

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

# ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

**Навчальний посібник**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра  
спеціальності 161 хімічні технології синтезу  
та фізико-хімічні властивості органічних матеріалів*

Укладачі: О. І. Василькевич, І. В. Кощій

Електронне мережне навчальне видання

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2022

Рецензент

*Бондаренко С.Г.*, к.т.н., доцент,  
кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної  
хімічної технології хіміко-технологічного факультету НТУУ  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Відповідальний  
редактор

*Кушко А.О.*, к.х.н.,  
кафедра органічної хімії та технології органічних речовин  
хіміко-технологічного факультету НТУУ  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
(протокол № 6 від 24.06.2022 р.)  
за поданням Вченої ради Хіміко-технологічного факультету  
(протокол № 7 від 24.06.2022 р.)*

Містить класифікацію та опис основних хіміко-технологічних процесів одержання органічних речовин та застосування цих процесів до промислового синтезу органічних речовин різних класів, а також опис відповідних джерел сировини. В посібнику приділено увагу поясненню впливу механізмів реакцій на умови проведення процесів.

Для здобувачів ступеня магістра за освітньою програмою «Хімічна технологія органічних речовин» спеціальності 161 Хімічні технології синтезу та фізико-хімічні властивості органічних матеріалів

Реєстр. № НП 21/22-915. Обсяг 7,5 авт. арк.

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
проспект Перемоги, 37, м. Київ, 03056  
<https://kpi.ua>

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів  
і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022

## ЗМІСТ

Вступ.....	6
1. Джерела сировини для промислової органічної хімії.....	7
1.1 Вугілля, торф, горючі сланці, природний газ.....	7
1.2 Нафта.....	12
2. Основні хіміко-технологічні процеси одержання органічних продуктів.....	21
2.1 Окиснення.....	21
2.1.1. Механізм окиснення вуглеводнів.....	24
2.1.2. Ініціатори і каталізатори рідкофазного окиснення вуглеводнів.....	37
2.1.2.1. Органічні пероксиди.....	37
2.1.3. Інгібоване окиснення вуглеводнів.....	50
2.1.4. Синергізм дії інгібіторів окиснення.....	55
2.1.5. Просторово-екрановані алкілфеноли.....	56
2.2. Галогенування.....	
2.3 Алкілування.....	75
2.4. Нітрування.....	76
2.5. Сульфування.....	79
2.6. Гідрування і дегідрування.....	83
2.6.1. Гідрування.....	83
2.6.2. Дегідрування.....	89
2.7. Синтези на основі оксиду вуглецю. Синтез-газ.....	92
3. Вуглеводні.....	99
3.1. Парафіни.....	99

3.2. Олефіни.....	102
3.3. Ацетилени.....	110
3.4. Ароматичні вуглеводні.....	113
3.5. Нафтени.....	114
4. Галогеналкани і галогеналкени.....	115
4.1. Галогеналкани.....	115
4.2. Галогеналкени.....	122
4.2.1. Хлористий вініл (вінілхлорид).....	125
4.2.2. Флуоровані алкени.....	127
5. Спирти.....	129
5.1. Метанол.....	129
5.2. Етанол.....	131
5.3. Вищі одноатомні спирти.....	133
5.4. Етиленгліколь і диетиленгліколь.....	135
5.5. Гліцерин (гліцерол).....	136
6. Оксосополуки.....	141
6.1. Мурашиний альдегід.....	141
6.2. Оцтовий альдегід.....	142
6.3. Акролеїн.....	144
6.4. Ацетон.....	146
6.5. Кетен.....	148
7. Аренопохідні.....	152
7.1. Стирол (стирен).....	152
7.2. Фенол.....	154
7.3. Дифенілпропан.....	156

7.4. Терфталева кислота, диметилтерфталат.....	157
7.5. Фталевий ангідрид.....	160
7.6. Нітробензол, анілін.....	162
7.7. Бензенсульфо кислота.....	163
Список рекомендованої літератури .....	165

## ВСТУП

Хімічні технології органічних речовин є важливою дисципліною у підготовці інженерів та технологів хімічного виробництва. Посібник спрямований на отримання знань про походження сировини для промислового виробництва та сучасні способи перетворення цієї сировини для потреб нафтопереробної, нафтохімічної, хімічної, полімерної та фармацевтичної промисловості. Важливим є розуміння того, що розвиток хімічних технологій є дуже динамічним процесом та вимагає постійних інноваційних рішень. Це залежить від глобальних потреб у збільшенні виробництва певних видів хімічної продукції, від екологічних та соціальних потреб, а також від вичерпання мінеральних ресурсів.

Знання можливостей взаємного перетворення класів органічних речовин у масштабах промислового виробництва дозволяє обирати напрями експлуатації та проектування з використанням відомих технологій та проводити наукові дослідження з метою створення нових технологічних рішень.

Необхідною умовою раціонального користування природними та енергетичними ресурсами, безпечної експлуатації промислових виробництв є глибоке розуміння наукових основ хімічних реакцій, реалізованих у технологічних схемах виробництв. Тому у посібнику розглянуто механізми хімічних процесів, які лежать в основі промислових технологій.

# 1. ДЖЕРЕЛА СИРОВИНИ ДЛЯ ПРОМИСЛОВОЇ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Основним джерелом сировини для виробництва продуктів промислової органічної хімії є горючі копалини (вугілля, нафта, природний газ, торф, горючі сланці) та відновлювальна сировина рослинного і тваринного походження. Кожен із наведених джерел сировини має як свої переваги, так і недоліки. Горючі копалини вичерпні. На відміну від них, відновлювальна сировина може постійно відновлюватись. Проте, її надмірне використання для забезпечення все зростаючих обсягів виробництва хімічних продуктів може спричинити нестачу харчових продуктів.

Горючі копалини є найважливішою природною сировиною для промислової органічної хімії. Зараз на виробництво хімічних продуктів у світі витрачають близько 4%-ів нафти і до 3%-ів вугілля, що добувається.

## 1.1. Вугілля, торф, горючі сланці, природний газ

Вугілля поділяють на буре, кам'яне і антрацит. За елементним складом у бурому вугіллі міститься менше атомів Карбону і більше атомів Гідрогену, Оксигену і Нітрогену, ніж у кам'яному вугіллі:

Вид вугілля	Вміст хімічних елементів, % на безводну масу			
	C	H	O	N
Буре	60 – 77	5,5 – 6,0	19 – 34	1 – 2
Кам'яне	80 – 91	1,5 – 5,5	0 – 25	–
Антрацит	93	3	–	1

Як сировина для хімічної промисловості найбільше значення мають буре та кам'яне вугілля. У бурому вугіллі вміст летких продуктів може сягати 60%-ів, бітумів у межах 7 – 20%-ів.

Основними процесами для переробки вугілля є екстракція, окиснення, піроліз (коксування), газифікація і гідрогенізація.

Застосовуючи розчинники, що википають не вище 100 °С, з вугілля виділяють бітуми (суміш смол, воску, жирів). Бітуми поділяють на три групи (А, В і С). Екстракцією вугілля бензолом або спиртово-бензольною сумішшю виділяють бітуми групи А. Із залишку після виділення бітуму А при тиску 5 МПа виділяють бітуми В. Якщо після виділення бітумів А залишок обробити 10%-ю соляною або сірчаною кислотою, промити, висушити і повторно екстрагувати спиртобензольним розчинником, то одержують бітуми групи С. Вміст бітумів А, В, С (%) у різних видах вугілля, відповідно: буре вугілля – 8,5; 0,8; 6,5; кам'яне вугілля – 0,6; 3,8; 7,8. Щорічне виробництво бітумів становить 50-60 тис. тонн.

**Окиснення вугілля** умовно можна розділити на чотири стадії: близько 70 °С утворюються пероксиди, які в інтервалі 70 – 150 °С розкладаються. За 120 – 230 °С утворюються так звані «вугільно-кисневі комплекси» чи «оксовугілля», тобто кисневмісні карбоксильні сполуки. Понад 230 °С відбувається низькотемпературне горіння. Енергії активації стадій становлять: перша – 12,5-16,7 кДж·моль<sup>-1</sup>; друга – 25-29 кДж·моль<sup>-1</sup>; третя – 62-70 кДж·моль<sup>-1</sup>.

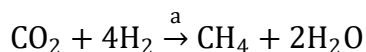
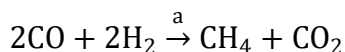
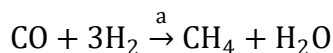
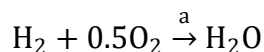
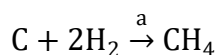
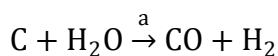
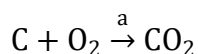
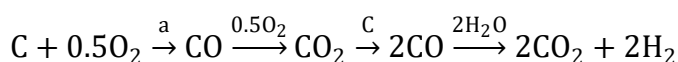
При окисненні 30 – 35%-ю нітратною кислотою (за температури приблизно 185 °С) близько 80% кам'яного вугілля переходить у розчинний продукт, що містить нітросполуки та карбонові кислоти на основі бензолу від ди- до гексапохідних. Аналогічні кислоти одержують при окисненні перманганатом калію у лужному середовищі (1 – 5%-й розчин КОН, 60 – 90 °С). Крім них утворюються: вуглекислий газ, щавлева кислота та оцтова кислота. Окиснення молекулярним киснем в лужному середовищі (15 – 25 %-ів лугу, 250 – 300 °С) отримують до 30 – 40% карбонових кислот на основі бензолу. Окиснення біхроматом натрію проводять в автоклаві (250 °С, 36 – 72 год.). Виділяють понад 50% розчинних в органічних розчинниках речовин, що містять карбонові кислоти на основі бензолу, нафталіну, фенатрену, а також карбоксильні і карбонільні похідні три- і чотирициклічних вуглеводнів.

**Піроліз (коксування) кам'яного вугілля** проводять для одержання коксу (75 – 80%). При цьому утворюється коксовий газ (12 – 18%), який насичений воднем, аміаком, метанолом, чадним газом, а також кам'яновугільна смола, що є джерелом ароматичних і гетероциклічних сполук. Під час напівкоксування (до 600 °С) з 1 тонни вугілля отримують 60 – 80 л кам'яновугільної смоли. Повне, високотемпературне (приблизно 900 °С) коксування дає 30 – 35 л смоли. Кам'яновугільну смолу фракціонують з отриманням легкої оливи (до 200 °С, бензол, толуол, ксилени, феноли, крезолі тощо), середньої фракції (200 – 250 °С, феноли, крезолі, нафталін, піридинові сполуки), важкої оливи (250 – 300 °С, крезолі, нафталін, ксиленоли, хінолінові сполуки), антраценової оливи (300 – 350 °С, антрацен,



фенатрен, карбазол). В кубі залишається пек – суміш полі циклічних ароматичних і гетероциклічних сполук.

**Газифікацією вугілля** підтримують генераторний газ ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), синтез-газ ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), метан. Її виконують пропусканням крізь шар подрібненого вугілля або коксу повітря, пароповітряної суміші чи парокисневої суміші при високих температурах. Відбуваються наступні реакції:



Для зниження температури газифікацій застосовують каталізатори (основи, оксиди металів та солі). Наприклад, газифікація в присутності  $\text{K}_2\text{CO}_3$  відбувається при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  замість  $1100 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$  без каталізатора. Буре вугілля придатніше для газифікації порівняно з кам'яним чи коксом. Сучасні каталітичні процеси газифікацій надзвичайно вадливі. Отриманий газ можна використовувати як паливо в енергетичних установках, так і для одержання широкої гами органічних сполук (насичені і ненасичені вуглеводні, спирти, альдегіди, карбонові кислоти, естери, альдегіди тощо). Основною перевагою методу газифікації є його універсальність.

