скорость окисления этилена, т. е. модифицирующие. О том, насколько многочисленны соединения, применяемые для повышения избирательности окисления на серебряном катализаторе, свидетельствуют данные табл. 36 и 37.

Чаще всего в качестве добавок используют хлорсодержащие соединения. Реже рекомендуются соединения брома, серы, фосфора, селена и теллура. Предлагается применять также органические перекиси, озон, перекись водорода, гелий и соединения, содержащие кремний.

Рекомендуемые концентрации добавок очень различны, но наиболее оптимальным следует признать введение в газовую смесь галогенсодержащего модификатора в концентрации порядка  $10^{-7}$ — $10^{-4}$  объемн. %.

При установлении причин, вызывающих повышение избирательности окисления, следует более критически оценивать сообщения патентов. Так, серебряный катализатор, обладающий малой удельной поверхностью, чрезвычайно чувствителен к действию различных ядов: незначительные количества примесей, особенно металлоидов, могут оказывать существенное влияние на каталитическую активность<sup>53, 213, 216</sup>. Поэтому сообщения о высокой избирательности процесса в результате добавления в катализатор, например, металлов<sup>205</sup>, перекиси кальция<sup>113</sup>, солей алифатических кислот<sup>85, 163</sup>, нуждаются в самой тщательной экспериментальной проверке. Чувствительными методами анализа обнаружено присутствие в некоторых добавках различных неучитываемых примесей, которые влияют на каталитическую активность серебра<sup>203</sup>. Например, методом мгновенного парообразования в сочетании с масс-спектрометрическим анализом установлено<sup>225</sup> на-

\* Эти вещества попадают на катализатор с реакционной смесью, с инертными газами или с материалами, использованными для приготовления катализатора.

ТАБЛИЦА 36

Действие различных добавок, введенных в катализатор процесса окисления этилена в окись этилена

Добавка	Интервал исследуемых концентраций, вес. %	Действие добавки	Литература
Лактат серебра	—	Повышение избирательности	85,
Натриевые, литиевые и серебряные соли алифатических кислот	0,5—5,0	Повышение общей активности и избирательности	163
Органические перекиси	—	Повышение избирательности	211
Перекись кальция	10	То же	113
Селен, теллур	$1,7 \cdot 10^{-3}$ — $7 \cdot 10^{-2}$	Повышение избирательности при некотором падении конверсии	55, 209
Сера	—	Повышение избирательности и общей активности	117, 161,
Силикат натрия	—	Повышение избирательности	172, 210
Бромид лития	0,02%	То же	185
Хлориды кальция, натрия и бария	0,01—0,1%	»	168, 177
Хлориды платины и палладия	—	»	97, 109,
Хлорид серебра	0,03—0,3	»	112, 120,
Фосфор	$2,46 \cdot 10^{-5}$ — $6,95 \cdot 10^{-4}$	Повышение общей активности и избирательности	168, 212, 205
			206, 207
			53, 208

личие серы в серебре, полученном восстановлением окиси серебра декстрозой или при разложении лактата серебра.

Характер действия добавок, по-видимому, зависит от их различного состояния в катализаторе. Условия для различного фазового состояния добавки в контакте создаются не только разными методами введения добавок (пропитка, соосаждение, электрохимический захват, адсорбция и др.), но и под влиянием реакционной смеси или вследствие взаимодействия компонентов катализатора.

В зависимости от метода введения добавка может образовать с активным компонентом катализатора твердый раствор<sup>56, 226, 227</sup>, самостоятельную фазу<sup>228</sup>, объемное или поверхностное соединение<sup>229—231</sup>, а также адсорбироваться в виде ионов или молекул на поверхности контакта<sup>228, 232</sup>. Роль модифицирующей примеси может играть захваченный поверхностью катализатора кислород, как это наблюдается, например, для реакции окисления водорода

ТАБЛИЦА 37

Летучие добавки, повышающие избирательность катализатора окисления этилена в окись этилена

Добавка	Интервал исследуемых концентраций, объемн. %	Литература
Гексабромбензол, пентабромфенол, ди-хлордифенилтрихлорэтан, фторхлорэтилен . . . . .	$1 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-5}$	123, 130, 194, 218—221
Гелий . . . . .	—	224
Дихлорэтан . . . . .	$0,2$ — $3 \cdot 10^{-5}$	2, 92, 106, 153, 204, 213
Парафиновые углеводороды, многоядерные ароматические углеводороды . .	$1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-5}$	150, 166, 214, 215
Перекись водорода, озон . . . . .	$5 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-4}$	223
Сероокись углерода . . . . .	—	216
Силоксан $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n\text{CH}_3$ . .	$5 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-5}$	222
Хлор*, хлористый водород . . . . .	$1 \cdot 10^{-3}$	53, 169
Хлористый аммоний . . . . .	$5 \cdot 10^{-2}$	217
Хлористый метил . . . . .	—	216

\* В этом случае повышение избирательности катализатора сопровождается уменьшением его общей активности.

при использовании в качестве катализатора платины или палладия<sup>233</sup>. При исследовании реакционной системы Шишаков с сотр.<sup>234</sup> установили, что при нагревании серебра в атмосфере кислорода до 150 °С образуется перекись металла, которая легко разрушается в присутствии олефинов с образованием мелкодисперсного серебра.

В результате взаимодействия с реакционной смесью добавки, содержащейся в катализаторе, возможно изменение химического состава катализатора и его каталитической активности. Согласно Борескову<sup>235</sup>, при изменении химического состава катализатора в процессе реакции могут происходить следующие процессы:

- а) фазовое превращение активной составляющей катализатора;
- б) изменение объемного состава контакта без изменения фаз;
- в) изменение состава поверхностного слоя.

Фазовый состав катализатора в ряде важнейших каталитических процессов меняется<sup>236—239</sup> под влиянием реакционной среды.

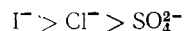
Таким образом, вследствие взаимодействия реакционной смеси с примесями, содержащимися в катализаторе, возможен случай, когда действие добавки, повышающей избирательность катализатора окисления этилена, будет изменяться во времени (падение селективности в процессе реакции). Длительность действия добавки как модифицирующего агента будет определяться устойчивостью ее по отношению к реакционной среде и к тем изменениям, которые происходят в катализаторе в процессе катализа.

Большинство металлоидных добавок, вводимых в серебро, подвижны и мигрируют из катализаторов<sup>24, 53, 210, 240</sup>. Подвижность добавки в контакте может быть связана с перемещением атома металлоида по решетке серебра. Однако, по-видимому, диффузия не является основной причиной миграции. Рентгенографически установлено<sup>59</sup>, что модифицирование серебряного катализатора хлорсодержащим соединением (адсорбция галоида из раствора соли, соосаждение, газовое модифицирование) приводит к образованию галоидного серебра. Таким образом, высокоизбирательной системой является в этом случае система  $\text{Ag}-\text{AgCl}$ . В этой системе при температурах катализа примерно  $250^\circ\text{C}$  миграция атома металлоида вследствие диффузии мало вероятна по следующим причинам:

- 1) радиус ионов галоидов ( $r_{\text{Cl}} = 1,81 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Br}} = 1,96 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{I}} = 2,20 \text{ \AA}$ ) намного больше, чем ионов серебра ( $r_{\text{Ag}} = 1,13 \text{ \AA}$ );
- 2) проводимость  $\text{AgCl}$  при  $200^\circ\text{C}$  является исключительно катионной;
- 3) скорость удаления добавки зависит от состава реакционной газовой смеси.

Сходные системы изучались и ранее. Скорость реакции в системе  $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{S}$  определяется<sup>79</sup> диффузией через сульфид серебра именно ионов серебра, а не ионов металлоида. Аналогично при высокотемпературном окислении меди до закиси меди<sup>241</sup> диффундирует ион  $\text{Cu}^+$ .

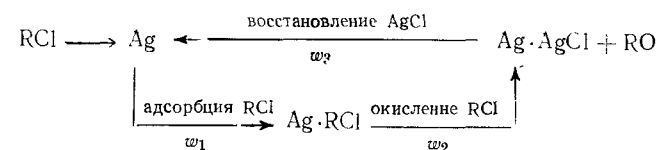
Следовательно, миграция галоида из серебра должна быть<sup>242-244</sup> результатом химического взаимодействия добавки с компонентами реакционной газовой среды, обладающими восстановительными свойствами, например с этиленом и его окисью. Скорость миграции металлоида из серебра увеличивается с ростом температуры и с повышением концентрации восстановителя в газовой смеси и зависит от природы металлоида. Методом меченых атомов найдено, что добавки по скорости их миграции в этилене можно расположить в следующий ряд:



Восстановление добавки в серебре является топохимическим процессом, кинетика которого удовлетворительно описывается уравнениями Колмогорова — Ерофеева и Мампела<sup>244</sup>.

Таким образом, концентрация металлоидной добавки в катализаторе постепенно уменьшается, что приводит к падению избирательности окисления этилена. Для восполнения убыли галоида используется так называемое газовое модифицирование. Этот процесс протекает через ряд промежуточных стадий<sup>240, 242</sup>. Галоидорганические добавки, адсорбируясь на поверхности серебра, покрытой кислородом<sup>244, 245</sup>, окисляются, а выделяющийся в момент реакции галоид или галоидоводород реагирует с серебром, образуя галоидное серебро<sup>242</sup>.

Вся совокупность превращений добавки на контакте, т. е. адсорбция и окисление галоидорганического соединения, восстановление галоидного серебра, определяет количество добавки и характер ее распределения в катализаторе. Схематически эти процессы можно представить следующим образом:



где  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  и  $\omega_3$  — скорости соответствующих процессов. Различное соотношение этих скоростей может привести либо к накоплению металлоида в контакте, либо к регенерации поверхности серебра<sup>244</sup>. Так как подвижность добавки в серебре зависит от состава реакционного газа, то состояние добавки должно отражаться на скорости окисления этилена, что подтверждается влиянием добавок на подвижность кислорода в серебре по данным изотопного обмена кислорода в присутствии галоида и изменением работы выхода электрона  $\Delta\phi$ .

Несколько подробнее остановимся на вопросе выяснения механизма модифицирования катализатора. Зимаков<sup>206</sup> при рассмотрении возможного механизма обращает особое внимание на существование различных форм адсорбированного на серебре кислорода<sup>246</sup>. Специфичность серебра как катализатора окисления этилена в окись этилена проявляется в его способности образовывать с кислородом различные по своей прочности соединения.

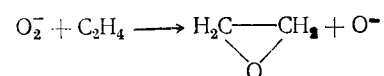
На поверхности серебра прочно хемосорбируются не только ионы кислорода, но и перекисные группы<sup>206</sup>. Последние возникают только в подходящих по физической структуре точках поверхности и количество их уменьшается с ростом температуры. Реакция образования окиси этилена обусловлена взаимодействием этилена с перекисными соединениями, в то время как глубокое окисление этилена происходит при участии более прочных оксидных форм.

Существование на поверхности серебра перекисных соединений типа  $\text{AgO}_2$  было найдено экспериментально<sup>57</sup> при электронографическом изучении взаимодействия серебра с молекулярным кислородом в интервале температур  $120-190^\circ\text{C}$ . Косвенным доказательством существования перекисных групп при низких температурах, по мнению Зимакова, является высокоизбирательное окисление этилена в окись этилена, протекающее при этих температурах.

Подробнее о соединениях серебра с кислородом, образующихся в процессе окисления этилена, и о путях их превращения сказано в гл. VIII.

Роль добавок кислотного характера сводится к блокировке участков с прочно хемосорбированным кислородом, т. е. к уменьшению возможности окисления этилена до двуокиси углерода и, следовательно, к повышению избирательности окисления. Такие соединения, как  $\text{HCl}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{CO}_2$  и др., способствуют избирательному обнаружению «основных» точек на поверхности серебра, частичной блокировке их. Допускается обратимость действия этих соединений.

По-видимому, на поверхности серебра существуют<sup>48, 58, 247</sup> молекулярные ионы кислорода  $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}_2^{2-}$ , которые при реакции могут перейти<sup>48, 248, 249</sup> в поверхностные атомарные ионы  $\text{O}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ :



Адсорбированные ионы  $\text{O}^{2-}$  способствуют полному окислению этилена. Повышение температуры приводит к преимущественному образованию именно ионов  $\text{O}^{2-}$ , что, в свою очередь, ведет к реакции глубокого окисления этилена<sup>58</sup>.

Скорость изотопного обмена кислорода зависит<sup>249</sup> от концентраций добавок хлора и иода в серебре. При увеличении содержания хлора в 10 раз (с  $1,5 \cdot 10^{-3}$  до  $1,5 \cdot 10^{-2}$  вес. %) константа скорости изотопного обмена кислорода уменьшается в 1,5 раза, а константа скорости гомолитического обмена (разрыв связи в молекуле кислорода) — в 3 раза. Следовательно, добавка галоида изменяет соотношение молекулярного и атомарного кислорода на поверхности серебра.

Повышение (до определенных пределов) концентрации хлора в серебре уменьшает подвижность кислорода, что приводит к снижению степени превращения этилена в двуокись углерода при сохранении той же степени его превращения в окись этилена. Увеличение количества добавки сверх оптимального может еще более упрочнить связь серебра с атомарным и молекулярным ионами кислорода, что вызовет уменьшение скорости окисления этилена и отравление катализатора. Введение незначительных количеств металлоида (сера, селен), степень заполнения поверхности которыми равна  $\Theta_s = 10^{-5} - 10^{-2}$ , снижает<sup>210</sup> энергию адсорбции кислорода, что увеличивает активность катализатора. При большем покрытии поверхности ( $\Theta_s \approx 0,2$ ) активность катализатора уменьшается вследствие блокирования части его поверхности металлоидом.

Введение в серебряный катализатор селена в количестве  $5,8 \cdot 10^{-3} - 7,24 \cdot 10^{-3}$  вес. % повышает активность контакта<sup>54</sup>, хотя и не способствует увеличению селективности. Рост избирательности при добавлении селена наблюдается лишь при увеличении дозы добавки с  $8,68 \cdot 10^{-2}$  до  $20,25 \cdot 10^{-2}$  вес. %, но активность

катализатора при этом снижается. Экспериментально подтверждено, что введение малых количеств серы снижает теплоту адсорбции кислорода на серебре; это находится в соответствии с данными<sup>210</sup> о снижении скорости адсорбции кислорода на серебре при введении электроотрицательных добавок.

В последнее время установлена связь между величиной работы выхода электронов ( $\Delta\phi$ ) серебра и наличием разных примесей в катализаторе<sup>60, 225, 250</sup>. При адсорбции кислорода на серебре работа выхода электронов увеличивается. Такое же действие наблюдалось<sup>60, 225</sup> при введении добавок серы, фосфора, селена и других металлоидов. С увеличением работы выхода электронов уменьшается<sup>60</sup> активность серебра и увеличивается избирательность процесса окисления. Различие скоростей реакций, вызванное модифицированием катализатора, связано, по-видимому, с изменением поверхностных концентраций компонентов. Так как скорости реакции образования окиси этилена  $\omega_1$  и реакции глубокого окисления этилена до двуокиси углерода  $\omega_2$  по-разному зависят от содержания кислорода, то, по мнению авторов<sup>60</sup>, их уменьшение с увеличением работы выхода электронов происходит различным образом: с возрастанием порядка реакции по кислороду (для  $\omega_1$  порядок 0,4—0,7; для  $\omega_2$  — примерно 1,1) скорость образования двуокиси углерода сильнее уменьшается с изменением  $\Delta\phi$ . Следовательно, увеличение работы выхода электронов приводит к росту селективности окисления этилена.

Считается, что хемосорбция молекул на полупроводниках и металлах вызывает зарядение поверхности<sup>251, 252</sup>. Этилен и окись этилена являются донорами электронов и заряжаются на поверхности серебра положительно, а кислород, двуокись углерода и металлоидные добавки ( $\text{Cl}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{P}$ ) как акцепторы электронов заряжаются отрицательно<sup>60, 61</sup>.

Данные об изменениях работы выхода электронов, о механизме проводимости и о наличии заряда на поверхности позволяют рассмотреть возможный механизм действия примесей в катализаторе. При этом следует учитывать взаимодействие диполей на поверхности катализатора<sup>62</sup>, протекающее аналогично взаимодействию заряженных частиц в адсорбционном слое<sup>253</sup>. В присутствии электроотрицательных добавок<sup>62</sup> (кислород, хлор) при электростатическом взаимодействии диполей кислорода и этилена с диполем металлоида уменьшается степень заполнения поверхности серебра кислородом и увеличивается степень ее заполнения этиленом. В результате возрастает вероятность образования окиси этилена на серебре. При введении электроположительных добавок, способствующих уменьшению работы выхода электронов, возможно глубокое окисление этилена, так как увеличивается степень заполнения поверхности кислородом.

Явление модифицирования катализаторов с точки зрения электронной теории рассматривается также в работах<sup>254, 255</sup>.



Каталитическая активность различных образцов серебряного катализатора

Состав катализатора	Количество взятого катализатора, мл	Состав исходной газовой смеси, объемн. %				Давление, атм	Температура, °C	Скорость газовой смеси, л/л катализатора в ч	Степень превращения этилена в окис этилена, %	Избирательность катализатора, %	Производительность катализатора, г окиси этилена на 1 л катализатора в ч
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>						
Окись серебра, промотированная лактатом щелочноземельного металла (носитель — оплавленная окись алюминия) <sup>150</sup> . . .	2700	4,0	6—8	10	78—80	1	260—276	5450	29	—	125
Сплав серебра и металлического кальция на пластинках <sup>159</sup> из листового серебра или нержавеющей стали . . . . .	2400	4,5	5,5	7,5	82,5	14	260	14 000	20	—	250
Окись серебра, промотированная лактатом бария <sup>143</sup> (носитель — шарик из смеси Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и SiO <sub>2</sub> )	2200	4,4	5,4	8,0	82,2*	16	280	15 000	24	65	300
Карбонат серебра, промотированный солями щелочных и щелочноземельных металлов (например, лактатом бария) <sup>170</sup> . . .	3000	5,0	6,0	0,0	89,0	—	245	500	47	70	25

\* В исходной смеси содержалось 0,00005% дихлорэтана.

## Каталитическая активность катализатора

Отдельные образцы серебряного катализатора резко отличаются друг от друга по своим каталитическим свойствам. Рубаник и Гороховатский<sup>256</sup> установили, что в зависимости от способа приготовления серебряного катализатора различается его удельная активность и селективность. Это объясняется, вероятно, тем, что химический состав поверхности катализатора изменяется вследствие попадания в катализатор в процессе его приготовления различных микропримесей, содержащихся в исходных веществах, в частности галоидов и некоторых элементов V и VI групп периодической системы элементов. После того как образцы катализатора, полученного различными методами, были обработаны водным раствором аммиака (удалены примеси, растворимые в аммиаке), они по активности и селективности стали значительно меньше отличаться друг от друга.

Иногда при описании метода приготовления катализатора приводится характеристика его каталитической активности. К сожалению, активность катализатора изучалась разными авторами в совершенно разных условиях, поэтому полностью сравнивать образцы катализатора друг с другом не представляется возможным.

В табл. 38 приведена характеристика активности некоторых катализаторов на основании данных патентов ведущих американских фирм (процесс вели в трубчатом реакторе из легированной стали диаметром 24—27 мм).

## Восстановление активности катализаторов

Серебряные катализаторы очень чувствительны к действию контактных ядов, причем особую опасность для катализатора представляют различные соединения серы<sup>216</sup>. Поэтому всегда возможна дезактивация катализатора как при его изготовлении, так и при загрузке в контактные аппараты, а также в процессе применения. Разработано несколько методов восстановления активности катализатора, отравленного хлористыми или сернистыми соединениями, являющимися наиболее частыми примесями к исходному сырью — воздуху и этилену.

Один из первых опубликованных методов регенерации<sup>101, 257—259</sup> состоит в обработке катализатора, потерявшего активность в результате отравления газообразным аммиаком в смеси с кислородом или воздухом и парами воды при температурах от 200 до 280 °C. По-видимому, попавшие на поверхность катализатора хлористые и сернистые соединения в процессе обработки его смесью аммиака и кислородсодержащего газа окисляются и, в конечном итоге, переходят в первом случае — в хлорид, во втором — в сульфат серебра, образующие с аммиаком комплексные соединения —



$\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Первый комплекс очень летуч<sup>260</sup> и легко уносится газовым потоком. Второе соединение нелетучее; даже при незначительном нагревании оно разлагается на аммиак и сульфид серебра<sup>261</sup>, который остается на поверхности катализатора. Поэтому такой метод должен быть эффективным лишь при отравлении катализатора хлористыми соединениями.

Активность катализатора, подвергавшегося действию хлористого водорода, можно восстанавливать, обрабатывая его водным раствором аммиака<sup>206</sup>. В этом случае обработка катализатора производится на холоду и комплексное соединение хлористого серебра и аммиака, хорошо растворимое в воде<sup>262</sup>, переходит в раствор. По-видимому, на образовании растворимых комплексных соединений основывается и метод регенерации катализатора в водном растворе сернокислого гидразина или гидроксилamina<sup>263</sup>.

При снижении активности катализатора под действием сернистых соединений и продуктов окисления высших углеводородов предложено обрабатывать катализатор непосредственно в контактном аппарате парами окиси этилена, разбавленными воздухом или инертным газом<sup>170, 264</sup>. В последнем случае концентрация окиси этилена в газовой смеси достигает 4—5%. Обработка катализатора проводится при рабочих температурах и давлении процесса. При этом нормальная работа катализатора возобновляется через 2—3 ч.

Для восстановления активности серебряного катализатора предложена<sup>216</sup> обработка водородом при 400—500 °C с целью перевода сернистых и хлористых соединений, попавших на его поверхность, в легколетучие соединения  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCl}$ . Вероятно, такое же действие оказывает и этан, который рекомендуется<sup>265</sup> добавлять к исходным газам при снижении активности катализатора. Кроме того, восстанавливать активность катализатора можно, нагревая его до 300 °C в токе реакционного газа<sup>173</sup>.

#### ОЧИСТКА ИСХОДНЫХ ГАЗОВ

Вследствие большой чувствительности серебряного катализатора к действию контактных ядов, в частности сернистых соединений и ацетилена, исходные газы, применяемые в производстве окиси этилена каталитическим методом (воздух, этилен, кислород), должны быть тщательно очищены<sup>1</sup>.

Обычным методом очистки исходных газов от соединений серы является промывка щелочью и водой.

Очистка этилена от ацетилена осуществляется методом селективного гидрирования ацетилена над различными катализаторами или методом поглощения ацетилена селективными растворителями — ацетоном, бутиролактамом, диметилформамидом<sup>266</sup>. Наибольшее распространение получил метод гидрирования. Для этой цели предложено несколько катализаторов, содержащих палладий на

носителе, например на активированном угле<sup>267</sup>, на двуокиси кремния<sup>248</sup>, на окиси алюминия<sup>268—270</sup>; иногда к палладию добавляют железо и серебро<sup>269, 270</sup>. Селективное гидрирование ацетилена проводится также на катализаторе, состоящем из никеля, кобальта и хрома<sup>270</sup>. Остаточное содержание ацетилена в этилене после такой очистки составляет менее  $10^{-4}$  объемн. %. Еще бо́льшая степень очистки достигается при пропускании этилена<sup>1</sup>, содержащего ацетилен, через окись меди при 150—200 °C. При этих условиях происходит полимеризация ацетилена с образованием купрена.

Если проводить очистку этилена окисью меди при температуре ниже 100 °C (окись меди наносится на пористый носитель<sup>270a</sup>), то при этом происходит образование ацетиленида меди, который разлагается при последующей обработке окиси меди кислородом, содержащим газом при повышенной температуре. При подаче этилена со скоростью 25 объемов в час на 1 объем окиси меди содержание ацетилена в этилене снижается с 17 до 2,4 части на 1 млн.

Выделение ацетилена из углеводородных газов с помощью окиси меди в температурном интервале от 200 до 300 °C проводили<sup>271</sup> также в присутствии воздуха, который добавляли к очищаемому газу в количестве 25 объемов на 1 объем содержащегося в газе ацетилена. При этом происходило селективное окисление ацетилена.

Медные соединения для извлечения ацетилена из этилена и из других газов могут применяться также в виде растворов, например кислый водный раствор хлористой и полухлористой меди<sup>272, 273</sup>.

**Требования к качеству сырья для синтеза окиси этилена.** К этилену, который потребляется в производстве окиси этилена, предъявляются весьма высокие требования не только по содержанию сернистых соединений и ацетиленовых углеводородов. В нем должно быть минимальное количество других углеводородов, в особенности непредельных, а также водорода и окислов углерода.

Допустимое содержание примесей в этилене можно охарактеризовать следующими данными (части на 1 млн., не более):

Ацетилен . . . . .	10	
Сернистые соединения (в пересчете на серу)	1	
Окись углерода . . . . .	10—20	
Водород . . . . .	10—20	
Кислород . . . . .	5—20	
Двуокись углерода . . . . .	50—100	
Хлориды (в пересчете на хлор) . . . . .	1	
Пропилен и высшие непредельные угле- водороды . . . . .	0,05—0,1	} в объемн. %
Метан . . . . .	1	
Этан . . . . .	1	

Жесткие требования по содержанию водорода и окиси углерода в этилене связаны с тем, что эти примеси могут вредно влиять на активность катализатора.

Требования по количеству кислорода и двуокиси углерода выдвинуты, вероятно, в связи с общими нормами на этилен, большие количества которого расходуются на производство полиэтилена, где примеси  $O_2$  и  $CO_2$  нежелательны.

Лимитирование количества хлоридов, надо полагать, связано с их ингибирующим действием при окислении этилена.

Что касается ограничения содержания различных углеводородов, то по этому поводу необходимо отметить следующее. Теплота окисления этилена в окись этилена составляет 28 ккал/моль, в то время как теплота полного сгорания, например, пропилена составляет 493 ккал/моль, т. е. почти в 1,5 раза больше теплоты полного сгорания этилена (337 ккал/моль). Таким образом, даже при малом количестве этих углеводородов в этилене, при сгорании их над катализатором будут выделяться ощутимые количества тепла, способные повысить температуру катализатора и нарушить нормальный тепловой баланс контактного аппарата.

Существуют противоречивые мнения о влиянии парафиновых углеводородов. Некоторые исследователи<sup>274</sup> утверждают, что примеси парафинов в этилене снижают выход окиси этилена. По другим данным известно, что в присутствии парафиновых углеводородов в этилене выход окиси этилена повышается<sup>106, 198, 201, 221, 265</sup>. Установлено, например, что малые количества метана и этана оказывают синергетическое действие при использовании дихлорэтана в качестве промотора для повышения селективности процесса окисления этилена в окись этилена<sup>276</sup>. По-видимому, требуются дополнительные исследования для выяснения предельно допустимого или желательного содержания примесей метана и этана в этилене.

В промышленности для синтеза окиси этилена обычно применяют этилен концентрацией 98—99,5% и даже 99,9%. В то же время в процессах таких известных фирм, как Scientific Design и Shell Development, применяется этилен концентрацией 95%. Конечно, и в этом случае предъявляются высокие требования по содержанию примесей, отравляющих катализатор (ацетиленовые, сернистые и другие соединения), а снижение концентрации этилена допускается только за счет повышения содержания низших предельных углеводородов — метана и этана.

Хотя этилен концентрацией 99—99,9% должен быть несколько дороже, например, 95%-ного этилена, тем не менее предпочтительнее применение высококонцентрированного этилена, поскольку при этом в системе ограничивается количество вредных примесей. Кроме того, следует учесть, что наиболее крупный потребитель чистого этилена — производство полиэтилена — требует применения этилена высокой концентрации и высокой степени чисто-

ты, а обеспечение производств окиси этилена и полиэтилена этиленом одинаковой чистоты создает определенные технологические и экономические преимущества.

Воздух, который подается для окисления этилена в окись этилена, также должен содержать минимальное количество вредных примесей — ацетилена и сернистых соединений. Кроме того, в воздухе не должны содержаться пыль, масла и другие примеси, которые могли бы снизить активность катализатора.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСИ ЭТИЛЕНА

### Окисление этилена в неподвижном слое катализатора

Во всех промышленных технологических схемах производства окиси этилена принят процесс в неподвижном слое катализатора с рециркуляцией продуктов реакции. Ниже дается описание некоторых схем, осуществленных в промышленности, а также рассматривается влияние отдельных факторов (давление, температура, концентрация реагирующих веществ и др.) на показатели процесса получения окиси этилена.

На рис. 43 показана одна из схем<sup>276</sup> производства окиси этилена каталитическим окислением этилена. Очищенные от примесей воздух и этилен смешиваются с рециркулирующим газом и поступают в основной реактор 1 (реактор первой ступени). Выходящие горячие газы, пройдя теплообменник 9, нагревают рециркулирующие газы, сжимаются компрессором 8 и поступают в основной абсорбер 2 (абсорбер первой ступени), в котором окись этилена и образующиеся в качестве побочных продуктов незначительные количества ацетальдегида и часть двуокиси углерода поглощаются водой. После абсорбера 2 большая часть газов возвращается в цикл на смешение со свежим этиленом и воздухом, а остальные газы после нагревания в теплообменнике смешиваются с добавочным количеством воздуха и поступают в дополнительный реактор 3 (реактор второй ступени). Добавочное количество воздуха вводится для более полного окисления этилена в реакторе 3. Отвод образующегося тепла из обоих реакторов производится циркулирующим теплоносителем, который, в свою очередь, отдает тепло кипящей воде. Таким образом, теплота реакции используется для получения водяного пара.

Контактные газы из дополнительного реактора 3 проходят через теплообменник, нагревая холодный газ, поступающий в реактор 3, сжимаются компрессором и поступают в дополнительный абсорбер 4 (абсорбер второй ступени), в котором поглощаются обра-

зовавшиеся в реакторе 3 дополнительные количества окиси этилена. Неабсорбированные газы, состоящие в основном из азота, двуокиси углерода, небольшого количества кислорода и незначительного количества этилена (менее 1%), выбрасываются в атмосферу. В некоторых случаях этилен, содержащийся в этих газах, перед выбросом в атмосферу каталитически сжигается, а энергия газа используется в турбодетандере.

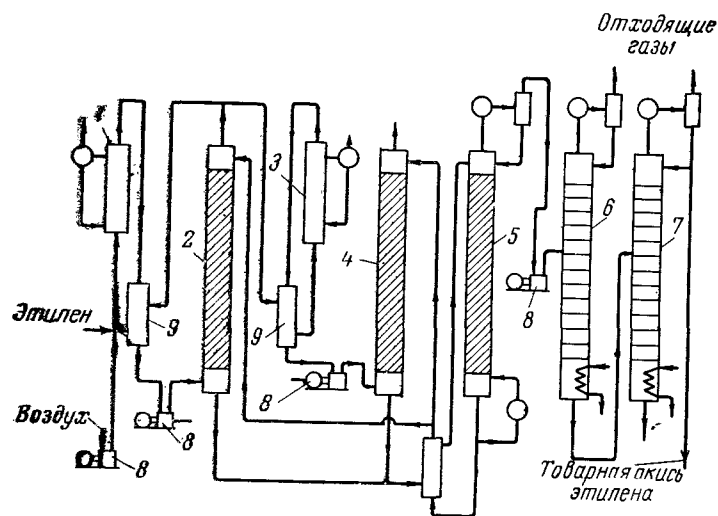


Рис. 43. Схема<sup>276</sup> производства окиси этилена каталитическим окислением этилена:

1—основной реактор; 2—основной абсорбер; 3—дополнительный реактор; 4—дополнительный абсорбер; 5—десорбер; 6—колонна отгонки легколетучих продуктов; 7—ректификационная колонна; 8—компрессоры; 9—теплообменники.

Водные растворы окиси этилена из абсорберов 2 и 4 смешиваются, нагреваются в теплообменнике горячим абсорбентом и поступают в десорбер 5 для отгонки окиси этилена и других легкокипящих примесей (ацетальдегид, двуокись углерода и пр.). Горячий абсорбент из куба десорбера 5, отдавая в теплообменнике свое тепло насыщенному абсорбенту, возвращается в абсорберы 2 и 4. Этот абсорбент (вода) может содержать некоторое количество этиленгликоля, образовавшегося при гидратации окиси этилена, поэтому часть воды отводится для извлечения гликолей и заменяется обессоленной водой. Необходимое количество тепла для отгонки окиси этилена подводится в куб десорбера через кипяильник.

Пары окиси этилена, двуокись углерода и другие газы, выходящие из парциального конденсатора, установленного на верху

десорбера 5, сжимаются компрессором и подаются в колонну 6 для отгонки двуокиси углерода и абсорбированных газов: азота, кислорода, этилена. С газами уходит большое количество окиси этилена и для ее улавливания газы промывают в абсорбере, орошаемом водой (на схеме не показан). Из куба колонны 6 окись этилена поступает на окончательную ректификацию в колонну 7, где от нее отделяются тяжелокипящие примеси (вода, ацетальдегид и этиленгликоль, который может образоваться при частичной гидратации окиси этилена).

Технологические схемы получения окиси этилена каталитическим окислением этилена очень разнообразны. Они отличаются составом газа, поступающего на окисление, окисляющим агентом

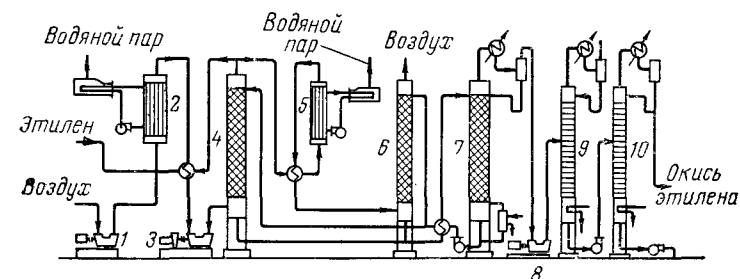


Рис. 44. Схема<sup>30</sup> производства окиси этилена, разработанная фирмой Scientific Design (США):

1—воздушный компрессор; 2—основной реактор; 3—циркуляционный компрессор; 4—основной абсорбер; 5—дополнительный реактор; 6—дополнительный абсорбер; 7—десорбер; 8—компрессор для окиси этилена; 9—отпарная колонна; 10—колонна окончательной ректификации окиси этилена.

(воздух или кислород), направлением потока газа в реакторе (ввод сверху или снизу), способом съема тепла (циркулирующим или кипящим теплоносителем, причем этим теплоносителем может быть кипящая вода), давлением при окислении, расположением циркуляционных компрессоров (до или после реакторов).