**Гідрогенізація вугілля** промислово вперше була реалізована у Німеччині (1920 – 1940-ві роки). Вона полягала у перетворенні вугілля під тиском Гідрогену за температур  $380 - 520\text{ }^\circ\text{C}$  у рідкі та газоподібні продукти у присутності органічних розчинників і каталізаторів. Вже у 40-х роках виробництво рідких продуктів із вугілля перевищувало 4 млн.т.рік<sup>-1</sup>. Проте, вартість виробництва рідкого палива із вугілля була у 5-7 разів вищою за вартість моторного палива із нафти. тому, уже у 50-ті роки виробництво палива із вугілля практично зупинилося. Проте, за існуючих об'ємів використання нафти (приблизно 3

млрд.т.рік<sup>-1</sup>) її запаси будуть вичерпані і процес гідрогенізації вугілля знову стане актуальним.

**Торф** є результатом першої стадії вуглефікації рослинних залишків. Поклади торф'яників сягають 0.5 – 10 м заввишки. У перерахунку на безводну масу містять до 50 %-ів органічних і 40 – 50 %-ів мінеральних речовин. За елементним складом (С – 55-60%; Н – 5,6; N – 0.5-4.0; S – від 0.1 до декількох відсотків) наближається до бурого вугілля.

Органічна частина торфу може містити: гумінових кислот – 10-50% (переважно 30%), бітумів – до 15%, целюлози – до 10%, лігніну – до 15%.

Гумінові кислоти – це складна суміш високомолекулярних сполук з конденсованими, в основному ароматичними, кільцями з фенольними, карбоксильними, карбонільними та іншими групами. Молекулярна маса 1300 – 1500 г·моль<sup>-1</sup>.

Бітуми складаються з воскової та смоляної частин. Віск – це естери (приблизно 80%) високомолекулярних жирних кислот, гідрокси кислот і спиртів (переважно C<sub>25</sub>H<sub>51</sub>COOH, C<sub>27</sub>H<sub>58</sub>COOH, C<sub>27</sub>H<sub>53</sub>OH, C<sub>30</sub>H<sub>61</sub>OH, C<sub>29</sub>H<sub>58</sub>(OH)COOH) самі кислоти і спирти та високомолекулярні вуглеводні з непарною кількістю атомів вуглецю у ланцюгу C<sub>33</sub>H<sub>68</sub>, C<sub>35</sub>H<sub>72</sub>.

Торф'яний віск широко застосовують у різних галузях. Смоли торф'яного бітуму складаються з вуглеводнів та гідроксисполук, зокрема сексвітерпени (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>, дитерпенів (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>, абієтинової кислоти C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>COOH.

Для хімічного перероблення торфу застосовують екстракцію та окиснення, обробляючи торф розчинниками, одержують бітуми. Петролейний ефір і бензин екстрагують переважно віск, а ацетон, метанол – смоли. Склад екстракту (у %, у чисельнику дані для восків, а у знаменнику – для смол): петролейний естер – 87/13; бензин – 72/29; бензол – 66/34; ацетон – 38/62; метанол – 34/66.

Після екстракції бітумів обробляють торф розведеним розчином гідроксиду натрію, отримують розчин натрієвих солей гумінових кислот, з якого підкисленням виділяють самі кислоти у вигляді аморфного осаду. Під час окиснення торфу лігнін, що знаходиться в ньому, перетворюється на гумінові кислоти.

Гумінові кислоти застосовують як іонообмінні смоли, для отримання біологічно активних речовин, сприяють росту рослин, для захисту рослин від отрути, для оброблення деревини, як органічно-мінеральні добрива.

**Горючі сланці** складають значну частину в запасах горючих копалин. Вміст органічної речовини (керогену) в сланцях в залежності від родовищ може коливатись в широких межах. Як джерело сировини для хімічної промисловості доцільно використовувати горючі сланці з вмістом органічної частини понад 25% та великим виходом смоли під час напівкоксування. Сланці з низьким виходом смоли під час напівкоксування використовують як енергетичне паливо.

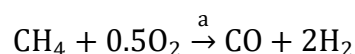
Вміст органічної речовини (на суху масу, %) в українських горючих сланцях становить: болтиські\* – 25-35; менілітові\* – 15-20. Тільки перші можуть бути сировиною для хімічної промисловості.

При нагріванні сланців до 300 – 350 °С органічна частина розкладається з утворенням H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> і термобітуму, який під час нагрівання перетворюється на смолу, газ і напівкокс. Склад смоли залежить від умов напівкоксування. Нижчі фракції смоли складаються з парафінових, олефінових, нафтових та ароматичних вуглеводнів. З підвищенням температур початку кипіння фракції частка циклічних сполук збільшується. Вищі фракції інколи складаються із кисневмісних циклічних сполук (нафтолів, оксиди фенілів, двоатомних фенолів, гетероциклічних фенолів). Промислове напівкоксування здійснюється при 450 – 550 °С і вихід смоли може сягати до 60% на органічну речовину.

Перероблення сланців здійснюють, застосовуючи термічне розчинення при 380 – 450 °С під тиском від 2 до 15 МПа за допомогою таких розчинників як тетралін, нафтові фракції або первинні ароматичні аміни. Співвідношення сланець:розчинник змінюється у межах від 1:1 до 1:5. У розчин переходить від 70 до 90% органічної маси.

**Природний газ** видобувають з підземних родовищ. За складом – це парафінові вуглеводні C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, у тому числі метан (69-99%), вуглекислий газ, сірководень, азот. Ненасичені сполуки відсутні.

Основним процесом переробки газу є піроліз, в результаті якого одержують ацетилен, сажу, водень. Неповним окисненням метану (800-900 °С, атмосферний тиск, каталізатор – нікель з добавкою оксиду магнію або оксиду алюмінію) одержують синтез-газ:



Природний газ є також сировиною для одержання хлорпохідних: CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>. Технологічні процеси одержання цих продуктів потребують високих температур (до 500 °С), каталізаторів, спеціального обладнання.

## 1.2. Нафта

Сира нафта складається з парафінів, нафтенів, ароматичних вуглеводнів. крім цих головних компонентів вона містить певну кількість органічних сполук Сульфуру, Нітрогену, Оксигену, воду, механічні домішки, неорганічні солі.

Перероблення нафти включає такі основні стадії:

- очищення нафти;
- первинне перероблення нафти;
- вторинне перероблення нафти;
- покращення властивостей одержаних нафтопродуктів.

Тонна видобутої нафти містить 50-100 м<sup>3</sup> попутного газу, 200-300 кг води, розчинені солі NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, пісок та глину. Попутни газ відокремлюють від нафти знижуючи тиск при виході її на поверхню. Механічні домішки та більшу частину води – у відстійниках. Більшість нафт містить певну кількість газоподібних вуглеводнів C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, які разом із сірководнем відокремлюють на так званих стабілізаційних колонах. Нафта, яку транспортують трубопроводами не повинна містити більше 1% води та 50 мг·дм<sup>-3</sup> солей. Вміст води та солей у нафті, що підлягає дистиляції, відповідно становить – 0,1-0,3% та 5 мг·дм<sup>-3</sup>. Для зневоднення та знесолення нафти до зазначених меж використовують методи: механічні (відстоювання, центрифугування, фільтрування), хімічні (за допомогою деемульгаторів), електричні (одні з найпоширеніших методів), термічні (нагрівання нафти до 50-60 °С, в окремих випадках – до 120-160 °С). Відстоювання ефективно тільки для свіжих нестійких емульсій. Центрифугування практично не використовують через малу пропускну здатність центрифуг та високі економічні затрати. Фільтрування ефективно у випадках, коли нафтова емульсія вже зруйнована, але воді ще не осідає. Промислові установки зневоднення та знесолення нафти об'єднують різні методи.

Перегонкою за високого тиску нафту можна розділити на фракції, що википають у широких температурних діапазонах:

- бензин – до 200 °С, вуглеводні C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>;
- гас – 175-270 °С, вуглеводні C<sub>9</sub>-C<sub>19</sub>;
- газойль – 200-400 °С, вуглеводні C<sub>15</sub>-C<sub>25</sub>;
- мазут – кубовий залишок.

У промисловості поєднують процеси перегонки нафти за звичайного тиску з вакуумною дистиляцією.

Первинне перероблення нафти полягає в її розділенні на фракції на трубчатих установках (табл. 1.2.1). Залежно від тиску у ректифікаційних колонах ці установки поділяють на атмосферні (АТ), вакуумні (ВТ) та атмосферно-вакуумні (АВТ).

На установці АТ з одноразовим випаровуванням з нафти в одній колоні відокремлюють низку дистилятів. кубі залишається мазут. Ці установки найекономніші для перероблення нафти з вмістом бензинових фракцій не вище 15%. На сучасних АТ використовують багаторазове випаровування. За цим способом нафту спершу нагрівають до температури при якій відганяються легкі бензинові фракції. Після відділення цих фракцій її нагрівають до вищої температури і відбирають реактивне дизельне паливо. Залишок від атмосферної перегонки (мазут) нагрівають за пониженого тиску, відбирають оливні фракції.

Вакуумні трубчасті установки (ВТ) поділяють на паливні та оливні. на паливних з мазуту відбирають широку оливну фракцію, що википає до 500 °С ( вакуумний газойль), яку далі використовують у процесах каталітичного чи гідрокрекінгу. На оливних ВТ відбирають в одній колоні широку оливну фракцію, яку розділяють на вужчі фракції у другій колоні. ВТ споруджують, як правило, в одному комплексі з атмосферними (установки АВТ), що дозволяє скоротити комутаційні лінії, зменшити кількість ємкостей, спростити обслуговування.

Таблиця 1.2.1

### Дистиляція нафти

Фракції	Википання, °С
Атмосферна дистиляція	
Легкий бензин (C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> )	36 – 85
Важкий бензин (C <sub>7</sub> -C <sub>12</sub> )	85 – 180
Гас (C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub> )	200 – 250
Дизельне паливо (C <sub>14</sub> -C <sub>22</sub> )	250 – 350
Мазут	Залишок

Вакуумна дистиляція	
Легка олива	220 – 250
Середня олива	250 – 300
Важка олива	310 – 380
Гудрон	Залишок

Вихід продуктів дистиляції легкої нафти на АВТ становить, %:

- бензин першої дистиляції – 10-20;
- гас – 5-15;
- дизельне паливо – 15-25;
- легка олива – 10-15;
- середня та важка олива – 20-30;
- гудрон – 5-10.

Кількість бензину первинним переробленням нафти не перевищує 35%. Для його збільшення застосовують вторинне перероблення: крекінг, каталітичний, гідрокрекінг, піроліз, каталітичний риформінг, алкілування, олігомеризацію та ізомеризацію нафтових продуктів. Одночасно ці процеси підвищують октанове число бензинів та забезпечують вуглеводневою сировиною виробництво промислово важливих продуктів. (Табл. 1.2.2)

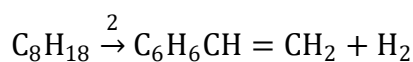
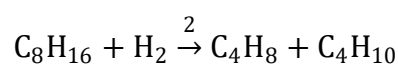
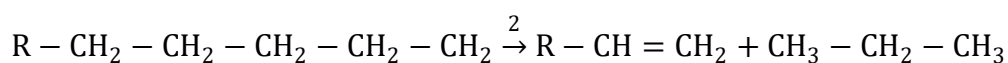
Таблиця 1.2.2

### Перероблення нафтових фракцій

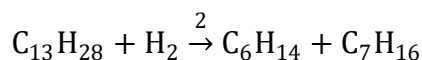
Процес	Сировина	Температура, °С	Тиск, МПА	Продукти
Каталітичний крекінг	Мазут, оливні фракції	450	0,2 – 0,5	Бензин, дизельне паливо, олефіни (90), ізобутан
Гідрокрекінг	Важка олива,	450	7 – 15	Бензин, дизельне паливо

	гудрон			(60-80)
Коксування	Гудрон	510	0,25	Оливи, нафтовий кокс, бензин
Каталітичний риформінг	Важкий бензин	550	2 – 5	Бензин, індивідуальні ароматичні вуглеводні (95)
Термічний крекінг (піроліз)	Важкий бензин, дизельне Паливо	800 – 900	0,1 – 0,3	Етилен, пропілен, бутени, бутадвени, бензол
Олігомериза-ція	Ректифікаційні газы, що містять олефіни	200	2 – 5	Бензин з октановим числом 80-90
Алкілування	Олефіни, ізобутан	20 – 50	0,5 – 1,5	Бензин з октановим числом приблизно 100
Ізомеризація	Легкий бензин	90 – 120	0,5 – 2,0	Бензин з октановим числом вищим за вихідний бензин на 15-20 пунктів
		350 – 500	2 – 5	
		320 – 370	2 – 5	

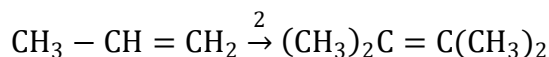
**Каталітичний крекінг** – це термічний розклад вуглеводнів у присутності каталізаторів з утворенням сполук меншої молекулярної маси порівняно з вихідними. Умови каталітичного крекінгу: 450 °С, тиск 0,2 – 0,5 МПа, каталізатори – сполуки сульфату алюмінію з оксидом кремнію (вміст SiO<sub>2</sub> у каталізаторі 75-90%), активатори – оксиди Ni, Co, Cu, Mn. Під час крекінгу розривається ланцюги аліфатичні, аліфатичні-ароматичні, алкени перетворюються на нижчі алкени і алкани (ця реакція потребує водню), відбуваються процеси ізомеризації, дегідрування, циклізації і т.д.



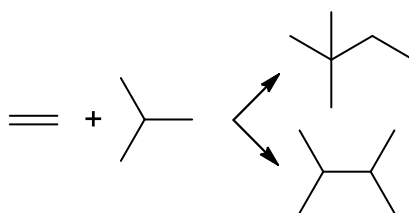
**Гідрокрекінг** – перетворення вищих вуглеводнів на сполуки з меншою молекулярною масою у присутності водню ( 450 °С, тиск 7 – 15 МПа, алюмосилікатний каталізатор):



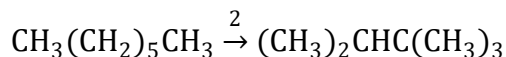
**Олігомеризація олефінів** відбувається за температури біля 200 °С і тиску 5 МПа:



Вуглеводні із розгалуженою будовою отримують алкілуванням в присутності сульфатної (96 – 98%) чи фтороводневої (90%) кислот (20 – 50 °С, тиск 0,5 – 1,5 МПа).



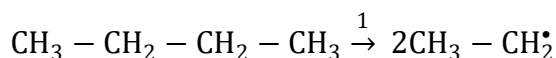
При каталітичній ізомеризації (хлорид алюмінію при 100 °С або платина чи паладій на цеолітах при 320 – 480 °С, тиск 1,5 – 2,0 МПа) можлива зміна структури вуглеводню зі збереженням його молекулярної маси:



**Термічний крекінг** ( розклад вищих вуглеводнів до нижчих) відбувається при 450 – 550 °С і тиску 2 – 5 МПа. За температури 700 – 800 °С відбувається піроліз. В основі термічного крекінгу і піролізу лежать радикально-ланцюгові процеси, що включають такі стадії:

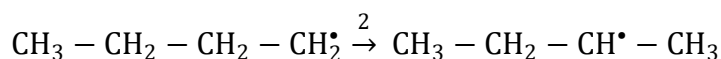
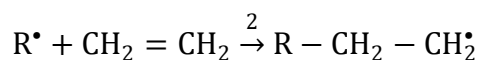
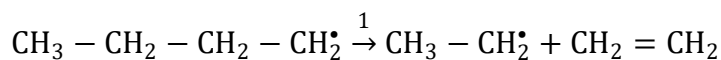
- утворення вільних радикалів;
- розвиток ланцюга за участю вільних радикалів;
- обрив ланцюга.

За високих температур відбувається гемолітичний розклад парафінового вуглеводню за найслабшим С – С-зв'язком на вільні радикали:

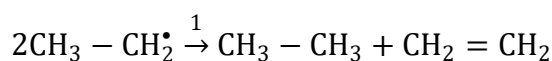
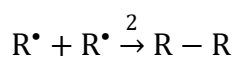




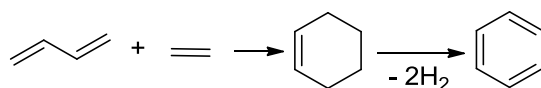
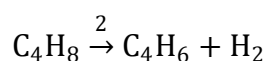
Вільні радикали відривають водень від вуглеводневих молекул, розкладається з утворенням олефінів, приєднуються до олефінів, ізомеризуються і таким чином розвивають ланцюговий процес:



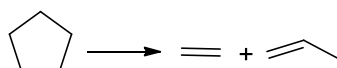
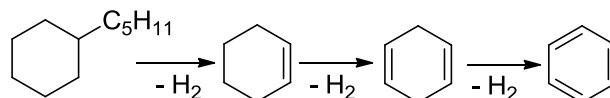
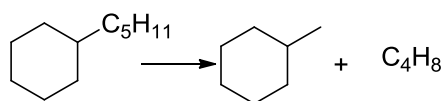
Ланцюгова реакція обривається внаслідок рекомбінації і диспропорціонування радикалів:



Алкени, що утворюються в результаті термічної деструкції алканів ( у прямогонних нафтових фракціях алкенів немає), в умовах процесу полімеризуються, дегідруються (700 °C), циклізуються з утворенням ароматичних вуглеводнів:



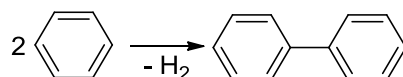
Нафтенові вуглеводні деалкілюються та дециклізуються:



При деалкілюванні спершу розщеплюється бічний алкіл. Метильна група відщеплюється важко, тому повне де алкілювання вимагає дуже високих температур.

Для ароматичних вуглеводнів з алкільними замісниками характерне де алкілювання, що відбувається найчастіше в β-положенні до ароматичного кільця. Повного де алкілювання ароматичних вуглеводнів в процесах термічної переробки нафти не відбувається. В цих

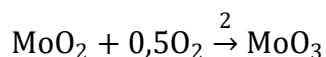
умовах практично не розкриваються ароматичні кільця. Основною реакцією голоядерних ароматичних вуглеводнів є реакція дегдроконденсації:



Сульфур-, нітрогено- та оскигенвмісні сполуки розкладаються з утворенням відповідних вуглеводнів та  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , що потрапляють до газів крекінгу. Піролізний газ містить приблизно 50% олефінів, найбільше етилену. Піролізний бензин складається на 50% з бензолу, 20% толуолу, 10% ксилолів, стиролу, ізопрену тощо.

**Каталітичний риформінг** призначеней як для одержання висооктанового бензину з низькооктанового (паливний риформінг), так і для отримання індивідуальних ароматичних вуглеводнів (ароматичний риформінг). У світі близько 85% бензолу, 90% толуолу, 98% ксилолів одержують з нафти каталітичним риформінгом. Каталізатором процесу є нанесені на оксид алюмінію платина або оксид молібдену. Платина та оксид молібдену каналізують реакції гідрування – дегідрування, а оксид алюмінію – ізомеризації. Алюмомолібденовий каталізатор містить до 10% оксиду молібдену (VI) і 90% оксиду алюмінію.

У процесі каталізатор поперемінно окислюється та відновлюється:



Перевагою алюмомолібденового каталізатора є його стійкість до сірчистих сполук, що часто присутні в сировині. У випадку високо сірчистих нафт оксид молібдену частково переходить у  $\text{MoS}_2$ , який є також активним каталізатором. Платиновий каталізатор більш активний, дозволяє вести риформінг за нижчих температур (460 – 510 °C) та без регенерації каталізатора впродовж декількох місяців.

Класична схема каталітичного риформінгу бензинів включає очищення газом, нагрівання суміші у присутності каталізатора, відокремлення водню та газоподібних продуктів. Установа дозволяє одержувати:

- 6% газів  $\text{C}_1 - \text{C}_2$ ;
- 5% газів  $\text{C}_3 - \text{C}_4$ ;
- 5% водневого газу;
- 84% каталізату.

Ароматичні вуглеводні з каталізатору виділяють на установках селективної екстракції, ректифікації, деалкілування, ізомеризації, фракційної кристалізації.

**Піролізом нафтових фракцій** отримують нижчі ненасичені аліфатичні вуглеводні ( етилен, пропілен, бутони, бутадієн). Одночасно утворюється смола, що містить ароматичні вуглеводні ( бензол, толуол, ксилоли, нафталін, антрацен, стирол тощо). До каталітичного риформінгу проліз був практично єдиним промисловим способом отримання ароматичних вуглеводнів з нафти.

Умови піролізу: 670 – 1200 °С, тиск близький до атмосферного. У випадку етилену оптимальними умовами є:

- мала тривалість перебування вихідної сировини у реакційній зоні (0,1-0,4с);
- 750 – 900 °С;
- тиск не вище 0,3 МПа;
- невисокий парціальний тиск вихідних вуглеводнів, що досягається подаванням водяної пари (кількість води може сягати 25 – 100% на вихідну сировину). Вода зменшує можливість само утворення та відкладення коксу

Піроліз здійснюють в печах, звідки реакційна суміш та непрореагована сировина поступає в апарат, де охолоджується водою до 400 – 600 °С. Подальше охолодження відбувається в котлі-утилізаторі та скрубєрі, де відокремлюються газоподібні продукти реакції (пірогаз) від рідких. Рідкі продукти збираються у відстійнику, звідки ідуть на ректифікацію для отримання бензолу, окремих фракцій і смоли. Рідкі продукти з температурою кипіння до 200 °С містять приблизно 50% бензолу, 20% толуолу, 10% ксилолів, піролітичну оливу в якій є високомолекулярні ароматичні вуглеводні (нафталін, фенатрен, антрацен).

Піроліз містить олефіни (приблизно 50%), з яких найбільше етилену, парафіни (метан, етан, пропан, н-бутан, ізобутан), водень.

Розділяють піроліз скрапленням з подальшою низькотемпературною (до мінус 60 °С) ректифікацією за підвищеного тиску. Спочатку відокремлюють метан і водень, далі суміші етану з етиленом, пропану з пропіленом та бутану з бутонами. Для розділення вуглеводнів з близькими температурами кипіння, що не піддається звичайній ректифікації, застосовують екстракційну дистиляцію з розчинниками: аценітрилом, N–метилпіролідом або фурфуролом.

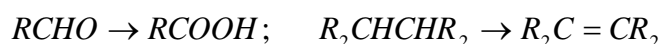
Більшість сучасних нафтопереробних і нафтохімічних підприємств працюють за технологічними схемами, що дозволяють виробляти як паливні так і хімічні продукти у межах одного комплексного підприємства.

Стандартною схемою вважають таку, де співвідношення автомобільного бензину і дизельного палива становить 1:2, вихід етилену 6,5 – 20,5% від вихідної нафти.

## 2. ОСНОВНІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ ОДЕРЖАННЯ ОРГАНІЧНИХ ПРОДУКТІВ

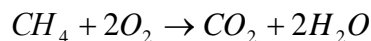
### 2.1. Окиснення

Окиснення органічних речовин це процес, в якому електрони від органічної речовини переходять до окисника в результаті чого збільшується число кисневмісних зав'язків (C-O, N-O, S-O) або зменшується зав'язків (C-H, N-H, S-H), наприклад

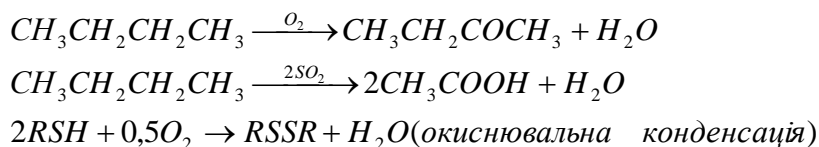


В якості окисників застосовують молекулярний кисень (повітря або технічний кисень), нітритну кислоту (зазвичай 40-60%), перманганати, біхромати, пероксиди та інші. Найважливішим зі всіх окиснювачів є молекулярний кисень, за ним нітритна кислота. Проте, її не застосовують для окиснення парафінів. Окиснення повітрям часто ведуть за підвищених температур і тисків для пришвидшення реакції.