На рис. 44 показана схема производства окиси этилена, разработанная фирмой Scientific Design (США)<sup>30</sup>. Воздух сжимается компрессором 1, смешивается с этиленом и рециркулирующим газом и вводится в низ трубчатого реактора 2. Температуру окисления регулируют циркуляцией органического теплоносителя. Газ, содержащий окись этилена, на выходе из реактора охлаждается сначала в теплообменнике, нагревая циркулирующий газ, а затем в водяном холодильнике, после чего сжимается циркуляционным компрессором 3. Далее газ поступает в абсорбер 4, где окись этилена абсорбируется водой.

Большая часть газа возвращается через указанный выше теплообменник обратно в реактор 2, после чего цикл повторяется. Часть газа после абсорбера 4 направляют в дополнительный реак-

тор 5 для использования непревращенного этилена. Выходящие из реактора 5 газы охлаждаются, как и газы после реактора 2. Окись этилена поглощается в абсорбере 6, а отходящий газ сбрасывается в атмосферу. Из обоих абсорберов растворы окиси этилена смешиваются и направляются в десорбер 7.

Для уменьшения расхода водяного пара и воды на установке имеется теплообменник для нагревания холодного абсорбента, содержащего окись этилена, горячим «тощим» абсорбентом. Отгоняющиеся с верха десорбера 7 пары окиси этилена, содержащие некоторое количество водяного пара, двуокиси углерода и других примесей, компримируются и направляются на двухколонную систему ректификации. На отпарной колонне 9 отгоняется двуокись углерода и другие легколетучие компоненты (этилен, азот). В колонне 10 производится окончательная ректификация окиси этилена, причем в кубе остаются высококипящие примеси: вода, ацетальдегид, этиленгликоль. Чистую окись этилена в жидком виде перекачивают в резервуары, где она хранится в атмосфере инертного газа.

Первоначально процесс по методу фирмы Scientific Design осуществлялся только с применением воздуха<sup>2, 12, 27</sup>; по мере совершенствования метода появился вариант с использованием в качестве окислителя кислорода<sup>30</sup>, что является экономически выгодным на тех предприятиях, где одновременно потребляется большое количество кислорода в других процессах, и поэтому стоимость его невелика. Предусматривается также несколько вариантов очистки окиси этилена.

Схема установки фирмы Japan Catalytic Chemical (Япония)<sup>30</sup> отличается от схемы фирмы Scientific Design тем, что реакторы и первой, и второй ступеней работают с рециркуляцией реакционных газов для достижения максимального выхода окиси этилена из этилена и с системой ректификации (рис. 45). Водный раствор окиси этилена из нижней части абсорбера 4 поступает в ректификационную колонну 5. В этой колонне отгоняется концентрированная окись этилена, а дистиллят поступает в верх отпарной колонны 6, где отгоняются легкие газы —  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и др. Окись этилена из колонны 6 направляется на дальнейшую переработку.

Важным отличием является также расположение циркуляционного компрессора в технологической схеме. В схеме фирмы Scientific Design этот компрессор расположен после основного контактного аппарата, поэтому абсорбция проводится при максимальном давлении, т. е. в наиболее выгодных условиях. В схеме фирмы Japan Catalytic Chemical циркуляционный компрессор расположен перед контактным аппаратом, что позволяет проводить процесс контактирования при максимальном давлении в системе. Имеются данные<sup>30</sup>, что в процессе фирмы Japan Catalytic Chemical окисление этилена протекает под давлением 20—30 ат,

поэтому несмотря на потерю напора в реакторе и теплообменнике процесс абсорбции проводится также при достаточно высоком давлении.

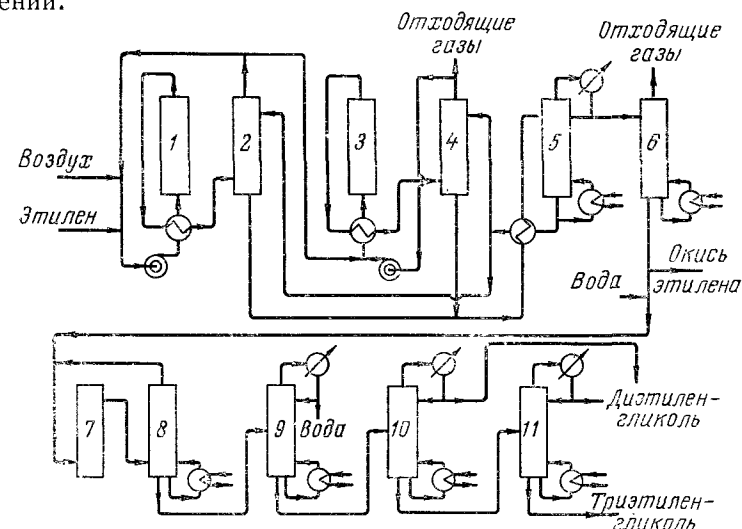


Рис. 45. Схема<sup>30</sup> процесса производства окиси этилена и этиленгликолей фирмы Japan Catalytic Chemical (Япония):

1—основной реактор; 2—основной абсорбер; 3—дополнительный реактор; 4—дополнительный абсорбер; 5—ректификационная колонна; 6—отпарная колонна; 7—гидрататор для производства гликолей; 8—испаритель; 9—колонна для отделения воды; 10—этиленгликолевая колонна; 11—колонна отгонки диэтиленгликоля.

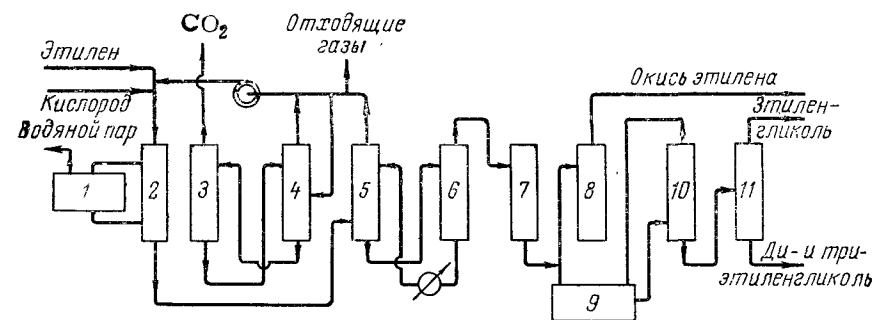


Рис. 46. Схема<sup>27, 30</sup> процесса производства окиси этилена и этиленгликолей фирмы Shell Development (США):

1—котел-утилизатор; 2—реактор; 3—колонна отдувки двуокиси углерода; 4—абсорбер двуокиси углерода; 5—абсорбер окиси этилена; 6—колонна для отпарки окиси этилена; 7—колонна для отгонки легких компонентов; 8—колонна для ректификации окиси этилена; 9—гидрататор для производства гликолей; 10—колонна для отгонки воды; 11—колонна для ректификации гликолей.

В схеме фирмы Shell Development (США)<sup>27, 30</sup> предусматривается одновременное получение окиси этилена и этиленгликоля (рис. 46). Для окисления этилена используется не воздух, а

кислород, концентрация которого должна быть не ниже 95%. При этом применяют специальный серебряный катализатор на носителе, который отличается длительным сроком службы и высокой избирательностью. Промышленные установки в течение шести лет работают на первоначально загруженном катализаторе без заметных изменений гидравлического сопротивления, активности или избирательности катализатора.

Компоненты подаются в контактный аппарат, в отличие от предыдущих схем, сверху вниз, а компримирование реакционных

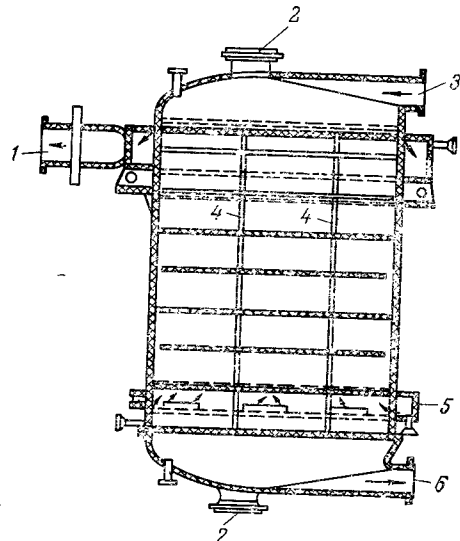


Рис. 47. Трубчатый контактный аппарат для окисления этилена:

1—патрубок для вывода теплоносителя; 2—взрывные мембраны; 3—патрубок для ввода газа; 4—реакционные трубки; 5—патрубок для ввода теплоносителя в межтрубное пространство; 6—патрубок для вывода газа.

газов производится после извлечения из них окиси этилена водой. От циркулирующего газа перед возвращением его в реактор отбирают небольшой поток для удаления избытка двуокиси углерода промывкой соответствующим поглотителем, после чего он снова смешивается с основной массой газа. Двуокись углерода отгоняется из поглотителя и выбрасывается в атмосферу или используется.

**Условия проведения процесса.** Процесс окисления этилена в неподвижном слое катализатора обычно проводится в трубчатом аппарате, причем через трубки, заполненные катализатором, пропускается реакционная газовая смесь, а выделяющееся тепло снимается теплоносителем, находящимся в меж-

трубном пространстве. В первые годы разработки процесса, когда катализатор еще не формовали, а применяли в виде порошка, нанесенного на стенки реактора, контактные трубки имели «щелевую» форму<sup>277</sup>. Были предложены также реакторы с concentрически расположенными трубками; в таких реакторах катализатор загружали в кольцевое пространство между трубками.

В настоящее время в промышленности применяются трубчатые контактные аппараты с диаметром трубок<sup>141</sup> от 12 до 50 мм, но наиболее часто<sup>123, 141, 155, 162, 277а</sup> рекомендуется применять трубки диаметром 24 мм. Длина трубок зависит от высоты слоя катализатора, которая изменяется от 3 до 7,5 м<sup>123, 141, 155, 162, 277а</sup>. На рис. 47 схематически показан контактный аппарат для окисле-

ния этилена<sup>276</sup>. Реакционный газ поступает в верх аппарата и, пройдя по трубкам через слой катализатора, выводится снизу. Для съема выделяющегося при реакции тепла в межтрубное пространство через специальное распределительное кольцо подают теплоноситель — масло, устойчивое при температуре 250—300 °С. Масло выводится из верхней части межтрубного пространства реактора и, отдав свое тепло в котле-утилизаторе, возвращается в нижнюю часть межтрубного пространства. В нижней и верхней крышках реактора расположены взрывные мембраны 2 для предохранения аппарата от разрушения в случае взрыва.

В реакторе, изображенном на рис. 47, имеется 3055 трубок. Это число не является предельным. Технически возможно создание реакторов, имеющих до 10 000 трубок; производство таких реакторов будет составлять около 15 тыс. т окиси этилена в год.

В изображенном на рис. 47 реакторе движение газа происходит сверху вниз. Так осуществляется процесс фирмы Shell Development (см. рис. 46). Однако газ может перемещаться и в противоположном направлении, как в процессах фирм Scientific Design (см. рис. 44) и Japan Catalytic Chemical (см. рис. 45). Следовательно, в тех случаях, когда в систему загружен прочный катализатор, а газ подается при температуре, близкой к температуре реакции, направление газового потока в реакторе не имеет существенного значения.

Выше уже сказано, что съем реакционного тепла можно производить как циркулирующим высокотемпературным теплоносителем, так и кипящей жидкостью, например водой. На практике осуществляются оба варианта. Однако следует иметь в виду, что по мере увеличения числа трубок в контактном аппарате с целью повышения его мощности возрастает и диаметр обечайки аппарата. Для обеспечения стабильности процесса необходимо, чтобы разность температур катализатора и теплоносителя была небольшой, примерно 20—30 °С. Это означает, что при температуре катализатора 250—270 °С температура кипящей воды составит 230—240 °С, что соответствует давлению водяного пара примерно 35—40 ат. Толщина стенок обечайки и трубных плит контактных аппаратов с большим количеством трубок при этом значительно увеличивается, аппарат становится весьма тяжелым и дорогим, а изготовление его затрудняется; поэтому в большинстве промышленных процессов получения окиси этилена для съема реакционного тепла применяют высокотемпературные теплоносители, а не кипящую воду. В качестве теплоносителя используются различные высококипящие органические жидкости, например дифенил и его производные<sup>150, 161, 168, 176, 278, 279</sup>, тетралин<sup>280</sup>.

Возможность эффективного съема тепла, образующегося при реакции, является одним из самых сложных вопросов при промышленном осуществлении каталитического окисления этилена. При

любых экзотермических процессах стационарный устойчивый режим возможен только в том случае, если с ростом температуры количество отводимого тепла будет возрастать быстрее, чем количество тепла, выделяющегося при реакции<sup>64, 67-70, 281</sup>. В результате работ Борескова и Слинко<sup>64, 68-73</sup> при окислении этилена до окиси этилена как в неподвижном, так и в псевдооживленном слое катализатора были установлены условия отвода тепла, при которых реакция протекает на поверхности катализаторов в кинетической области.

Для создания оптимальных условий отвода тепла предлагается добавлять к катализатору инертные материалы с высокой теплопроводностью — смешивать его с кусочками меди или серебра<sup>110</sup>.

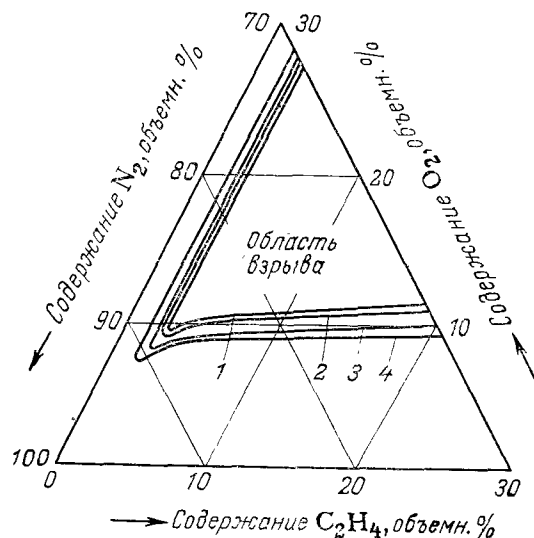


Рис. 48. Изменение пределов взрываемости тройной смеси этилена, кислорода и азота в зависимости от температуры при 6 ат:  
1—50 °C; 2—100 °C; 3—200 °C; 4—300 °C.

С этой же целью в реактор послойно загружают катализатор разной активности, причем первые по ходу газа слои состоят из менее активного, но более селективного катализатора<sup>282-284</sup>. Это дает возможность выравнивать скорость реакции по всему объему катализатора и повысить его общую производительность. Для облегчения съема тепла предложено также вводить в газовую смесь пары воды. Однако введение паров воды должно привести к торможению реакции окисления этилена, и вряд ли такой прием можно считать рациональным.

Объемная скорость подачи газовой смеси на катализатор очень различна: она составляет<sup>123, 141</sup> от 600 до 36000 ч<sup>-1</sup>, но чаще находится в пределах<sup>162, 277а, 285</sup> 4000—10 000 ч<sup>-1</sup>.

Состав смеси газов, поступающей на окисление, определяется условиями взрывобезопасности. Нижний предел взрываемости этилено-воздушных смесей при атмосферном давлении и комнатной температуре составляет от 2,7 до 4,12, а верхний — от 13,7 до 34 объемн. % этилена<sup>286</sup>. Принято считать<sup>287</sup>, что в нормальных условиях этилено-воздушные смеси взрываются при концентрации этилена в пределах 3—34 объемн. %.

При исследовании<sup>288</sup> взрываемости тройной смеси этилена, азота и кислорода (концентрация этилена и кислорода изменялась от 0 до 30%) в температурных пределах от 40 до 300 °C при избыточном давлении от 1 до 10 ат установлено, что повышение температуры заметно расширяет область взрывоопасных концентраций, уменьшая допустимую концентрацию этилена при избытке кислорода и, наоборот, увеличивая допустимую концентрацию кислорода — при избытке этилена (рис. 48). Аналогично действует и увеличение давления. Так, для смеси C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> при атмосферном давлении и 200 °C нижняя взрывоопасная концентрация этилена составляет 2,75 объемн. %, при той же температуре и избыточном давлении 6 ат этот предел снижается до 2,5 объемн. %, а при 10 ат — до 2,2 объемн. % (кривая 1, рис. 49). Верхний предел взрываемости также изменяется (кривая 2). Из рис. 49

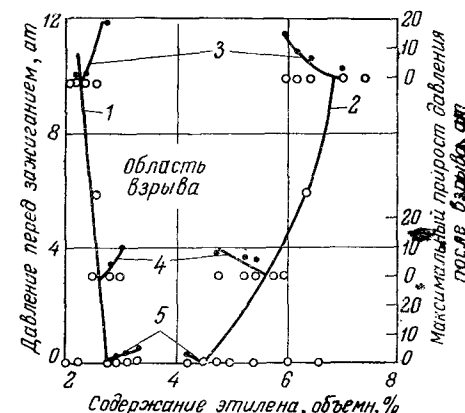


Рис. 49. Изменение пределов взрываемости смеси C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в зависимости от давления при 200 °C (содержание азота 85 объемн. %).  
(кружки — содержание C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> объемн. %; точки — прирост давления после взрыва, ат).

видно, что максимальное давление после взрыва зависит от начального давления смеси, причем во всех случаях оно превышает начальное давление примерно в 3 раза (кривые 3, 4, 5, отсчет по правой шкале).

Если содержание кислорода в смеси не более 7 объемн. %, смесь не воспламеняется при любой концентрации этилена даже при 300 °C и избыточном давлении 10 ат. При повышении концентрации этилена сверх 4 объемн. % содержание кислорода можно несколько повысить (до 7,5—8 объемн. %). Поэтому для проведения процесса на газовых смесях, бедных этиленом, обычно рекомендуется следующий состав<sup>123, 155, 277а</sup>: этилен — 4,0, кислород — 7 объемн. %. При использовании газовых смесей с большим содержанием этилена (10—20 объемн. %) в них должно быть<sup>29</sup> такое

количество кислорода, чтобы молярное отношение этилена к кислороду составляло 7 : 1. Однако в процессе фирмы Shell Development газовая смесь, поступающая в контактный аппарат, содержит до 12% этилена и до 12% кислорода<sup>289</sup>. По-видимому, в этом случае разработаны специальные технологические приемы, позволяющие вести процесс с применением таких взрывоопасных смесей. Содержание двуокиси углерода в газовой смеси, поступающей на контактирование, не должно превышать 7—8 объемн. %; при большем содержании активность катализатора падает<sup>48-50, 189</sup>. Для повышения селективности катализатора в газовую смесь, как правило, вводят хлорсодержащие соединения, чаще всего дихлорэтан в количестве<sup>155, 290, 290a</sup> от  $1 \cdot 10^{-7}$  до  $2 \cdot 10^{-4}$  вес. %.

Температура имеет решающее значение для активности, селективности и продолжительности службы катализатора. При понижении температуры селективность катализатора повышается, а активность снижается; обратные изменения происходят при повышении температуры. Например<sup>291</sup>, при повышении температуры катализатора с 234 до 274 °C отношение образовавшейся двуокиси углерода к окиси этилена повысилось в 1,5 раза, а селективность катализатора снизилась с 64 до 50%.

В промышленных условиях температура контактирования составляет<sup>12, 27</sup> 230—315 °C. Однако практически процесс проводится в более узком температурном интервале, причем температуру в контактном аппарате по мере увеличения срока службы катализатора постепенно повышают, чтобы обеспечить более постоянную производительность оборудования. Можно считать, что в реальных условиях температура катализатора составляет 240—290 °C; например, в процессе фирмы Shell Development оптимальная температура катализатора равна 270 °C. При повышении температуры сверх оптимальной не только увеличивается расход этилена на образование двуокиси углерода, но и, что особенно важно, резко возрастает количество выделяющегося тепла, так как при окислении этилена в двуокись углерода выделяется в 13,5 раза больше тепла, чем при окислении его в окись этилена. И если не удастся отвести выделяющееся тепло, то это приводит к резкому повышению температуры и ухудшению свойств дорогостоящего серебряного катализатора.

Степень конверсии этилена с ростом температуры повышается. При оптимальных условиях конверсия этилена составляет за проход 30—50%.

Окисление этилена обычно проводится<sup>123, 162, 277a, 285</sup> под давлением 8—20 ат, а иногда — под более высоким — 25 и даже<sup>123, 141, 155</sup> 35 ат.

Поскольку окисление этилена в окись этилена сопровождается уменьшением объема, то повышение давления должно благоприятствовать этой реакции. Проведение процесса при более вы-

соком давлении обеспечивает следующие технологические и экономические преимущества:

1) снижение габаритов оборудования на стадиях контактирования и абсорбции;

2) снижение сопротивления системы и, следовательно, уменьшение расхода электроэнергии на циркуляцию газа;

3) улучшение условий абсорбции при более высоком давлении, а также уменьшение энергетических расходов и на этой стадии процесса.

**Материал аппаратуры.** Получение окиси этилена каталитическим окислением этилена сопровождается образованием эквимольных количеств двуокиси углерода и воды. Одновременно, правда в очень незначительных количествах, образуются органические кислоты, а также следы соляной кислоты — при использовании дихлорэтана или других хлорсодержащих продуктов в качестве промотора. Известно, что двуокись углерода при наличии влаги является весьма сильным корродирующим агентом и обычная углеродистая сталь разрушается в среде влажной двуокиси углерода. С другой стороны, серебряный катализатор весьма чувствителен к различным примесям и его показатели могут ухудшаться при попадании на него продуктов коррозии. Наконец, следует учесть, что хлориды, окиси и гидроокиси железа вызывают самопроизвольную полимеризацию окиси этилена, а также способствуют окислению этилена в формальдегид, муравьиную кислоту и двуокись углерода<sup>292</sup>.

Вследствие этих обстоятельств аппаратуру для производства окиси этилена, а также трубопроводы изготовляют из хромистой или хромоникелевой стали<sup>164, 219, 293</sup>, так как углеродистая сталь для этой цели непригодна. Медь, серебро и их сплавы в результате взаимодействия даже с небольшим количеством ацетилена, содержащегося в газе, могут давать ацетилениды, поэтому они также не должны применяться для изготовления аппаратуры. Для изготовления прокладок применяют прессованный асбест и тефлон, а на участках с невысокой температурой можно использовать полиэтилен.

**Расходные показатели процесса.** При производстве окиси этилена, кроме этилена, воздуха и катализатора, расходуются пар, электроэнергия, охлаждающая вода, а иногда и рассол.

Расход рассола в основном определяется условиями абсорбции окиси этилена и ее ректификации. Если абсорбция окиси этилена водой проводится при сравнительно высоком давлении (больше 5 ат), а ректификация окиси этилена — при давлении выше атмосферного (2—3 ат), рассол практически не требуется. В производстве окиси этилена потребляется обессоленная вода для получения водяного пара за счет использования теплоты реакции и для абсорбции окиси этилена, азот для продувки аппаратов и трубопроводов и для создания азотной «подушки» в хранили-



щах окиси этилена и в цистернах, в которых она транспортируется.

Расход этилена определяется селективностью процесса окисления этилена в окись этилена, изменяющейся в зависимости от свойств применяемого катализатора, срока его службы и условий процесса. Ниже приводятся данные о расходе этилена в зависимости от селективности применяемого катализатора:

Селективность, % от теоретической . . . . .	55	60	65	70	75
Расход этилена, кг на 1 т окиси этилена . . . . .	1160	1060	980	910	850

Фактический расходный коэффициент должен быть выше рассчитанного теоретически из-за механических и технологических потерь исходного этилена и получаемой окиси этилена. По имеющимся данным, в промышленных условиях селективность процесса колеблется в пределах 60—70%, а расход этилена составляет 940—1100 кг на 1 т получаемой окиси этилена. Наиболее низкие расходные коэффициенты этилена достигнуты в процессах фирм Shell Development<sup>289</sup> — 940 кг и Scientific Design<sup>30</sup> — меньше 1000 кг на 1 т окиси этилена.

На расход этилена существенно влияют условия процесса абсорбции — десорбции окиси этилена. При увеличении времени пребывания водных растворов окиси этилена при повышенных температурах и давлениях существенно увеличивается количество окиси этилена, гидратируемой в этиленгликоль, что повышает расход этилена на синтез окиси этилена.

Следует отметить, что увеличение степени гидратации окиси этилена в процессе ее выделения в некоторых случаях становится выгодным, например тогда, когда из окиси этилена получают этиленгликоль, который предназначается для производства антифриза.

Расход воздуха в значительной степени зависит от селективности катализатора: на окисление этилена в двуокись углерода тратится в 6 раз больше кислорода, чем на окисление в окись этилена. При повышении селективности этилена, например, на 10% теоретический расход кислорода на 1 т получаемой окиси этилена снижается почти на 30%. Фактический расход воздуха бывает выше расчетного — для более полного использования этилена, который значительно дороже воздуха или чистого кислорода. Расход кислорода в процессе фирмы Shell Development составляет 1,3 т (910 м<sup>3</sup>) на 1 т окиси этилена<sup>289</sup>.

Расход катализатора на 1 т окиси этилена определяется сроком его службы и производительностью, т. е. количеством окиси этилена в граммах, которое получается за 1 ч с 1 л или 1 кг катализатора.

Срок службы катализатора зависит от содержания серебра в катализаторе, от чистоты применяемых этилена и воздуха: чем меньше в них содержится вредных примесей, тем больше срок службы. Продолжительность работы катализатора очень сильно меняется также в зависимости от условий его эксплуатации. Неритмичная работа, колебания нагрузки и в особенности частые остановки процесса снижают активность катализатора и продолжительность его работы и тем повышают расход катализатора на 1 т получаемой окиси этилена. Принято считать, что срок службы катализатора должен быть не менее одного года.

Как видно из данных табл. 38 (стр. 222), производительность различных катализаторов окисления этилена изменяется в очень широких пределах: от 25 до 300 г/л·ч. Однако в промышленных условиях, когда приходится считаться с возможностью отвода тепла реакции через трубки реактора, производительность катализатора при работе на этилено-воздушных смесях обычно составляет 60—100 г с 1 л катализатора в час.

Если принять для расчета среднюю производительность 80 г/л·ч, то с 1 л катализатора в течение года (8000 часов работы) можно получить

$$\frac{8000 \cdot 80}{1000} = 640 \text{ кг окиси этилена}$$

Следовательно, расходный коэффициент катализатора составит:

$$\frac{1 \cdot 1000}{640} = 1,56 \text{ л на 1 т окиси этилена}$$

При увеличении продолжительности работы катализатора свыше года его расход будет снижаться и, например, при сроке 5 лет составит  $1,56 : 5 \approx 0,31 \text{ л/т окиси этилена}$ . В литературе<sup>289</sup> указывается, что в результате усовершенствования катализатора и создания благоприятных условий продолжительность работы катализатора достигла 8 лет, а расход его составил 0,23 кг на 1 т окиси этилена.

Расход электроэнергии зависит от условий проведения процесса получения окиси этилена: давления, концентрации этилена и кислорода в поступающей в контактный аппарат газовой смеси, ее объемной скорости, сопротивления слоя катализатора и всей системы в целом, степени конверсии за один проход. При производстве окиси этилена расход энергии составляет 1000—2000 квт·ч на 1 т окиси этилена. Расход электроэнергии зависит также от степени рекуперации энергии, давления отработанных газов, тепла газов, в том числе тепла, которое можно использовать при сжигании остаточного количества этилена, содержащегося в газах после абсорбера второй ступени.

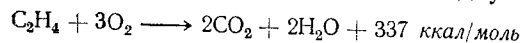


Указанные факторы взаимосвязаны: например, с повышением объемной скорости циркулирующего газа увеличивается расход окиси этилена с катализатора, но одновременно уменьшается концентрация ее в газе. При повышении объемной скорости газа возрастает сопротивление слоя катализатора и всей аппаратуры в целом. Следовательно, изменение одного и того же фактора (повышение объемной скорости) может привести как к положительным результатам — увеличению производительности катализатора и, соответственно, к уменьшению удельного расхода энергии, так и к отрицательным — возрастанию сопротивления системы и, вследствие этого — к повышению расхода энергии.

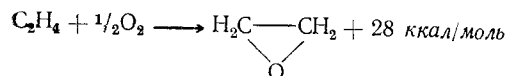
Одним из важных параметров процесса получения окиси этилена является давление. Как указывалось выше, проведение процесса при более высоком давлении должно привести к снижению расхода электроэнергии, так как при этом уменьшается действительный объем циркулирующего газа, в результате чего снижается сопротивление слоя катализатора, теплообменной аппаратуры и трубопроводов. При более высоком давлении уменьшается расход электроэнергии и на стадии абсорбции окиси этилена, так как в этом случае удастся получить более высокую концентрацию окиси этилена в абсорбенте и проводить абсорбцию при более высоких температурах, не расходуя холод. Конечно, для первоначального сжатия исходных газов в этом случае требуется затратить больше энергии, однако в целом процесс при более высоком давлении должен быть более экономичным и способствовать повышению степени рекуперации энергии.

Расход водяного пара на 1 т получаемой окиси этилена может составлять до 5 т в зависимости от условий процесса. При некоторых условиях пар со стороны не потребляется совсем, так как он образуется в достаточных количествах за счет выделяющегося тепла реакции. Ниже приводим примерный расчет образующегося количества водяного пара.

Как известно, теплота сгорания этилена в двуокись углерода



во много раз больше теплоты окисления этилена в окись этилена:



Если принять селективность процесса 65%, то количество тепла, которое будет выделено при образовании 1 моль окиси этилена составит:

$$28 \cdot 0,65 + 337 \cdot 0,35 = 18,2 + 118 = 136,2 \text{ ккал}$$

или

$$\frac{136,2 \cdot 1000}{44} = 3100 \text{ ккал на 1 кг окиси этилена}$$

В том случае, когда выделяющееся тепло снимается кипящей водой, количество образующегося водяного пара при получении 1 кг окиси этилена будет равно:

$$\frac{3100}{i'' - i'}$$

где  $i''$  — теплосодержание сухого пара, ккал/кг;

$i'$  — теплосодержание жидкости, ккал/кг.

Если принять, что водяной пар приобретает температуру 240 °С, а охлаждающая вода поступает при 150 °С, то количество образующегося водяного пара составит:

$$\frac{3100}{670 - 150} = \frac{3100}{520} = 6 \text{ кг на 1 кг окиси этилена}$$

где 670 — теплосодержание водяного пара при 240 °С;

150 — теплосодержание воды при 150 °С.

Давление насыщенного водяного пара при 240 °С равно 34 ат, тогда как для выделения окиси этилена в товарном виде на стадиях десорбции и ректификации достаточно иметь давление водяного пара 5—8 ат; поэтому при использовании пара высокого давления в водяной турбине можно получить определенное количество электроэнергии, а отбираемый после турбины пар использовать для технологических целей, в связи с чем резко снижается потребление водяного пара, поступающего со стороны.

Окисление этилена в каскаде реакторов. Наряду с циркуляционными схемами контактирования, предусматривающими возвращение непрореагировавшего этилена в тот же контактный аппарат, опробовались различные схемы ступенчатого окисления этилена в нескольких последовательно расположенных аппаратах без рециркуляции реакционных газов<sup>15, 26, 226</sup>. Реакционные газы, состоящие в этом случае из смеси этилена и воздуха, по условиям взрывобезопасности не должны содержать более 3% этилена. Для выполнения количества прореагировавшего этилена перед каждым следующим контактным аппаратом к газовой смеси добавляют этилен до концентрации, допустимой по условиям взрывобезопасности.

В результате ступенчатого окисления этилена концентрацию окиси этилена в получаемом газе можно довести<sup>15</sup> до 7—8%. Однако такой способ окисления несмотря на более легкие условия выделения окиси этилена из реакционных газов является мало экономичным, так как при этом велики энергетические затраты на преодоление газами сопротивления большого слоя катализатора; кроме того, производительность катализатора постепенно снижается вследствие тормозящего действия окиси этилена и других продуктов реакции, а также в результате уменьшения концентрации кислорода и изменения его соотношения с этиленом.

## Окисление этилена в псевдооживленном слое катализатора

Все технологические схемы производства окиси этилена каталитическим окислением этилена, осуществленные в промышленности, протекают на неподвижном слое катализатора в трубчатых аппаратах. Наряду с этим велась разработка процесса в псевдооживленном слое катализатора, который может иметь ряд преимуществ: равномерную температуру в слое катализатора по высоте и по сечению, отсутствие «горячих точек», возможных при работе

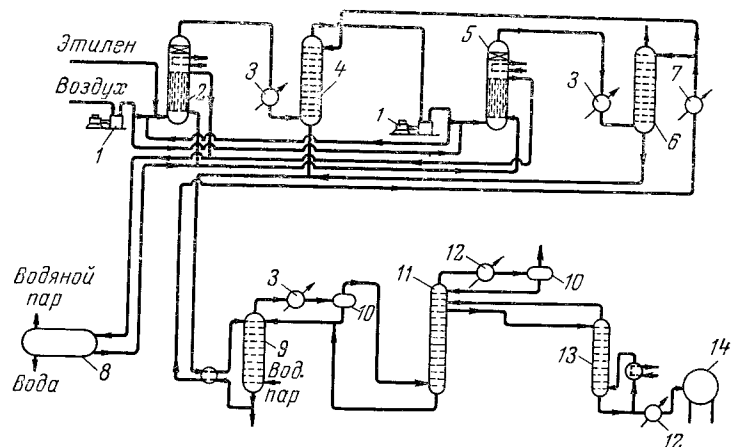


Рис. 50. Схема процесса производства окиси этилена (фирма Atlantic Refining):

1—компрессоры; 2—основной реактор; 3—холодильники; 4—основной абсорбер; 5—дополнительный абсорбер; 6—дополнительный абсорбер; 7—холодильник (водяной или с хладагентом); 8—котел-утилизатор с теплоносителем; 9—десорбционная колонна; 10—парциальный конденсатор; 11—первая ректификационная колонна; 12—холодильник с хладагентом; 13—вторая ректификационная колонна; 14—емкость для товарной окиси этилена.

с неподвижным катализатором, малое гидравлическое сопротивление подаваемому на контактирование газу и, следовательно, меньший расход электроэнергии, возможность создания контактных аппаратов высокой производительности.

На рис. 50 изображена схема<sup>27</sup> фирмы Atlantic Refining (США), не получившая пока еще промышленного осуществления. Сырьем для процесса служит этилен чистой выше 95%; товарным продуктом является окись этилена чистотой 99,5%.