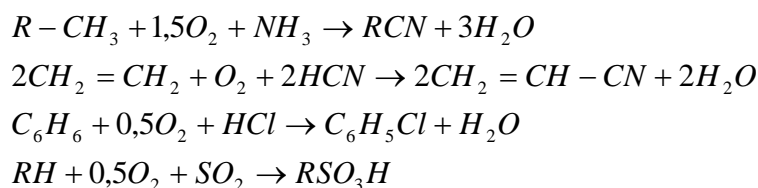
Повне окиснення органічних речовин (спалювання) веде до утворення діоксиду вуглецю і води:



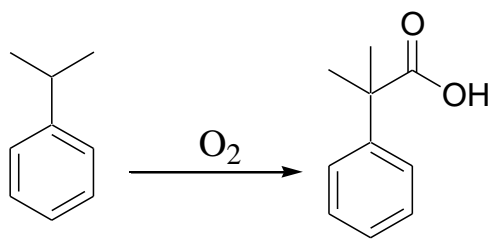
Для одержання органічних речовин шляхом окиснення важливе часткове (неповне) окиснення. Воно може відбуватися без розриву вуглецевого ланцюга, його деструкцією (розщепленням) або зв'язування вихідних речовин (окиснювальна конденсація):



Окисненням органічних речовин у присутності аміаку (окиснювальний амоноліз), синильної кислоти (окиснювальне ціанування), хлору і хлористого водню (окиснювальне хлорування і гідрохлорування), оксиду сірки (сульфоокиснення) одержують нітрит, хлоро- та сульфопродукти:



Окиснення молекулярним киснем поділяють на рідкофазне і парофазне, каталітичне і некаталітичне. Каталітичні процеси селективні, а їх механізм залежить від типу каталізатора. Ефективність некаталітичного окиснення у рідкій фазі залежить від багатьох чинників: температура, тиск, ступінь конверсії, вихідних речовин, дифузійні чинники у разі переходу кисню з газової фази у рідку. Збільшення поверхні контакту досягається пропусканням надлишку повітря, яке подають через спеціальні розподільні пристрої, що створюють значну турбулентність руху рідини у реакторі. Реактори окиснення у рідкій фазі є як періодичної, так і неперервної дії з внутрішнім і зовнішнім охолодженням. Поширені реактори колонного типу висотою до 10м і діаметром 2-3м. режим окиснення регулюють зміною подачі газу-окисника і вихідної речовини. Утворенню вибухонебезпечних сумішей запобігають подачею азоту. Некаталітичне окиснення у рідкій фазі вуглеводні  $C_4-C_8$  одержують оцтову кислоту ( $150-250^{\circ}C$ , 3-9 МПа). Побічні продукти- мурашина, пропіонова і масляна кислота. Так само окислюють ізо-пропілбензол:



Ефективність окиснення у газіві залежить насамперед від температури і тривалості контакту, які визначають ступінь конверсії вихідної речовини. Для кожного цільового продукту потрібно знати оптимальну температуру, за якої досягається висока швидкість реакції за умови достатньої селективності. Для різних процесів оптимальна температура змінюється від  $200^{\circ}C$  до  $550^{\circ}C$  і навіть до  $1000^{\circ}C$ . важливими є ступінь конверсії і тривалість контакту, оскільки цільові продукти здатні до подальшого окиснення або розкладу за умови високих температур процесу.

Запобігають небажаним реакціям, застосовуючи такі заходи:

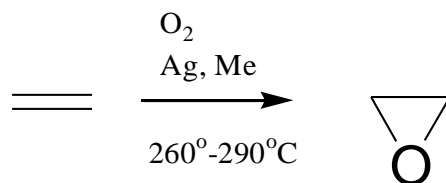
1. Окиснення здійснюють при недостатчі кисню або повітря
2. Окиснення виконують за надлишку повітря за атмосферного або близького до атмосферного тиску.

Деякі процеси ведуть за тиску від 0,3-0,5 до 3-4 МПа, що збільшує продуктивність апарату, селективність процесу і зменшує температуру процесу. Склад вихідної суміші, яку подають на окиснення, повинен бути за межами вибухонебезпечності. Під час окиснення з надлишком повітря об'ємна концентрація вуглеводню у суміші не повинна перевищувати

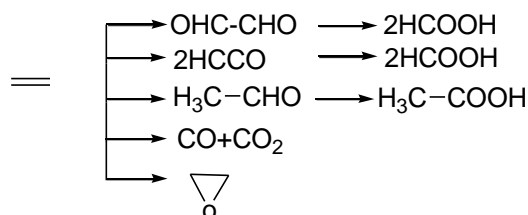
нижню межу вибухонебезпечності, тобто 3-4% об., а при окисненні з недостачі кисню повинна бути нижче від верхньої межі.

Некаталітичне окиснення у газовій фазі отримують формальдегід з метану за його великого надлишку, з пропан-бутанової фракції при 350-500°C і тиску 0,7-0,8 МПа формальдегід, оцтовий альдегід, оцтову кислоту, спирти.

Каталітичне окиснення в газовій фазі понижує температуру і підвищує селективність. Показовим є процес каталітичного і некаталітичного одержання оксиду етилену

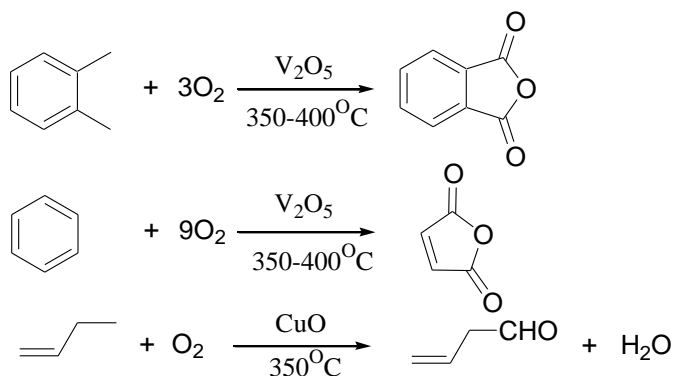


За присутності каталізатора при окисненні етилену утворюється суміш продуктів за температури 300°C



Для окиснення етилену запропоновані численні модифікації срібного каталізатора. Як носій застосовують пензу, силікагель, оксид алюмінію тощо. Підвищують селективність процесу сурма, вісмут, пероксид барію тощо.

Каталітичним окисненням в газовій фазі одержують фталевий ангідрид, малеїновий ангідрид, акролеїн та інші продукти.



### 2.1.1. Механізм окиснення вуглеводнів

Знання хімізму окиснення вуглеводнів має надзвичайно важливе практичне значення, оскільки процеси окиснення здійснюються в крупних промислових масштабах для одержання різноманітних кисневмісних продуктів (спиртів, альдегідів, кетонів тощо). З іншої сторони ці знання необхідні для запобігання окиснюванню продуктів при їх зберіганні а застосуванні. Всі органічні матеріали окислюються. Повністю виключити процес окиснення неможливо, але зменшити швидкість можна.

Згідно теорії радикально-ланцюгового окиснення, процес окиснення вуглеводнів включає три основні стадії:

1. Зародження ланцюга
2. Розвиток ланцюга
3. Обрив ланцюга

#### Стадія зародження ланцюга

Енергетична оцінка можливості утворення першого вільного радикала в реакційній суміші за рахунок дисоціації показує, що для усього потрібні великі енергії

	Енергія дисоціації ккал/моль	кДж/моль
$C - C \rightarrow C^{\bullet} + C^{\bullet}$	60-90	250-300
$C - H \rightarrow C^{\bullet} + H^{\bullet}$	70-100	290-420
$O - O \rightarrow O^{\bullet} + O^{\bullet}$	132	550
$H - H \rightarrow H^{\bullet} + H^{\bullet}$	104	485
$O - H \rightarrow O^{\bullet} + H^{\bullet}$	88-97	370-405

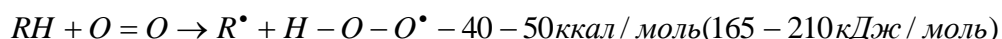
Швидкість зародження ланцюгу при тому буде на декілька порядків меншою за ту, що фактично спостерігається. Бімолекулярна реакція вуглеводнів без участі кисню також ендотермічна і вимагає великої енергії активації.





Разом з тим відомо, що окиснення вуглеводнів без участі каталізатора і активаторів починається за порівняно не великих температур (50-100°C) в залежності від структури вуглеводнів.

Перехід  $O=O$  до  $-O-O-$  відбувається достатньо легко при затраті 33 ккал/моль (138 кДж/моль). Тому у разі некаталітичного процесу окиснення вуглеводнів в газовій фазі, яке зазвичай починається при 250-350°, джерелом утворення перших вільних радикалів є бімолекулярна реакція кисню з вуглеводнем



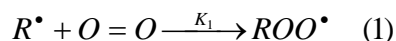
При окисненні в рідкій фазі, коли густина речовини, що окислюється, на 2-3 порядки вища, ніж в газовій, більшу роль в зародженні ланцюга відіграє тримолекулярна реакція за участю двох молекул вуглеводню і кисню.



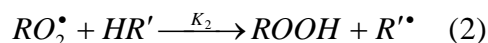
Вважають, що при цьому спочатку утворюється проміжний комплекс, який послаблюючи С-Н зв'язок, розпадається на вільні радикали. Енергія активації такої реакції залежить від будови вуглеводню та змінюється в широких межах. Чим слабше зв'язок С-Н, тим менша енергія активації і тим більша константа швидкості реакції. При енергії розриву С-Н зв'язку нижче 90 ккал/моль, що характерно для більшості аліфатичних вуглеводнів, у разі некаталітичного окиснення у рідкій фазі зародження вільних радикалів відбувається, головним чином, при 100-160°C за тримолекулярних механізмів.

### Стадія розвитку ланцюгу

Вільний радикал  $R^{\bullet}$ , що утворився, реагуючи з молекулою кисню, утворюючи вільний радикал гідропероксиду

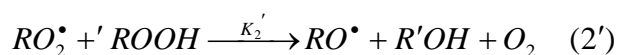


Ця стадія не лімітує загальної швидкості процесу окиснення. Гідропероксидний радикал  $ROO^{\bullet}$  вступає в реакцію з новою молекулою вуглеводню

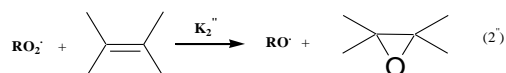


У гідропероксидному радикалі  $RO_2^{\bullet}$  неспарений електрон локалізований на атомних орбіталях кисню і тому його реакційна здатність не залежить від структури вуглеводної частини. Константа швидкості  $K_2$  цього радикала з молекулою вуглеводню залежить від

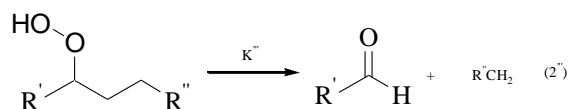
міцності зв'язку С-Н у молекулі RH. Чим слабше зв'язок, тим менша енергія активації і тим більша швидкість такої реакції. Енергія активації реакції (2) для нафтових вуглеводнів знаходиться у межах 4-25 ккал/моль (15-105 кДж/моль). Співставлення значень констант швидкості  $K_1$  і  $K_2$  для різних вуглеводнів показує, що  $K_1 \gg K_2$ . Це значить, що концентрація  $[RO_2^\bullet] \gg [R^\bullet]$ . Тому радикал  $RO_2^\bullet$  із збільшенням їх концентрації починають реагувати не тільки за залежністю (2), тобто за простим ланцюговим вільнорадикальним механізмом, що відбувається з постійною швидкістю, але й за іншими напрямками. Гідропероксидний радикал може реагувати з молекулою гідроксиду, утворюючи спирт і алкоксильний радикал.