Этилен и воздух смешиваются с рециркулирующим газом и проходят через реактор 2, трубы которого заполнены серебряным катализатором, находящимся в псевдооживленном состоянии. Для охлаждения реакционных газов используется даутерм, который пропускают через внутренние змеевики реактора. Выходящие из

реактора 2 газы проходят фильтр, где отделяется увлеченный катализатор, и холодильник 3 и поступают в основной абсорбер 4, где окись этилена извлекается, как обычно, водой. Газы, отделенные от окиси этилена, разделяются на два потока; один возвращается в первый реактор, а другой после добавления к нему небольшого количества воздуха поступает во второй реактор 5 такой же конструкции, как и первый. Отходящие из него газы после охлаждения поступают в абсорбер 6 для дополнительного извлечения окиси этилена. Второй реактор работает без рециркуляции газового потока. Процесс окисления этилена протекает при температуре от 205 до 315 °С и избыточном давлении 7—10,5 ат. Окись этилена и другие газы десорбируются острым паром в колонне 9, а абсорбент рециркулирует в абсорберы.

Смесь окиси этилена, воды и двуокиси углерода проходит парциальный конденсатор 10, где отделяется вода, которая возвращается в колонну 9. Несконденсировавшиеся пары поступают в первую ректификационную колонну 11, нижний продукт которой направляется в десорбционную колонну 9 в качестве орошения. Верхний продукт колонны 11 частично конденсируется; конденсат возвращается в колонну, а несконденсированные газы проходят скруббер (на рисунке не показан) для выделения из них окиси этилена. Окись этилена и двуокись углерода выходят из колонны 11 боковым потоком и поступают во вторую ректификационную колонну 13 для окончательной отгонки двуокиси углерода, которая возвращается в первую ректификационную колонну 11. Нижний продукт — окись этилена — проходит холодильник 12 и поступает в емкость 14, где хранится в атмосфере инертного газа. Выход окиси этилена составляет 55—65%, считая на израсходованный этилен. Превращение этилена в окись этилена в первом реакторе составляет 35—40%, а во втором — 20—25%.

Для проведения процесса окисления этилена в псевдооживленном слое катализатора предложен<sup>108</sup> реактор с циркуляцией катализатора для отвода тепла. Аппарат с циркулирующим катализатором состоит из двух частей, заполненных катализатором. Нижняя часть с коническим днищем является каталитической зоной, верхняя часть — охлаждающей. В обеих зонах катализатор поддерживается в псевдооживленном состоянии.

Существуют два варианта контактного аппарата. По первому варианту (рис. 51,а) охлаждающая зона отделяется от реакционной перегородками или решеткой; циркуляция катализатора осуществляется через трубку, верхняя часть которой находится на границе псевдооживленного слоя катализатора, а нижняя соединена с другой трубкой, по которой поступает этилен. Последний увлекает за собой частицы катализатора и возвращает его в реакционную зону. По второму варианту охлаждающая и реакционная зоны псевдооживленного катализатора в реакторе разделяются горловиной (рис. 51,б).

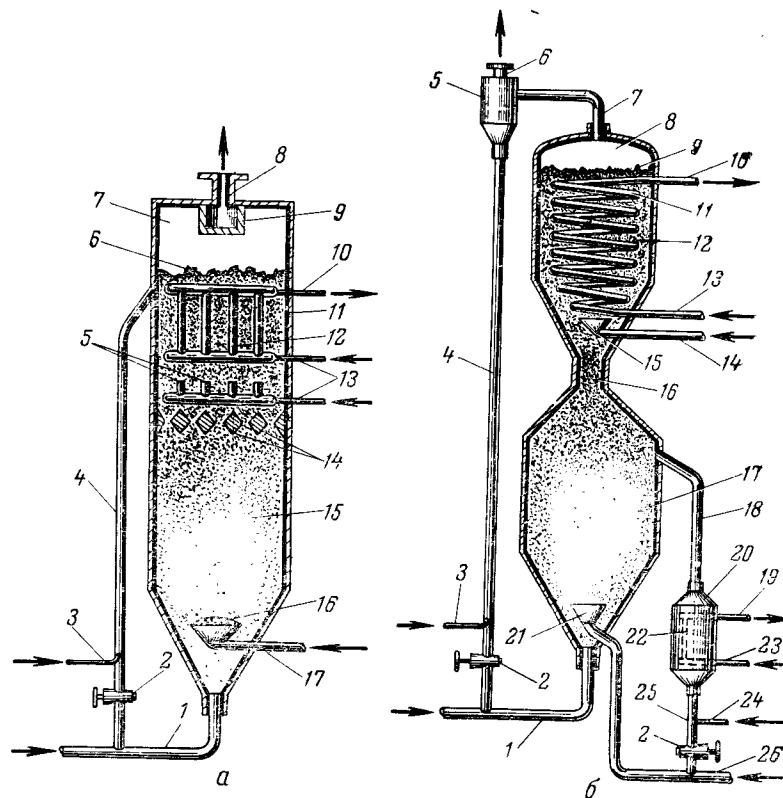


Рис. 51. Реактор окисления этилена в псевдоожиженном слое катализатора<sup>108</sup>:

- а* — первый вариант:  
 1—труба для ввода этилена; 2—вентиль для регулировки скорости движения катализатора;  
 3—труба для ввода продувочного газа; 4—труба для транспортирования охлажденного катализатора;  
 5—сопла для равномерного распределения хладагента; 6—уровень псевдоожиженного слоя катализатора; 7—верхняя часть реактора—отбойник; 8—труба для вывода реакционного газа; 9—пористый фильтр; 10—труба для вывода хладагента; 11—охлаждающая зона с псевдоожиженным катализатором; 12—трубчатый охладитель; 13—трубы для ввода хладагента; 14—решетка; 15—реакционная зона с псевдоожиженным катализатором; 16—распределитель; 17—труба для подачи кислорода;
- б* — второй вариант:  
 1—труба для ввода этилена; 2—вентиль для регулировки скорости движения катализатора;  
 3—труба для ввода продувочного газа; 4—труба для транспортирования охлажденного катализатора;  
 5—пылеотделитель; 6—труба для вывода реакционного газа; 7—труба для ввода реакционного газа в пылеотделитель; 8—верхняя часть реактора—отбойник; 9—уровень псевдоожиженного слоя катализатора; 10—выходная трубка из змеевика; 11—змеевик; 12—охлаждающая зона с псевдоожиженным катализатором; 13—труба для ввода хладагента в змеевик; 14—трубчатый охладитель; 15—сопло для равномерного распределения хладагента; 16—горловина; 17—реакционная зона с псевдоожиженным катализатором; 18—труба для транспортирования катализатора в холодильник; 19—труба для вывода хладагента; 20—холодильник; 21—распределитель; 22—трубчатый теплообменник; 23—труба для ввода хладагента; 24—труба для ввода продувочного газа; 25—труба для транспортирования катализатора; 26—труба для ввода кислорода.

Газ, выходящий из реактора, освобождается от увлеченных им частиц катализатора в циклонном пылеотделителе, откуда эти частицы попадают в трубу для ввода этилена и возвращаются в реакционную зону. В этом реакторе осуществляется двойная циркуляция катализатора, часть которого из реакционной зоны через вертикальную трубку поступает в специальный холодильник, а оттуда — в трубу для подачи кислорода.

Охлаждение реакционных газов в обоих реакторах производится в охлаждающей зоне или прямой инъекцией хладагента, или в трубчатом агрегате.

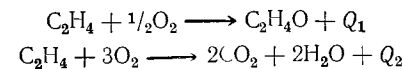
Для окисления этилена предложен также реактор, в котором отвод тепла осуществляется с помощью жидкого теплоносителя, циркулирующего по трубкам Фильда<sup>51</sup> (рис. 52).

Для проведения процесса в псевдоожиженном слое катализатора предложен также реактор, состоящий из ряда вертикальных трубок<sup>9, 11, 21, 295</sup>. Зерна катализатора приводятся в этих трубках в псевдоожиженное состояние под действием потока газа, который поступает в нижнюю часть аппарата через специальное газораспределительное устройство. В реакторе верхняя граница слоя катализатора находится выше уровня реакционных трубок, что обеспечивает равномерное распределение газа по ним. В межтрубном пространстве циркулирует жидкий теплоноситель — даутерм. Над катализатором установлен фильтр для улавливания частиц катализатора, уносимого током газа. Во избежание продольного перемешивания, существенно снижающего скорость реакции, целесообразно применять аппараты с последовательно расположенными слоями катализатора<sup>64-66</sup>.

Несмотря на преимущества, которые должен иметь процесс в псевдоожиженном слое катализатора, пока нет данных о его промышленном осуществлении. Это можно объяснить следующими причинами. Затраты на дорогостоящий серебряный катализатор составляют существенную долю в себестоимости окиси этилена. По-видимому, еще не создан достаточно прочный, стойкий к истиранию и к агрегированию катализатор, расход которого приближался бы к расходу неподвижного катализатора. При использовании мелкозернистого катализатора требуются специальные устройства — циклоны, фильтры и т. п. для улавливания катализаторной пыли. Возможно, что снижение скорости и селективности происходит из-за проведения его в условиях, приближающихся к идеальному смешению. Тем не менее надо считать, что задача разработки процесса получения окиси этилена в кипящем слое катализатора остается актуальной, в особенности в условиях высокой производительности катализатора, например при работе с повышенными концентрациями этилена и кислорода, когда съем больших количеств тепла становится серьезной проблемой.

## О возможности моделирования и оптимизации процесса каталитического получения окиси этилена

На основе изучения<sup>296</sup> кинетики реакций окисления этилена



были выведены уравнения скоростей реакций окисления этилена в окись этилена ( $w_1$ ) и в двуокись углерода и воду ( $w_2$ ), которые приведены в гл. VIII (стр. 286). При использовании указанных уравнений была разработана математическая модель<sup>73, 297</sup> трубчатого реактора с неподвижным слоем катализатора, который принимали за реактор идеального вытеснения, и контактного аппарата с псевдооживленным слоем, каждую ступень которого считали реактором идеального смешения. Сравнение результатов моделирования на цифровой машине Минск-1 с экспериментальными данными, полученными в трубке с неподвижным катализатором, подтвердило правильность модели. С помощью полученной модели можно выбрать оптимальный температурный режим реактора, высоту слоя катализатора, степень превращения и селективность, время контакта и другие параметры, необходимые для проектирования и эксплуатации контактных аппаратов.

Разработаны также<sup>73</sup> пути оптимизации окисления этилена по критерию себестоимости. Математическое моделирование процесса съема тепла в трубчатых реакторах получения окиси этилена<sup>73</sup> позволило выявить влияние на устойчивость процесса коэффициента теплопередачи различных теплоносителей, способа подачи газа в реактор (снизу или сверху). Результаты исследования возможностей математического моделирования и путей оптимизации процессов окисления этилена в окись этилена, которые разрабатываются в Институте катализа СО АН СССР и в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Карпова под руководством акад. АН СССР Г. К. Борескова, чл.-корр. М. Г. Слинько, Г. М. Островского и др., позволяют ускорить выбор новых катализаторов для этого процесса и оптимальных параметров при проектировании новых объектов; есть данные о применении вычислительных машин для управления работой установок получения окиси этилена за рубежом<sup>298, 299</sup>.

### ВЫДЕЛЕНИЕ ОКИСИ ЭТИЛЕНА ИЗ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Существует несколько методов извлечения окиси этилена из реакционных газов:

1) адсорбция активированным углем с последующей десорбцией путем обработки угля перегретым водяным паром<sup>71, 292, 300</sup>;

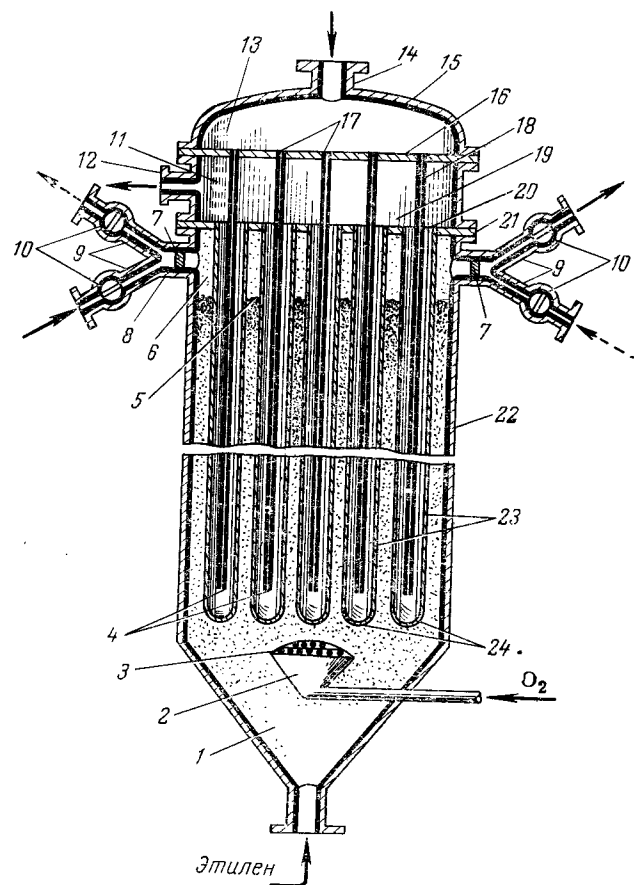


Рис. 52. Реактор для окисления этилена в псевдооживленном слое катализатора с отводом тепла жидким теплоносителем, циркулирующим по трубкам Филда<sup>108</sup>. 1—конусообразное днище реактора; 2—распределитель; 3—отверстия в распределителе; 4—нижние (открытые) концы трубок 18; 5—уровень псевдооживленного слоя катализатора; 6—отбойник; 7—фильтры в выходных каналах; 8—выходные отверстия; 9—трубки для отвода газа; 10—край; 11—полые секции; 12—трубка для вывода хладагента; 13—распределительная зона; 14—патрубок для ввода хладагента; 15—крышка реактора; 16—опорная плита, в которую смонтированы трубки 18; 17—верхние (открытые) концы трубок 18; 18—открытые трубки, помещенные в трубки Филда; 19—коллекторы охлаждающей жидкости; 20—верхние (открытые) концы трубок Филда; 21—опорная плита; 22—корпус реактора; 23—трубки Филда; 24—нижние (запаянные) концы трубок Филда.

- 2) поглощение окиси этилена растворителями<sup>301</sup>;
- 3) поглощение окиси этилена водой<sup>30</sup>.

Последний метод является общепринятым во всех промышленных и технологических схемах получения окиси этилена. Извлечение окиси этилена водой проводится под давлением, которое может колебаться<sup>302</sup> от 3,5 до 42 *at*. Затем осуществляется десорбция окиси этилена из сорбента с последующей ректификацией.

Остановимся несколько подробнее на физико-химических основах процесса адсорбции — десорбции и ректификации окиси этилена. Хотя окись этилена прекрасно растворяется в воде, однако, в связи с тем что содержание окиси этилена в контактных газах невелико (примерно 1—1,5%), повышение давления при абсорбции будет благоприятствовать поглощению окиси этилена. Чем выше давление при абсорбции, тем больше будет концентрация окиси этилена в воде и тем меньше ее остается в газах, рециркулируемых или выводимых из системы. Как уже указывалось, при абсорбции под давлением не используется холод.

Окись этилена вступает в реакцию с водой с образованием гликолей, причем этой реакции благоприятствует повышение температуры и давления, а также увеличение времени контакта. Поэтому в тех случаях, когда при ректификации водных растворов окиси этилена нежелательно образование значительного количества этиленгликоля, процесс необходимо проводить при возможно более низкой температуре и минимальной продолжительности пребывания водных растворов окиси этилена при повышенных температурах. Последнее может быть достигнуто как за счет рационального проектирования теплообменной аппаратуры, т. е. выбора теплообменников и кипятильников с максимальной поверхностью при минимальном объеме, так и в результате проведения процесса десорбции при низком давлении или даже при разрежении. Для улучшения абсорбции в технологической схеме циркуляционный компрессор выгодно располагать после контактного аппарата (как на рис. 44), так как это позволяет вести абсорбцию при максимальном давлении. Из рис. 44 видно также, что пары окиси этилена после десорбера отсасываются компрессором, что позволяет проводить десорбцию при пониженном давлении и, значит, при более низкой температуре, что, естественно, уменьшает гидратацию окиси этилена.

Имеется много схем ректификации окиси этилена, которые различаются числом колонн, технологическим режимом и другими особенностями (см. рис. 43—46). Ректификация обычно проводится при давлении около 3 *at*, поскольку при этом давлении чистую окись этилена можно сконденсировать, применяя промышленную воду (т. кип. окиси этилена при 3 *at* равна 38 °C).

Ректификацию окиси этилена целесообразно проводить не в двухколонном аппарате, как показано на рис. 45, а в четырехко-

В первой колонне — десорбционной — отгоняются пары окиси этилена и легколетучие примеси, которые вместе с небольшим количеством паров воды поступают во вторую колонну, где происходит отделение воды от окиси этилена. Дистиллят из этой колонны перекачивают насосом в колонну отгонки легколетучих примесей (двуокись углерода, азот и др.). Кубовая жидкость из колонны отгонки легколетучих примесей передается для очистки от ацетальдегида на окончательную ректификацию в четвертую колонну, дистиллят которой является товарной окисью этилена.

Схема фирмы Shell Development (см. рис. 46) включает три колонны. В первой колонне 6 отгоняется окись этилена и все легкокипящие продукты, во второй (колонна 7) из этой смеси удаляют легкокипящие примеси. Окись этилена затем направляется на гидратацию для получения гликолей или же передается в следующую колонну 8 для получения чистой высококонцентрированной окиси этилена.

По трехколонной схеме, описанной в патенте<sup>201</sup> фирмы Shell Development, ректификация окиси этилена осуществляется под давлением 1,4—5,6 *at*. В первой колонне из сорбента острым паром отпаривают окись этилена, двуокись углерода и другие растворенные газы. Выделяющиеся пары, состоящие в основном из окиси этилена и воды в соотношении 65 : 35 (по весу), поступают во вторую колонну, где происходит удаление двуокиси углерода, после чего водный раствор окиси этилена из куба этой колонны передается в третью, ректификационную колонну. Содержание окиси этилена в готовом продукте составляет 99,98 вес. %. Кроме воды (в количестве 0,02%), окись этилена практически не содержит никаких примесей.

Окись этилена с повышенным содержанием ацетальдегида может быть освобождена от него обработкой слабощелочной анионообменной смолой в колонне или при перемешивании<sup>303</sup> смеси в течение 1,5 ч. После такой обработки содержание альдегида в окиси этилена значительно понижается, например, с 0,076 до 0,01 вес. %. Однако поскольку ацетальдегид можно отделить от окиси этилена путем ректификации, то применять для этого ионообменные смолы нецелесообразно.

При сопоставлении описанных схем ректификации окиси этилена можно сделать следующие выводы:

1) в ряде случаев различия схем весьма несущественны и, по-видимому, они объясняются соображениями патентоспособности;

2) если окись этилена является товарным продуктом, то предпочтение следует отдать схемам, в которых процесс ректификации проводится при низком давлении, поскольку при этом наименьшее количество окиси этилена гидратируется в этиленгликоль. Если же окись этилена целиком или частично перерабатывается в этиленгликоль, то при ректификации под давлением,

например по схеме фирмы Shell Development, энергозатраты можно несколько снизить.

**Требования к качеству окиси этилена.** Применение многоколонных схем ректификации, описанных выше, вызвано тем, что к качеству окиси этилена предъявляются высокие требования. Одной из наиболее нежелательных примесей к окиси этилена является двуокись углерода, которая при гидратации окиси этилена вызывает коррозию аппаратуры. При получении неионогенных поверхностно-активных веществ (типа оксиэтилированных алкилфенолов) двуокись углерода, содержащаяся в окиси этилена, приводит к резкому замедлению скорости оксиэтилирования, повышенному расходу щелочи, применяемой в качестве катализатора, и к другим нарушениям технологического процесса. Присутствие двуокиси углерода нежелательно при получении этаноламинов из жидкого аммиака и окиси этилена, так как образующаяся из двуокиси углерода и аммиака аммониевая соль карбаминовой кислоты



вызывает сильную коррозию кипяильников и нижней части колонны. Подвергается коррозии не только углеродистая сталь, но даже обычная хромоникелевая сталь; и только хромоникелевая сталь с присадкой молибдена устойчива при повышенных температурах. При некоторых синтезах, например при получении из окиси этилена различных модификаторов и текстильно-вспомогательных веществ, необходимо, чтобы исходная окись этилена содержала минимальное количество не только двуокиси углерода, но и ацетальдегида. В связи с этим стремятся выпускать концентрированную окись этилена с очень небольшим количеством примесей. Ниже приводятся средние показатели товарной окиси этилена, выпускаемой за рубежом:

Внешний вид . . . . .	Бесцветная прозрачная жидкость без взвешенных примесей
Содержание, вес. %:	
окиси этилена . . . . .	99,5—99,8
воды . . . . .	0,005—0,05
ацетальдегида . . . . .	0,005—0,05
двуокиси углерода . . . . .	0,0015—0,02
хлора . . . . .	Отсутствие
ацетилена . . . . .	Отсутствие
Сухой остаток . . . . .	0,005—0,02
Кислотность (в пересчете на уксусную кислоту), % . . . . .	0,002—0,03
Показатель pH . . . . .	6—8

Согласно ГОСТ 7568—64 в Советском Союзе окись этилена в зависимости от назначения выпускается трех марок. Она должна соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 39.

ТАБЛИЦА 39

Качество окиси этилена по ГОСТ 7568—64

Показатели	Нормы для марок окиси этилена		
	А	Б	В
Внешний вид . . . . .	Бесцветная прозрачная жидкость		
Содержание окиси этилена, вес. %, не менее . . . . .	99,8	99,5	98,6
Содержание воды, вес. %, не более . . . . .	0,03	0,05	0,4
Содержание ацетальдегида, вес. %, не более . . . . .	0,01	0,03	0,8
Содержание хлора*, вес. % . . . . .	Отсутствие	0,007	0,14
Кислотность (в пересчете на уксусную кислоту), вес. %, не более . . . . .	0,005	0,05	0,015
Щелочность . . . . .	Отсутствие		

\* Содержание хлора определяют только в окиси этилена, получаемой из этиленхлоргидрина.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фраисон Д., Промышленный способ производства окиси этилена и этиленгликоля, в сб. «Окись этилена, этиленгликоли, этиленхлоргидрин», ОНТИ, 1935, стр. 50—61 (подлинник напечатан в *Chim. et ind.*, **29**, № 6, 869 (1933); *C.*, **1933**, II, 3916.
2. Pellegrin M., *Rev. inst. franç. pétrole*, **11**, 490 (1956).
3. Skeen J. R., *Chem. Eng.*, № 7, 331 (1950).
4. Messing R. F., *Chem. Ind.*, **67**, 41 (1950).
5. Borrowes E. T., Chaplin D. A., *Chem. a. Ind.*, № 32, 532 (1953).
6. Domask W. G., Kobe K. A., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, № 4, 680 (1954).
7. *Chem. Eng. Prog.*, **53**, 44 (1957).
8. Plant L., *Ind. Chem.*, **35**, № 6, 259 (1959).
- 8a. Kevil C. G., Lyles R. H., *Oil a. Gas J.*, **57**, № 10, 104 (1959).
9. *Chem. Trade*, **132**, 3430 (1953).
10. Marek L. F., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2044 (1953).
11. Landau R., *Petrol. Ref.*, **32**, № 9, 146; № 11, 158 (1953).
12. Landau R., *Petrol. Eng.*, **27**, № 5, 71 (1955).
13. Landau R., *Ind. Chem.*, **31**, № 364, 233 (1955).
14. Sherwood P., *Petrol. Ref.*, **28**, 129 (1943).
15. Sherwood W., *Riv. Combust.*, **7**, № 1, 23 (1953).
16. Sherwood P. V., *Petrol. Eng.*, **27**, № 13, 256 (1955).
17. Sherwood R. W., *Oil a. Gas*, **55**, № 39, 80 (1957); *C. A.*, **52**, 5303 (1958).
18. Sherwood P. W., *Ind. Chem.*, **35**, № 3, 126 (1959).
19. Sherwood P. W., *Ind. Chem.*, **35**, № 6, 278 (1959).
20. Van Oosten R. P., *J. Inst. Petrol.*, **46**, № 443, 347 (1960).
21. *Chem. Eng.*, **60**, № 2, 134 (1963).
22. Покровский В. А., *Усп. хим.*, вып. 7, **21**, 785 (1952).
23. Покровский В. А., *Хим. пром.*, **4**, 243 (1955).
24. Покровский В. А., *Усп. хим.*, **25**, 1446 (1956).
25. Зимаков П. В., *Хим. наука и пром.*, **11**, № 1, 24 (1957).
26. Бобков С. С., *Химическая переработка нефтяных углеводородов*, в сб. «Труды Всесоюзного совещания по комплексной химической переработке нефтяных газов», Изд. АН СССР, 1956.

27. Фейгин, в сб. «Нефтехимическая промышленность капиталистических стран», Изд. ЦНИИТЭнефть, Москва, 1957, стр. 153.
28. Hydrocarbon Process and Petrol. Refiner, 40, № 10, 159 (1961); Экспресс-информация, «Промышленность органического синтеза», № 11, реф. 8 (1962).
29. Hydrocarbon Process and Petrol. Refiner, 41, 175 (1962).
30. Hydrocarbon Process and Petrol. Refiner, 42, № 11, 171 (1963); 44, № 11, 211 (1965).
31. Debereiner J., Ann., 2, 343 (1832).
32. Coquillon J., C. r., 77, 444 (1873).
33. Phillips F. C., Z. anorg. Chem., 6, 213 (1894).
34. Willstätter R., Bommer U. M., Ann., 422, 36 (1921).
35. Blair, Wheeler, J. Soc. Chem. Ind., 41, T.187 (1922).
36. Mittasch, Willfroth, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, герм. пат. 397212, 1924 г.; англ. пат. 199886, 1923 г.; фр. пат. 550293, 1923 г.
37. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, герм. пат. 408184, 1925 г.
38. Reyerson L., Swearingen A. Z., J. Am. Chem. Soc., 50, 2872 (1928).
39. Reyerson L., Swearingen A. L., J. Phys. Chem., 32, 113, 192 (1928).
40. Reyerson L., Swearingen A. L., J. Phys. Chem., 31, 88 (1927).
41. Lefort T. E., Soc. franç. catal. génér., фр. пат. 729952, 1931 г.; англ. пат. 402438; C. A., 1932, II, 2107; C. A., 1, 27, 312 (1933); дополнения к пат. 729952; 41255, 1931 г.; C., 1933, I, 2171; C. A., 27, 2163 (1933); 41474, 1931 г.; C., 1933, I, 2171; C. A., 27, 2697 (1933); 41484, 1931 г.; C., 1933, I, 2171; C. A., 27, 2697 (1933); 41810, 1931 г.; C., 1933, II, 607; C. A., 27, 4546 (1933).
42. Lefort T. E., Soc. franç. catal. génér., фр. пат. 739562, 1931 г.; C., 1933, I, 2607; C. A., 27, 2163 (1933); англ. пат. 402749; дополнения к пат. 739562; 41811, 1931 г.; C. A., 27, 4546 (1933); 45609, 1934, г.; C., 1936, I, 3015.
43. Lefort T. E., Soc. franç. catal. génér., фр. пат. 771650, 1933 г.; C., 1935, I, 3849; C. A., 29, 819 (1935).
44. Lefort T. E., Soc. franç. catal. génér., фр. пат. 787896, 1934 г.; C., 1936, I, 3015.
45. Lefort T. E., Soc. franç. catal. génér., фр. пат. 785149, 1934 г.
46. Lefort T. E., Soc. franç. catal. génér., пат. США 1998878, 1935 г.; C. A., 29, 4029 (1935).
47. Lefort T. E., Carbide Carbon, Chem. Co., пат. США 26370, 1937 г.; C. A., 31, 4994 (1937).
48. Куриленко А. Н., Кулькова Н. В., Рыбакова Н. А., Темкин М. И., ЖФХ, 32, 797, 1043 (1958).
49. Марголис Л. Я., Рогинский С. З., Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 282.
50. Андрианова Т. И., Канд. дисс., ИФХ АН СССР, 1948 г.
51. Sullivan, Summit N. I., пат. США 2628965, 1953 г.
52. Evans T. W., Shell Development Co., пат. США 2404438, 1946 г.; C. A., 40, 6499 (1946); Evans T. W., Shell Development Co., пат. США 2446132, 1948 г.; C., 1949, I, 932; C. A., 42, 7498 (1948).
53. Куриленко И., Канд. дисс., Москва, 1960.
54. Островский В. Е., Канд. дисс., Москва, 1964.
55. Островский В. Е., Кулькова Н. В., Лопатин В. Л., Темкин М. И., Кинетика и катализ, 3, № 2, 190 (1962).
56. Рубинштейн А. М., Прибыткова Н. А., ДАН СССР, 85, 353 (1952).
57. Вол Ю. Ц., Канд. дисс., Москва, 1962.
58. Любарский Г. Д., ДАН СССР, 110, 112 (1956); Марголис Л. Я., Рогинский С. З., Проблемы кинетики и катализа, 9, 129 (1957).
59. Кушнеров М. Я., Степанов Ю. Н., ЖПХ, 36, 912 (1963).
60. Еникеев Э. Х., Исаев О. В., Марголис Л. Я., Кинетика и катализ, 1, № 3, 435 (1960).
61. Еникеев Э. Х., Марголис Л. Я., Рогинский С. З., ДАН СССР, 124, 606 (1959).
62. Марголис Л. Я., Еникеев Э. Х., Исаев О. В., Крылова А. В., Кушнеров М. Я., Кинетика и катализ, 3, № 2, 184 (1962).
63. Боресков Г. К., Василевич А. А. и др., Кинетика и катализ, III, вып. 2, 214 (1962).
64. Слинько М. Г., Боресков Г. К., Хим. пром., № 3, 193 (1960).
65. Боресков Г. К., Слинько М. Г., Хим. пром., № 6, 321 (1957).
66. Орочко Д. И., Зиновьев А. П., Кинетика и катализ, I, вып. 1, 162 (1960).
67. Годес О. М., в сб. «Катализ», Изд. АН УССР, Киев, 1950, стр. 129.
68. Слинько М. Г., Хим. пром., № 3, 138 (1958).
69. Слинько М. Г., Кинетика и катализ, I, вып. 1, 153 (1960).
70. Слинько М. Г., Докт. дисс., НИФХИ им. Карпова, Москва, 1962.
71. Боресков Г. К., Вестн. АН СССР, № 5, 47 (1964).
72. Волин Ю. М., Островский Г. М., Садовский А. С., Всесоюзная конференция по химическим реакторам, т. I, 44 (1965), Новосибирск, Изд. СО АН СССР.
73. Кабанов Ю. Н., Скоморохов В. Б., Малиновская О. А., Мазо В. А., Всесоюзная конференция по химическим реакторам, т. I, 54 (1965), Новосибирск, Изд. СО АН СССР.
74. Tsutsumi S., яп. пат. 3859, 1957 г.; C. A., 52, 5476 (1958).
75. Tsuchihara T., Arai H., яп. пат. 759, 1957 г.; C. A., 52, 4124 (1958).
76. Francon I., Carbide and Carbon Chem. Corp., пат. США 2143371, 1939 г.; C. A., 33, 2904 (1939).
77. Langwell H., Maddors A., Short Y., Carbide and Carbon Chem. Corp., пат. США 2138583, 1939 г.; C. A., 33, 2145 (1939).
78. Mitani M., Hano H., Mem. Faculty, Eng. Hokkaido, Imp. Univ., 8, № 1, 75 (1947); C. A., 42, 7246 (1948).
79. Law G. H., Carbide and Carbon Chem. Co., пат. США 2142948, 1939 г.; C. A., 33, 2904 (1939).
80. Law G. H., Carbide and Carbon Chem. Co., пат. США 2187882, 1940 г.; C., 1940, II, 1509.
81. Law G. H., Carbide and Carbon Chem. Co., бельг. пат. 429486, 1939 г.; C., 1939, I, 5043.
82. Law G. H., Carbide and Carbon Chem. Co., канад. пат. 435242, 1946 г.; C. A., 40, 5445 (1946).
83. De Bataafsche N. V., Petroleum Maatschappij, англ. пат. 434011, 1935 г.; C., 1935, II, 3833.
84. Ovenhoff I., пат. США 2307421, 1943 г.; C. A., 37, 3454 (1949).
85. Aries R. S., пат. США 2477435, 1949 г.; C. A., 43, 8399 (1949).
86. Mawer F. C., ICI Ltd. (Corp. of Great Britain), пат. США 2585483, 1952 г.; C. A., 47, 2768 (1953).
87. De Bataafsche N. V., Petroleum Maatschappij, фр. пат. 788975, 1935 г.; C. A., 30, 1808 (1936).
88. Langwell H. N., Short I., пат. США 2164826, 1939 г.; C. A., 33, 8370 (1939).
89. Dreyfus H., фр. пат. 770420, 1934 г.; C., 1935, II, 1935.
90. Carter R. M., U. S. Ind. Alcohol Co., пат. США 2125333, 1938 г.; C., 1938, I, 1860; C. A., 32, 7476 (1938).
91. Langwell H., Distillers Co., англ. пат. 522234, 1940 г.; C., 1941, I, 1882.
92. McBee E. T., Hass H. B., Wiseman P. A., Ind. Eng. Chem., 37, № 5, 432 (1945).
93. Carter R. M., U. S. Ind. Alcohol Co., пат. США 2294383, 1943 г.; C. A., 37, 890 (1943); англ. пат. 558776, 1944 г.; C. A., 39, 4622 (1945).
94. Wisser G. H., пат. США 2249367, 1941 г.; C., 1942, I, 1169.



95. Finch H. V., Bergsteinsson J., Shell Development Co., англ. пат. 587584, 1947 г.; C. A., 41, 6577 (1947).
96. Finch H. V., Bergsteinsson J., Shell Development Co., пат. США 2424083—2424084, 1947 г.; C. A., 41, 6890 (1947); канад. пат. 494962, 1933 г.
97. Priorr A., I. G. Farbenindustrie, репр. пат. 717201, 1937 г.; C., 1942, I, 2958; фр. пат. 844145, 1938 г.; C., 1940, I, 1424.
98. I. G. Farbenindustrie, фр. пат. 855135, 1940 г.; C., 1940, II, 1509.
99. Shell Development Co., англ. пат. 590479, 1947 г.; C. A., 42, 2986 (1948).
100. U. S. Ind. Alcohol Co., фр. пат. 837792, 1939 г.; C., 1939, II, 1973.
101. West T. I., West I. P., Allied Chemical Dye Corp., пат. США 2463228, 1949 г.; C. A., 43, 4289 (1949).
102. De Bataafsche N. V., Petroleum Maatschappij, 501278, 1939 г.; C., 1939, II, 487.
103. Langwell H. H., Maddoks Ch., Short G., Distillers Co., англ. пат. 466416, 1937 г.; C., 1937, II, 3529.
104. Langwell H. H., Maddoks Ch., Short I., Distillers Co., фр. пат. 816375, 1937 г.; C., 1938, I, 3112.
105. Soc. franc. catal. génér., итал. пат. 347306, 1936 г.; C., 1938, I, 3264.
106. McKim F. L. W., Cambron A., Can. J. Res., 27, № 11, 813 (1949).
107. Finch H. V., Evans T. W., Desimo M., Shell Development Co., канад. пат. 433589, 1946 г.
108. Tallman I. C., Frederik W., Sullivan, пат. США 2600444, 1952 г.; C. A., 47, 2768 (1953).
109. Geo W., Sears Jr., E. T. du Pont de Nemours Co., пат. США 2615899, 1952 г.; C. A., 48, 1428 (1954); пат. США 26159000, 1954 г.; C. A., 48, 1428 (1954).
110. Nerison I. A., Lincoln R. M., Atlantic Refining Co., канад. пат. 497573, 1953 г.; РЖхим, 1955, № 9, 377.
111. Hisao Kano, Vasuo Miyozawa, яп. пат. 178436, 1949 г.; C. A., 46, 525 (1952).
112. Gould M., Katzen R., пат. США 2799687, 1957 г.; C. A., 51, 15840 (1957).
113. Mawer F. G., ICI Ltd., англ. пат. 560770, 1944 г.; C. A., 40, 4079 (1946).
114. Honorary Advisory Council for Scientific and Industrial Research, англ. пат. 591670, 1948 г.; C. A., 42, 1034 (1948).
115. Nevison I. A., Lincoln R. M., Atlantic Refining Co., пат. США 2491057, 1949 г.; C. A., 44, 2550 (1950).
116. McNamee R. W., Blair C. M., Carbide and Carbon Chem. Co., пат. США 2238474, 1941 г.; C., 1942, I, 1306.
117. Becker S. B., Standard Oil Co. of Indiana, пат. США 2430443, 1947 г.; C. A., 42, 923 (1948).
118. Пат. ФРГ 1066569, 1959 г.; C. A., 55, 11, 10750 (1961).
119. Mitsuo Mitani, Hisao Oka, яп. пат. 179579, 1949 г.; C. A., 46, 1583a (1952).
120. De Bataafsche N. V., Petroleum Maatschappij, англ. пат. 704227, 1954 г.; C. A., 49, 1770 (1955); англ. пат. 754593, 1956 г.; C. A., 51, 3061 (1957).
121. Levy N., ICI Ltd., англ. пат. 675481—2, 1952 г.; C. A., 47, 2768 (1953); пат. США 2585478—9, 1952 г.
122. Hosokawa K., Katsuyshi Hirasu, Isamu Nogucki, Isamu Namiki, Furukawa Electric Co., Ltd., яп. пат. 10338, 1959 г.; C. A., 54, 25391 (1960).
123. Egbert R., Chempatents, Inc., фр. пат. 1106621, 1954 г.; C., 1958, I, 40-3.
124. Alexander W., National Research Council, Canada, пат. США 2842505, 1958 г.; C. A., 52, 17572 (1958).
125. Cambron A., McKim F. L. W., Honorary Advisory Council for Scientific and Industrial Research, пат. США 2562857, 1951 г.; C. A., 46, 1528 (1952).

126. Cambron A., McKim F. L. W., National Research Council, Canada, пат. США 2562858, 1951 г.; C. A., 45, 9774 (1951).
127. Cambron A., McKim F. L. W., Honorary Advisory Council for Scientific and Industrial Research, англ. пат. 663257, 1951 г.; C. A., 46, 4149 (1952).
128. Tollefson E. L., National Research Council, пат. США 2686762, 1954 г.; РЖхим, 1955, № 23, 462.
129. National Research Council, Canada, англ. пат. 728821, 1955 г.; C. A., 49, 15123 (1955).
130. Cambron A., Alexander W., Canadian National Research Council, Ottawa, Can. J. Chem., 34, № 3, 665 (1956); C. A., 50, 11789 (1956).
131. Burtford B. M., Cambron A., National Research Council, Canada, пат. США 2837424, 1958 г.; C. A., 52, 114901 (1958).
132. Alexander W. A., National Research Council, Canada, пат. США 2829116, 1958 г.; C. A., 52, 13145 (1958).
133. Samanaka T., Midorikawa H., Scientific Research Institute, Ltd., яп. пат. 6720, 1956 г.; C. A., 52, 10462 (1958).
134. Tabata M. et al., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 63, 268 (1960); Japan English Summary A. 14, Current Chemical Papers, № 5, 325 (1960); C. A., 56, 3433 (1962).
135. Baccaredda M., итал. пат. 547583, 1956 г.; C. A., 52, 7898 (1958).
136. Scientific Design Co., англ. пат. 950363, 1964 г.
137. Schindler H., Chempatents, Inc., англ. пат., 674412, 1952 г.; C. A., 46, 11514 (1952).
138. Wolff F., Goetze H., Chem. Techn., 14, 600 (1962); C. A., 59, 6237 (1963).
139. De Bataafsche N. V., Petroleum Maatschappij, англ. пат. 829613, 1960 г.; C. A., 54, 14267 (1960).
140. Dover, Chempatents, Inc., фр. пат. 1028181, 1953 г.; C., 1955, II, 11737.
141. Landau R., Chempatents, Inc., пат. США 2766261, 1956 г.; C. A., 51, 7425 (1957).
142. Fridrich W., Gätze H., Chem. Techn., 14, № 10, 600 (1962).
143. Амеен, Hopewell, Allied Chemical Corp., New York, пат. США 3172893, 1965 г.
144. Landal, Guba G., Svoboda M., Vanko A., чехосл. пат. 109847, 1962 г.; опубл. в 1964 г.
145. Scientific Design Co., фр. пат. 1358379, 1962 г. Bull. Offic., № 16, 4652 (1964); белг. пат. 6228302, 1963 г.; C. A., 60, 8688 (1964).
146. Рубаник М. Я., Холявенко К. М., Гороховатский Я. Б., Белая А. А., Попова Е. Н., Щербакowa Г. Д., Укр. хим. ж., 22, 190 (1956).
147. Холявенко К. М., Рубаник М. Я., ЖФХ, 33, 1381 (1959).
148. Холявенко К. М., Дисс., ИФХ АН УССР, Киев, 1959.
149. Холявенко К. М., Рубаник М. Я., Укр. хим. ж., 24, 55 (1958).
150. Egbert R. B., Chempatents, Inc., пат. США 2764598, 1956 г.; C. A., 51, 8802 (1957); РЖхим, 1959, 46735.
151. Landau R., Chempatents, Inc., пат. США 2752362, 1956 г.; C. A., 51, 1283 (1957).
152. Фр. пат. 1137623, 1957 г.
153. McClements W. I., Elliott D. E., Allied Chemical 8T Dye Co., пат. США 2831870, 1958 г.; C. A., 52, 14660 (1958).
154. Lamb F. W., Ethyl. Co., пат. США 2593156, 1952 г.; C. A., 46, 11513 (1952).
155. Raquin V. St. A., Chempatents, Inc., Ltd., фр. пат. 1113310, 1956 г.; C., 1958, I, 1934; РЖхим, 1958, 44191.
156. Hendrickt A., Union Chimique Belge Societe Anonyme, англ. пат. 855762, 1959 г.; J. Appl. Chem., 12, № 3, i-278 (1962).
157. Англ. пат. 960805, 1963 г.; Brit. Plast. Feder. Abs., S. 19, 7088 (1964).



158. Kano et al., *Kōre kagaku dzassi*, 61, № 9, 1157 (1958).
159. Pomrowski T., Wawer A. D., *Chem. stosowana*, 4, 115 (1960); C. A., 54, 22541 (1960).
160. Calingaert G., Ethyl Co., пат. США 2593099, 1952 г.; C. A., 46, 7256 (1952).
161. Sacken D. K., Jefferson Chemical Co., Inc., пат. США 2671764, 1954 г.; C. A., 49, 5511 (1955).
162. Chemische Werke Hüls, фр. пат. 1079601, 1953 г.
163. Evans T. W., Shell Development Co., канад. пат. 432449, 1946 г.; C. A., 40, 3466 (1946).
164. Metzger F. I., пат. США 2805229, 1957 г.; C. A., 52, 2353 (1958).
165. Sacken D. K., Jefferson Chemical Co., Inc., пат. США 2765283, 1956 г.; C. A., 51, 3877 (1957).
166. Chempatents, Inc., англ. пат. 742489, 1955 г.; C. A., 50, 16836 (1956).
167. Alexander W. A., National Research Council, Canada, пат. США 2883346, 1959 г.; C. A., 53, № 21, 20631 (1959).
168. Brengle A. S., Stewart H. R., California Research Co., пат. США 2709173, 1955 г.; C. A., 50, 7124 (1956).
169. Shige Sakuyawa, Isamu Kiguchi, Nippon Catalyst Chemical Industries Co., яп. пат. 9307, 1957 г.; C. A., 52, 15589 (1958).
170. Chempatents, Inc., фр. пат. 1042953, 1951 г.
171. Roth R. I., Chempatents, Inc., Ltd., англ. пат. 711601, 1954 г.; C. A., 49, 11688 (1955).
172. Hendler H., Buldarelli E., Montecatini, пат. ФРГ 1064046, 1954 г.; фр. пат. 1110848, 1956 г.; С., 1958, 1, 4627; итал. пат. 605120, 1957 г.; C. A., 56, 1428 (1962); пат. ФРГ 1124030, 1960 г.; C. A., 57, 13723 (1962).
173. Calingaert G., Ethyl Co., пат. США 2713586, 1955 г.; C. A., 50, 5730 (1956).
174. Burt W. M. E., Burt I. T., Ligett W. B., Ethyl Co., пат. США 2593097, 1952 г.; C. A., 46, 7256 (1952).
175. Chemische Werke Hüls, англ. пат. 736314, 1955 г.; C. A., 50, 8713 (1956).
176. Newby H., Chemische Werke Hüls, англ. пат. 755218, 1956 г.; C. A., 51, 8803 (1957).
177. Англ. пат. 779102, 1957 г.; C. A., 51, 1811 (1956).
178. Endler H., Montecatini, герм. пат. 1125899, 1962 г.; C. A., 57, 7232 (1962); итал. пат. 634057, 1962 г.; C. A., 59, 575 (1963).
179. Harry H. A., Endler Buldarelei E., Montecatini, пат. США 2825701, 1958 г.; C. A., 52, 10463 (1958).
180. Union Chimique Belge, S. A., белг. пат. 592446, 1960 г.; C. A., 55, 10750 (1961).
181. Novella E. C. et al., *Anales Real. soc. esp. fís.*, Ser. B., 54B, 61 (1958); C. A., 52, 20109 (1958).
182. Ianda, Novaky, чехосл. пат. 110759, 1963 г. опублик. в 1964 г.
183. Krings W. et al., *Dynamit A.-G. Vormals Nobel und Co.*, канад. пат. 683200, 1959 г.; Can. Pat. Office Rec., 92(13), 2374 (1964).
184. Iên T., Union Ind. Research Inst., Rept. № 36, 13 (1958); *Chemistry (Taipei)* 7—13 (1959); C. A., 54, 5605, 19630 (1960).
185. Shinnō K., Board of Industrial Technology, яп. пат. 3919, 1955 г.; C. A., 52, 1208 (1958).
186. Teung-ko Jen, *Chemistry (Taipei)*, 209 (1960); C. A., 55, 17610 (1961).
187. Schach A., Krings W., *Dynamit Nobel*, пат. ФРГ 1093344, 1960 г.; C. A., 56, 10978 (1962); пат. ФРГ 1109658, 1961 г.; C. A., 56, 8690 (1962); Cambro A., National Research Council, Canada, фр. пат. 1058904, 1954 г.
188. Lacrvik R., фр. пат. 1259574 (60), C. A., 56, 6706 (1962).
- 188a. Mitani M., Hiaso, Kano, Okamoto T., яп. пат. 179485, 1949 г.; C. A., 45, 9774 (1951).
189. Willard, McClements, Richard, Allied Chemical Corporation, пат. США 2974150, 1961 г.
190. Reyerson L., Oppenheimer H., *J. Phys. Chem.*, 48, № 5, 290 (1944).
191. Heider R. L., Stehman C. I., Monsanto Chemical Co., пат. США 2458266, 1949 г.; C. A., 43, 3445 (1949).
192. Heider R. L., Monsanto Chemical Co., пат. США 2606160, 1952 г.; C. A., 46, 11513 (1952).
193. *Chem. Trade J.*, 119, № 3095, 309 (1946).
194. Egbert R., Chempatents, Inc., пат. США 2777862, 1957 г.; C. A., 51, 8130 (1957); РЖХИМ, 1959, 12712.
195. British Intelligence Objectives Sub-committee (B. Y. O. S.), Notes on Manufacture of Ethylene Oxide by I. G. Farbenindustrie, Final Rep. № 360, London, 1947.
196. Twigg G. H., *Trans. Farad. Soc.*, 42, № 286, 284 (1946).
197. Twigg G. H., *Proc. Roy. Soc. A* 88, 92—141 (1946).
198. Henry A., Kingsley, Franklin, канад. пат. 680500, 1964 г.
199. James J., McKinnis A. C., Union Oil Co. of California, пат. США 2756127, 1956 г.; C. A., 50, 16206 (1956).
200. Bathory I., Magy, Asvanyolaj Fold Gaz Kiserl. Int., Kozlemen, 5, 126—131 (1964); C. A., 61, 16029 (1964).
201. Courter M. L., Mesconney f. W., Shell Oil Co., пат. США 2960511, 1960 г.; Kingsley H., Cleland, F., Shell Internationale Research Maatschappij, белг. пат. 613243, 1962 г.; C. A., 58, № 6, 5638 (1963); канад. пат. 680500, 1961 г.; Can. Pat. Office Rec., 7, 1286 (1964); англ. пат. 989256, 1962 г.; Brit. Pat. Abs., 5, 19 (1965); Courter M., Shell Development Co., пат. США 2756241, 1956 г.; Martin G. R., Dow Chem. Co., пат. США 2920052, 1960 г.
202. Nishikida T. et al., Sumitomo Chemical Co., Ltd., яп. пат. 9687 (62); C. A., 60, 4112 (1964).
203. Белая А. А., Рубаник М. Я., *Кинетика и катализ*, 3, 201 (1962).
204. Рогинский С. З., *ДАН СССР*, 87, 1013 (1952).
205. Metzger K., Andrussov H., пат. США 2178454, 1938 г.; итал. пат. 367109, 1938 г.; С., 1940, 1, 1567; англ. пат. 507538, 1938 г.; С., 1940, 1, 1568.
206. Зимаков П. В., *Усп. хим.*, 28, № 11, 1349 (1959).
207. West T. I., West I. P., пат. США 2463228, 1949 г.; C. A., 43, 4288 (1949).
208. Rudolf, Heider L., Monsanto Chemical Co., пат. США 2587468, 1952 г.; C. A., 46, 9586 (1952).
209. Voge H. H., Atkins L. T., Shell Development Co., пат. США 2680752, 1954 г.; C. A., 49, 4709 (1955); РЖХИМ, 1959, 33658.
210. Куриленко А. И., Кулькова Н. В., Островский В. Е., Темкин М. И., *ДАН СССР*, 123, № 5, 878 (1958).
211. Burt W. M. E., Ethyl Co., пат. США 2593098, 1952 г.; C. A., 46, 7256 (1952).
212. Drummond V. D., Gould M. L., Katzen K., Vulcan Copper Supply Co., пат. США 2752363, 1956 г.; C. A., 51, 1250 (1957).
213. Sherwood P. W., *Chim. et ind.*, 70, № 6, 1078 (1953); *Oil a. Gas J.*, 55, № 40, 150 (1958); *Ind. Chemist*, 35, 409, 126 (1959).
214. Law G. H., Chitwood H. C., Carbide Carbon Chem. Co., англ. пат. 518123, 1940 г.; C. A., 35, 7414; белг. пат. 429485, 1938 г.; С., 1939, 1, 5043 (1941); пат. США 2279467—70; C. A., 36, 5187 (1942).
215. Фр. пат. 1109725, 1954 г.
216. Kummer I. T., *J. Phys. Chem.*, 60, № 5, 666 (1956).
217. Bender R. O., Chempatents, Inc., англ. пат. 687243, 1953 г.; C. A., 48, 2764 (1954); РЖХИМ, 1955, 27444.
218. Schulze W., пат. США 2724986, 1956 г.; C. A., 50, 130821 (1956).
219. Beckmann L. I., Allied Chemical Dye Co., пат. США 2734906, 1956 г.; C. A., 50, 13082 (1956); РЖХИМ, 1958, 3888.

220. Landau R., Saffier A., Chempatents, Inc., пат. США 2814628, 1957 г.; С. А., 52, 5455 (1958).
221. Landau R., Scientific Design Co., Inc., пат. ФРГ 1117096, 1961 г.; С. А., 57, 7232 (1962).
222. Landau R., пат. США 2785186, 1957 г.; РЖхим, 1959, 16392.
223. Peterson E., Sacken D. S., Jefferson Chemical Co., пат. США 2769016, 1956 г.; С. А., 51, 7406 (1957).
224. Chempatents, Inc., New York, пат. США 2653952, 1953 г.; РЖхим, 1955, 19812.
225. Wilson J., Vage H., Stevenson D., Smith A., Atkins L., J. Phys. Chem., 63, № 4, 433 (1959).
226. Britton E. C., Dietzler A. I., Noddings C. R., Ind. Eng. Chem., 43, 2871 (1951).
227. Paul R., Bull. Soc. chim. France, № 3—4, 208 (1946).
228. Данков П. Д., в сб. «Проблемы кинетики и катализа», т. 6, Изд. АН СССР, 1949, стр. 142.
229. Жаброва Г. М., Фокина Е. А., Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 963 (1955).
230. Боресков Г. К., Илларионов В. В., Озеров Р. П., Кильдишева, ЖОХ, 24, 23 (1954).
231. Рогинский С. З., в сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности», Госхимиздат, 1955, стр. 42.
232. Жаброва Г. М., в сб. «Проблемы кинетики и катализа», т. 8, Изд. АН СССР, 1955, стр. 209.
233. Крылов О. В., Рогинский С. З., Третьяков И. П., ДАН СССР, 91, № 6, 1353 (1953); 92, № 1, 75 (1953).
234. Шишаков Н. А., Асаков У. А., Андрущенко Н. К., ЖОХ, 35, 1993 (1961); Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1234; Вол. Ю. Ц., Шишаков Н. А., Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 586.
235. Боресков Г. К., ЖОХ, 32, № 12, 2739 (1958).
236. Bahg H., Jessen V., Ber., 63, 2226 (1930); Зелинский Н. Д., Эйдус Я. Г., Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 190; Hofer L., Peebles W., J. Am. Chem. Soc., 69, 893 (1947).
237. Корнейчук Г. П., Хризман И. А., ЖФХ, 18, 69, 389 (1944).
238. Ушакова В. П., Ройтер В. А., Корнейчук Г. П., Жигайло Я. В., Укр. хим. ж., 23, 191 (1957).
239. Коган Ю. Б., Башкиров А. Н., Камзолкина Е. В., Локтев С. М., Кинетика и катализ, 1, № 3, 393 (1960).
240. Степанов Ю. Н., Марголис Л. Я., Рогинский С. З., ДАН СССР, 133, № 6, 1384 (1960).
241. Moore W. I., Selikson B., J. Chem. Phys., 19, 1539 (1951).
242. Степанов Ю. Н., Марголис Л. Я., Рогинский С. З., ДАН СССР, 135, № 2, 369 (1960).
243. Степанов Ю. Н., Марголис Л. Я., Рогинский С. З., Кинетика и катализ, 2, № 5, 684 (1961).
244. Степанов Ю. Н., Канд. дисс., ИОХ, АН СССР, 1963 г.
245. Мейзенгеймер Р. Г., Вильсон Дж. Н., J. Catalysis, № 2 (1962).
246. Charman D. L., Hall W. A., Proc. Roy. Soc., A, 124, 478 (1928).
247. De Boer I. H., Advances Catal., 9, 472 (1953).
248. Farbwerke Hoechst A. G., англ. пат. 924627, 1963 г.; С. А., 59, 11242 (1963).
249. Марголис Л. Я., Киселев В. А., ДАН СССР, 130, № 5, 1071 (1961).
250. Kummer I. T., J. Phys. Chem., 63, 400 (1959).
251. Aigrain P., Fugas C., Z. Elektrochem., 56, 363 (1952); German I. E., C. r., 236, 238 (1954); Engel H. I., Hauffe K., Z. Elektrochem., 57, 762 (1953).
252. Волькенштейн Ф. Ф., Вестн. МГУ, 12, 79 (1957).
253. De Boer I. H., Advances Catal., 8, 17 (1956).
254. Жаброва Г. М., Усп. хим., 20, вып. 4, 461 (1951).
255. Волькенштейн Ф. Ф., ЖОХ, 22, 311 (1948); 24, 1068 (1950); 25, 1214 (1951); Усп. физ. н., 60, 249 (1956); Усп. хим., 27, вып. 11, 1317 (1958).
256. Рубаник М. Я., Гороховатский Я. Б., Неполное каталитическое окисление олефинов, Изд. «Техника», Киев, 1964, стр. 15, 89—92.
257. West T. I. et al., Allied Chemical 8T Dye Corp., пат. США 2479883, 1949 г.; С., 1950, II 227.
258. West T. I. et al., Allied Chemical 8T Dye Corp., пат. США 2479884, 1949 г.; С., 1950, II, 228.
259. West I. J. et al., Allied Chemical 8T Dye Corp., пат. США 2479885, 1949 г.; С. А., 1950, II, 228.
260. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. 2, 3 Aufl., 1923, S. 1407.
261. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. 1, 3 Aufl., 1923, S. 3021.
262. Abegg R., Auerbach F., Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, T. I, Leipzig, 1908, S. 731.
263. National Research Council, Canada, англ. пат. 773815, 1957 г.; С. А., 51, 15042 (1957).
264. Delaware, Chempatents, Inc., пат. США 688242, 1950 г.
265. Montecatini, итал. пат. 600394, 1959 г.; С. А., 21, 21423 (1961).
266. Пат. США 2809710, 1957 г.; 2814359, 1957 г.; 2794516, 1957 г.
267. Маркевич С. М. и др., Вестник техн.-эконом. инф., 7—8, 90 (1962).
268. Robinson R., Smith W., англ. пат. 916056—7, 1959 г.; J. Appl. Chem., 14, № 6, i-610 (1964).
269. Blume H. et al., англ. пат. 926263, 1963 г.; С. А., 59, 11242, 1963 г.; фр. пат. 1318981, 1963 г.; С. А., 59, 8590 (1963).
270. de Vries G., Peer H., Rec. trav. chim. Pays-Bas, 82, 521 (1963).
- 270a. Пат. США 2953608, 1960 г.; Brit. Plast. Feder. Abstr., 18, № 1, 10 (1963).
271. Bowen B. E. V., Howlett J., Wood W. L., J. Soc. Chem. Ind., 69, № 3, 69 (1950).
272. Spector M., Heinemann H., Erdöl u. Kohle, 14, № 11, 915 (1961); экспресс-информация «Химия и переработка нефти и газа», № 13, реф. 125 (1962).
273. Spector M., Heinemann H., Chem. Ind. Technik, 34, № 2, 120 (1962).
274. Chempatents Inc., англ. пат. 742489, 1953 г.; С., 14179 (1956).
275. Shell International Research Maatschappij, белг. пат. 613243, 1962 г.; англ. пат. 989256, 1962 г.; канад. пат. 680500, 1961 г.
276. Kirk, Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, New York, 1965.
277. Société franç. catal. génér., итал. пат. 347306, 1935 г.; С., 1938, I, 3264.
- 277a. Англ. пат. 755218, 1953 г.
278. Пат. США 2734906.
279. Англ. пат. 878652, 1961 г.
280. Пат. США 2974150, 1961 г.
281. Франк-Каменецкий Д. А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, 1947; Семенов Н. Н., Усп. физ. н., 23, 251 (1940).
282. Schultze G. R., Theil H., J. Erdöl u. Kohle, 5, 522 (1952).
283. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, фр. пат. 1065096, 1954 г.; РЖхим, 1955, № 20, 373; Chem. e ind., 72, № 4, 714 (1954).
284. Bull. officiel de la propriété industr., фр. пат. 1281820, 1961 г.
285. Итал. пат. 553704, 1957 г.
286. Goward, Jones, Bureau of Mines, «Limits of Flammability of Gases and Vapors», Bulletin, 503, 68 (1952).
287. Справочник химика, т. III, стр. 39, Госхимиздат, 1952.

288. Hunsman, Techn. Überwachung Zeitschrift des Tüv., München, 9 (LII), № 8, 225 (1957).
289. Chem. Week, 98, 27 (1966).
290. Пат. США 2831870, 1958 г.
- 290a. Montecatini, англ. пат. 924040, 1963 г.; С. А., 59, 9983 (1963).
291. Orzechowski, McCormack K. E., Can. J. Res., 32, 388 (1954).
292. Chem. Age, 67, № 1738, 539 (1952).
293. Англ. пат. 829613, 1960 г.
294. Chilton C. H., Chem. Eng., 65, № 15, 100 (1958); С. А., 52, 20109 (1958).
295. Corrigan T., Petr. Ref., 32, № 2, 87 (1953).
296. Куриленко А. И., Кулькова Н. В., Баранова Л. И., Темкин М. И., Кинетика и катализ, 3, 208 (1962).
297. Волин Ю. М., Островский Г. М., Садовский А. Е., Слинко М. Г., Чесноков Б. Б., Моделирование и оптимизация каталитических процессов, Изд. «Наука», 1965.
298. Chem. Age, 81, № 2080, 859 (1959).
299. Can. Chem. Process., 42, № 6, 91, 95 (1958).
300. Imhoff D. H., Berg C. H. O., пат. США 2590322, 1952 г., С. А., 46, 10193 (1952).
301. Фр. пат. 1041822, 1953 г.
302. Halcon International, Inc., пат. ФРГ, 1165567, 1964 г.; С. А., 60, 14473 (1964).
303. Nornington J., General Aniline and Film Corp., пат. США 2993916, 1961 г.; С. А., 56, 452 (1962).

## МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА В ОКИСЬ ЭТИЛЕНА НА СЕРЕБРЯНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

При каталитическом окислении этилена на серебряном катализаторе одновременно протекает несколько взаимосвязанных процессов.

Во-первых, происходит взаимодействие компонентов реакционной газовой смеси с поверхностью металла. Эти процессы являются элементарными актами каталитического превращения этилена в окись этилена. Именно при этом рождаются промежуточные соединения, атомы, ионы и радикалы, которые обладают специфическим строением и высокой реакционной способностью. Образование промежуточных соединений начинается на поверхности катализатора в слое толщиной порядка  $10\text{\AA}$ .

Во-вторых, за пределами приповерхностного слоя промежуточные соединения претерпевают дальнейшие превращения уже вдали от поверхности катализатора. Эти процессы до сих пор еще недостаточно выяснены из-за их многостадийности, а также из-за высокой реакционной способности и малого времени жизни промежуточных соединений.

Третью группу составляют процессы, которые протекают в самом катализаторе и приводят к изменению его структуры и поверхностных свойств, а также процессы, обусловленные влиянием различных примесей на эти свойства. Все изменения катализатора связаны с изменением его активности и селективности действия, и поэтому при приготовлении катализатора важно выяснить, как влияют различные факторы на его свойства.

Только отказавшись от эмпирического подхода при поиске катализаторов, можно приблизиться к сознательному подбору компонентов и приготовлению катализаторов с заранее заданными свойствами<sup>1</sup>.

### Характерные свойства основных участников каталитического процесса

Прежде чем переходить к рассмотрению механизма каталитического окисления этилена, целесообразно хотя бы кратко познакомиться с характерными свойствами основных компонентов реакционной системы.

**Серебро.** Это элемент I группы периодической системы Д. И. Менделеева; принадлежит к подгруппе меди. Атомный номер 47 указывает на наличие в атоме серебра полностью заполненного электронного подуровня  $4d^{10}$ , откуда следует, что 46 электронов серебра играют значительно меньшую роль, чем один электрон подуровня  $5s^1$ , который определяет валентность серебра, равную 1. В металлическом серебре атомы упакованы в плотнейшую гранцентрированную решетку с константой  $a = 4,08 \text{ \AA}$ . Радиус атома серебра принимается равным  $1,44 \text{ \AA}$ , а радиус однозарядного катиона —  $1,13 \text{ \AA}$ .

Температура плавления серебра равна  $960^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении, теплота сублимации равна  $68 \text{ ккал/моль}$ . Серебро представляет собой сравнительно мягкий металл с высокой теплопроводностью и с минимальным для металлов удельным внутренним электрическим сопротивлением  $1,47 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$  при  $0^\circ\text{C}$ .

Серебро имеет сродство к электроотрицательным элементам и легко взаимодействует с ними. В этом состоит одна из трудностей получения чистого серебра и в то же время — возможность изменения его свойств путем введения добавок электроотрицательных элементов.

Предполагается существование нескольких соединений серебра с кислородом, в которых серебро проявляет валентность от 1 до 3. Лучше всего изучены получаемые химическим и электрохимическим путем окись, двуокись и трехокись серебра ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{AgO}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ ). Кислородные соединения серебра неустойчивы, однако существует склонность серебра к значительной адсорбции и растворению кислорода при сравнительно невысоких температурах. В некоторых условиях серебро ведет себя как переходный металл с незаполненным  $d$ -подуровнем, приобретая способность к хемосорбции углеводородов, например этилена. Это происходит в присутствии кислорода, который связывает  $s$ -электроны серебра и создает возможность перехода<sup>2</sup> части  $d$ -электронов на уровни  $s$  и  $p$ .

**Этилен.** Молекула этилена имеет плоское строение. В ней имеется четыре связи C—H, расположенные, как было найдено методами инфракрасной спектроскопии, под углом  $120^\circ$ , в отличие от угла  $109^\circ$  в тетраэдрических молекулах метана, этана и других насыщенных углеводородах. Наличием двойной связи между атомами углерода, которая в результате присоединения соответствующих веществ сравнительно легко превращается в простую связь, объясняется способность этилена к реакциям присоединения (гидрирование, окисление и т. д.). Этилен, как и другие газы, почти не сорбируется на чистом серебре<sup>3</sup>. Однако на серебре, частично покрытом кислородом, происходит адсорбция этилена<sup>4</sup>, а также двуокиси углерода и паров воды<sup>3</sup>.

**Кислород.** Этот элемент находится в VI группе периодической системы Д. И. Менделеева и в соответствии с этим имеет

8 электронов в двух оболочках, из которых в первой, или  $K$ -оболочке, содержится два электрона, а во второй, или  $L$ -оболочке (валентная оболочка), — шесть электронов. Нейтральный атом кислорода можно условно характеризовать следующим распределением электронов:

$K$	$L$			$M$
$n = 1$	$n = 2$			$n = 3$
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$
$1s$	$2s$	$2p$		$3s$

Здесь  $n$  — главное квантовое число,  $s$  и  $p$  — побочные квантовые числа, стрелка — условное обозначение электрона с определенным спином. Одинаковыми главным и побочным квантовыми числами могут обладать только два электрона, различающиеся направлением спинов.

Схематически<sup>5</sup> электронная структура атомарного кислорода изображена на рис. 53. Ввиду незаполненности  $p$ -подуровней атом кислорода может принимать два электрона, т. е. проявлять отрицательную валентность, равную 2. Обычно кислород имеет именно такую валентность.

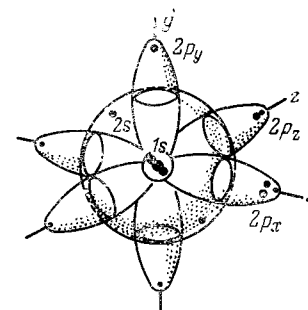


Рис. 53. Схематическое изображение электронной структуры атома кислорода.

Атом кислорода соединяется с атомами кислорода и некоторых других элементов с образованием химических связей, которые являются ковалентными связями (связями с поделенными электронами). Образуя соединения, каждый кислородный атом может приобрести до двух электронов. Молекулы, состоящие только из атомов кислорода, следующие:  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  и  $\text{O}_4$ . Связывание атомов кислорода в группы, состоящие более чем из четырех атомов, по видимому, не происходит.

В газообразном состоянии даже при самых низких температурах молекула кислорода всегда двухатомна. Двухатомная молекула кислорода весьма устойчива — энергия ее термической диссоциации при  $0^\circ\text{K}$  составляет приблизительно  $117 \text{ ккал/моль}$ .

Диссоциация молекулы кислорода на атомы заметна лишь при 1500 °С, а полная диссоциация достигается<sup>8</sup> лишь при температуре ~5000 °С.

Атомарный кислород может присоединить один электрон, превращаясь в однозарядный отрицательный ион  $O^-$ ; при этом выделяется энергия порядка 56 ккал/г-атом. Легко образуется и двухзарядный кислородный ион  $O^{2-}$ .

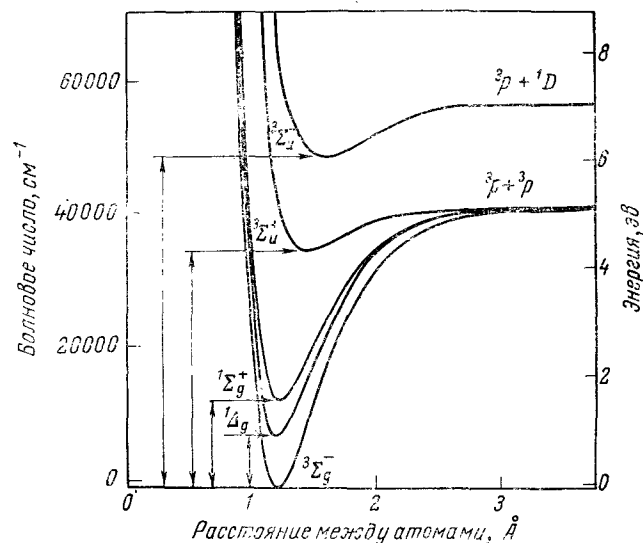


Рис. 54. Кривые потенциальной энергии для известных состояний молекулы кислорода.