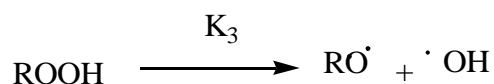
Гідропероксид в реакції з олефінами може утворювати оксиди, а внаслідок ізомеризації



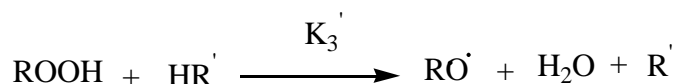
З наступним розривом С-С зв'язку може утворитися альдегід і алкоксильний радикал з меншим числом атомів вуглецю, ніж вихідний вуглеводень



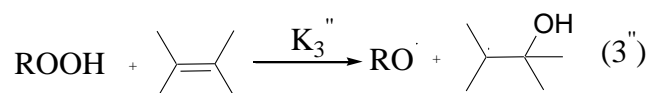
Відносна швидкість протікання цих реакцій залежить від структури вуглеводню і умов проведення реакції окиснення. Реакції ізомеризації вільного радикала з наступним розривом вуглецевого скелету (2''') мають істинне значення при окисненні у газовій фазі за високих температур. Найлегше ізомеризація відбувається в  $\beta$ - і  $\gamma$ - положеннях. Енергія активації реакції ізомеризації близька до нуля тоді як для реакції (2) вона складає 4-25 ккал/моль (15-105 кДж/моль), а тому важко уникнути реакції ізомеризації радикала. У всіх розглянутих вище на реакціях не відбувається збільшення числа активних частин з неспареним електроном, а тому процеси окиснення на цих стадіях повинні відбуватися з постійною швидкістю. Але характерною особливістю окиснення вуглеводнів є самоприскорення процесу після індукційного періоду. Кінетичні криві витрат вуглеводнів, накопичення гідропероксидів та інших продуктів окиснення мають S-подібний характер. Це значить, що активні радикали виникають не тільки на стадії зародження ланцюга, але й в результаті перетворень проміжних молекулярних продуктів. Такі реакції називаються реакціями виродженого розгалуження. Починається воно з розпаду гідропероксиду водню на два вільних радикала.



При реакції гідропероксиду водню з молекулою вуглеводню також утворюється два вільних радикала:



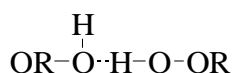
Реакції гідропероксиду водню з ненасиченими сполуками також веде до виродженого розгалуження ланцюга і тому наявність олефінів в середовищі, що окислюється, прискорює цей процес:



Молекула гідропероксиду водню за високої концентрації може розглядатися, як бімолекулярна. Цій реакції сприяє:



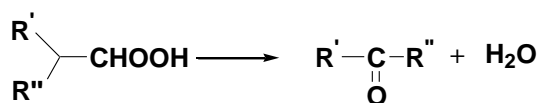
Утворення асоціатів за рахунок водневих зв'язків, в наслідок чого послаблюється зв'язки O-O; H-O



Аналогічно активуються розпад гідропероксиду водню інші сполуки, що здатні утворювати водневі зв'язки (кислоти, кетони, тощо).

У всіх чотирьох реакціях (3, 3', 3'', 3''') виражене розгалуження ланцюга пов'язане з утворенням нових вільних радикалів із молекули гідропероксиду водню.

Проте, молекула гідропероксиду водню може розглядатися також без генерації вільних радикалів. Така



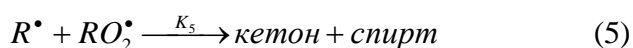
Реакція перериву ланцюг вільнорадикальних перетворень та знижує швидкість процесу. Наявність каталізаторів (оксидів і солей металів змінної валентності або речовин,

що блокують утворення проміжних продуктів) може істотно змінити співвідношення швидкості реакції та складу продуктів, що утворюються.

Кожний вільний радикал, що утворюється на стадії розвитку ланцюга в результаті реакції  $RO_i$  з молекулами вуглеводів (2;2''), гідропероксидів (2'), та реакції ізомеризації і розпаду (2'''), починає свою ланцюгову реакцію. Вільні радикали, що утворюються на стадіях виродженого розгалуження ланцюга (3, 3', 3'', 3''') також починають свої ланцюгові перетворення. Цим пояснюється самоприскорення процесів окиснення, складний склад продуктів окиснення, низька селективність. Тому для кожного процесу окиснення розроблення специфічні умови підвищення селективності.

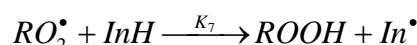
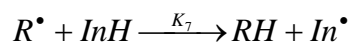
### Стадії обриву ланцюга

Обрив ланцюга, тобто загибель вільних радикалів, може відбуватися при взаємодії вільного радикалів, може відбуватися при взаємодії вільного радикала зі стінкою реактора (обрив на стінці) і за бімолекулярною реакцією між двома вільними радикалами (квадратичний обрив). Перший обрив характерний для реакції у газовій фазі, тому що в рідкій фазі дифузія вільних радикалів до стінки утруднена через високу в'язкість середовища. Для рідкофазних реакцій характерний квадратичний обрив ланцюга



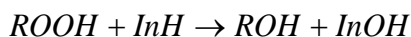
Ці реакції відбуваються за малої енергії активації (1-2 ккал/моль).

З метою сповільнення реакції окиснення одним із найбільш важливих спиртів є обрив ланцюга за допомогою спеціальних речовин (інгібіторів окиснення, антиоксидантів) які реагують з вільними радикалами, утворюючи малоактивні радикали.



Інгібітор окиснення буде селективним за умов  $K_7 \gg K_2$ . Реакції окиснення можна загальмувати, створюючи умови, що затримують вироджене розгалуження ланцюга

(3,3',3'',3'''), руйнують гідропероксиди з утворенням малоактивних радикалів чи молекулярних продуктів.



Отже, швидкість окиснення вуглеводнів складаються із швидкості реакції: зародження ланцюга ( $K_0$ ), продовження ланцюгу ( $K_2$ ), розщеплення гідропероксиду ( $K_3$ ) та обриву ланцюга ( $K_4$ - $K_6$ ). Всі ці швидкості по різному змінюються при переході від одного класу вуглеводнів до іншого.

Із таблиці 2.1.1 можна зробити висновок, що найбільш утруднене окиснення незаміщеного ароматичного ядра, циклопарафінового кільця і первинних зв'язків С-Н у парафінових вуглеводнях. В парафінах найлегше окислюються третинні С-Н зв'язки. Значно полегшується розрив зв'язку С-Н, якщо в  $\alpha$ -положенні до неї є подвійний зв'язок чи ароматичне кільце.

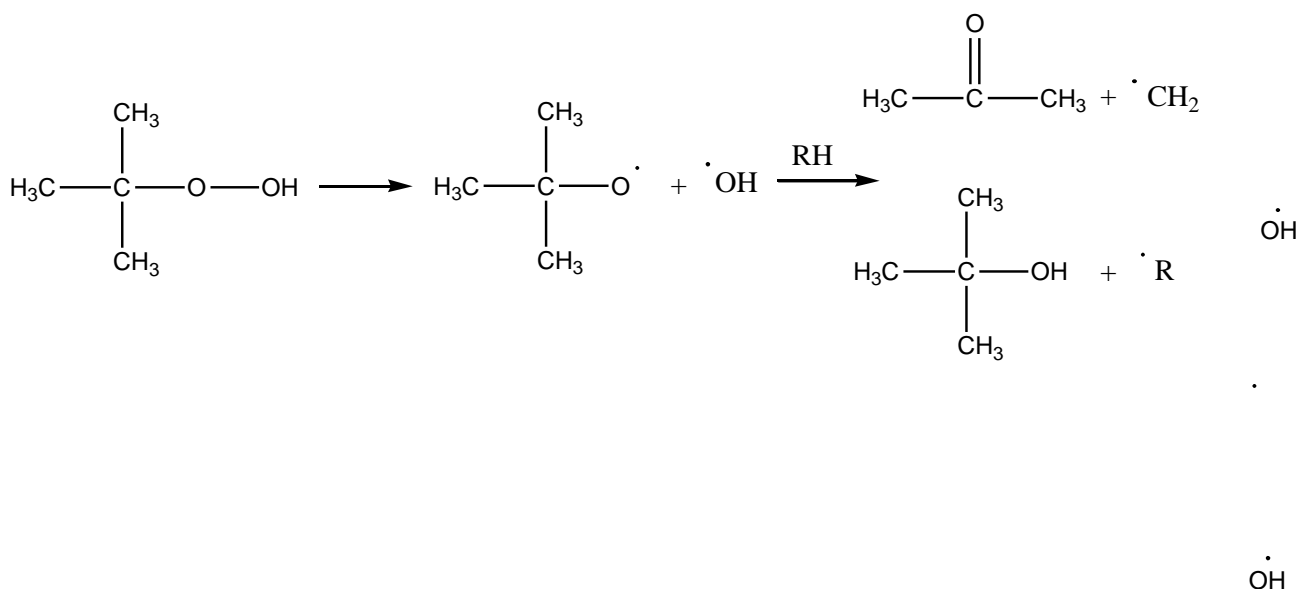
Таблиця 2.1.1

### Енергія зв'язку С-Н вуглеводнів

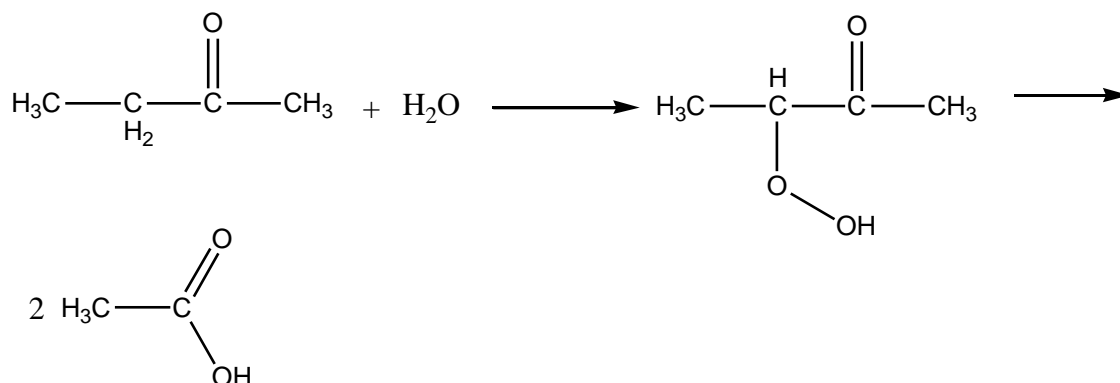
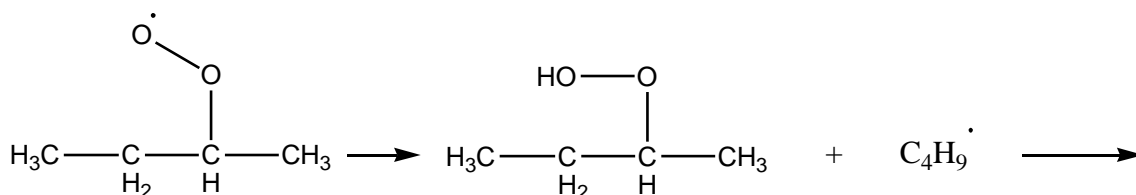
Вуглеводень	Зв'язок	E, ккал/моль
Бензол	Ароматичний	102
Метан	Первинний	101
Циклогексан	Вторинний	99
Етан	Первинний	98
Парафін	Первинний	98-94
	Вторинний	85-86
	Третинний	77-78
Олефіни	$\alpha$ -положення від подвійного	69
	Вторинний	77
Толуол	Первинний в алкільному радикалі	88
Етилбензол	Вторинний в алкільному радикалі	81
Кумол	Третинний в алкільному радикалі	74

## Окиснення парафінів

Парафін нормальної будови окислюються тяжко. Для окиснення метана необхідна температура 300-350°C. Гідропероксид, що при цьому утворюється ізомеризується і розщеплюється з утворенням формальдегіду, який окислюється набагато швидше, ніж метан, і реакція розгалуження відбувається інтенсивніше «вигорання метану» до CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO. Тому, як відомо, метанол неможливо одержати окисненням метану. Його синтезують з CO і H<sub>2</sub> на спеціальних каталізаторах. Збільшення молекулярної маси газоподібних вуглеводнів від C<sub>1</sub> до C<sub>4</sub> полегшує окиснення, оскільки енергія розриву C-H зв'язку в метиленових групах менше, ніж в метильній групі. Окиснення їх в газовій фазі приводить до складної суміші продуктів. Наприклад, пероксидний радикал n-бутана, ізомеризуючись та розщеплюючись може дати цілу гаму продуктів.