Молекула кислорода  $O_2$  парамагнитна, т. е. не все ее электроны образуют пары с противоположно направленными спинами. Спектроскопические данные показывают, что в основном энергетическом состоянии  ${}^3\Sigma_g^-$  молекула кислорода содержит два неспаренных электрона. Полинг<sup>7</sup> постулирует для основного состояния этой молекулы наличие между атомами кислорода не двойной связи, а одной простой связи, окруженной двумя трехэлектронными. С этой точки зрения строение молекулы кислорода будет выглядеть следующим образом:



На рис. 54 представлены кривые потенциальной энергии для известных состояний молекулы кислорода, где  ${}^3\Sigma_g^-$ ,  ${}^1\Delta_g$ ,  ${}^1\Sigma_g^+$ ,  ${}^3\Sigma_u^+$ ,  ${}^3\Sigma_u^-$  — молекулярные термы, т. е. электронные уровни мо-

лекул, а  ${}^3P$  и  ${}^1D$  — атомные термы, т. е. электронные уровни атомов кислорода<sup>8</sup>. Основное нормальное состояние молекулы кислорода обозначено символом  ${}^3\Sigma_g^-$ , все остальные состояния — возбужденные. В результате взаимодействия обеих трехэлектронных связей при одинаковом направлении спинов двух неспаренных электронов устойчивость связи возрастает. Поэтому энергия основного состояния  ${}^3\Sigma_g^-$  на 0,97 эВ (~22 ккал/моль) меньше энергии возбужденного состояния  ${}^1\Delta_g$  (рис. 54). Состоянию  ${}^1\Sigma_g^+$ , энергия которого на 0,67 эВ больше энергии состояния  ${}^1\Delta_g$ , по мнению Полинга<sup>7</sup>, также соответствует одна простая связь, окруженная двумя трехэлектронными связями, но здесь взаимодействие между неспаренными электронами не увеличивает, а уменьшает прочность связи.

Молекулярный кислород в состоянии  ${}^1\Delta_g$  представляет собой «активированный» кислород и имеет повышенную реакционную способность. По этой причине он может вступать в реакции окисления, не идущие под действием нормального кислорода (состояние  ${}^3\Sigma_g^-$ ). За счет электрона, принадлежащего окисляемому атому или молекуле, в возбужденной молекуле кислорода  $O_2^*$  может произойти разрыв одной из трехэлектронных связей с образованием перекисного радикала типа  $R-(O\cdots O)$  с ненасыщенными свойствами свободного радикала<sup>9</sup>. В свою очередь, радикал  $R-(O\cdots O)$  может перейти в обычную перекись  $R-(O-O)-R$  путем разрыва оставшейся трехэлектронной связи в группе  $(O\cdots O)$ .

Итак, наряду с обычной перекисной группой  $-O-O-$ , имеющейся в перекиси водорода (рис. 55) и соответствующей иону  $O_2^{2-}$ , существует однозарядный ион  $O_2^-$ , строение которого, по Полингу<sup>7</sup>, выражается схемой:



Ион  $O_2^-$  содержит нечетное число электронов, один из которых является неспаренным, и по этой причине ион  $O_2^-$  парамагнитен. Сродство молекулы кислорода к электрону, т. е. энергия, выделяемая при образовании иона  $O_2^-$ , оценивается величиной<sup>10</sup> порядка 22 ккал/моль.

Переход молекул кислорода в состояние  ${}^1\Delta_g$  и образование иона  $O_2^-$  может происходить<sup>11</sup> при действии света, при различных видах электрического разряда, при экзотермической эмиссии с

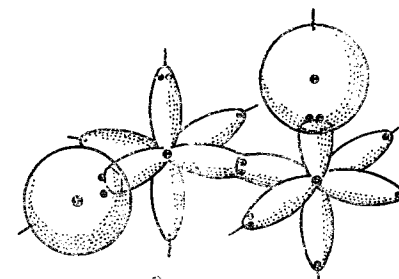


Рис. 55. Схематическое изображение электронной структуры перекиси водорода (шар означает протон).

поверхности твердых тел, в результате взаимодействия молекул кислорода с поверхностями твердых тел.

В табл. 40 приведены термодинамические и кристаллохимические сведения<sup>9, 12</sup> о молекулярных формах кислорода. Из данных

Свойства молекулярных форм кислорода

ТАБЛИЦА 40

Состояние молекулы кислорода O <sub>2</sub>	Расстояние кислород—кислород Å	Диаметр осей, Å		Электронная структура молекулы	Энергия разрыва связи ккал/моль
		малой	большой		
O <sub>2</sub>	1,20	2,4	3,6	O :::: O	117,0
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,27	3,04	4,05	O ···· O	89,8
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1,35	3,34	5,15	O ——— O	47,0

табл. 40 можно заметить постепенное уменьшение прочности химической связи кислород — кислород по мере перехода от нейтральной молекулы кислорода к двухзарядному перекисному иону. Сравнительно высокая прочность молекулярных форм кислорода является основой рассматриваемой ниже перекисной теории, которая утверждает существование большого класса перекисных соединений, наряду с соединениями, содержащими атомарные формы кислорода.

Наиболее распространенными неорганическими кислородными соединениями являются те, в которых кислород содержится в виде атомарного иона O<sup>2-</sup>. Обычно их называют просто окисями, добавляя приставки моно-, ди- и т. д. для обозначения числа кислородных ионов (атомов), например двуокись марганца MnO<sub>2</sub>. Некоторые окислы (AgO, PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> и др.) иногда называют перекисями, но это не совсем правильно. Их следует называть двуокисями, что указывает на настоящую структуру и исключает опасность спутать их с известными перекисями, содержащими группу —O—O—.

Перекисями металлов в собственном смысле этого слова, или пероксисоединениями, называются соединения типа Me<sup>I</sup>O<sub>2</sub>, где Me<sup>I</sup> — условное обозначение однозарядного катиона. Их можно считать производными перекиси водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, поскольку при взаимодействии их с кислотами и водой выделяется перекись водорода. Соединения же типа Me<sup>I</sup>O<sub>2</sub> называют надперекисями, супероксидами или гипероксидами. Они содержат ион O<sub>2</sub><sup>-</sup>, и их можно считать производными кислоты HO<sub>2</sub>, не выделенной из-за малого времени жизни в свободном состоянии (HO<sub>2</sub> называется пергидроксидом<sup>5</sup>). Большая часть супероксидов металлов содержится в кристаллической решетке непрочно связанный кислород-

ный ион O<sub>2</sub><sup>-</sup>, который, находясь в состоянии или крутильных колебаний, или свободного вращения, обеспечивает высокую симметрию кристаллической структуры<sup>12, 13</sup> супероксидов.

Здесь нет необходимости рассматривать особую группу соединений, в состав которых входит парамагнитный ион O<sub>3</sub><sup>-</sup>, так называемых озонидов типа озонида натрия, калия, рубидия и цезия (NaO<sub>3</sub>, KO<sub>3</sub>, RbO<sub>3</sub>, CsO<sub>3</sub>).

### Основные положения перекисной теории и низкотемпературное окисление металлов

В конце XIX в. была создана так называемая перекисная теория, которая обосновывала возможность участия в окислительных процессах молекулярной, или перекисной, формы кислорода. Эта теория учитывала прочность молекулы кислорода, для разрыва которой на атомы требуется значительная энергия (приблизительно 117 ккал/моль), и разнообразные окислительные процессы, происходящие при низких температурах (аутоокисление).

Развитие перекисной теории связано с именами Шинбейна, Клаузиуса, Вант-Гоффа, Гоппе-Зейлера, Траубе, Менделеева и других ученых. Однако общепризнанными творцами ее считаются советский ученый академик А. Н. Бах и немецкий ученый Энглер, которые сформулировали перекисную теорию в наиболее полном виде<sup>14</sup>. Дальнейшее развитие теории низкотемпературного окисления, сопровождавшееся идентификацией образующихся промежуточных продуктов, блестяще подтвердило правильность теории Баха — Энглера.

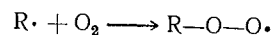
Перекисная теория применима ко многим процессам, в которых органические и неорганические вещества взаимодействуют с молекулярным кислородом при температуре, близкой к комнатной. Обычно эти процессы протекают медленно, так как для спонтанного окисления энергия, активирующая кислородную молекулу без разрушения ее на атомы, доставляется самими окисляемыми веществами.

Характерный для подобных процессов индукционный период (период постепенного накопления активных промежуточных продуктов и увеличения скорости химической реакции), который может меняться в присутствии следов посторонних веществ, указывает, что большинство низкотемпературных процессов окисления протекает по цепному механизму с участием свободных радикалов. В некоторых случаях индукционный период оказывается небольшим, а скорость низкотемпературного окисления — измеримой.

Ржавление железа, полимеризация высыхающих масел, ветривание угля, старение каучука и резины, прогоркание жиров и масел, обмен веществ у бактерий, дыхание животных, ассимиляция двуокиси углерода зелеными растениями, окислительные процессы при усвоении пищи, холоднопламенное горение,

ферментативное брожение и т. д. — все это процессы низкотемпературного окисления.

Первой стадией окисления согласно теории Баха — Энглера является образование активной частицы R со свойствами ненасыщенного соединения (радикала), которая активирует кислород



или образование перекиси



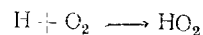
При образовании первичного перекисного соединения уменьшается прочность связи кислород — кислород, которая может быть разорвана в процессе окисления:



Характер образующихся при этом свободных радикалов и направление начальных стадий окисления сильно зависят от температуры, природы среды, природы катализаторов и т. п. Промежуточные продукты чрезвычайно неустойчивы и очень реакционноспособны, поэтому их трудно выделить и идентифицировать.

В качестве примера интересно отметить, что общий механизм даже модельной термической реакции взаимодействия водорода с кислородом<sup>15-17</sup> оказался весьма сложным, так как связан с образованием и исчезновением частиц  $\cdot H$ ,  $\cdot O$ ,  $\cdot OH$ ,  $HO_2$  и  $H_2O_2$  в разнообразных последовательных и параллельных реакциях. Доля каждой из этих реакций в общем процессе определяется температурой, давлением, соотношением количеств водорода и кислорода, конфигурацией реактора и физико-химической природой его материала и т. д. До сих пор способ иницирования термической реакции взаимодействия кислорода с водородом продолжает оставаться предметом обсуждения. Существуют мнения, что инициатором является атомарный водород<sup>15</sup>, образовавшийся в небольших количествах при столкновении молекул, а также, что иницирование обусловлено разложением перекиси водорода<sup>16</sup>.

При анализе вероятного механизма образования перекиси водорода в рассматриваемой термической реакции предполагается<sup>18</sup> возможность образования активного пергидроксила  $HO_2$  за счет прямого соединения в газовой фазе атома водорода с молекулой кислорода:



Была также доказана возможность прямой гетерогенной реакции соединения молекулярных водорода и кислорода, например, на поверхности платины в адсорбированный комплекс  $O_2 \cdot H_2$ , который служит источником перекиси водорода. Специально поставленные эксперименты позволили масс-спектрометрически доказать<sup>19</sup> существование пергидроксила  $HO_2$ . Среднее время жизни

ни пергидроксила  $HO_2$  составляет величину<sup>20</sup> порядка  $10^{-9}$  сек, и это лишний раз подтверждает сложность и быстротечность некоторых стадий окислительных процессов.

Сложность окисления углеводородов кислородом заключается в возможном образовании самых разнообразных перекисных веществ<sup>21</sup>.

Характер соединений кислорода с катализатором имеет особое значение в каталитических процессах окисления на металлических или полупроводниковых катализаторах. Благодаря сродству к электрону кислород вступает в химические соединения с металлами с образованием преимущественно ионных соединений, а на благородных металлах может хемосорбироваться в виде молекулярных и атомарных ионов.

Многие металлы при действии на них кислорода и влаги образуют небольшие количества перекиси водорода. Это означает, что поверхность металла может обладать свойствами свободного радикала и на ней могут образовываться продукты перекисной природы<sup>22, 23</sup>. При окислении же органических веществ для образования перекиси водорода присутствие воды не является обязательным<sup>14</sup>.

Инициаторами реакции окисления на поверхности металла, в частности образования перекиси водорода, считают электроны, отрывающиеся от поверхности металлов<sup>24</sup>. Экспериментальным подтверждением этого является испускание электронов свежешлифованными поверхностями металлов, обнаруженное при сравнительно низких температурах — так называемая экзотермическая эмиссия<sup>25, 26</sup>.

Весьма вероятно, что перекись водорода, которая имеется на поверхности металлов, является вторичным продуктом, а первичными являются перекиси металлов. Приведем некоторые из известных к настоящему времени перекисей и надперекисей металлов:

Перекиси металлов (производные  $H_2O_2$ ):  $Li_2O_2$ ,  $Na_2O_2$ ,  $K_2O_2$ ,  $Rb_2O_2$ ,  $Cs_2O_2$ ,  $(NH_4)_2O_2$ ,  $Hg_2O_2$ ,  $CaO_2$ ,  $ZnO_2$ ,  $SrO_2$ ,  $BaO_2$ ,  $CdO_2$ .

Надперекиси металлов (производные  $HO_2$ ):  $LiO_2$ ,  $NaO_2$ ,  $KO_2$ ,  $RbO_2$ ,  $CsO_2$ ,  $CaO_4$ ,  $BaO_4$ ,  $SrO_4$ .

Надперекиси отличаются от перекисей большей легкостью выделения кислорода и большей реакционной способностью.

Сейчас еще нет простых и точных способов, которые позволили бы определять, какие соединения являются истинными перекисными соединениями. Однако известно, что образовывать перекиси способны элементы с электроотрицательностью ниже 2,1, т. е. более низкой, чем у водорода<sup>27</sup>.

То обстоятельство, что образование перекисей характерно для щелочных и щелочноземельных металлов, приводит к выводу о возможном образовании перекисей теми металлами, которые имеют теплоты атомизации, т. е. теплоты разложения на свобод-



ные атомы, меньшие или близкие к теплоте атомизации кислорода. В таких случаях энергия, выделяющаяся при образовании связей кислород — кислород, больше энергии, выделяющейся при образовании связей металл — металл, т. е. при образовании перекисных соединений полнее используются силы химического сродства кислорода к металлу<sup>13, 28, 29</sup>.

Диффракционными методами удалось доказать существование надперекисных соединений благородных металлов, в том числе платины, палладия, золота и серебра<sup>30-32</sup>. Причину возникновения перекисей на поверхности благородных металлов усматривают в действии поверхностных примесей. Менее прочно связанные друг с другом поверхностные атомы металла еще более «разрыхляются» некоторыми примесями. При этом энергия атомизации благородного металла снижается до величины, близкой к теплоте атомизации кислорода, и образуются перекисные соединения.

Термическая стойкость перекисных соединений типа  $Me_2O_2$  уменьшается с увеличением электроотрицательности металлов. Наиболее устойчивы перекиси щелочных металлов, менее устойчивы перекиси щелочноземельных металлов, цинка и кадмия, мало устойчивы перекиси меди и ртути. Термическая стойкость супероксидов типа  $MeO_2$  также зависит от номера атома, строения электронной оболочки, электроотрицательности металла. Прочность связи кислорода с металлом в супероксидах значительно меньше, чем в перекисях металлов, тогда как связь кислород — кислород, наоборот, более прочна в супероксидах и менее прочна в перекисях металлов.

#### Процессы, происходящие в системе серебро — кислород

Взаимодействие поверхности серебряного катализатора с компонентами реакционной газовой смеси является наиболее существенной стадией каталитического процесса окисления этилена. При этом важно знать, в какой форме находится кислород на поверхности серебра, т. е. в виде каких частиц из следующих известных:  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $O_3$  или  $O_3^-$ . От этого зависят такие свойства поверхностных соединений серебра и кислорода, как состав, строение, термическая стойкость и особенно прочность связей металл — кислород, определяющая реакционную способность этих соединений. Поэтому стадия образования нестойких поверхностных кислородных соединений серебра, которые сравнительно легко разрушаются, образуя активные промежуточные продукты (например, перекись этилена), способные повести процесс превращения дальше — в те или иные конечные продукты (окись этилена, двуокись углерода, вода и т. п.), — является чрезвычайно важной при каталитическом окислении. Иными словами, форма кислорода может влиять на вид кинетических уравнений процесса каталитического окисления этилена.

Для установления механизма окислительного процесса широко используются данные об адсорбции компонентов реакционной смеси на катализаторе. Особенно полезными оказываются сведения, полученные в том температурном интервале, в котором происходит процесс, поскольку и скорость хемосорбции, и так называемая степень заполнения поверхности катализатора зависят от температуры.

Многие исследователи отмечали поразительное свойство серебра адсорбировать значительное количество кислорода в интервале температур от  $-193$  до  $+300^\circ\text{C}$ . Таким образом, взаимодействие серебра с кислородом принадлежит к низкотемпературным процессам окисления, и вопрос о форме кислорода, атомарной или молекулярной, приобретает определенный интерес. Следует также учесть, что хорошо известные кислородные соединения — окись и двуокись серебра ( $Ag_2O$  и  $AgO$ ) при этих температурах термодинамически нестойки и поэтому должны относительно легко разрушаться.

Ле Шателье<sup>33</sup> впервые показал обратимость взаимодействия серебра и газообразного кислорода. Позднее изучалось<sup>34, 35</sup> равновесие в системе окись серебра — кислород в интервале температур  $302-445^\circ\text{C}$  и  $374-500^\circ\text{C}$ . При адсорбции кислорода серебром энергия активации в интервале  $0-184^\circ\text{C}$  изменялась<sup>36</sup> от 17 до 13 ккал/моль. При изучении<sup>3</sup> равновесия и кинетики процесса адсорбции кислорода на серебре в интервале  $170-200^\circ\text{C}$  подтвердилось предположение, что при взаимодействии кислорода с серебром образуется окись серебра  $Ag_2O$ , мономолекулярный слой которой образуется на поверхности металла.

Термодинамические величины, в частности константы равновесия, вычисленные различными исследователями<sup>33-37</sup> в предположении распада молекулярного кислорода при взаимодействии с серебром на атомы и образования окиси серебра  $Ag_2O$ , оказались удовлетворительно совпадающими. Однако впоследствии была замечена быстрая и медленная<sup>3</sup>, прочная и непрочная адсорбция<sup>3, 38-40</sup> кислорода на серебре и сделано предположение о существовании прочной связи кислорода с серебром при низких температурах, которая с повышением температуры переходит в еще более устойчивую связь<sup>40, 41</sup>. Количество кислорода, растесренного в расплавленном серебре, пропорционально квадратному корню из величины давления<sup>42, 43</sup>.

При минусовых температурах хемосорбция кислорода на чистой поверхности серебра протекает слишком быстро, чтобы можно было изучить кинетику этого процесса<sup>2</sup>. За быстрой стадией обычно идет стадия медленного поглощения кислорода с растворением его в поверхностных слоях серебра. Скорость адсорбции кислорода на серебре снижается приблизительно в 100 000 раз<sup>44</sup> при заполнении поверхности на 70%. При нормальных условиях поверхность серебра необратимо<sup>45</sup> покрывается кислородом на



44%, а теплота адсорбции кислорода на серебре составляет приблизительно 5,2 ккал/г-атом, приближаясь к теплоте образования окиси серебра<sup>46</sup>.

Обычно взаимодействие кислорода с серебром протекает не только на поверхности, но распространяется в глубь металла. При сравнительно невысоких температурах порядка 250 °С кислород значительно растворяется в серебре<sup>47</sup>, и такие понятия, как заполнение поверхности катализатора, могут в этих условиях терять смысл.

При низких температурах активированный светом кислород адсорбируется на посеребренных стенках кварцевого сосуда в виде атомов, которые прочно удерживаются поверхностью серебра, не десорбируются и не рекомбинируют даже при комнатной температуре. Количество адсорбированного кислорода при этом не зависит ни от давления, ни от интенсивности света<sup>48</sup>.

Скорость процесса окисления серебра в газовом разряде подчиняется параболическому закону. В этих условиях окисление идет не только на поверхности, но и значительно глубже, тогда как при термическом окислении предполагается существование мономолекулярного слоя окиси серебра, образованной молекулярным кислородом<sup>49</sup>. Электрохимические исследования также подтверждают существование различных по прочности связей кислорода с поверхностью серебра<sup>50</sup>.

При изучении оптическим методом<sup>51</sup> кинетики окисления серебра озоном было найдено, что окисление металла прекращается при достижении толщины пленки окисла 60—70 Å. При использовании влажного озона образовались более толстые пленки вещества, которое считали перекисью серебра.

Продуктом взаимодействия серебра с обычным кислородом при невысоких температурах является обнаруженное оптическим методом кислородное соединение, которое начинает разрушаться при 180 °С, а при 250—280 °С не существует даже в виде следов на поверхности серебра. Последнее обстоятельство весьма интересно, так как именно в интервале 250—280 °С происходит каталитическое окисление этилена на серебряном катализаторе.

Изучение электрофизических свойств серебра позволяет сделать определенные выводы о форме кислорода, связанного с поверхностью катализатора. Измерения электропроводности тонких пленок серебра могут дать сведения об изменениях концентрации электронов в металле. Поскольку кислород является акцептором электронов, следует ожидать смещения электронов к адсорбированному кислороду и уменьшения поверхностной проводимости металла. Отсюда следует вывод о возникновении отрицательного заряда на кислороде, адсорбированном на серебре, или о его поляризации<sup>52—55</sup>.

Измерения работы выхода электронов или поверхностного потенциала также позволяют следить за перемещениями электро-

нов. Если работа выхода электронов возрастает, то это говорит о переходе электронов катализатора к адсорбированным молекулам. Возрастание поверхностного потенциала серебра при адсорбции кислорода равно<sup>56, 57</sup> приблизительно 0,2—0,3 в, и это подтверждает возможность отрицательной поляризации кислорода на поверхности катализатора.

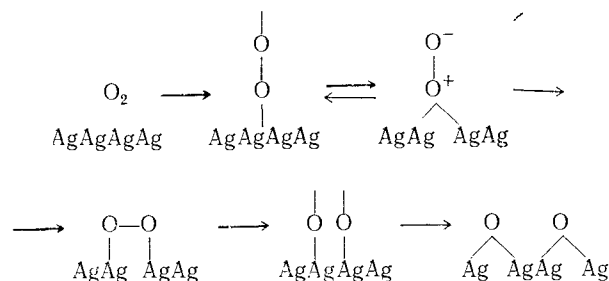
Мнения исследователей разделились по вопросу о форме поверхностного иона кислорода. Одни<sup>52, 57</sup> считают возможным существование на поверхности серебра отрицательного двухзарядного иона  $O^{2-}$ . Другие, в согласии с перекисной теорией Баха — Энглера, считают возможным образование на поверхности серебра молекулярных перекисных<sup>56</sup> ионов  $O_2^-$ , которые при взаимодействии с органическими веществами могут образовывать гидроперекиси<sup>58</sup>. Возможно<sup>53, 59—61</sup>, что на поверхности серебра в зависимости от различных условий могут одновременно существовать атомарные и молекулярные ионы кислорода.

Трепнел<sup>62</sup> допускал возможность хемосорбции на серебре молекулярных ионов  $O_2^-$ , считая, что концентрация последних и скорость их образования зависят от температуры и степени заполнения поверхности серебра<sup>55, 59</sup>. Принимается, что уже при 290 °С кислород может на поверхности серебра заметно диссоциировать на атомы, т. е. в этих условиях одновременно могут существовать молекулярный и атомарный кислород. Это предположение основано на большой подвижности кислорода на серебре, которая обнаруживается методом изотопного обмена<sup>63, 64</sup>. Большая подвижность кислорода указывает на малую прочность его связи с кристаллической решеткой серебра. В кристаллических структурах обычных окисных катализаторов подвижность кислорода мала, а изотопный обмен кислорода начинается при температурах на 100—200 °С выше температуры начала каталитической реакции<sup>65</sup>, тогда как на серебре изотопный обмен замечен как раз в диапазоне температур, в котором происходит окисление этилена.

При изучении электрохимических процессов образования кислородных соединений серебра было обнаружено несколько близких по строению веществ<sup>66</sup>. Вероятно, помимо окиси двухвалентного серебра  $Ag_2O$ , иногда неправильно называемой перекисью, может действительно существовать<sup>5</sup> перекись одновалентного серебра  $Ag_2O_2$ .

Предполагается, что при окислительных процессах кислород постепенно претерпевает ряд изменений и может находиться в различных формах — и в молекулярной, и в атомарной. Связь кислорода с поверхностью катализатора постепенно упрочняется; первоначальная форма, сохраняющая еще молекулярную структуру кислорода — поверхностная перекись, — в определенных условиях превращается в поверхностные окислы, и этот процесс является началом целой серии дальнейших превращений, играющих существенную роль при окислении<sup>67</sup>.

Следующая схема<sup>68</sup> взаимодействия металлического серебра с газообразным кислородом предусматривает ряд превращений кислорода на поверхности серебра с образованием в качестве конечного продукта окиси серебра:



Подвижность кислорода на поверхности серебра тесно связана с подвижностью поверхностных слоев самого металла. Подтверждением этого являются результаты изучения термического травления серебра<sup>69-71</sup>. Уменьшение массы образцов серебра и изменение топографии поверхности при 600—750 °C было приписано образованию сильно летучего окисла серебра<sup>72</sup>.

Во время процесса окисления при температурах ниже температуры плавления серебра создаются электрические и термические поля, которые облегчают испарение металла и поверхностную миграцию его атомов; при этом образуются четко выраженные грани с простыми кристаллографическими индексами. Поверхностная миграция атомов серебра происходит и при температурах<sup>73, 74</sup> ниже 280 °C, при этом на пленках толщиной в 30—100 диаметров атомов могут развиваться атомные сетки с кристаллографическими индексами (111).

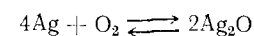
Кислород, в отличие, например, от азота, благоприятствует поверхностной миграции атомов серебра и развитию граней с наименьшей поверхностной энергией. Поверхность серебряного катализатора претерпевает существенные изменения: вблизи поверхности деформируется решетка металла, изменяются межатомные расстояния и т. д. Константа  $a$  кристаллической решетки серебра, являющегося достаточно мягким металлом, может увеличиваться<sup>75</sup> приблизительно на 1%. Изменение поверхности не может не приводить к значительным изменениям активности и селективности катализатора.

Характер связи атомов кислорода с поверхностью серебра можно определить дифракционными методами исследования. Однако и здесь существуют различные мнения. Результаты электронографического и рентгенографического изучения промышленных катализаторов до и после их использования в процессе окисления этилена показывают, что не всегда можно найти изменение констант кристаллической решетки и степени упорядоченности и

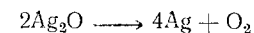
дисперсности серебра, а также обнаружить промежуточные поверхностные соединения<sup>63</sup>. И это следует рассматривать лишь как подтверждение сложности и тонкости явлений, происходящих при каталитическом окислении этилена на серебряном катализаторе. Иногда получаемые результаты трудно интерпретировать<sup>57, 76</sup>.

Еще не удалось подтвердить, что те значительные количества кислорода, которые адсорбируются на поверхности серебра, образуют окись серебра. Имеются как раз обратные результаты, основанные на изучении разложения окиси серебра при температурах от 100 до 350 °C и говорящие лишь о возможном разложении окиси серебра на составляющие элементы. При рентгенографическом исследовании процесса термического разложения окиси серебра<sup>77</sup> был обнаружен переход кристаллической решетки окиси серебра в кристаллическую решетку металлического серебра. Весьма настораживает и то обстоятельство, что во многих упомянутых выше работах единственно возможным продуктом взаимодействия кислорода и серебра считается окись серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

До последнего времени существовало также очевидное противоречие между обратимостью взаимодействия газообразного кислорода с серебром<sup>33</sup> и необратимостью термического разложения окиси серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  при невысоких температурах. Это обстоятельство приводит к выводу, что уравнение



которое обычно пишут для равновесия в системе серебро — кислород, неверно, поскольку доказана правомерность лишь одного уравнения<sup>77</sup>:



Здесь снова возникает вопрос, в какой же форме находится кислород на поверхности серебра и какому уравнению должно подчиняться равновесие в системе серебро — кислород?

Масс-спектрометрический анализ<sup>78</sup> частиц кислорода, снимаемых с поверхности серебра при ионной бомбардировке, убедительно доказывает присутствие на поверхности серебра молекулярных ионов кислорода  $\text{O}_2$ . Наряду с ними обнаружены и атомарные ионы кислорода, но их появление можно легко объяснить, если учесть возможность диссоциации находящегося на поверхности серебра молекулярного кислорода под действием бомбардирующих ионов с высокими энергиями, например ионов инертных газов.

Существование молекулярного кислорода на поверхности серебра доказывается также и результатами прямого электронографического анализа тонких поверхностных слоев серебряных катализаторов. При этом обнаружено<sup>79, 80</sup> ранее неизвестное соединение серебра с кислородом, которое имеет кубическую гранецент-

## Результаты анализа электронограммы супероксида серебра

Межплоскостное расстояние $d$ Å	Интенсивность дифракцион- ных рефлексов отн. ед.		Кристаллографичес- кий индекс дифрак- ционного рефлекса $hkl$	Константа $a$ кубической решетки Å	Межплоскостное расстояние $d$ Å	Интенсивность дифракцион- ных рефлексов отн. ед.		Кристаллографичес- кий индекс дифрак- ционного рефлекса $hkl$	Константа $a$ кубической решетки Å
	$I_{\text{эксп.}}$	$I_{\text{теор.}}$				$I_{\text{эксп.}}$	$I_{\text{теор.}}$		
3,21	6	5	111	5,55	1,135	7	8	422	5,55
2,78	10	10	200	5,56	1,07	2	1	333/511	5,56
1,96	10	10	220	5,55	0,985	2	1	440	5,57
1,68	5	6	311	5,56	0,940	1	1	531	5,56
1,61	5	5	222	5,58	0,927	4	5	600/442	5,55
1,39	1	2	400	5,56	0,880	1	1	620	5,56
1,27	1	1	331	5,53	0,848	1	1	533	5,55
1,24	9	10	420	5,53	0,840	1	1	622	5,57

рированную элементарную ячейку типа ячейки хлористого натрия с константой решетки  $a = 5,56 \text{ Å}$ . На рис. 56 представлена электронограмма обнаруженного соединения, а в табл. 41 — результаты анализа этой электронограммы.

На рис. 57 представлена построенная по экспериментальным данным кривая радиального распределения, максимумы которой

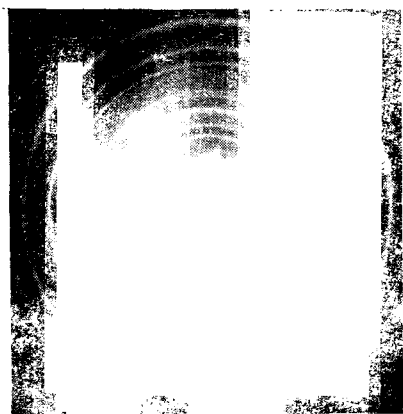


Рис. 56. Электронограмма супероксида серебра.

характеризуют наиболее вероятные межатомные расстояния. Там же изображен фрагмент структуры супероксида серебра, которая аналогична структуре хлористого натрия<sup>81</sup>. Черные шары — катионы серебра, белые шары — анионы молекулярного кислорода  $\text{O}_2^-$ .

Изучение распределения электронной плотности по координатной плоскости (100) кристалла супероксида серебра подтверждает для него структуру хлористого натрия, а отношение найденных электронных плотностей для катиона серебра и аниона кислорода  $\text{O}_2^-$  мало отличается от отношения

чисел электронов в указанных ионах. Молекула супероксида серебра обладает высокой степенью симметрии и этим отличается от известных кислородных соединений серебра. Бóльшее время

прогрева серебра в кислороде при температурах порядка  $180^\circ\text{C}$  приводит к упорядочению структуры, к росту размеров кристаллов до многих сотен ангстрем, к более четко выраженным преимущественным ориентировкам.

Кристаллохимический и структурный анализ супероксида серебра подтверждает наличие в этом соединении перекисного аниона (супериона) и стехиометрическую формулу супероксида

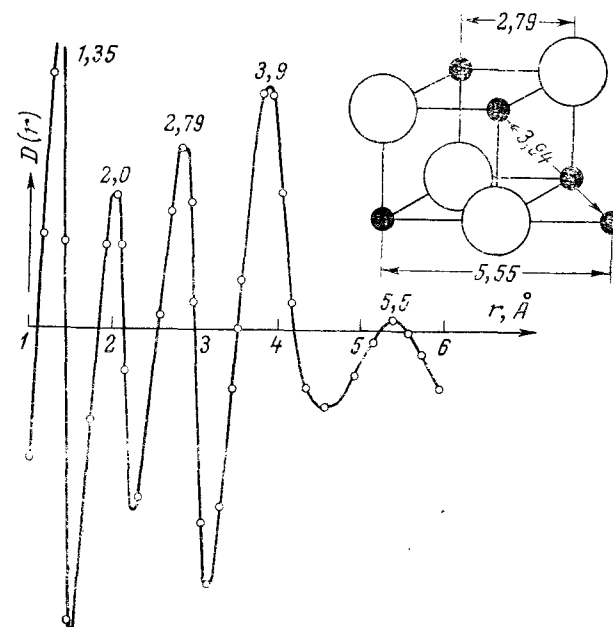
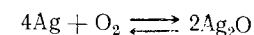


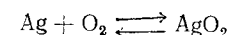
Рис. 57. Кривая радиального распределения, характеризующая наиболее вероятные межатомные расстояния в супероксиде серебра:

$$a = 5,55 \text{ Å}; \quad \frac{a\sqrt{2}}{2} = 3,94 \text{ Å}; \quad \frac{a}{2} = 2,78 \text{ Å}$$

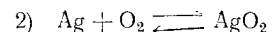
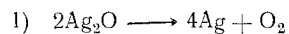
$\text{AgO}_2$ . Небольшая прочность связи металл — кислород и высокосимметричная структура супероксида серебра указывают на значительную подвижность кислорода, который либо совершает крутильные колебания, либо находится в состоянии свободного вращения. Все это дает основание утверждать, что при равновесии в системе серебро — кислород при температуре около  $200^\circ\text{C}$  справедливо не обычно используемое уравнение



а следующее уравнение:



В системе окись серебра — кислород происходят два процесса, причем только второй из них обратим:



В соответствии со вторым уравнением для супероксида серебра определены<sup>3</sup> теплота образования, изменение изобарного потенциала и энтропии, которые оказались равными<sup>32</sup> соответственно:

$$\Delta H_{298} = -7180 \text{ кал/моль}; \quad \Delta G_{298} = -2625 \text{ кал/моль}$$

$$\Delta S_{298} = -15,25 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$$

Прежние утверждения о невозможности существования перекиси серебра и о протекании лишь атомарной монослойной адсорбции газообразного кислорода на серебре опровергаются, ибо перекисная теория Траубе — Менделеева — Баха — Энглера оказалась применимой и к серебру.