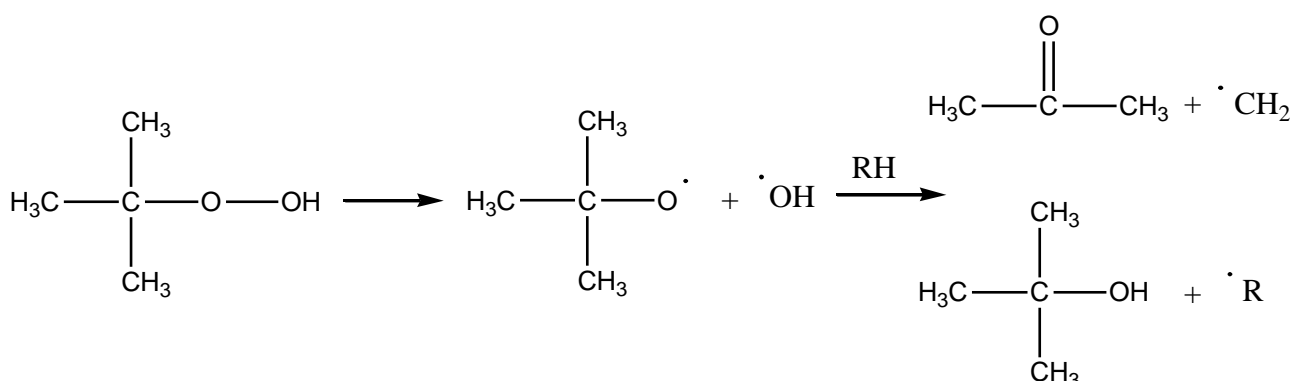


При окисненні n-бутана в рідкій фазі під тиском вдається досягти 90%-го виходу оцтової кислоти



Цей приклад показує, як зміна умов окиснення впливає на співвідношення швидкостей елементарних стадій і в цілому на селективність процесу. При переході до рідких і далі до твердих парафінових вуглеводнів нормальної будови здатність до окиснення зростає. Швидкість окиснення декана на 8 порядків вище від швидкості окиснення пентана. Це дозволяє знизити температуру окиснення вищих алканів у рідкій фазі до 100-150°C.

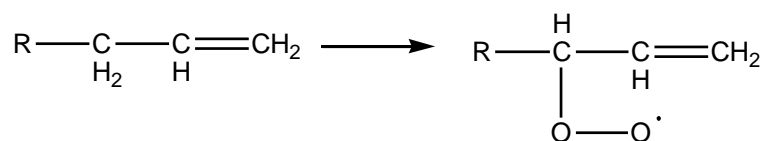
Розгалуженні алкани окислюються легше, ніж алкани нормальної будови, оскільки енергія третинного С-Н зв'язку менша (табл. 1) від енергії вторинного С-Н зв'язку. При цьому утворюються третинні гідроперокси, які розкладаються за температури 95-100°C на спирти і кетони.



Вторинні гідроперокси за низької температури також перетворюють в кетони і спирти.

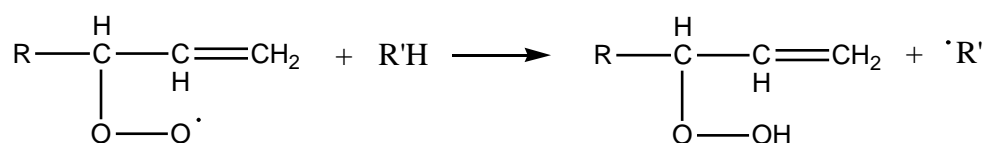
## Окислення олефінових вуглеводнів

Олефінові вуглеводні з ізольованими кратними зв'язками окислюються відносно легко з утворенням вільного пероксидного радикала в  $\alpha$ -положенні до подвійного зв'язку.

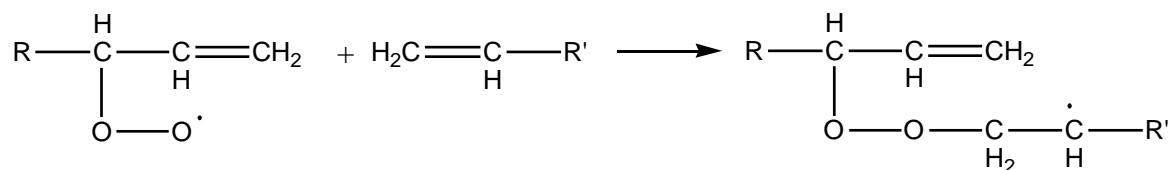


Подальші перетворення вільного радикалу залежать від будови олефіна та умов окиснення. Можливі наступні основні реакції:

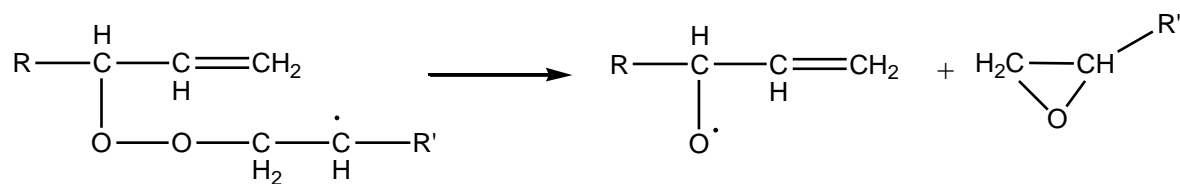
1. Взаємодія з олефіном в  $\alpha$ -положенні до кратного зв'язку



2. Приєднання до олефіну за місцем подвійного зв'язку



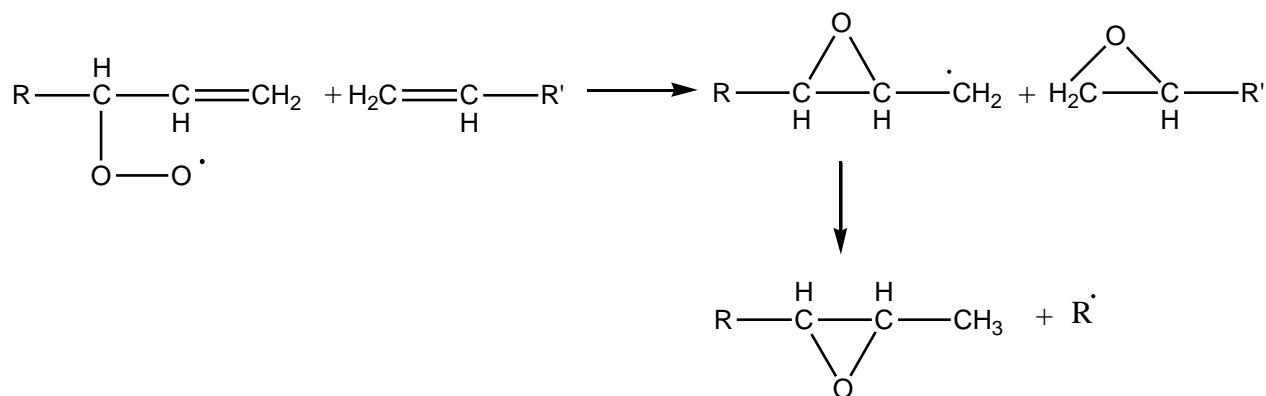
З утворенням вільного радикала складної будови, що розщеплюється на оксид і вільний ненасичений оксильний радикал



Вільний алоксильний радикал реагує з молекулою вуглеводню і дає ненасичений спирт та регенерує новий вільний вуглеводневий радикал. За цією схемою кінцевими продуктами є ненасичені спирти і оксиди.

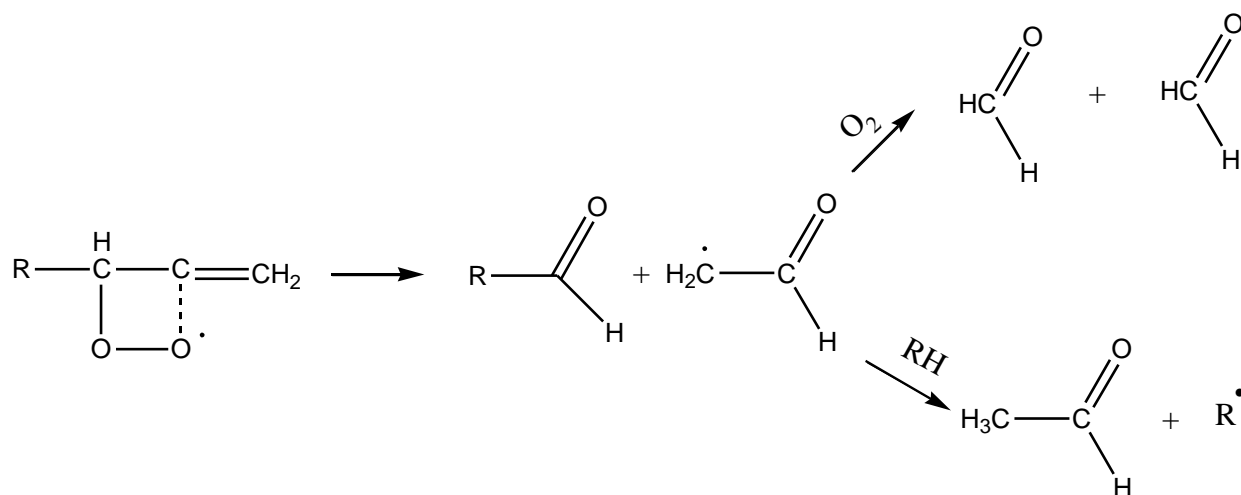


3. Приєднання до молекули олефіна з утворенням двох молекул оксиду



Зв'язок  $-\text{O}-\text{O}\cdot$  під дією кратного зв'язку легко розривається, що сприяє переходу атома кисню подвійного зв'язку нової молекули олефіну.

4. В умовах рідкофазного окиснення олефінів у вільному радикалі  $\text{RO}_2\cdot$  легко відбувається реакція ізомеризації (переміщення подвійного зв'язку і перекисної групи) та розщеплення вуглецевого ланцюга з утворенням оксосполуки, що легко окислюється до кислот



Наприклад, при окисненні додецена-1 без каталізатора при глибині перетворення 40% реакції ізомеризації  $\text{RO}_2\cdot$  і розщеплення за C-C зв'язком складають 50%. У присутності ортоборної кислоти ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) переважають витрати  $\text{RO}_2\cdot$  на утворення оксидів та ненасичених спиртів. У присутності метилбензойної кислоти ( $\text{HBO}_2$ ) іде переважне накопичення оксидів.

Швидкість окиснення олефінів залежить від їх структури. Якщо розглядати олефіни як заміщені пропілена  $\text{CH}_3^1-\text{CH}^2=\text{CH}_2^3$ , то введення ааліаних радикалів у положення 1 і 3 збільшує швидкість окиснення вуглеводнів  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  і  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$  у 3-4 рази порівняно з пропіленом. Фенільний радикал у положенні 1 збільшує швидкість окиснення у 23 рази, а алільний радикал збільшує швидкість окиснення.

$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  у 107 разів.

## Окиснення нафтових вуглеводнів

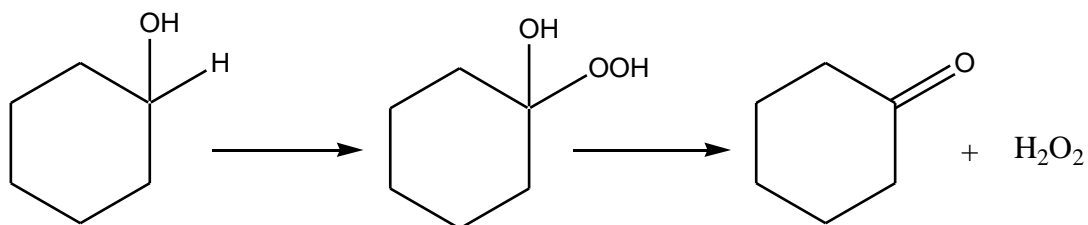
Нафтові вуглеводні з боковим алільними групами окислюються аналогічно розгалуженим парафіновим вуглеводням за С-Н-третинними зв'язками, тобто за місцем приєднання бічного ланцюга з утворенням третинного, алкілгідропероксиду водню. Спирти, що утворюються при розкладі пероксидного радикала, далі окиснюються до кислот. Здатність до окиснення у нафтових вуглеводнів зростає із збільшенням молекулярної маси. Циклопарафінові вуглеводні без бокових ланцюгів (циклогексан та ін.) окислюються важко. Хоча у циклогексану всі С-Н зв'язки вторинні, але їх енергія (99 ккал/моль) більша, ніж енергія первинних С-Н-зв'язків у високомолекулярних парафінових вуглеводнів.

Продукти окиснення циклогексану (циклогексанол, циклогексанон, адипінова кислота) мають надзвичайно велике значення, тому розроблено декілька варіантів промислового окиснення циклогексану. При окисненні в газовій фазі відбувається його глибока деструкція з утворенням складної суміші продуктів. Для окиснення в рідкій фазі необхідний сильний ініціатор. Найчастіше використовують стеарат або нафтенат кобальта. Рідкофазне окиснення циклогексана повітрям у присутності каталітичних кількостей солей кобальта за температури 145-170°C і тиску 0,8-1,2 мн/мг (8-12 атм.) приводить до утворення циклогексанолу, циклогексанону, різних карбонових кислот та ефірів. Окиснення циклогексанону у присутності нафтенату кобальта приводить до 70%-го сумарного виходу циклогексанолу і циклогексанону. Застосування борної кислоти як каталізатора при степені конверсії циклогексану 10% забезпечує 90% вихід цільових продуктів при співвідношенні циклогексанолу і циклогексанону 10:1.

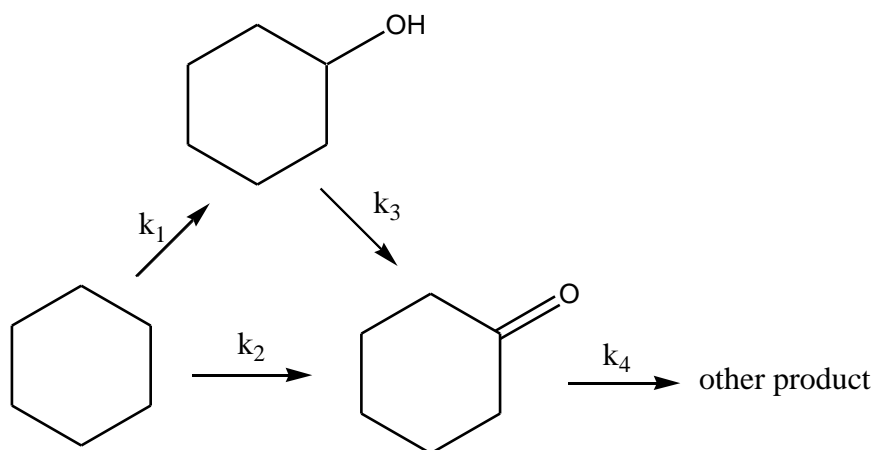
Відомий процес, в якому циклогексан окислюється повітрям до степені конверсії біля 25%. Існують різні промислові варіанти окиснення циклогексанону, проте у більшості з них підтримують конверсію циклогексану не більше 10%, що забезпечує високий сумарний вихід циклогексанолу і циклогексанону.

Розробка ефективних та селективних промислових процесів досягнута завдяки детальному вивченню хімізмів окиснення циклогексану.

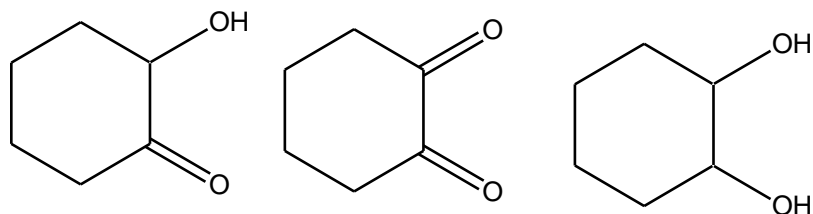
Вільні радикали  $R\cdot$  і  $RO_2\cdot$ , що утворюються під впливом ініціатора окиснення, на стадії продовження ланцюга дають гідропероксид і циклогексанол.



Циклогексанол дуже легко окиснюється, оскільки енергія зв'язку С-Н біля вуглецю, що зв'язаний з гідроксильною групою, складає всього 23 ккал/моль. Циклогексанон також окислюється далі з більшою швидкістю, ніж сам циклогексан. Співвідношення швидкостей цих реакцій мають наступні значення:  $k_1/k_2=3,7$ ;  $k_3/k_1=24$ ;  $k_3/k_4=1,4$ ;  $k_4/k_2=66$ ;



Як побічні продукти одержуються кетоспир, дикетон, диспирт,



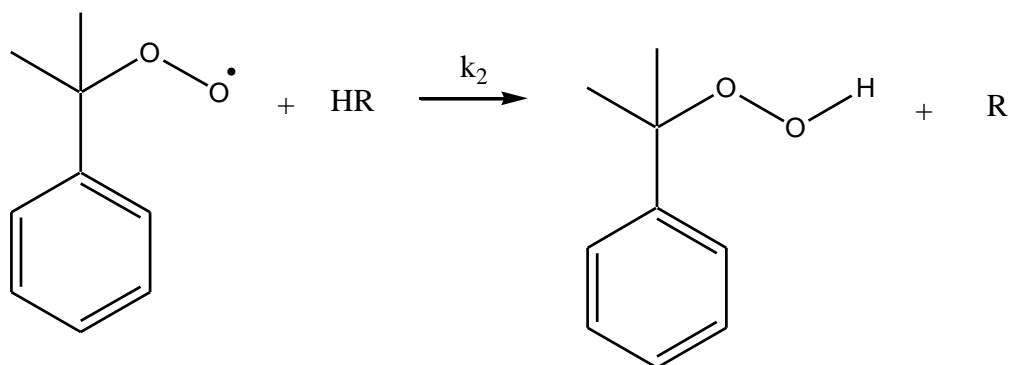
для монокарбонових кислот  $C_1-C_5$ , дикарбонових кислот  $C_2-C_6$ , продукти їх конверсії та полімеризації.

Пошук умов селективного прямого окиснення циклогексану до адипінової кислоти призвели до методу, що базується на спільному окисненні циклогексану і ацетальдегіду в середовищі оцтової кислоти у присутності солей кобальту. За глибини конверсії циклогексану 85% селективність його перетворення на адипінову кислоту складає 70%. Ацетальдегід швидко окислюється і тим самим забезпечує високу швидкість ініціювання процесів окиснення як вихідного циклогексану, так і кетону.

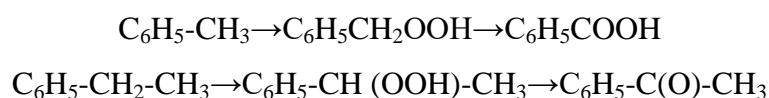
### Окиснення ароматичних вуглеводнів

Ароматичні вуглеводні без замісників окислюються тяжко. Найбільш стійкі до окиснення бензол, нафталін, дифеніл. У промисловості бензол окислюють до малеїнового ангідриду киснем повітря над ванадій (5) оксидом. У алкілароматичних вуглеводнів

найменш міцний С-Н- зв'язок. Співвідношення швидкостей окиснення: бензолу: толуолу: кумолу=0,07:0,6:1. Найбільш вивченим і має найбільше практичне значення процес окиснення кумолу, в якому отримують фенол і ацетон. Константа швидкості ізомеризації ( $k_2'''$ ) вільного радикала мала порівняно з константою швидкості утворення гідропероксиду ( $k_2$ ) вихід 90-92%.



Чим нижча температура некаталізованого окиснення кумола, тим менша швидкість процесу, але тим більший вихід гідропероксиду. З підвищенням температури гідропероксиди розкладаються з утворенням диметилфенілкарбінолу. Цей процес каналізують кислоти. Оскільки гідропероксид сам є слабкою кислотою, та оптимальним умовами є окиснення у водно-лужній емульсії, де відбувається нейтралізація і кислот, і гідропероксиду. Під дією сульфатної кислоти гідропероксид перетворюється в еквімолярну суміш фенола і ацетона. Кумольний метод одержання фенола і ацетона є найбільш економічним. Алкіл ароматичні вуглеводні з метильною групою окислюються достатньо легко до кислот, а з етильною групою і довгими ланцюгами нормальної будови – до кетонів.

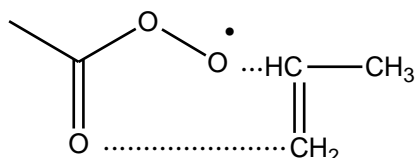


У перше промисловий метод рідкофазного окиснення толуолу в бензойну кислоту був реалізований в Німеччині у 40-х роках минулого століття. Толуол окислюють повітрям при  $140^\circ\text{C}$  і тиску 0,3 мн/мг (3 атм.) у присутності солей кобальту. З продукту, що містить 50% бензойної кислоти, вилучають не прореагувавший толуол, бензиловий спирт, бензальдегід і повертають у процес. Багато робіт присвячено розробці метода прямого окиснення бензолу у фенол. Досліджено велику кількість ініціаторів і промоторів окиснення, як у рідкій фазі так і у паровій фазі. Обнадійливим здавались результати окиснення бензолу киснем у присутності оцтової кислоти і каталізаторів типу паладієвої солі.

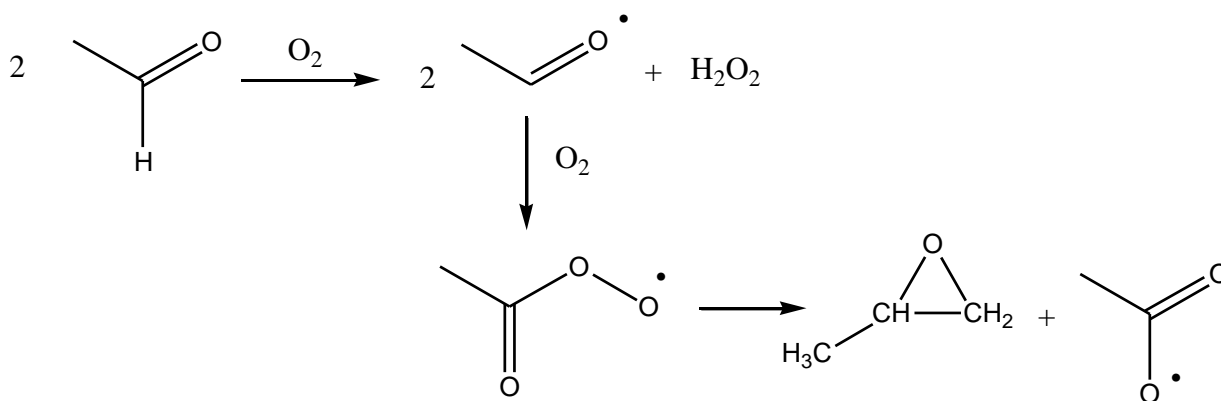
### Окиснення багатокомпонентних систем

При сумісному окисненні органічних сполук, у яких значення енергії С-Н- зав'язків істотно відрізняються, відбувається реакції «перехресного» продовження ланцюга. У таких

випадках проміжні продукти окиснення кожного із компонентів суміші можуть реагувати між собою і така передача ланцюга істотно впливає на швидкість процесу окиснення. Так, незначна добавка етилбензолу гальмує окиснення н-декана. Нафтонову вуглеводні індують окиснення ароматичних вуглеводнів. Принцип сумісного окиснення вуглеводнів використано для одержання оксиду пропілену шляхом окиснення суміші пропілена з ацетальдегідом. Оксид пропілену прямим окисненням пропілену одержуються з низьким виходом. Ацетальдегід легко окислюється киснем повітря навіть за кімнатної температури. Ацилпероксидний радикал віддає свій кисень олефіну через проміжний радикал-комплекс,



який розкладається на оксид пропілену і вільний радикал



## 2.1.2. Ініціатори і каталізатори рідкофазного окиснення вуглеводнів

### 2.1.2.1 Органічні пероксиди

Органічними пероксидами називаються сполуки, що містять у молекулі пероксидну групу  $-O-O-$ . Вони є похідними найпростішого пероксиду – пероксиду водню  $HO_2H$ , в якому один або два атоми водню заміщені вуглеводневими або іншими залишками. Органічні пероксиди застосовуються, передусім, для ініціювання радикально-ланцюгових реакцій окислення та полімеризації.