Образование супероксида серебра  $\text{AgO}_2$  не является исключением, поскольку были обнаружены супероксиды и таких благородных металлов, как плагина, золото и палладий<sup>30, 31</sup>. Все они образуются при температурах около 200 °С, имеют кубическую гранецентрированную решетку с одинаковой константой  $a = 5,55 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Анализ этих соединений приводит к признанию дефектности их структуры, обусловленной существованием значительного числа вакансий в тех местах, где могут располагаться катионы. Это подтверждает предложенный ранее механизм образования поверхностных перекисных соединений, по которому сначала происходит адсорбция молекул кислорода, связанная с переходом электронов металла к молекулам кислорода, а затем образуется двойной электрический слой, под действием которого металл начинает постепенно проникать в кислородный слой, а кислород — в слой металла. В зависимости от степени проникания и происходит некоторая перестройка решетки супероксида, сказывающаяся на ориентировке кристаллов, но не влияющая<sup>30</sup> заметным образом на величину константы  $a$ .

Важнейшим свойством супероксидов благородных металлов, и особенно серебра, является их нестойкость — способность к легкому разрушению из-за невысокой прочности химической связи металл — кислород. Поверхность серебра после разрушения супероксида существенно меняется: возникают преимущественные ориентировки, увеличивается дисперсность кристаллов и т. д.

О существовании перекисей металлов, а также о способности молекулярного иона кислорода к вращению в решетке можно говорить как о весьма распространенных явлениях. Прежние неудачные попытки обнаружить поверхностные перекиси благородных металлов дифракционными методами, приведшие даже к отрицанию самой возможности существования перекисей серебра, мож-

но объяснить относительно небольшой толщиной поверхностной перекисной пленки на металле, состоящей в основном из больших молекулярных ионов кислорода, «рассеивающая» способность которых по сравнению с серебром невелика. В последнее время удалось не только электронографически, но и рентгенографически показать существование супероксида серебра. Рис. 58 представляет собой дебаграмму порошка серебра, обогащенного супероксидом серебра (длина волны рентгеновских лучей 1,54 Å). На дебаграмме можно видеть дифракционные рефлексы, характерные и для чистого серебра, и для супероксида серебра.

Рис. 58. Дебаграмма смеси супероксида серебра и металлического серебра, снятая на излучении меди.

Итак, можно сделать вывод, что в системе кислород — серебро при сравнительно низких температурах кислород может обратимо сорбироваться на серебре, образуя супероксид серебра. Взаимодействие кислорода с серебром не всегда ограничивается поверхностностью, поскольку кислород может проникать и в глубь металла. Кислород на поверхности серебра сохраняет высокую подвижность, а поверхностные катионы самого серебра могут мигрировать и способствовать тем самым уменьшению поверхностной энергии. Кислород при адсорбции на серебре из многочисленных возможных форм сохраняет форму молекулярного иона  $\text{O}_2$ , образуя с серебром поверхностное соединение (супероксид серебра) в соответствии с перекисной теорией окисления Баха — Энглера.

Супероксид серебра в интервале температур 100—300 °С является весьма нестойким и может служить источником возбужденных молекул  $\text{O}_2^*$ , тогда как при более низких температурах он достаточно стабилен, вследствие чего к нему можно применить термин «замороженный радикал». Образование возбужденных молекул  $\text{O}_2^*$  возможно уже при температурах каталитической реакции, и этому может способствовать экзоэлектронная эмиссия с поверхности серебра, которая в условиях катализа возбуждается так же, как при воздействии электромагнитных и корпускулярных излучений или в результате механической обработки<sup>122</sup> катализатора.

Возможность возникновения возбужденных молекул  $\text{O}_2^*$  на поверхности золота и платины<sup>123, 124</sup> подтверждается спектроскопическими исследованиями<sup>126</sup>.

## Кинетика окисления этилена на серебре

Серебро является пока единственным практически применяемым катализатором для окисления этилена в окись этилена. Однако каталитические свойства серебряного катализатора (активность и селективность) определяются не только его химическим составом, но и особым состоянием поверхности, т. е. зависят от метода его приготовления.

В серебро вводят различные добавки для создания пористой структуры и развития поверхности, для увеличения механической прочности, теплопроводности, стойкости к спеканию и к действию каталитических ядов, а также для повышения селективности<sup>83-85</sup>. Очищенное от примесей серебро обладает малой селективностью и не пригодно в качестве промышленного катализатора, но даже небольшие количества определенных примесей могут изменять его селективность<sup>85-91</sup>.

Особое значение при выборе оптимальных условий окисления этилена в промышленности, при расчете контактных аппаратов и математическом моделировании процесса имеют кинетические закономерности, которые определяют зависимость скорости реакции окисления этилена от температуры, давления, а также от концентрации реагентов и продуктов реакции<sup>112-115</sup>. Изучение кинетики необходимо и для выяснения механизма реакции, т. е. для установления последовательности различных превращений исходных веществ через промежуточные соединения в конечные продукты. Многочисленные исследования были посвящены определению условий окисления различных газовых смесей, как бедных, так и богатых этиленом<sup>92-94</sup>.

О путях образования различных продуктов окисления этилена было высказано несколько точек зрения. Согласно одной из них, этилен превращается сначала в соединения низшей степени окисления, а последние окисляются далее вплоть до двуокиси углерода и воды. При этом избирательность процесса (селективность действия катализатора), например преимущественное превращение этилена в окись этилена, определяется соотношением скоростей дальнейшего превращения промежуточных продуктов. Существует также мнение, что образование различных продуктов происходит независимыми, параллельными путями и избирательность процесса окисления этилена определяется исключительно тем направлением, по которому катализатор направляет реакцию. Кроме того, имеется точка зрения, объединяющая две предыдущие: предполагается, что количество продуктов, образовавшихся по параллельному или последовательному пути, зависит от температуры, давления, свойств катализатора и других факторов.

Выбор пути повышения селективности серебряного катализатора, а следовательно, и рентабельности каталитического окисления этилена, определяется тем, какая из приведенных точек зре-

ния верна. Если считать правильной последовательную схему, необходимо быстро отводить продукты неполного окисления этилена из зоны реакции, быстро охлаждать реакционную смесь и т. п. Если же исходить из параллельной или параллельно-последовательной схем окисления, то необходимо обращать особое внимание на подбор катализаторов и возможность изменения их свойств.

Схема последовательного окисления сначала этилена в окись этилена, а затем окиси этилена в двуокись углерода и воду была выдвинута<sup>95</sup> в результате изучения кинетики окисления этилена на посеребренной пемзе в интервале температур 252—297 °C при времени контакта 4,5—360 сек. Уравнения скоростей образования окиси этилена ( $w_1$ ) и двуокиси углерода ( $w_2$ ) из этилена, а также двуокиси углерода из окиси этилена ( $w_3$ ) имели следующий вид:

$$w_1 + w_2 = 1000 \sqrt{U} \cdot e^{-\frac{13000}{RT}} C_{O_2}$$

$$w_3 = 4 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{21000}{RT}} C_{O_2} C_{O_3}.$$

где  $U$  — расход газовой смеси, л/ч;  
 $C_{O_2}$  и  $C_{O_3}$  — концентрации кислорода и окиси этилена, объемн. %.

Если бы эти уравнения оказались верными, то селективность катализатора можно было бы регулировать, изменяя такие макроскопические факторы, как, например, скорость газового потока. Однако этот вывод не был подтвержден последующими исследованиями.

Твигг<sup>52</sup> установил, что двуокись углерода может образоваться и из окиси этилена, и из этилена, т. е. окисление этилена идет по параллельно-последовательной схеме. Кинетические уравнения для скоростей образования окиси этилена ( $w_1$ ) и двуокиси углерода ( $w_2$ ) были даны в следующем виде:

$$w_1 = k_1 C_{C_2H_4}^{0.45} C_{O_2}^{0.55}$$

$$w_2 = k_2 C_{C_2H_4}^{0.3} C_{O_2}^{1.1}$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скоростей соответствующих реакций;  
 $C_{C_2H_4}$  и  $C_{O_2}$  — концентрации этилена и кислорода.

Анализ уравнений указывает на повышение избирательности окисления с увеличением концентрации этилена и на ее уменьшение с ростом концентрации кислорода. При этом отмечалась малая вероятность окисления окиси этилена до двуокиси углерода и воды. Для объяснения приведенных кинетических закономерностей были сделаны следующие предположения<sup>52</sup>:

1) происходит слабая адсорбция этилена на катализаторе;

2) вследствие значительной адсорбции кислорода и возможной диссоциации кислородной молекулы на поверхности серебра поверхность катализатора покрывается отрицательно заряженными атомарными ионами кислорода;

3) этилен окисляется при столкновении молекулы этилена из газовой фазы с кислородом, хемосорбированным на серебре, причем встреча одной молекулы этилена с одним атомом кислорода приводит к образованию окиси этилена, а при встрече одной молекулы этилена с двумя атомами кислорода образуется двуокись углерода и вода;

4) стадия взаимодействия этилена с кислородом обратима и существует возможность распада окиси этилена на этилен и кислород на поверхности серебра;

5) возможна изомеризация окиси этилена в ацетальдегид и быстрое окисление последнего до двуокиси углерода и воды.

Независимое образование окиси этилена, двуокиси углерода и воды было установлено на серебре, промотированном барием<sup>96, 97</sup>, но зависимость селективности процесса окисления от содержания этилена и кислорода в реакционной смеси оказалась обратной приведенной ранее<sup>52</sup>. Для скоростей образования окиси этилена ( $\omega_1$ ) и двуокиси углерода ( $\omega_2$ ) были выведены следующие уравнения<sup>96</sup>:

$$\omega_1 = C_{C_2H_4}^{0,65} C_{O_2}^{0,7}$$

$$\omega_2 = C_{C_2H_4}^{0,65} C_{O_2}^{0,3}$$

где  $C_{C_2H_4}$  и  $C_{O_2}$  — концентрации этилена и кислорода.

Из этих уравнений следует, что скорости  $\omega_1$  и  $\omega_2$  увеличиваются пропорционально концентрации этилена в степени 0,65. Экспериментально установлено, что указанные зависимости справедливы главным образом при малых концентрациях этилена, а при больших концентрациях скорость  $\omega_1$  может снижаться из-за торможения реакции адсорбирующимся на катализаторе этиленом, уменьшая селективность процесса. Рост избирательности процесса окисления с увеличением концентрации кислорода был подтвержден последующими работами<sup>98</sup>. Для скорости образования окиси этилена было предложено обобщенное эмпирическое уравнение:

$$\omega_1 = k p_{C_2H_4}^a p_{O_2}^b$$

где  $p_{C_2H_4}$  и  $p_{O_2}$  — парциальные давления этилена и кислорода в реакционной смеси;  $k$ ,  $a$  и  $b$  — экспериментальные константы<sup>97</sup>, зависящие от температуры, как это видно из следующих данных:

$t, ^\circ C$	$k$	$a$	$b$
240	0,00701	0,365	0,667
260	0,0141	0,316	0,677

Вывод о параллельном образовании из этилена окиси этилена и двуокиси углерода был сделан также после сопоставления теплот активации этих реакций, а затем подтвержден систематическим кинетическим исследованием<sup>99</sup>, в результате которого было найдено, что при температурах до  $240^\circ C$  двуокись углерода образуется исключительно из этилена. При более высоких температурах начинает окисляться и окись этилена.

Реакция окисления этилена тормозится образующимися продуктами, причем замедляющее действие окиси этилена значительно больше, чем воды или двуокиси углерода<sup>100, 102</sup>. Для выражения скорости процесса окисления при концентрациях этилена в смеси с кислородом ниже нижнего предела взрываемости было предложено уравнение

$$\omega = \frac{k C_{C_2H_4}}{C_{O_2}^{0,5}}$$

где  $\omega$  — суммарная скорость окисления этилена до окиси этилена, двуокиси углерода и воды;  $C_{C_2H_4}$  и  $C_{O_2}$  — концентрации этилена и окиси этилена.

При окислении этилена и окиси этилена на серебряном катализаторе, промотированном кальцием, было установлено<sup>59</sup>, что активность катализатора изменяется в зависимости от метода приготовления, от парциальных давлений компонентов реакционной газовой смеси, от температуры реактора и других факторов, т. е. что кинетика реакции определяется не зависимостью:

$$\omega = k f(p_{C_2H_4}) f'(p_{O_2})$$

где  $f(p_{C_2H_4})$  и  $f'(p_{O_2})$  — функции парциальных давлений этилена и кислорода, а иным уравнением, которое учитывает торможение процесса окисления этилена образующимися продуктами:

$$\omega = \frac{k}{1 + \frac{a}{p_{C_2H_4}} + \frac{b}{p_{O_2}}}$$

где  $p_{C_2H_4}$  и  $p_{O_2}$  — парциальные давления этилена и кислорода в смеси;  $k$ ,  $a$  и  $b$  — экспериментальные константы, зависящие от температуры:

$t, ^\circ C$	$k$	$a$	$b$
274	0,200	86	225
234	0,048	45	240

В результате исследований<sup>59</sup> подтвердилась гипотеза о параллельности процессов окисления этилена в окись этилена, двуокись углерода и воду, а также предположение о протекании на серебре

медленного окисления окиси этилена до двуокиси углерода и воды. Было обнаружено нелинейное возрастание количества двуокиси углерода во времени по мере работы катализатора и падение активности катализатора при добавках в газовую смесь окиси этилена, причем было замечено, что селективность процесса окисления этилена в этих условиях увеличивается. Для объяснения была предположена возможность изомеризации окиси этилена в ацетальдегид с последующим окислением его в двуокись углерода и воду. Последнее предположение подвергалось сомнению<sup>63, 101</sup>. Более вероятным считается возникновение промежуточных продуктов взаимодействия этилена с кислородом в перекисной форме, т. е. с ионом  $O_2^-$ , который может образоваться на катализаторе.

При окислении смесей этилена с кислородом при концентрациях этилена выше верхнего предела взрываемости скорость образования окиси этилена можно выразить уравнением<sup>103</sup>:

$$w_1 = k_1 \frac{C_{O_2}^2}{C_{O_2}}$$

которому эквивалентно уравнение:

$$w_1 = k'_1 \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{0.5}}$$

где  $k'_1 = \sqrt{k}$ .

При окислении этилена на псевдооживленном катализаторе, представлявшем собой мелкие зерна пористого корунда, покрытые серебром, было выведено<sup>104</sup> несколько иное кинетическое уравнение:

$$w_1 = k_1 \frac{C_{C_2H_4} C_{O_2}}{1 + aC_{C_2H_4} + bC_{O_2}}$$

где  $a = 1,6$ ;  $b = 54$ .

Это уравнение можно привести к виду:

$$w_1 = k'_1 \frac{C_{O_2}}{1 + b'C_{O_2}}$$

где  $k'_1 = k_1/a$ ;  $b' = b/a$ .

Кинетические закономерности процесса окисления этилена в богатых этиленом смесях свидетельствуют, в частности, о заметном тормозящем действии продуктов реакции.

При учете условий адсорбции на поверхности серебряного катализатора, промотированного перекисью бария и нанесенного на корунд, получены следующие кинетические уравнения<sup>105</sup>:

$$\begin{aligned} w_1 &= k_1 p_{O_2} \\ w_2 &= k_2 \frac{b_{O_2} p_{O_2}}{1 + b_{O_2} p_{O_2}} \\ w_3 &= k_3 \frac{b_{O_2} p_{O_2}}{1 + b_{O_2} p_{O_2}} \end{aligned}$$

где  $w_1$  — скорость образования окиси этилена из этилена;  
 $w_2$  — скорость образования двуокиси углерода из этилена;  
 $w_3$  — скорость окисления окиси этилена в двуокись углерода;

$k_1, k_2$  и  $k_3$  — константы скорости;

$b_{O_2}$  и  $b_{O_2}$  — коэффициенты адсорбции.

Предполагается, что вид кинетических уравнений может меняться в зависимости от соотношения количеств атомарного и молекулярного ионов кислорода, заполняющих поверхность катализатора, от характера взаимодействия кислорода с этиленом, окисью этилена и другими промежуточными и конечными продуктами<sup>64, 108, 109</sup>. При выводе кинетического уравнения, вероятно, необходимо учитывать одновременную адсорбцию на поверхности катализатора компонентов реакционной газовой смеси, в частности этилена и кислорода, и учитывать торможение процесса окисления образующимися продуктами<sup>98-100, 106, 107</sup>.

Кинетика окисления этилена на серебряном катализаторе исследовалась в изотермическом режиме (при 218 °C) в безградиентном реакторе в широком интервале концентраций этилена, кислорода, окиси этилена, воды и двуокиси углерода<sup>87, 88, 98, 110, 111</sup>. При выводе кинетических уравнений было учтено стационарное течение процесса, использованы представления теории адсорбции Лангмюра и сделано несколько предположений относительно механизма процесса, близкого к предложенному ранее<sup>59</sup>. Считается, что адсорбированный молекулярный кислород быстро распадается на атомы, покрывающие большую часть поверхности катализатора. Затем атомарный кислород взаимодействует с этиленом, образуя одновременно окись этилена, двуокись углерода и воду. Эти продукты адсорбируются на поверхности катализатора и уменьшают каталитический эффект серебра.

Схема механизма процесса окисления этилена такова:

- 1)  $O_2 \longrightarrow O_{2адс.} \longrightarrow 2O_{адс.}$
- 2)  $O_{адс.} + C_2H_4 \longrightarrow [C_2H_4 \cdot O]_{адс.}$
- 3)  $O_{адс.} + C_2H_4 \longrightarrow [CH_2=CHON]_{адс.} \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$
- 4)  $[C_2H_4 \cdot O]_{адс.} \longrightarrow \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$
- 5)  $O_{адс.} + \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array} \longrightarrow \left[ \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C-O^+-O \end{array} \right]_{адс.}$
- 6)  $O_{адс.} + H_2O \rightleftharpoons 2[OH]_{адс.}$
- 7)  $O_{адс.} + CO_2 \rightleftharpoons [CO_2 \cdot O]_{адс.}$



В уравнении скорости образования окиси этилена, соответствующем предлагаемой схеме, скорость  $w_1$  равна<sup>110</sup>:

$$w_1 = \frac{k_1 C_{C_2H_4}}{1 + \frac{k_1 + 6k_2}{2k_4} \left[ (1 + K_3 C_{O_2}) \frac{C_{C_2H_4}}{C_{O_2}} + \frac{k_1}{k_3} C_{C_2H_4} + K_5 C_{O_2} + K_6 C_{H_2O} + K_7 C_{CO_2} \right]}$$

где  $k$  — константы скоростей;

$K$  — константы равновесия отдельных стадий процесса, зависящие от температуры.

Уравнение скорости образования двуокиси углерода  $w_2$  имеет такой же вид с той лишь разницей, что в числителе вместо  $k_1$  стоит  $k_2$ .

Несколько позже были выведены видоизмененные уравнения для  $w_1$  и  $w_2$ , которые точнее описывают течение процесса окисления этилена в широком интервале концентраций реагентов и продуктов, а также учитывают торможение реакции образующимися веществами и обратимость стадии взаимодействия этилена с адсорбированным кислородом<sup>111</sup>.

В узком диапазоне температур коэффициенты  $K$  имеют определенные числовые значения:

$$w_1 = \frac{k_1 \left( 1 - 1,6 \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}} \right)}{1 + 1,0 \frac{C_{C_2H_4}}{C_{O_2}} [(1 + 0,3C_{O_2}) + 2,0C_{O_2} + 0,3C_{H_2O} + 0,05C_{CO_2}]}$$

$$w_2 = \frac{k_2 C_{C_2H_4}}{1 + 1,0 \frac{C_{C_2H_4}}{C_{O_2}} [(1 + 0,3C_{O_2}) + 2,0C_{O_2} + 0,3C_{H_2O} + 0,05C_{CO_2}]}$$

где  $k_1$  и  $k_2$  являются функциями температуры.

Если знать скорости  $w_1$  и  $w_2$ , то можно выразить зависимость селективности катализатора  $S$  от концентраций окиси этилена и кислорода:

$$S = \frac{w_1}{w_1 + w_2} = \frac{1,68C_{O_2} - 2,34C_{O_2}}{2,40C_{O_2} - 1,95C_{O_2}}$$

При рассмотрении кинетических закономерностей окисления этилена на серебряном катализаторе необходимо учитывать, что с изменением химического состава катализатора могут заметно меняться вид кинетических уравнений и различаться значения теплот активации. Одной из задач дальнейших исследований ка-

талитического окисления этилена должно быть изучение влияния промоторов на кинетику процесса, поскольку промоторы, меняя свойства поверхности катализатора, определяют изменение электронных систем хемосорбируемых молекул, форму промежуточных соединений и радикалов и т. д.

Кинетическое исследование, отражая механизм каталитического процесса окисления этилена в целом, позволяет сопоставить скорости отдельных стадий и определить основные и второстепенные реакции. С помощью кинетического метода, например, установлено, что этилен на серебряном катализаторе превращается в окись этилена и параллельно — в двуокись углерода и воду. Однако кинетический метод не всегда дает возможность судить о характере промежуточных продуктов, о тех элементарных химических актах, которые протекают слишком быстро, существенно не отражаясь на общей скорости процесса.

Одной из причин многообразия кинетических уравнений процесса окисления этилена является незнание состояния поверхности катализатора и истинного тонкого механизма протекающих реакций и, следовательно, необходимость в упрощающих предположениях при выводе кинетических зависимостей процесса. На скорость процесса окисления (на форму кинетического уравнения) оказывают серьезное влияние и так называемые макроскопические факторы<sup>113, 114</sup>, например скорость подачи исходных веществ к поверхности катализатора<sup>112</sup> и отвода от нее продуктов реакции и выделяющегося тепла. При несоблюдении, например, условий теплового баланса катализатор может перегреться, вследствие этого его избирательность и производительность резко уменьшатся. Особо важное значение приобретает соотношение скоростей химической реакции, массо- и теплопередачи при проектировании контактных аппаратов.

В связи с необходимостью определения оптимальных условий и критериев устойчивости процесса при проведении каталитических реакций все шире используются математические методы исследования, в частности методы теории подобия, моделирования. Можно думать, что этот путь приведет к созданию математических основ комплексной автоматизации и управления промышленными каталитическими процессами<sup>115</sup>.

### Механизм окисления этилена на серебре

С изучением кинетики окисления этилена неразрывно связано исследование механизма процесса, т. е. выяснение природы происходящих при этом химических реакций. Кинетическими методами удалось установить, что каталитическое окисление этилена имеет параллельно-последовательный характер: двуокись углерода и окись этилена образуются из этилена одновременно и



независимо и только при высоких температурах часть окиси этилена может превращаться в двуокись углерода и воду. Это положение в настоящее время общепринято.

Различные мнения существуют в отношении тонкого механизма окисления этилена на серебре. Если не учитывать форму кислорода на серебре (см. стр. 270—279), то можно говорить о двух точках зрения на тонкий механизм каталитического окисления этилена на серебре.

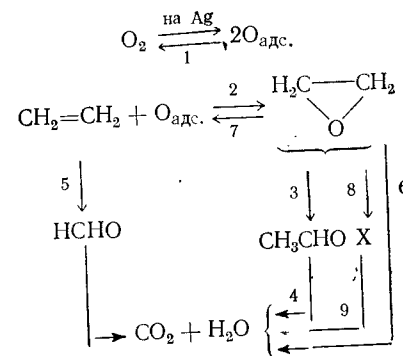
Это, во-первых, так называемый «ударный» механизм, по которому соединение кислорода с этиленом происходит при столкновении молекулы этилена из газовой фазы с хемосорбированным на поверхности серебра кислородом<sup>52</sup>. При этом предполагается, что хемосорбция этилена на серебре не происходит, а кислород может находиться в атомарном виде. Основанием для таких предположений является отсутствие заметной адсорбции этилена на чистом серебре, свободном от кислорода.

Согласно второй точке зрения, происходит одновременная хемосорбция кислорода и этилена на поверхности катализатора, поэтому кислород и этилен должны конкурировать между собой в борьбе за поверхность катализатора. Это представление согласуется с кинетическими данными<sup>52, 93</sup> об адсорбции этилена и о его тормозящем действии и подтверждается специально поставленными экспериментами<sup>99, 106, 107</sup>. Так, например, этилен даже при тех температурах, когда его окисление не происходит, адсорбируется на катализаторе и снижает работу выхода электронов серебра<sup>55, 116</sup>. Уменьшение работы выхода электронов серебра снижением количества хемосорбированного кислорода при его реакции с этиленом. Можно допустить, что электроны смещаются от этилена к серебру или к хемосорбированному на его поверхности кислороду, вследствие чего сам этилен приобретает положительный заряд. Работа выхода электронов серебра снижается тем больше, чем выше парциальное давление этилена в газовой смеси и чем выше температура. Все это указывает на то, что одновременная адсорбция этилена и кислорода на серебре существенно отличается от адсорбции этих же веществ в отдельности. Механизм этого процесса подтверждается также методом конкурирующих реакций<sup>117</sup>.

При хемосорбции кислорода серебро становится похожим на переходный металл и приобретает способность адсорбировать этилен<sup>2</sup>. Адсорбированный кислород и этилен могут взаимодействовать друг с другом и с катализатором и образовать активный комплекс. Возможно, что при избытке кислорода лимитирующей стадией каталитического процесса может быть адсорбция этилена, при избытке этилена — адсорбция кислорода, а в промежуточных случаях — реакция образования активного комплекса. При этом избирательность зависит от прочности связи адсорбированных реагентов с поверхностью катализатора<sup>18</sup>. Пока еще остается неяс-

ным характер хемосорбции на серебре, так как не установлено, что происходит при этом: ионизация или поляризация молекул кислорода<sup>55, 107</sup>.

В предлагаемых схемах процесса каталитического окисления этилена первостепенное значение имеет тот же самый вопрос о форме хемосорбированного на серебре кислорода, который подробно обсуждался ранее (стр. 270—279). Здесь, как указывалось, нет единства мнений. Часть исследователей выдвигает механизмы окисления этилена, в которых кислород при хемосорбции распадается на атомы и ионизируется, образуя на поверхности катализатора либо монослой<sup>52, 59, 95, 98, 110, 111</sup>, либо своеобразную<sup>118</sup> полупроводниковую пленку из окиси серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Наиболее типичной является схема Твигга<sup>52</sup>:



По этой схеме имеются следующие этапы процесса:

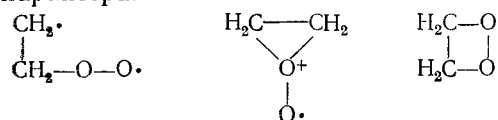
- 1) обратимая адсорбция молекулярного кислорода на серебре и диссоциация кислорода на атомы;
- 2) взаимодействие этилена и атомарного кислорода, адсорбированного на серебре, с образованием окиси этилена;
- 3) изомеризация окиси этилена в ацетальдегид;
- 4) окисление ацетальдегида до двуокиси углерода и воды;
- 5) окисление этилена до двуокиси углерода и воды через формальдегид;
- 6) непосредственное окисление окиси этилена до двуокиси углерода и воды;
- 7) распад окиси этилена на этилен и кислород, адсорбированный на поверхности серебра;
- 8) образование адсорбированного органического остатка X неизвестного состава;
- 9) окисление этого остатка до двуокиси углерода и воды.

Однако подобные схемы не способны объяснить исключительную избирательность серебра по отношению к реакции окисления этилена в окись этилена и являются необоснованными, поскольку не удалось доказать образование окиси серебра в условиях, близ-

ких к условиям катализа, и не установлено, что именно окись серебра, которую легко получить химическим путем, в действительности ведет в качестве лабильного промежуточного соединения процесс окисления этилена в окись этилена.

Существует мнение<sup>63, 68, 119</sup>, что в окислении этилена участвуют и атомарный, и молекулярный кислород, причем чаще считается, что молекулярный кислород образует с этиленом окись этилена, а атомарный — двуокись углерода и воду. Но есть и противоположная точка зрения, по которой окись этилена является продуктом соединения этилена с атомарным ионом  $O^+$ , а двуокись углерода и вода — результат взаимодействия этилена с молекулярным кислородом<sup>119</sup>. Поскольку в подобных схемах приходится допускать существование на поверхности катализатора атомарного кислорода, они обладают теми же недостатками, что и схемы, в которых постулируется образование только атомарной формы кислорода на серебре.

Наконец, если предположить, что только молекулярный кислород может превращать этилен в окись этилена<sup>21, 120</sup>, то в соответствии с перекисной теорией Баха — Энглера течение процесса окисления должны определять образующиеся соединения перекисного характера:



В. А. Покровский<sup>85</sup> выдвинул следующую схему каталитического окисления этилена в окись этилена с участием радикалов перекисного характера, возникающих на поверхности серебряного катализатора:

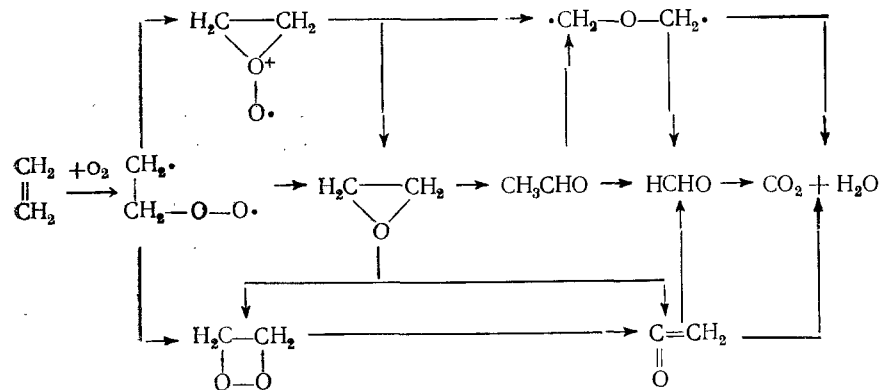
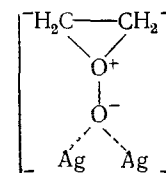


Схема иллюстрирует образование указанных промежуточных перекисных продуктов, которые могут превратиться в окись этилена, в кетен или в бирадикал типа  $\cdot\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\cdot$ . Каждый из

перечисленных продуктов может подвергнуться дальнейшим превращениям.

Была высказана мысль, что механизм каталитического окисления этилена аналогичен механизму реакции Прилежаева, а поэтому может образоваться промежуточный активный комплекс



который приводит к образованию окиси этилена<sup>68, 84</sup>.

Процесс каталитического окисления этилена в окись этилена можно представить как совокупность последовательных реакций простых свободных радикалов<sup>121</sup>.

На основе электронографических исследований была выдвинута новая схема<sup>81</sup> окисления этилена, которая согласуется с перекисной теорией и с теорией цепных и радикальных процессов, а также учитывает характер изменений поверхности на границе металл — катализатор (звездочкой отмечены нестойкие вещества, обладающие большой реакционной способностью, индексы тв. и газ. обозначают твердое и газообразное состояния):

- 1)  $\text{Ag}_{\text{тв.}} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{AgO}_{2\text{тв.}}^*$
- 2)  $\text{AgO}_{2\text{тв.}}^* + \text{C}_2\text{H}_{4\text{газ.}} \rightleftharpoons [\text{AgO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4]_{\text{тв.}}$
- 3)  $[\text{AgO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4]_{\text{тв.}} \rightleftharpoons \text{Ag}_{\text{тв.}}^* + [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]_{\text{газ.}}^*$
- 4)  $[\text{AgO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4]_{\text{тв.}} + \text{C}_2\text{H}_{4\text{газ.}} \rightleftharpoons \text{Ag}_{\text{тв.}}^* + [\cdot\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\cdot]_{\text{газ.}}$
- 5)  $[\text{AgO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4]_{\text{тв.}} + \text{C}_2\text{H}_{4\text{газ.}} \rightleftharpoons \text{Ag}_{\text{тв.}}^* + 2\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{газ.}$
- 6)  $\text{Ag}_{\text{тв.}}^* \longrightarrow \text{Ag}_{\text{тв.}}$
- 7)  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]_{\text{газ.}}^* \longrightarrow \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{газ.} + \text{O}_{\text{газ.}}^*$
- 8)  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]_{\text{газ.}}^* \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{газ.} + \text{O}_{\text{газ.}}^*$  и т. д.

Уравнение (1) выражает экспериментально установленный и согласующийся с перекисной теорией факт, что серебро, обратимо реагируя с газообразным молекулярным кислородом, образует супероксид серебра.

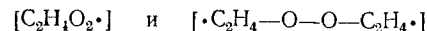
Уравнение (2) описывает образование супероксидом серебра и молекулой этилена поверхностного переходного комплекса, который является основой каталитического окисления этилена.

Уравнения (3), (4) и (5) характеризуют весьма вероятные пути разрушения этого переходного комплекса. На стадии (3) в объем выделяется перекисный радикал типа  $\text{RO}_2\cdot$ , на стадиях (4) и (5)

возможно образование окиси этилена и перекисного бирадикала типа  $\cdot R-O-O-R\cdot$ , где R — остаток этилена. Все эти процессы согласуются с перекисной теорией окисления. Каждая из стадий (3), (4) и (5) предусматривает выделение подвижных поверхностных атомов серебра при разрушении супероксида серебра.

Поверхностная миграция атомов серебра должна приводить к такой перестройке поверхности катализатора, при которой образуются наружные слои с минимумом поверхностной энергии, что и учитывается уравнением (6). Этим слоям соответствует плотнейшая упаковка атомов серебра на поверхности катализатора и минимальная активность последнего<sup>122</sup>.

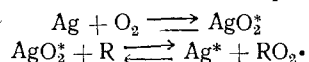
Стадии (7) и (8) являются лишь вероятными направлениями гомогенного превращения перекисного радикала  $[C_2H_4O_2\cdot]$  в газовой фазе. К сожалению, до сих пор не удалось выделить и изучить, по-видимому, из-за их малого времени жизни, перекисные радикалы типа



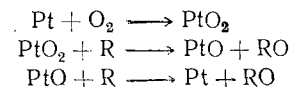
которые определяют дальнейшие пути превращения этилена в окись этилена, двуокись углерода и воду.

Приведенная схема<sup>81</sup> не отражает взаимодействия катализатора с другими компонентами реакционной газовой смеси, кроме кислорода и этилена, а также различные гомогенные превращения в газовой фазе, так как для этого нет достаточных данных. Из этой схемы следует лишь, что каталитическое окисление идет по перекисному механизму с образованием активных промежуточных продуктов — супероксида серебра и органического перекисного радикала  $[C_2H_4O_2\cdot]$ . Повышение температуры должно оказывать отрицательное влияние — вызывать превращение радикала  $[C_2H_4O_2\cdot]$  в двуокись углерода и воду, а не в окись этилена. Но в то же время, ввиду тенденции катализатора к образованию плотноупакованной поверхности, повышение температуры должно способствовать образованию промежуточного супероксида серебра.

Хемосорбционные исследования приводят к выводу, что на чистом серебре может существовать некоторое количество атомарного кислорода, который прочно связан с поверхностью катализатора и практически не принимает участия в реакции окисления<sup>55</sup>. Существенным моментом предложенной схемы является отрицание распада молекулярного кислорода на поверхности серебра на атомы, которые, обладая меньшими размерами и большей диффузионной способностью, имели бы и большую склонность к образованию известных кислородных соединений серебра. Поскольку, однако, никаких соединений, кроме супероксида серебра, на поверхности катализатора не обнаружено, то это подтверждает следующий механизм взаимодействия кислорода с серебром:



где R — остаток этилена. Этот механизм несколько отличается от предложенного А. Н. Бахом для платины<sup>14, 125</sup>:



где R — радикал-восстановитель. Несмотря на некоторое различие, приведенная схема окисления на серебре не противоречит схеме А. Н. Баха, поскольку природа катализатора определяет прочность связи перекисного кислорода с металлом, а также то, отдает ли супероксид металла при своем разрушении оба атома кислорода (серебро) или один (платина). Если связь металл — перекисный кислород ( $Me-O_2$ ) прочнее, чем связь кислород — кислород ( $MeO-O$ ), то полностью выполняется схема А. Н. Баха: один атом кислорода уходит с окисляемым веществом, а другой может остаться на поверхности катализатора. Если же связь металл — перекисный кислород менее прочна, чем связь между атомами кислорода, то при каталитическом окислении молекула кислорода целиком может отделяться от поверхности металла, образуя перекись олефина.

Решение проблемы повышения экономичности процесса каталитического окисления этилена заключается в создании такого катализатора, который при наименьших температурах легко образовывал бы супероксид серебра, а затем — радикал перекиси этилена  $[C_2H_4O_2\cdot]$ , так как именно перекись этилена, по-видимому, обеспечивает образование окиси этилена.

В последнее время удалось до некоторой степени выяснить, почему в ряду благородных металлов серебро обладает исключительными каталитическими свойствами при окислении этилена. В соответствии с перекисной теорией система металл — катализатор может образовывать супероксид, а при окислении этилена в окись этилена необходимо образование промежуточной перекиси этилена, что требует разрушения этого супероксида. Если предположить, что такие благородные металлы, как платина, золото и палладий, действуют в качестве катализаторов окисления этилена по одинаковому механизму, то их относительная каталитическая активность должна определяться прочностью связи металл — молекулярный кислород.

Действительно, поскольку при взаимодействии супероксида металла с этиленом должна разрываться связь металл — кислород, скорость окисления этилена в значительной степени определяется константой скорости разрушения супероксида

$$k = A \cdot n \cdot e^{-\varepsilon/RT}$$

где A — предэкспоненциальный множитель, учитывающий пространственные особенности взаимодействия; n — число соударений

молекул  $C_2H_4$  с единицей поверхности катализатора;  $\epsilon$  — энергия, величина которой равна или больше прочности связи  $E_{Me-O_2}$ .

В силу сходного строения супероксидов<sup>31, 32, 82</sup> серебра, палладия, золота и платины можно предположить  $A$  и  $n$  одинаковыми для всех этих металлов. В этом случае отношение

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A_2 \cdot n \cdot e^{-\epsilon_2/RT}}{A_1 \cdot n \cdot e^{-\epsilon_1/RT}} \approx e^{-\frac{E_2-E_1}{RT}}$$

будет характеризовать каталитическую активность любого металла указанного ряда по отношению к серебру, т. е. относительную каталитическую активность<sup>82</sup> металла ( $E_1$  — прочность связи  $Ag-O$ ,  $E_2$  — прочность связи с кислородом любого другого металла из приведенного ряда). Так как супероксиды благородных металлов принадлежат к одному и тому же структурному типу (сходны с хлористым натрием), прочность связи металл — кислород можно определить кристаллохимическим методом как частное от деления энергии кристаллической решетки супероксидов на координационное число, равное 6 для супероксидов платины, палладия, золота и серебра. При каталитической реакции поверхностный супероксид серебра все время возникает и разрушается, т. е. если и имеется, то или в виде очень тонкого поверхностного слоя, или в виде отдельных участков на поверхности катализатора.

Кристаллическая решетка супероксида серебра практически не существует, поэтому кристаллографическая оценка прочности химической связи металла с кислородом в молекуле супероксида дает несколько завышенную величину его прочности.

В табл. 42 представлены результаты расчета прочности связей в супероксидах благородных металлов и на основании этих данных оценена<sup>81, 82</sup> относительная каталитическая активность благородных металлов в процессе окисления этилена в окись этилена при 500 °K.

ТАБЛИЦА 42

Относительная каталитическая активность благородных металлов при окислении этилена

Супероксид металла	Энергия решетки ккал/моль	Прочность связи $E_{Me-O_2}$ ккал	Относительная каталитическая активность
$AgO_2$ . . . . .	224	37	1
$PdO_2$ . . . . .	273	45	$3,5 \cdot 10^{-4}$
$AuO_2$ . . . . .	285	48	$2 \cdot 10^{-5}$
$PtO_2$ . . . . .	327	55	$2 \cdot 10^{-8}$

Из данных табл. 42 видно, что с увеличением прочности связи металл — кислород  $E_{Me-O_2}$  в ряду супероксидов благородных металлов резко падает их относительная каталитическая активность. Этим и объясняется исключительная активность серебра и ничтожная активность палладия, золота и платины в качестве катализаторов низкотемпературного окисления этилена. Другой вывод из полученных результатов состоит в том, что с ростом прочности связи металл — кислород ( $Me-O_2$ ) может возрастать вероятность разрыва связи кислород — кислород ( $MeO-O$ ) в супероксиде. Разрыв связи  $MeO-O$  не может привести к образованию перекиси этилена и, следовательно, окиси этилена.

В заключение приведем общие закономерности процесса каталитического окисления этилена в окись этилена на серебряном катализаторе:

1. Характерной особенностью каталитического окисления этилена в окись этилена является высокая избирательность серебряного катализатора.

2. Причина избирательности заключается в активации молекул реагентов на поверхности катализатора и образовании активных промежуточных комплексов и веществ. Можно считать установленным, что на поверхности серебра адсорбируются одновременно и кислород, и этилен, причем кислород образует с катализатором супероксид серебра  $AgO_2$ , т. е. связь кислород — кислород сохраняется.

Вероятным переходным активным комплексом является комплекс, объединяющий этилен и супероксид серебра, а первым промежуточным соединением — перекись этилена. В целом окисление этилена идет по перекисному механизму, что согласуется с перекисной теорией Баха — Энглера.

3. Благодаря перекисному механизму при окислении этилена возможны параллельные процессы образования окиси этилена, двуокиси углерода и воды в зависимости от химической природы катализатора, макрокинетических факторов, температуры и т. д. Последовательное окисление этилена в окись этилена, а затем окиси этилена — в двуокись углерода и воду может протекать лишь при повышенных температурах.

4. В настоящее время механизм окисления этилена нельзя считать полностью выясненным. Не изучены многие элементарные акты и состав промежуточных веществ, не совсем ясен механизм торможения процесса образующимися продуктами. Это осложняет выведение общих закономерностей и делает кинетические уравнения в значительной степени формальными.

5. Первостепенное значение при каталитическом окислении этилена имеют макрокинетические факторы, и особенно процессы теплопереноса, поскольку при чрезмерном разогреве катализатора может начаться горение, что резко сокращает выход окиси этилена и ухудшает свойства катализатора.

# ЛИТЕРАТУРА

1. Митташ А., Тейс Э., От Дэви и Деберейнера до Дикона, ГНТИУ, Харьков, 1934.
2. Трепнел Б., Хемосорбция, Издательство, 1958.
3. Venton A. F., Drake L. C., J. Am. Chem. Soc., 54, 2186 (1932); 56, 255 (1934).
4. Гороховатский Я. Б., Рубаник М. Я., Укр. хим. ж., 26, 594 (1960).
5. Шамб У., Сеттерфильд Ч., Вентворс Р., Перекись водорода, Издательство, 1958, стр. 27.
6. Massay H. S. W., Negative Ions, Cambridge Univ. Press, London — New York, 1950; Казарновский И. А., ЖФХ, 14, вып. 3 (1940).
7. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, New York, 1960, p. 351, 532.
8. Гейдон А., Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул, Издательство, 1949, стр. 24; Кондратьев В. Н., Структура атомов и молекул, Физматгиз, 1959, стр. 313, 323, 492.
9. Касаточкин В. И., ЖФХ, 9, 932 (1937); J. Chem. Phys., 4, 458 (1936).
10. Казарновский И. А., ДАН СССР, 64, № 1 (1949).
11. Foner S. N., Hudson R., J. Chem. Phys., 25, 601 (1956); Herzberg L., Herzberg G., Astrophys. J., 105, 353 (1947); Heron J. T., Schiff H. J., Can. J. Chem., 36, 1159 (1958); Ruehrwein R. A., Hashman I. S., Edwards J. W., J. Phys. Chem., 64, 1317 (1960); Басса А., Бройда Г., Образование свободных радикалов, Издательство, 1962, стр. 332.
12. Касаточкин В. И., ДАН СССР, 47, 199 (1945).
13. Bernal J. D., Diatlowa E., Kasarnowski I., Reichstein S., Ward A. G., Z. Kristallogr., 92A, 344 (1935); Templeton D. H., Dauben C. H., J. Am. Chem. Soc., 72, 225 (1950).
14. Бах А. Н., Собрание трудов по химии и биохимии, Изд. АН СССР, 1950; С. г., 124, 95 (1897).
15. Hinshelwood C., Proc. Roy. Soc. (London), 188A, 1 (1946); Willbourn A. H., Hinshelwood C. N., Proc. Roy. Soc. (London), 185A, 353, 369, 376 (1946); Cillis C. F., Hinshelwood C. N., Proc. Roy. Soc. (London), 186A, 194, 462, 469 (1946).
16. Льюис Б., Эльбе Г., Горение, пламя и взрывы в газах, Издательство, 1948.
17. Семенов Н. Н., Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934. Семенов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958; сб. «Механизм окисления и горения водорода», Изд. АН СССР, 1949; Кондратьев В. Н., Кинетика газовых химических реакций, Изд. АН СССР, 1958.
18. Egerton A. C., Minkoff G. I., Proc. Roy. Soc. (London), 191A, 145 (1947); Баловнев Ю. А., Рогинский С. З., Третьяков И. И., ДАН СССР, 163, 394 (1965).
19. Eltenton G. C., J. Chem. Phys., 15, 455 (1947); Foner S. N., Hudson R. L., J. Chem. Phys., 21, 1608 (1953).
20. Bates I. R., Z. phys. Chem., B22, 469 (1933).
21. Рихе А., Усп. хим., 6, № 10, 1350 (1937).
22. Churchill I. R., Trans. Electr. Soc., 76, 341 (1939).
23. Wieland H., Franke W., Ann., 469, 257 (1929); 473, 289 (1929).
24. Grunberg L., Proc. Phys. Soc., 3, 66, 153 (1953).
25. Kramer J., Z. Phys., 125, 739 (1949); 128, 538 (1950); 129, 34 (1951).
26. С5. «Экзоэлектронная эмиссия», Издательство, 1962, стр. 72.
27. Naissinsky M., J. Chem. Soc., 15, 152 (1947); Walsh A. D., J. Chem. Phys., 15, 683 (1947).
28. Щукарев С. А., Уч. зап. ЛГУ, сер. хим. наук, 79, № 7, 197 (1945).
29. Голутвин Ю. М., Теплоты образования и типы химической связи в неорганических кристаллах, Изд. АН СССР, 1962, стр. 78.
30. Шишаков Н. А., Андреева В. В., Андрущенко Н. К., Строение и механизм образования окисных пленок на металлах, Изд. АН СССР, 1959.
31. Шишаков Н. А., Асанов У., Изв. АН СССР, ОХН, 7, 1234 (1961); ЖФХ, 35, 1593 (1961).
32. Вол Ю. Ц., Шишаков Н. А., Изв. АН СССР, ОХН, 4, 586 (1962).
33. Le Chatelier, Z. phys. Chem., 1, 516 (1887).
34. Lewis B., J. Am. Chem. Soc., 28, 139 (1906).
35. Keyes H., Hara, J. Am. Chem. Soc., 44, 479 (1922).
36. Taylor H., Z. phys. Chem., 44, 475 (1931).
37. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Шахов А. С., Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. II, Металлургиздат, 1961, стр. 198.
38. Reishauser H., Z. phys. Chem., 29, 339 (1934).
39. Armbruster M., J. Am. Chem. Soc., 64, 2545 (1942).
40. Файнштейн С. М., ЖФХ, 21, 1 (1947).
41. Chapman D. L., Hall W. K., Proc. Roy. Soc., 124A, 478 (1929).
42. Steacie E., Johnson E., Proc. Roy. Soc., 112A, 542 (1926).
43. Sieverts A., Z. Metall., 11, 37 (1929).
44. Лейпунский А. И., Acta Phys. Chem. USSR, 2, 737 (1935).
45. Duran F., Z. Phys., 37, 419 (1926).
46. Герасимов А., Z. Elektrochem., 44, 709 (1938).
47. Темкин М. И., Кулькова Н. В., ДАН СССР, 105, 1021 (1955).
48. Павлюченко М. М., ЖФХ, № 14, 604 (1940).
49. Тяпкина В. В., Структура первичных пленок на серебре и механизм их образования, Канд. дисс., ИФХ АН СССР, 1947.
50. Веселовский В. И., ЖФХ, 13, 1543 (1939); Раков А. А., Канд. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1947.
51. Tronstad L., Höverstad L., Trans. Farad. Soc., 30, 1114 (1934).
52. Twigg G. H., Trans. Farad. Soc., 42, 284, 657 (1946); Proc. Roy. Soc., 188A, 92, 105 (1946).
53. Любарский Г. Д., ДАН СССР, 110, 112 (1956).
54. Еникеев Э. Х., Исаев О. В., Марголис Л. Я., Кин. и кат., 1, № 3, 431 (1960).
55. Гороховатский Я. Б., Пробл. кин. и кат., 10, 169, 193 (1960); Рудницкий Л. А., Кулькова Н. В., ДАН СССР, 162, № 3, 617 (1965); 162, № 6, 1330 (1965).
56. Kummer I. T., J. Phys. Chem., 4, 63, 460 (1959).
57. Wilson J. N., Vogl H., Stevenson D. P., Smith A., Atkins L., J. Phys. Chem., 63, 443 (1959).
58. DeBoer J. H., Advances in Catal., 9, 131 (1957).
59. Orzechowski A., McCormack B. E., Can. J. Chem., 32, 388, 415, 433, 433 (1954).
60. Smeltzer W. W., Tolleson E. L., Cambron A., Can. J. Chem., 34, 1046 (1956).
61. Schultz G. H., Tail H., Erdöl u. Kohle, 9, 552 (1952).
62. Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., 218A, 566 (1953).
63. Марголис Л. Я., Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов, Госхимтехиздат, 1962.
64. Марголис Л. Я., Изв. АН СССР, ОХН, 2, 255 (1959); Sandler J. L., Hickam W. M., Proc. Third Intern. Congress on Catalysis, 1964.
65. Боресков Г. К., Касаткина Л. А. и др., Кин. и кат., 2, 386 (1961); ЖФХ, 29, 453 (1959); вып. 5, № 5, 956 (1964); Боресков Г. К., Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, т. 1, 342, Новосибирск, 1965.
66. Jones P., Thirsk H. R., Trans. Farad. Soc., 50, 732 (1954).

67. Фрумкин А. Н., Усп. хим., 18, 17 (1949).
68. Зимаков П. В., Усп. хим., 28, 1343 (1959).
69. Rosenhain W., Ewen D., J. Inst. Met., 8, 149 (1912).
70. Johnson R. P., Phys. Rev., 54, 459 (1938).
71. Gwathmey A. F., Benton A. F., J. Chem. Phys., 8, 431 (1940); 8, 569 (1942); J. Phys. Chem., 46, 969 (1942).
72. Leroux I. A. A., Raub E., Z. anorg. allg. Chem., 108, 205 (1930).
73. Andrade E. N., Martindale I. G., Phil. Trans., 235A, 69 (1935).
74. Shuttleworth R., King R., Chalmers B., Nature, 158, 482 (1946); Metal Treatment, 14, 161 (1947); Proc. Roy. Soc., 193A, 465 (1948).
75. Riedmiller R., Z. phys., 102, 408 (1936).
76. Жданов Г. С., Звонкова З. В., ДАН СССР, 82, 743 (1952).
77. Allen I. A., Austral. J. Chem., 13, № 4, 431 (1960).
78. Фогель Я. М., Надыкто Б. Т., ДАН СССР, 147, № 2, 414 (1962).
79. Вол Ю. Ц., Шишаков Н. А., Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 586 (1962).
80. Теодореску И., Гланц Г., Revue de physique Acad. R. P. R., 4, № 4, 483 (1961).
81. Вол Ю. Ц., Канд. дисс., ИФХ АН СССР, Москва, 1962.
82. Вол Ю. Ц., Шишаков Н. А., Изв. АН СССР, ОХН, № 11, 1920 (1963).
83. Рубаник М. Я., Гороховатский Я. Б., Неполное каталитическое окисление олефинов, Изд. Техника, Киев, 1964 г., стр. 86—110.
84. Зимаков П. В., Окись этилена, Госхимиздат, 1946; Хим. наука и пром., 2, 24 (1957).
85. Покровский В. А., Усп. хим., 25, 1446 (1956); Усп. хим., 21, 785 (1952).
86. Dixon I. K., Longfield J. E., in «Catalysis», № 7, New York, 1960.
87. Куриленко А. И., Канд. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, 1959.
88. Островский В. Е., Кулькова Н. В., Харсон М. С., Темкин М. И., Кинетика и катализ, 5, № 3, 469 (1964).
89. Степанов Ю. Н., Марголис Л. Я., Рогинский С. З., ДАН СССР, 133, 1384 (1960).
90. Белая А. А., Рубаник М. Я., ДАН СССР, 146, 89 (1962); Белая А. А., Канд. дисс., ИФХ АН УССР, Киев, 1963.
91. Рогинский С. З., Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1948; Жермен Ж., Гетерогенный катализ, Изд. Института, 1961.
92. McBee E. T., Hass H. B., Wiseman P. A., Ind. Eng. Chem., 37, 432 (1945).
93. Reyerseon L., Sweeringer K., J. Am. Chem. Soc., 50, 2872 (1928); Reyerseon L., Arpenheimer H., J. Phys. Chem., 48, 290 (1944).
94. McKim F. L. W., Cambron A., Can. J. Res., 27, 813 (1949).
95. Андрианова Т. И., Канд. дисс., ИФХ АН СССР, Москва, 1948; Тодес О. М., Андрианова Т. И., ЖФХ, 27, 1485 (1953); Тодес О. М., Андрианова Т. И., ЖФХ, 30, № 3, 522 (1956).
96. Muggay K. E., Austr. Sci. Res., 3, 433 (1950).
97. Shen-Wu-Wan, Ind. Eng. Chem., 45, 234 (1954).
98. Куриленко А. М., Кулькова Н. В., Рыбакова Н. А., Темкин М. И., ЖФХ, 32, 797, 1043 (1958).
99. Нейман М. Б., Луковников А. Ф., в сб. «Цепные реакции окисления углеводов в газовой фазе», Изд. АН СССР, 1955, стр. 140.
100. Гороховатский Я. Б., Рубаник М. Я., Холявенко К. М., ДАН СССР, 125, 83 (1959).
101. Марголис Л. Я., Докт. дисс., ИФХ АН СССР, Москва, 1958.
102. Гороховатский Я. Б., Рубаник М. Я., Белая А. А., Попова Е. И., Холявенко К. М., Щербакова Г. Д., Укр. хим. ж., 21, 714 (1955).
103. Бобков С. С., Казарновская Р. Ш., Нефтехимия, 1, № 5, 662 (1961).
104. Боресков Г. К., Василевич Л. А., Гурьянова Р. Н., Карнерман В. Ш., Слинько М. Г., Филиппова А. Г., Чесноков Б. Б., Кинетика и катализ, 3, 214 (1962).
105. Foghiani F., Montepal R., Revue de l'Institut Français du Petrol, 14, № 2, 191 (1959).
106. Марголис Л. Я., Изв. АН СССР, ОХН, 10, 1175 (1958).
107. Рубаник М. Я., Гороховатский Я. Б., Неполное каталитическое окисление олефинов, Изд. «Техника», Киев, 1964, стр. 116.
108. Марголис Л. Я., Киселев В. А., ДАН СССР, 130, № 5, 1071 (1960).
109. Nault L. G., Bolme D. V., Gohalson L. W., Ind. Eng. Chem., 1, № 4, 285 (1962).
110. Куриленко А. И., Кулькова Н. В., Баранова Л. П., Темкина М. И., Кинетика и катализ, 3, 208 (1962).
111. Островский В. Е., Канд. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1964.
112. Endler H., Mazzolini S., Chimica l'Industria, 38, 274, 284 (1956).
113. Слинько М. Г., ЖФХ, 32, 943 (1958); Хим. пром., 3, 138 (1958).
114. Рубаник М. Я., Холявенко К. М., Гороховатский Я. Б., Белая А. А., Попова Е. Н., Щербакова Г. Д., Укр. хим. ж., 22, 190 (1956); Холявенко К. М., Рубаник М. Я., Укр. хим. ж., 24, 55 (1958).
115. Моделирование и оптимизация каталитических процессов, Изд. «Наука», 1965, стр. 3; Слинько М. Г., Моделирование контактных процессов, Докт. дисс., 1962.
116. Гороховатский Я. Б., Пробл. кин. и кат., X, стр. 10, 169 (1960).
117. Белоусов В. М., Рубаник М. Я., Кинетика и катализ, 4, 892 (1963).
118. Марголис Л. Я., Канд. дисс., ИФХ АН СССР, Москва, 1945; Марголис Л. Я., Рогинский С. З., Пробл. кин. и кат., IX (1957).
119. Hayes R. E., Can. J. Chem., 38, 2256 (1960).
120. Lephner S., J. Am. Chem. Soc., 53, 242, 3737, 3752 (1931).
121. Воеводский В. В., Волькенштейн Ф. Ф., Семенов Н. Н., Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 423; Волькенштейн Ф. Ф., Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, 1960.
122. Nassenstein H., Menold R., Acta Phys. Austriaca, 10, № 4, 453 (1957); Haxel O., Houtermans F., Seeger K., Z. Phys., 130, 109 (1951); Schaffs W., Z. angew. Phys., 11, № 6, 220 (1959).
123. Carpenter L. G., Mair M. N., Trans. Farad. Soc., 443, 55, 1924 (1959); Gilbey D. M., Trans. Farad. Soc., 443, 55, 1933 (1952); Naphtstrum P., Tate, Phys. Rev., 59, 509 (1941).
124. Pouell H., Nature, 172, 701 (1959).
125. Бах А. Н., ЖРФХО, № 42, 44 (1912).
126. Рубаник М. Я., Холявенко К. М. и др., Укр. хим. ж., 31, 166, 263, 450 (1965).

# ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ ОКСИ ЭТИЛЕНА

Оксид этилена обладает некоторым токсическим действием как в жидком, так и в газообразном состоянии. На токсичность окиси этилена большое влияние оказывают<sup>1</sup> влажность воздуха и его температура. Первые исследования токсичности окиси этилена имели целью установить, в какой степени она является наркотиком, так как ее анестезирующие свойства сходны с действием эфира и хлороформа. При опытах на животных было установлено, что помимо наркотического действия это вещество ядовито и обладает ясно выраженным последствием<sup>2</sup>. Симптомами острого отравления собак, крыс и мышей парами окиси этилена являются<sup>3</sup> дрожание мышц, мускульная атрофия и анемия, слезотечение, затрудненное дыхание, насморк.

Отравление окисью этилена при вдыхании характеризуется двумя стадиями: первой — чисто наркотической с умеренным местным раздражающим действием и второй — характеризующейся общим действием на клеточную ткань. При концентрации паров окиси этилена меньше 1 мг/л, соответствующей содержанию 0,05 объемн. %, через 3—4 ч обнаруживается раздражение слизистых оболочек носа и глаз у животных. При концентрациях больше 1 мг/л раздражающее действие проявляется гораздо скорее и выражено сильнее. При концентрации 32 мг/л (1,6 объемн. %) отравление сопровождается сильным поносом. С определенных концентраций начинает проявляться запоздалое последствие окиси этилена — через недели или даже через месяцы.

Смерть собак и кошек наступает вследствие удушья, сопровождающегося судорогами и общим параличом. При вскрытиях обнаружена сильная отечность легких, увеличенных в объеме и массе. Мозговые оболочки богаты кровью, мозговые сосуды расширены. Кроме того, наблюдается дегенеративное ожирение сердечной мышцы, а также ожирение печени и почек и застойные явления в них. Это последствие является, вероятно, результатом медленных превращений окиси этилена в организме, приводящих к

образованию ядовитых продуктов. К вероятным продуктам такого превращения относятся альдегиды (ацетальдегид и др.). Происходит также внутриклеточное образование этиленгликоля с последующим его окислением до щавелевой кислоты.

Длительное вдыхание воздуха, содержащего небольшие количества окиси этилена, обычно опаснее коротких вдыханий этого вещества в больших концентрациях. При изучении<sup>4</sup> однократного вдыхания морскими свинками воздуха, содержащего окис этилена, была установлена зависимость между концентрацией окиси этилена и ее воздействием на животных, приведенная в табл. 43. Проводились также и другие опыты на животных с целью испытания токсичности окиси этилена<sup>5, 6</sup>.

ТАБЛИЦА 43

Результаты действия окиси этилена на животных

Концентрация окиси этилена в воздухе объемн. %	Токсический эффект
0,025	Через несколько часов вдыхания наблюдаются легкие симптомы отравления
0,3	Максимально возможная длительность вдыхания без особых поражений организма 60 мин
От 0,3 до 0,6	Опасно при вдыхании в течение 30—60 мин
Более 5	Смертельный исход

Исследования действия окиси этилена на животных дали возможность установить ее влияние на людей<sup>29</sup> (табл. 44).

ТАБЛИЦА 44

Влияние окиси этилена на человека<sup>29</sup>

Концентрация окиси этилена		Время действия	Токсический эффект
мг/л	объемн. %		
0,05	0,0025	Несколько часов	Небезопасно
0,05	0,0025	Несколько дней	Опасно
0,1	0,005	Несколько часов	Может вызвать заболевание
0,1	0,005	Несколько дней	Может привести к смертельному исходу

В промышленности в большинстве случаев людям приходится подвергаться действию разбавленных паров окиси этилена. Порог восприятия человеком<sup>2</sup> запаха окиси этилена 1,26 мг/л. Первыми признаками отравления человека окисью этилена являются раздражение слизистых оболочек глаз и носоглотки, кашель при вдыхании<sup>7, 8</sup>. Высокие концентрации окиси этилена в воздухе вызывают отек легких. Длительное вдыхание небольших количеств



окси́и эти́лена даже при отсутствии раздражения слизистых оболочек может привести к незаметному поглощению человеком высокотоксичных концентраций окиси этилена и к постепенно развивающемуся глубокому системному отравлению. Вдыхание окиси этилена в больших концентрациях немедленно вызывает раздражение дыхательных путей<sup>4</sup> и свидетельствует о наличии в воздухе опасных количеств окиси этилена.

Обычные симптомы системного<sup>8</sup> отравления окисью этилена — головная боль, одышка, тошнота и рвота, продолжающаяся до полутора суток. Отмечались<sup>9</sup> также угнетенное состояние, сонливость, умственная утомляемость, нарушение координации и изменение состава крови (лимфоцитоз и лейкоцитоз). После вдыхания паров окиси этилена в течение 1 мин начинается легкое сердцебиение, подергивание мышц, покраснение лица, а затем головные боли и понижение слуха<sup>20</sup>.

После пребывания человека в атмосфере, содержащей пары окиси этилена, в течение 10 мин наступала сильная рвота, головокружение и нарушение сердечной деятельности в течение нескольких недель. При отравлении окисью этилена начинаются также сильная пульсирующая головная боль, головокружение, неуверенность при ходьбе, затруднение речи, расстройство сна, боли в ногах, вялость и скованность<sup>10</sup>. Окись этилена является протоплазматическим ядом<sup>11</sup>, что подтверждает ее эффективное действие в качестве инсектицида<sup>12, 13</sup>.

Описан случай смертельного отравления пяти рабочих смесью паров окиси этилена, этиленхлоргидрина и дихлорэтана<sup>14</sup>. У пострадавших были рвота, боли в животе, понос, головные боли. Смерть наступила через 1—4 ч. Клинические наблюдения показали, что у рабочих, имеющих дело со слабыми концентрациями окиси этилена, при длительной работе постепенно снижается работоспособность и затем наступает легкое отравление<sup>15</sup>.

Симптомы отравления<sup>16, 17</sup> картоксом (сжатая смесь газов, состоящая из 10% окиси этилена и 90% двуокиси углерода), применяемым в качестве инсектицида, в основном сходны с симптомами отравления чистой окисью этилена<sup>18</sup>. Токсикология, клинические симптомы и терапия при отравлении окисью этилена, используемой в качестве инсектицида, описаны также в других работах<sup>11, 12, 13</sup>.

Жидкая окись этилена при попадании в глаз человека вызывает ожог роговицы<sup>18</sup>, который при соответствующей обработке проходит через два дня. После одномоментного действия 50%-ного раствора окиси этилена на кожу через 1—5 ч появляются<sup>19</sup> краснота, отек, мелкие пузырьки, исчезающие через 6—12 ч. При продолжительном действии 1%-ного раствора окиси этилена наблюдались<sup>19</sup> ожоги второй степени. Через 6—12 ч после контакта появились большие пузыри, сопровождающиеся значительным покраснением, зудом, изъязвлениями кожи и болью. Появление этих

ожогов наступило внезапно, быстро прогрессировало и привело к тяжелому состоянию.

Действие даже незначительных количеств окиси этилена вызывает сенсibilизацию кожи<sup>20</sup>, что приводит впоследствии к тяжелому буллезному дерматиту. Продолжительное ношение одежды, пропитанной окисью этилена, может вызвать образование на коже больших наполненных жидкостью и болезненных пузырей<sup>19</sup> ввиду способности потных и влажных частей тела абсорбировать окись этилена.

Наблюдались<sup>21</sup> случаи профессионального дерматита у людей, работающих с окисью этилена, применяемой для стерилизации специальных камер. Через 1—2 ч после надевания резиновых рукавов и перчаток, смонтированных в стенки камеры, на руках сотрудников появилась сыпь. Установлено, что окись этилена, поглощенная резиной, раздражала кожу независимо от предшествующего контакта с окисью этилена.

Если жидкая окись этилена попала на одежду, последнюю необходимо снять, а пораженные места тщательно промыть проточной водой. В помещении, загазованном окисью этилена, используется фильтрующий противогаз марки А или изолирующий противогаз. При отравлении окисью этилена необходимо вынести пострадавшего на свежий воздух, при необходимости сделать искусственное дыхание и вызвать врача.

Токсические свойства окиси этилена, ее физиологическое действие на животных и человека, правила техники безопасности при работе с ней описаны также в ряде других работ<sup>22–27</sup>. Предельно допустимая концентрация окиси этилена в воздухе принята равной<sup>27, 28</sup> 0,001 мг/л.

При хранении и транспортировании окиси этилена необходимо соблюдать все правила хранения и транспортирования сжиженных газов<sup>31</sup>. Вследствие специфических свойств окиси этилена с ней следует обращаться с большой осторожностью и, прежде всего, избегать попадания в нее различных загрязнений, способствующих ее полимеризации, особенно щелочей. Емкости для хранения и перевозки окиси этилена конструируют из нержавеющей стали и рассчитывают на рабочее давление 6—8 ат.

В отдельных случаях внутреннюю поверхность сосудов покрывают цинком<sup>32</sup>; все трубопроводы желательнее делать из нержавеющей стали; перед заполнением окисью этилена емкости и коммуникации нужно тщательно очищать от загрязнений, мыть, сушить и продувать азотом, содержание кислорода в котором должно быть менее 0,1%.

По нормам Госгортехнадзора СССР допускается заполнять емкости сжиженными газами, к которым относится и окись этилена, на 80%. Заполнение емкостей производится при свободном сливе, насосом или под давлением инертного газа (рис. 59). После заполнения емкостей в них создают давление азота 2—2,5 ат,



что обеспечивает безопасные условия хранения и транспортирования окиси этилена даже при повышении температуры до 33 °С.

Окись этилена перевозят в баллонах емкостью от 3,5 до 800 л, в бочках емкостью 100 и 250 л, в автоцистернах емкостью 12 м³ и в железнодорожных цистернах емкостью 12—25 м³. Баллоны

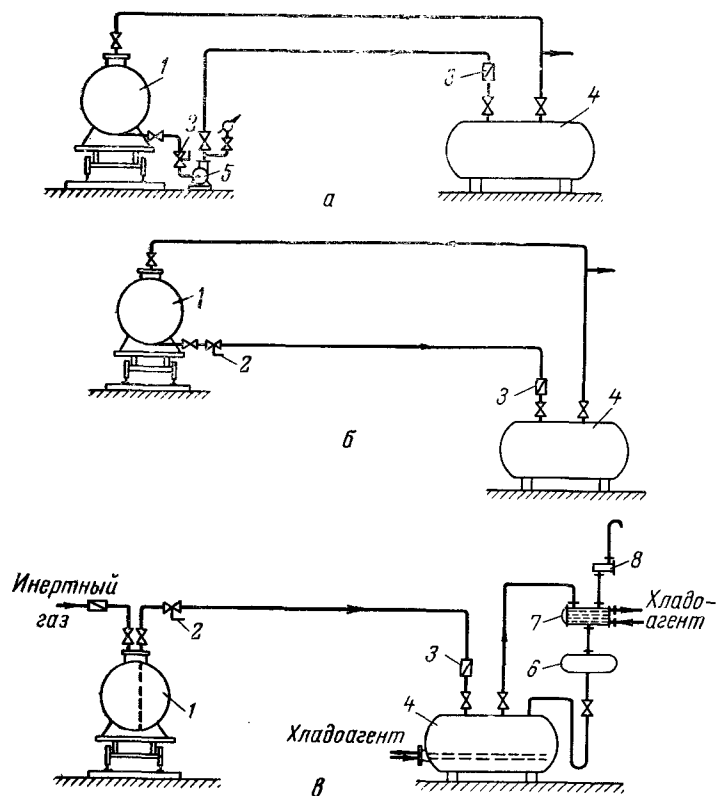


Рис. 59. Разгрузка цистерн с окисью этилена насосом (а), при свободном сливе (б) или под давлением инертного газа (в):

1—цистерна; 2—предохранительный клапан на соединительном гибком шланге; 3—обратный вентиль; 4—емкость для хранения; 5—насос; 6—промежуточная емкость; 7—холодильник; 8—предохранительная емкость.

и бочки перевозят в крытых товарных вагонах или в вагонах-платформах под брезентом. Цистерны покрывают теплоизоляцией или краской, отражающей тепловые лучи, или снабжают защитными козырьками.

Окись этилена хранят в баллонах, бочках, контейнерах, а также в цилиндрических или шаровых емкостях. Объем цилиндрических емкостей составляет 100—150 м³, а шаровых 300—600 м³.

В США максимальная температура хранения окиси этилена равна 30 °С, в то время как в Англии и некоторых других европейских странах она колеблется от —10 °С до температуры окружающего воздуха. Все же предпочтительнее хранить окись этилена при возможно более низкой температуре, т. к. в этом случае нежелательные процессы, например полимеризация, будут протекать с наименьшей скоростью. Все емкости, кроме баллонов и бочек, и коммуникации должны быть снабжены предохранительными клапанами для сброса давления, взрывными мембранами или и теми и другими устройствами.

Тушение горячей окиси этилена производится двуокисью углерода, четыреххлористым углеродом или сухими огнетушителями. Применяется также тушение водой, количество которой должно составлять не менее 22 объемов на 1 объем окиси этилена.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sudendorf Th., Kröger E., Chem. Ztg., 55, № 57, 549 (1931).
2. Zernik F., Gasmasken, 1—6, 3 (1933).
3. Jacobson K. H., Hackley E. B., Feinsilver L., Arch. Ind. Health, 13, № 3, 237 (1956).
4. Waite C. P., Patty F. A., Vant W. P., U. S. Publ. Health Repts, 45, 1832 (1930).
5. Carpenter C. P., Smyth H. F., Porran U. C., J. Ind. Hyg. Toxicol., 31, 343 (1949); C. A., 44, 3140-f (1950).
6. Amdur M. O., Mead I. F., Arch. Ind. Health, 14, № 6, 553 (1956).
7. Hollingsworth R. L., Rowe V. K., Owen F. et al., Arch. Ind. Health, 13, № 3, 217 (1956); РЖхим (биол.), 1957, № 17, 19611.
8. Von Oettingen W., Occupation and Health Suppl., October, 1939.
9. Sexton R. I., Arch. Ind. Hyg. a. Occupat. Med., 2, № 5, 549 (1950).
10. Бонгард Э. М., Шляпин В. Ф., Гигиена труда и проф. заболеваний, № 2, 9 (1960).
11. Carozzi L., Folia Med. (Naples), 33, 97 (1950); C. A., 45, 2591-b (1951).
12. Lindgren D. L., Shepard H. H., J. Econ. Entomol., 25, 248 (1932).
13. Attualità med., 23, № 9, 3, 10, 14 (1958).
14. Selucký Milan, Chem. Prům., 9, № 2, 81 (1959); РЖхим, 1960, 22885.
15. Hess L. G., Tilton V. V., Ind. Eng. Chem., 42, № 6, 1255 (1950).
16. Metz E., Ärtzl. Sachverständ. Ztg., 44, 155 (1938); J. Ind. Hyg. Toxicol., 20, 197 (1938).
17. Metz E., Samml. Vergiftungsfällen, 10, 37 (1939). J. Ind. Hyg. Toxicol., 23, 33 (1941).
18. McLaughlin R. S., Am. J. Ophthalmol., 29, 1355 (1946).
19. Соринсон Н. С., Вестн. дерматол. и венерол., № 1, 5, 64 (1958).
20. Weichardt H., Berufsdermatosen, 4, № 4, 174 (1956); РЖхим, 1957, 25609.
21. Royce A., Moore W. K. S., Brit. J. Ind. Med., 12, № 2, 169 (1955); РЖхим, 1956, 49677.
22. Grillo-Abadie P., Bibliogr. France, 143, 38, part 1, Suppl. D., 23 (1954); РЖхим (биол.), 1955, 5020Д.

23. Cantzler A., Chem. Ing. Techn., 29, № 4, 291 (1957); РЖхим, 1958, 21918.
24. Ind. Eng. Chem., 43, 52A (1951).
25. Labetowicz J., Ochrona pracy., 85, № 1, 21 (1960); РЖхим, 1960, 77885.
26. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 19, № 6, 528 (1958).
27. Лазарев Н. В., Вредные вещества в промышленности, Госхимиздат, ч. I, 1963, стр. 359.
28. Предельно допустимые концентрации ядовитых газов, паров и пыли в воздухе рабочих помещений, Инструкция № 279—59, утвержденная ГСИ СССР 10/I 1959.
29. Flury F., Zernik F., Gasschutz. u. Luftschutz., 2, 150 (1932).
30. Tilling W., Arzneimittel-Forsch., 169, № 3—4, 216 (1954).
31. Ind. Eng. Chem., 42, 1251 (1950).
32. Juki Gosei Kagaku Kyoraishi, J. Soc. Org. Synt. Chem., Japan, 22, № 6, 454 (1964).

- Абсорбция окиси этилена водой 49
- Адсорбция на серебре  
кислорода 271 сл., 275, 278, 279,  
282, 285, 289  
— теплота адсорбции 272  
этилена 288
- Азеотропная ректификация 172
- Азеотропные смеси  
окиси этилена 55  
этиленхлоргидрина 156, 171, 172,  
173
- Аминоспирты 107
- Анализ окиси этилена  
в воздухе 128—141  
в газовых смесях 139  
в присутствии водяных паров 137  
качественный 128 сл.  
количественный 77, 131—141  
колориметрический 135  
полярографический 139  
при окислении 135  
с додекантиолом 136  
спектрофотометрический 137  
физико-химические методы 137 сл.  
химический 131—136  
хроматографический 137, 138
- Ацетальдегид, изомеризация окиси  
этилена 80 сл.
- Этиленацеталь 64, 65, 81<sub>2</sub>
- Ацетиловый спирт 118
- Бутиленхлоргидрины 176
- Взрывное разложение (взрываемость)  
окиси этилена 69 сл.
- Воспламенение окиси этилена 69 сл.
- Выделение окиси этилена 247, 248  
технологические схемы 248—249
- Вязкость окиси этилена 38, 39
- Газофазное окисление этилена в окись  
этилена 187—205  
давление 192  
добавление водяного пара 193  
— озона 193  
концентрация реагентов 191  
материал реактора 195, 196  
механизм 198—205  
продолжительность реакции 189—  
191  
температура 187—189
- Галоидгидрины 98, 151
- Генри константа для окиси этилена  
50—52
- Гидратация окиси этилена 90—94, 135,  
179  
жидкофазная 90, 93  
катализаторы 91—94  
механизм 92  
на ионообменных смолах 93, 94  
парофазная 93  
скорость реакции 93  
температура 90, 93
- Гидраты окиси этилена 38, 50, 51, 92
- Гидрирование  
ацетилен, селективное 225  
окиси этилена 78—80
- Гипероксиды см. Супероксиды
- Гипохлораторы 170, 171
- Гипохлорирование этилена 159 сл.,  
163 сл.  
аппаратура 166, 167, 171  
механизм 159—162  
температура 165, 167, 170  
технологические схемы 164, 167—  
171
- Гликолевая кислота 41, 77
- Гликоли 85, 248  
эфиры 96, 97, 100, 103, 104

Гликольнитрат (Мононитрат этиленгликоля) 100

Давление паров окиси этилена 45, 46, 47, 54

Дегидрохлорирование этиленхлоргидрина 155 сл., 177 сл.

*Декерта*  
метод определения окиси этилена 132, 133  
реакция 128, 129

Диизопропиловый эфир 173

Димеризация окиси этилена 31 сл.

Диметиленоксид, бирадикал 28, 29, 31, 34, 59, 189, 205, 290

Диметиленпероксид, бирадикал 204, 205

Динитроэтиленгликоль 5

Диоксан 32, 33, 64, 65, 81, 82, 115, 146, 147, 151, 178  
оксониевые соединения 32, 33, 34, 81

Диоксиметилпероксид 191, 200

Диоксизтилгидразин 109

Дитиан 115

Дихлордифторметан 76

$\beta, \beta'$ -Дихлордиэтиловый эфир (Хлорекс) 157, 159, 162, 181, 184

Дихлорэтан 102, 103, 159, 160, 163, 164, 173, 181

Диэлектрическая проницаемость окиси этилена 41

Диэтаноламин 106, 107, 157

Диэтаноланилин (N-Оксизтиланилин) 108

Диэтиленгликолевый эфир хлорной кислоты 100

Диэтиленгликоль 6, 99, 212  
уксуснокислый эфир 104

Изомеризация окиси этилена 30, 59, 64, 68, 79, 80 сл., 115, 282, 284, 289  
катализаторы 82, 83  
кинетика 83  
температура 82  
энергия активации 80, 83

ИК-спектры окиси этилена 41, 42

Ингибиторы распада окиси этилена 63

Индикаторная колонка 140

Индикаторы на окись этилена 129

Индукционный период  
газофазного окисления этилена 190, 191  
термического разложения окиси этилена 58, 59

Инициаторы полимеризации окиси этилена 85

Картокс 302

Катализатор(ы)  
гидратации окиси этилена 91—94  
гидрирования  
ацетилен 224, 225  
окиси этилена 78—80  
изомеризации окиси этилена 82, 83  
образования этиленциангидрина 118  
окисления  
окиси этилена 78  
олефинов 150  
по Прилежаеву 148  
этилена в окись этилена 208—224  
— в формальдегид 207  
полимеризации окиси этилена 84, 85  
получения  $\alpha$ -окисей 146, 147  
— этиленкарбоната 113  
реакций окиси этилена  
с двуокисью углерода 113  
с сероводородом 115  
с углеводородами 120  
со спиртами 94, 95  
серебряный см. Серебряный катализатор  
термического разложения окиси этилена 64

Каталитическое окисление этилена 207—260  
в каскаде реакторов 241  
в неподвижном слое катализатора 227—241  
в псевдооживленном слое катализатора 242—246  
давление 236, 237, 240  
катализаторы см. Катализаторы окисления этилена и Серебряный катализатор  
материал аппаратуры 237  
механизм процесса 287—292  
моделирование и оптимизация 247  
расходные показатели 237—241  
реакторы 232, 233, 243—246  
степень конверсии 236  
температура 236  
технологические схемы 227—233, 242—246

*Керкова* метод определения окиси этилена 132, 133

Кинетика реакций  
газофазного окисления этилена 77  
гидратации окиси этилена 93  
изомеризации окиси этилена 83  
каталитического окисления этилена 280—287  
термического разложения окиси этилена 58, 59, 62, 68

Кислород 262  
атом 263  
ионы 270  
— атомарные 220, 264, 266, 275, 282, 290  
— двухзарядные 264, 266, 273  
— молекулярные 220, 264, 266, 267, 273, 275, 276, 279, 280  
— однозарядные 264, 265, 266, 267, 273  
— перекисные 273, 274  
молекула 263 сл., 270  
— двухатомная 263—266  
— трехатомная 263  
— четырехатомная 263

Константа равновесия реакции образования окиси этилена 42

Коэффициент(ы)  
активности 48, 52  
расширения окиси этилена 39

Крекинг в присутствии окиси этилена углеводородов 66—69  
этилового спирта 66

Критические температура и давление окиси этилена 46

«Критический» диаметр реактора при окислении этилена 195

*Любатти* метод определения окиси этилена 132, 133

Метастабильные радикалы 29, 34

Механизмы реакций  
газофазного окисления этилена в окись этилена 198—205  
гидратации окиси этилена 92  
гипохлорирования этилена 159—162  
изомеризации окиси этилена 80, 81  
каталитического окисления этилена 280, 285, 287—294  
модифицирования катализатора 219  
образования S-содержащего цикла 116  
окиси этилена с анилином 108  
— — с галоидоводородами 98  
— — с магниорганическими соединениями 117  
— — с фенолом 97  
— — с этиловым спиртом 94  
омыления этиленхлоргидрина 177  
полимеризации окиси этилена 85  
превращения добавок на катализаторе 219  
«сопряженного» окисления 149  
серебра с молекулярным кислородом 274  
термического разложения окиси этилена 58, 62, 63, 65

Механизмы реакций  
термической активации этилена 203  
этиленхлоргидрина с едким натром 177, 178

Моделирование и оптимизация процесса каталитического окисления этилена 247

Модифицирование серебряного катализатора 214—221

Молекулярная  
дисперсия окиси этилена 41  
рефракция окиси этилена 21 сл., 41

Молекулярный объем окиси этилена 39

«Молюокись» 200, 201

Моноэтаноламин 106, 107, 157

Моноэтиленгликоль см. Этиленгликоль

Морфолин 107

*Мюллера* метод определения окиси этилена 135

Надперекиси металлов 269, 270

«Напряжение» в молекуле окиси этилена 17 сл., 25, 83

Носители для серебряного катализатора 210, 213

Озониды  
металлов 267  
этилена 193, 194

$\alpha$ -Окиси олефинов, образование 145—153

Окисление  
окиси этилена 77 сл., 135  
воздухом 77, 78  
двухромовокислым калием 77  
кислородом 77—79  
нитратом серебра 77  
температура 77, 78  
пропилена в окись пропилен 198  
серебра 271 сл.  
этилена  
в формальдегид 187, 207  
газофазное см. Газофазное окисление этилена  
каталитическое см. Каталитическое окисление этилена

Окись бутилена, реакции 113

Окись пропилен 135, 155, 198  
реакции 113

Окись этилена  
анализ см. Анализ окиси этилена  
взрывное разложение 69 сл.  
водные растворы 24, 132  
воспламенение 69 сл.  
выделение 247 сл.  
гидратация см. Гидратация окиси этилена  
гидрирование 78—80  
димеризация 31 сл.

Окись этилена  
 изомеризация см. Изомеризация окиси этилена  
 образование 145—152  
 окисление см. Окисление окиси этилена  
 оксониевая форма 25, 26, 34, 90, 132  
 пиролиз 28 сл.  
 поведение при высоких температурах 28  
 полимеризация см. Полимеризация окиси этилена  
 получение  
 газофазным окислением этилена см. Газофазное окисление этилена  
 каталитическим окислением этилена см. Каталитическое окисление этилена  
 через этиленхлоргидрин 8, 177 сл.  
 применение 5 сл.  
 разложение см. Разложение окиси этилена  
 растворимость см. Растворимость реакции см. Реакции окиси этилена  
 смеси с азотом и метаном 75  
 — с ацетальдегидом 48 сл.  
 — с водой 38, 46—50  
 — с воздухом 69 сл.  
 — с дихлорэтаном 53 сл.  
 строение молекулы 15 сл.  
 термическое разложение 57 сл.  
 техника безопасности 237, 303—305  
 товарная 250—251  
 токсичность 300—305  
 транспортирование 303, 304  
 физические свойства 37 сл.  
 химические свойства 57 сл.  
 хранение 303—305

Оксинитрилы 119

N-Оксиэтиланабазин 111

N-Оксиэтиланилин (Диэтаноланилин) 108

Оксиэтилгидразины 109, 110

N-Оксиэтилдекагидрохинолин 111

1-Оксиэтил-2,5-диметилпирролидин 111

Оксиэтилированные продукты 95, 97, 104, 112, 250

N-Оксиэтилпирридон 110

N-Оксиэтилпирридонимин 110

Оксиэтилфенилгидразин 110

N-Оксиэтилэтиленмин 111

Оксониевые соединения 94, 106  
 диоксана 32, 33, 34, 81  
 окиси этилена 25, 26, 34, 90, 132  
 этиленхлоргидрина 178

Оксониевый ион 18, 20, 25, 34

Омылители этиленхлоргидрина 182, 183

Очистка газов  
 от ацетилена 224—225  
 от серы 224  
 этаноламинами 106, 157

Парахор окиси этилена 41

Парциальное давление окиси этилена в смеси с водой 50, 51

Пергидроксил 266, 268, 269

Перекисная теория окисления 267 сл., 279

Перекисные соединения при окислении этилена 290

Перекись(и)  
 металлов 266, 269, 278  
 серебра 209, 219, 273

Пиролиз окиси этилена 28 сл.

Плотность окиси этилена 39

Поверхностная энергия окиси этилена 40

Поверхностно-активные вещества на основе окиси этилена 9, 95, 97, 104, 112, 250

Поверхностное натяжение окиси этилена 40

Показатель преломления окиси этилена 41

Полимеризация окиси этилена 31 сл., 83 сл.  
 инициаторы 85  
 температура 84  
 тепловой эффект 31, 33, 84

Полигликоли 32, 85, 93, 96  
 эфиры 96, 97

Полиоксипилены  
 применение 6  
 строение 31, 32, 33, 85, 86, 204  
 химические свойства 32

Полиэтиленгликоли 96  
 эфиры алкилфениловые 97  
 — алкильные 94, 96  
 — аминокетилловые 107  
 — гликолевые 96

Полиэтилентерефталат 104

Полиэтиленфторгидрин 99

Пределы взрываемости окиси этилена  
 с азотом 73  
 с азотом, двуокисью углерода и водяным паром 73  
 с водородом 73  
 с воздухом 69, 70, 71  
 с двуокисью углерода 73  
 с двуокисью углерода и воздухом 73

Пределы взрываемости окиси этилена  
 с дихлордиформметаном и воздухом 76  
 с углеводородами 74

Пределы взрываемости этилена  
 с воздухом 235  
 с кислородом и азотом 234, 235

Предельно допустимая концентрация окиси этилена 303

Этиленхлоргидрина 158

Прилежава реакция 147, 148

Пропиленгликоль 148

Пропиленхлоргидрины 175—176

Разбавители окиси этилена 71, 73, 74 сл., 76

Разложение окиси этилена 30  
 взрывное 69 сл.  
 свободнорадикальное 29, 59, 62, 63, 65  
 термическое 57 сл., 61 сл.  
 УФ-лучами 61

Рамзая — Шильдса константа для окиси этилена 40

Растворимость  
 азота в жидкой окиси этилена 54, 55  
 двуокиси углерода в жидкой окиси этилена 54, 55  
 окиси этилена в воде 46, 47, 54  
 — — в дихлорэтаноле 53, 54  
 — — в органических растворителях 53  
 углеводородов в жидкой окиси этилена 54, 55

Расходные показатели  
 каталитического окисления этилена 237—241  
 получения окиси этилена через этиленхлоргидрин 184

Реакторы  
 гипохлорирования этилена (Гипохлораторы) 170, 171  
 каталитического окисления этилена 232, 233, 243—246  
 омылители этиленхлоргидрина 182, 183  
 получения окиси этилена из этиленхлоргидрина 182, 183

Реакции окиси этилена  
 димеризация 31 сл.  
 изомеризация см. Изомеризация окиси этилена  
 качественные 128 сл.  
 полимеризация см. Полимеризация окиси этилена  
 с азотной кислотой 100  
 с акридином 10  
 с алкил- и арилхлорсиланами 103  
 с алкилированными фенолами 6, 97  
 с аминами 107 сл.

Реакции окиси этилена  
 с аммиаком 106, 107  
 с 2-аминоацетальдегидом 107  
 с 2-аминопиридином 110  
 с анабазином 111  
 с ангидридами органических кислот 103 сл.  
 с анилином 108, 109  
 с ацетиленом магния 118  
 с ацетиленом 67  
 с ацетонитрилом 119  
 с ацетоуксусным эфиром 105  
 с бензилмеркаптаном 116  
 с бензолом 67, 120  
 с бихроматом калия 140  
 с водой см. Гидратация окиси этилена  
 с водородом (Гидрирование окиси этилена) 78—80  
 с галогеноводородами 98, 99  
 с гидразином 109  
 с гидроксиламином 109  
 с гидроксилсодержащими соединениями 94—98  
 с гидроокисями металлов 177 сл.  
 с двуокисью углерода 112 сл.  
 с диметилмочевинной 112  
 с 2,5-диметилпирролидином 111  
 с дифенилацетонитрилом 119  
 с дицианом 119  
 с изохинолином 110  
 с имидами кислот 112  
 с магниорганическими соединениями 117, 118  
 с меркаптанами 115, 116  
 с натрийацетоуксусным эфиром 105  
 с натриймалоновым эфиром 104, 105  
 с натрийфенилом 120  
 с никотиновой кислотой 112  
 с нитроанилинами 109  
 с окисью углерода 114  
 с органическими кислотами 103 сл.  
 с основаниями сильными 156  
 с пиперазином 111  
 с пиперидином 111  
 с пиридином и его производными 110, 129  
 с полиакриловой кислотой 104  
 с пятихлористой сурьмой 103  
 с пятихлористым фосфором 102  
 с роданистоводородной кислотой и ее солями 116  
 с сероводородом 114, 115  
 с синильной кислотой 118, 119  
 с солями металлов 15, 27, 100, 101, 116, 128, 129, 140  
 с талловым маслом 104  
 с тетрагидрохинолином 111  
 с тетрахлоридом титана 101

## Реакции окиси этилена

- с тиомочевинной 116, 117
- с толуолом 67
- с треххлористой сурьмой 103
- с треххлористым мышьяком 102
- с треххлористым фосфором 102
- с углеводородами 120
- с уротропином 129
- с фенилгидразинном 110
- с фенилгидроксиламином 109
- с фенолом 95, 97
- с фталатами 104
- с фтористым водородом 99
- с хинолином 110
- с хлорангидридом карбаминової кислоты 112
- с хлорарсинами 103
- с хлоридами 27, 100, 101
- с хлористым аммонием 27
- с хлористым водородом 98, 99
- с хлорной кислотой 100
- с хлорокисью фосфора 102
- с целлюлозой 98
- с цианистыми соединениями 118, 119
- с циануксусным эфиром 105
- с четыреххлористым кремнием 103
- с этаноламинами 107
- с этиленимином 111
- с этиленом 66
- с этилцеллюлозой 98
- с эфирами 103 сл.
- со спиртами 94, 95, 96
- цветные 129, 130

Реакции этиленхлоргидрина 156, 157  
Рефракция окиси этилена 21 сл., 41

Свободная энергия образования окиси этилена 42

Селективность (избирательность) серебряного катализатора 214—217, 220, 236, 280

## Серебро

- адсорбция кислорода 271 сл., 275, 278, 279, 282, 285, 289
- этилена 288
- активное 209, 210
- взаимодействие с молекулярным кислородом 274—275
- двуокись 262, 271, 289
- окисление низкотемпературное 271 сл.
- озоном 272
- окись 91, 146, 209, 210, 212, 213, 262, 271, 273, 275, 276
- перекись одновалентного 209, 219, 273

## Серебро

- супероксид 276, 277, 278, 279, 291, 292, 293, 294, 295
- трехокись 262
- Серебряный катализатор 208—224, 261—300
  - активное серебро 209, 210
  - активность 215, 216, 220, 222—224, 283
  - добавки 214—221, 280
    - галогидсодержащие 215, 218
    - кислотные 220
    - летучие 217
    - металлоидные 214, 218
    - методы введения 216
    - модифицирующие 215
    - превращения 219
    - структурообразующие 215
    - упрочняющие 215
    - фазовое состояние 216
    - хлорсодержащие 236
  - избирательность (селективность) 214—217, 220, 236, 280
  - модифицирование 214—221
  - носители 210, 213
  - пористость 211
  - приготовление 209—214
  - скелетный 210
  - трегерный 210—213
  - удельная поверхность 211
  - яды контактные 215, 224
- Сжимаемость окиси этилена 39, 40
- Скелетный катализатор 210
- «Сопряженное» окисление олефинов 149
- Супероксиды (Гипероксиды)
  - металлов 266, 270, 278, 294
  - серебра 276, 277, 278, 279, 291, 292, 293, 294, 295

## Температура

- дегидрохлорирования этиленхлоргидрина 177, 181
- вспышки окиси этилена 43
- гидратации окиси этилена 90, 93
- гидрирования окиси этилена 78, 79
- гидролиза хлора 160
- гипохлорирования этилена 165, 167, 170
- замерзания окиси этилена 37, 38
- изомеризации окиси этилена 82
- кипения окиси этилена 37
- окисления окиси этилена 77, 78
- окисления этилена
  - газофазного 187—189
  - каталитического 236
- плавления окиси этилена 38
- полимеризации окиси этилена 84

## Температура

- получения безводного этиленхлоргидрина 158, 175
- разложения окиси этилена взрывного 70, 74, 100
- термического 57, 59, 60, 62, 64
- самовоспламенения окиси этилена 70
- «Теория напряжения» Байера 17
- Теплоемкость окиси этилена 43, 44
- Теплопроводность окиси этилена 43, 44
- Теплота
  - абсорбции окиси этилена 49
  - испарения окиси этилена 43, 84
  - образования окиси этилена 43
  - плавления окиси этилена 43
  - разложения окиси этилена 43
  - сгорания окиси этилена 16, 43
- Терефталевая кислота, моноэфир 104
- Тетра-β-хлорэтоксисилан 159
- Техника безопасности
  - в производстве окиси этилена 237
  - при работе с окисью этилена 303—305
- Технологические схемы
  - выделения окиси этилена 248, 249
  - этиленхлоргидрина 173
  - гипохлорирования этилена 164, 167—171
  - окисления этилена 227—233, 241—246
  - получения безводного этиленхлоргидрина 174—175
  - окиси этилена из этиленхлоргидрина 180 сл.
- Тиодигликоль (Тиодиетилглицерин) 115, 156
- Тиоксан 115
- Тиоокись этилена (Этиленсульфид) 116
- Тиоциангидрин 116, 128
- Тиоэтиленгликоль 115
- Токсичность окиси этилена 300—305
- Транспортирование окиси этилена 303, 304
- Трегерный катализатор 210—213
- Триэтаноламин 106, 157
- окись 109
- Триэтилфосфит 80
- Трутона константа для окиси этилена 41, 42
- Фенилдиэтаноламин, окись 109
- Фильда трубки 245, 246
- Хлор
  - гидролиз 159 сл.
  - диссоциация 165
- Хлоргидрины 101
- Хлорекс (β,β'-Дихлордиэтиловый эфир) 157, 159, 162, 181, 184

## Хлорная кислота

- диэтиленгликолевый эфир 100
- реакции с окисью этилена 100
- Хлорноватистая кислота 158 сл.
- Хлорокись этилена 147
- β-Хлорэтилацетат 145
- Холин 108
- Хранение окиси этилена 303—305

Цейселя метод определения окиси этилена 136

Целлозольвы 5, 10

Электропроводность окиси этилена и ее растворов 15, 41

Энтальпия окиси этилена 43

Энтропия окиси этилена 42

Этаноламинны 6, 9, 106, 107, 157

алкильные производные 107

очистка газов 106, 157

Этаноланилин(ы) 108, 157

Этилгипохлорит 146

## Этилен

- гипохлорирование см. Гипохлорирование этилена
- озонид (Этиленозонид) 193, 194
- окисление см. Газофазное окисление этилена и Каталитическое окисление этилена
- очистка от ацетилена 224—225
- примеси, допустимое содержание 225—226
- реакции с окисью этилена 66
- строение молекулы 262
- тиоокись (Этиленсульфид) 116
- хлорокись 147
- Этиленацеталь ацетальдегида 64, 65, 81
- Этиленгалогидрины 117, 131, 132
- Этиленгликоль(и) 9, 91, 93, 99, 100, 113, 135, 151, 156, 158, 179, 210, 212, 231
- образование при гидратации окиси этилена 90 сл.
- применение 5, 8
- эфиры 94, 146
  - аминоэтиловые 107
  - диметилловый 146
  - уксуснокислые 103
- Этиленгидрин 117, 118
- Этиленкарбонат 112, 113, 114, 147
- Этиленозонид 193, 194
- Этиленсульфид (Тиоокись этилена) 116
- Этиленфторгидрин 99
- Этиленхлоргидрин 8, 10, 98, 99, 103, 112, 155 сл.
- azeотропные смеси 156, 171—173
- безводный 158—159, 174—175

Этиленхлоргидрин  
выделение из водных растворов  
171 сл.  
дегидрохлорирование 155 сл.,  
177 сл.  
оксониевая форма 178  
получение  
гипохлорированием этилена см. Ги-  
похлорирование этилена  
из окиси этилена 98  
применение 157

Этиленхлоргидрин  
реакции 156, 157  
токсичность 157—158  
физические свойства 156  
химические свойства 156—157  
Этиленциангидрин 6, 118, 119, 157  
Этиловый спирт, образование при гид-  
рировании окиси этилена  
78 сл.  
Яды контактные, катализаторные 215,  
224

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	5

### Часть I

#### СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКИСИ ЭТИЛЕНА

Введение. Особенности реакционной способности окиси этилена и строение ее молекулы . . . . .	15
Глава I. Физические свойства окиси этилена . . .	37
Глава II. Химические свойства окиси этилена . . .	57
Термическое разложение . . . . .	57
Взрывное разложение (взрываемость) . . . . .	69
Окисление . . . . .	77
Восстановление (гидрирование) . . . . .	78
Изомеризация . . . . .	80
Полимеризация . . . . .	83
Глава III. Обзор отдельных реакций окиси этилена	90
Взаимодействие с водой . . . . .	90
Взаимодействие с гидроксилсодержащими соеди- нениями . . . . .	94
Взаимодействие с неорганическими кислотами и их солями . . . . .	98
Взаимодействие с галоидными соединениями фос- фора, мышьяка, сурьмы и кремния . . . . .	102
Взаимодействие с органическими кислотами, их ангидридами и эфирами . . . . .	103
Взаимодействие с азотсодержащими основаниями	106
Взаимодействие с двуокисью и окисью углерода .	112
	315

Взаимодействие с соединениями, содержащими серу . . . . .	114
Взаимодействие с магнийорганическими соединениями . . . . .	117
Взаимодействие с цианистыми соединениями . . . . .	118
Взаимодействие с углеводородами . . . . .	120

#### Глава IV. Методы анализа окиси этилена . . . . . 128

Качественное определение . . . . .	128
Количественное определение . . . . .	131
Химические методы . . . . .	131
Физико-химические методы . . . . .	137
Определение окиси этилена в воздухе и в газовых смесях . . . . .	139

### Часть II

#### ПОЛУЧЕНИЕ ОКИСИ ЭТИЛЕНА

Введение. Обзор реакций образования окиси этилена и других $\alpha$ -окисей . . . . .	145
---	-----

#### Глава V. Получение окиси этилена через этиленхлоргидрин . . . . . 155

Этиленхлоргидрин и его свойства . . . . .	155
Получение этиленхлоргидрина . . . . .	158
Промышленное получение водных растворов этиленхлоргидрина . . . . .	167
Выделение этиленхлоргидрина из водных растворов . . . . .	171
Получение безводного этиленхлоргидрина . . . . .	174
Получение высших хлоргидринов . . . . .	175
Получение окиси этилена из этиленхлоргидрина . . . . .	177
Промышленные схемы получения окиси этилена . . . . .	180

#### Глава VI. Гомогенное газофазное окисление этилена в окись этилена . . . . . 187

Влияние условий процесса на образование окиси этилена . . . . .	187
Температура . . . . .	187
Продолжительность окисления . . . . .	189
Концентрация кислорода и этилена . . . . .	191
Давление . . . . .	192
Добавление водяного пара . . . . .	193
Добавление озона . . . . .	193
Поверхность и материал реактора . . . . .	194
Механизм прямого окисления этилена . . . . .	198

#### Глава VII. Каталитическое окисление этилена в окись этилена . . . . . 207

Катализаторы . . . . .	208
Приготовление серебряных катализаторов . . . . .	209
Некоторые рецепты приготовления серебряных катализаторов . . . . .	212
Модифицирование серебряного катализатора . . . . .	214
Каталитическая активность катализаторов . . . . .	223
Восстановление активности катализаторов . . . . .	223
Очистка исходных газов . . . . .	224
Технологическое оформление процесса получения окиси этилена . . . . .	227
Окисление этилена в неподвижном слое катализатора . . . . .	227
Окисление этилена в псевдооживленном слое катализатора . . . . .	242
О возможности моделирования процесса каталитического получения окиси этилена . . . . .	247
Выделение окиси этилена из продуктов реакции . . . . .	247

#### Глава VIII. Механизм каталитического окисления этилена в окись этилена на серебряном катализаторе . . . . . 261

Характерные свойства основных участников каталитического процесса . . . . .	261
Основные положения перекисной теории и низкотемпературное окисление металлов . . . . .	267
Процессы, происходящие в системе серебро—кислород . . . . .	270
Кинетика окисления этилена на серебре . . . . .	280
Механизм окисления этилена на серебре . . . . .	287

#### Глава IX. Токсические свойства, хранение и транспортирование окиси этилена . . . . . 300

Предметный указатель . . . . .	307
--------------------------------	-----

### ОКИСЬ ЭТИЛЕНА

М., Издательство «Химия», 1967 г.  
320 с. УДК 547.422.22-31

Редактор Н. И. Урывалова  
Технический редактор Л. А. Пантелеева  
Корректоры Н. К. Базыкина, А. А. Малкина  
Художник Л. П. Муштакова

Т 10808. Подписано к печати 21/VII 1967 г.  
Формат бумаги  $60 \times 90^{1/16} = 20$  печ. л. = 10 бум. л. Уч.-изд. л. 19,83  
Тираж 4500 экз. Цена 1 р. 17к. Зак 122 Тем. план 1967 г., № 101  
Типогр. бум. № 2

Московская типография № 21 Главполиграфпрома  
Государственного комитета по печати при Совете Министров СССР  
Москва, 88, Угрешская, 12.

Издательство «Химия» готовит к выпуску  
в 1968 г. книги:

### УСПЕХИ ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И АУТООКИСЛЕНИЯ.

Под ред. Эмануэля Н. М., Иванова К. И., Разуваева Г. А., Юрженко Т. И., Ерофеева Б. В.

#### ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
12	7 см.	27/III-1963 г.	27/III-1931 г.
45	Подпись к рис. 9	(2) и их смеси (3)	(3) и их смеси (2)
47	табл. 11	Давление паров, мм рт. ст.	Давление паров, мм рт. ст.
		общее парциальное окиси этилена парциальное окиси пропилена	смеси окиси этилена окиси пропилена
226	16 см.	этих	высших
229	рис. 44 над ап. 6	Воздух	Отходящие газы
236	14 см.	13,5 раза	12 раз
248	9 см.	адсорбции	абсорбции
294	10 см.	Ag—O	Ag—O <sub>2</sub>

Зак. 122. «Окись этилена»

#### ЛАКОВЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

17 л., ц. 1 р. 10 к. в пер.

В первой части книги приводится классификация эпоксидных смол, излагаются основы химии и технологии их получения, описываются синтез, свойства и применение модифицированных эпоксидных смол.

Во второй части рассматриваются технологические процессы получения лаков и красок, со-