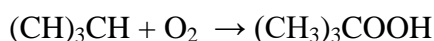
Основні типи пероксидів: гідроксиди, надкислоти, пероксиди алкілів, пероксиди ацилів, перестери, перкарбонати.

#### Гідропероксиди

До гідропероксидів відносять сполуки загальної формули  $R-O_2H$ , де  $R$  – вуглеводневий залишок.

Методи одержання гідропероксидів:

1. Окислення вуглеводнів.

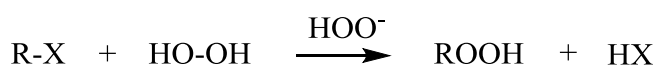


Рідкофазне окислення вуглеводнів здійснюють при 50-160 °С у присутності металів змінної валентності та оксидів металів чи перекисних сполук. Парафінові вуглеводні нормальної будови при окисненні утворюють суміш вторинних гідропероксидів. Парафіни ізобудови утворюють третинні гідроксиди.

Найстабільніші третинні гідропероксиди, первинні – найменш стабільні.

2. Алкілування пероксиду водню спиртами, галогеалкілами, етерами, діалкілсульфатами R-O-SO<sub>2</sub>-O-R.

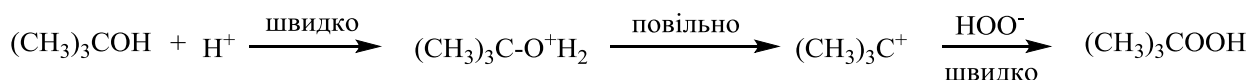
Оскільки H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і гідроперокси-аніон HOO<sup>-</sup> є сильними нуклеофілами, то реакція з алкілувочими агентами відбувається за механізмом нуклеофільного заміщення



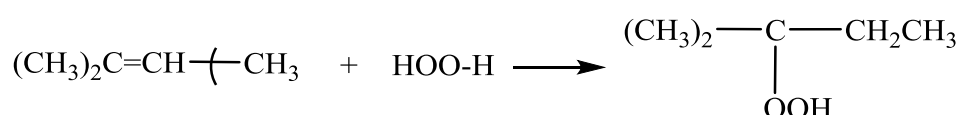
де R – як правило, третинні алкіли –C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, –C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, арилаліли

COHSC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–; X= –OH, –Hal, –OR, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>O–, RO–SO<sub>2</sub>O–

ля сполук R-X, які здатні утворювати карбокатиони, реакція відбувається за S<sub>N</sub>1-механізмом



3. Приєднання пероксиду водню до алкенів, подвійний зв'язок котрих активований електронодонорними замісниками.



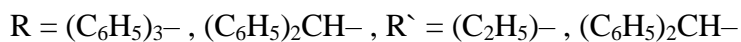
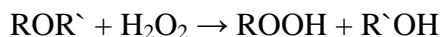
Для реакції використовують концентровані H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (85-90%) та сульфатну кислоту.

Третинні та вторинні хлористі алкіли реагують з пероксидом водню у слабкокислом середовищі при 0 – 5 °С. Так отримані з виходом 82-93% дифенілметилгідропероксид, трифенілметилгідропероксид. Вихід гідропероксиду трет-бутилу з трет-бутилхлориду становить 65%, а з трет-бутилброміду – 48%.

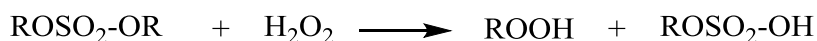
Алкілування пероксиду водню спиртами використовують тільки для одержання третинних гідропероксидів. Відповідний третинний спирт оброблюють невеликим надлишком 90%-го H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> у присутності 1% ( у розрахунку на пероксид водню) концентрованої сульфатної кислоти при температурі близько 0 °С. Утворений гідропероксид

з реакційної маси екстрагують петролейним ефіром, промивають до нейтральної реакції та дистилують за пониженого тиску.

В аналогічних умовах утворюються гідропероксиди з етерів



Діалкілсульфати утворюють гідроксиди у лужному середовищі з 10-30%-им пероксидом водню.

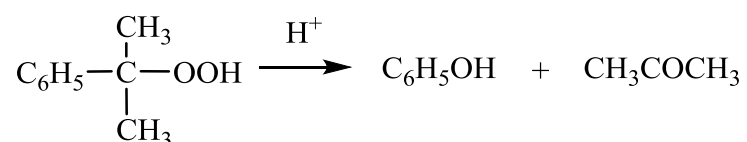


Гідропероксиди мають слабокислотні властивості, дають солі з лужними або лужноземельними металами, що часто використовуються для їх виділення. При дії відновників (HI, SnCl<sub>2</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P та інших) перетворюються у спирти. Реагують з галогеналкілами, спиртами, етерами зі збереженням пероксидної групи. При нагріванні розкладаються на вільні радикали.

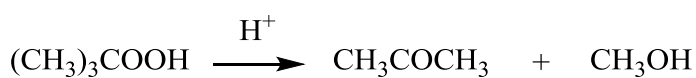


Швидкість гомолітичного розкладу при переході від первинних радикалів до третинних істотно сповільнюється.

Під дією кислот гідроксиди розпадаються гетеролітично. Це використано для промислового виробництва фенолу і ацетону з гідропероксиду кумолу.

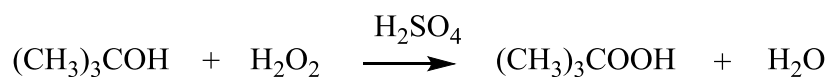


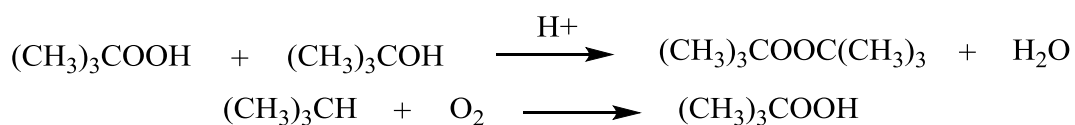
З гідропероксиду трет-бутилу у 90%-й сульфатній кислоті з теоретичним виходом утворюється ацетон і метанол.



Гідропероксид трет-бутилу – прозора, безбарвна рідина з різким запахом, розчинна у більшості органічних розчинників, розчинність у воді становить 11-12%. T<sub>кип</sub> = 133 °C, T<sub>топлення</sub> = -5,5 °C.

Відомі два промислових способи одержання трет-бутилгідропероксиду: алкілуванням пероксиду водню трет-бутанолом у сульфатній кислоті і окисненням ізобутану. Другий спосіб сучасніший і перспективніший.





У першому способі разом з гідропероксидом утворюється значна кількість ди(трет-бутил) пероксиду.

До емальованого реактора з технічною мішалкою кожухом, подають 50%-й пероксид водню. При перемішуванні та охолодженні водою, що має температуру 12 °С, до реактора подають 85%-у сульфатну кислоту. Швидкість подавання кислоти регулюють так, щоб підтримувати температуру реакційного середовища в межах 39-43°С. Далі в реактор подають 88%-ий трет-бутиловий спирт. Реакційну суміш перемішують впродовж 25 хв за вказаної температури, а потім охолоджують до 25 °С.

Для розшарування органічного та водного шарів у реактор подають безводний сульфат магнію. Нижній кислотний шар зливають. Гідропероксид розводять водою до 76-80%-ї концентрації і скеровують на вакуумну дистиляцію. Недоліки процесу – велика кількість сульфатної кислоти і гідропероксиду водню.

Рідкофазне окиснення ізобутану киснем здійснюють за температури 125 °С і тиску ~4,5 МПа у присутності 2% гідропероксиду трет-бутилу.

Окиснення здійснюється безперервним процесом. Непрореагований ізобутан відганяють у одній колоні, на вакуумній колоні відганяють з оксидату гідропероксид. Через 8 годин окиснення концентрація гідропероксиду становить 15%. У присутності 0,5-2% ізопропілового або ізобутилового спирту вихід гідропероксиду *трет*-бутилу збільшується до 60-70%. Після очищення цільовий продукт містить 94-96% гідропероксиду.

#### Кумілгідропероксид (гідропероксид ізопропілбензолу)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OON}$  –  $T_{\text{кип}} = 53$  °С/0,1 мм.рт.ст., добре розчиняється у кетонах, спиртах, аліфатчних, ароматичних вуглеводнях, у водно-лужних розчинах. Розчинність у воді 15 г/л (19 °С). У гідропероксиді розчиняється ~6% води.

Серед гідропероксидів є найбільш тоннажним продуктом завдяки простій і ефективній технології одержання з нього фенолу і ацетону.

Відомі два промислові варіанти процесу одержання кумілгідропероксиду окисненням кумолу киснем:

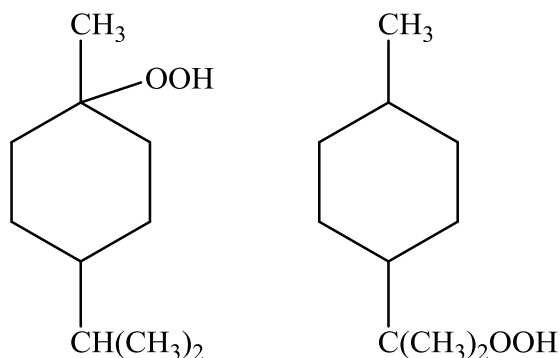
- окиснення у водно-лужній емульсії (рН =8,5 – 10,5) при 90 °С;
- окиснення у рідкій гомогенній фазі у присутності каталізаторів (метали змінної валентності, частіше хлориди або броміди одновалентної міді) при температурах 110-120 °С, так і без каталізаторів у дві стадії, що відрізняються температурними режимами.



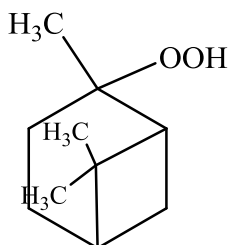
При окисненні кумолу впродовж 3 год (110-120 °С) у присутності каталізаторів утворюється до 38% гідропероксиду. При окисненні кумолу без каталізаторів на першій стадії повітря або суміш кисню з азотом пропускають крізь вуглеводень при 130-150 °С впродовж 1-3 год. На другій стадії температуру знижують до 105-125 °С і продовжують процес впродовж 2-4 год до вмісту гідропероксиду в реакційній суміші до ~25%. Кумол відганяють у вакуумі, а гідропероксид розчиняють у низькокиплячих вуглеводнях, з яких далі вилучають гідропероксид. Селективність процесу ~82%. Селективність процесу підвищується, якщо окиснення вести у каскаді з 4-5 реакторів, у яких температура поступово знижується від 110-115 °С до 80-90 °С. Концентрація гідропероксиду досягає 30-40% мас. За умови середнього перебування в одному реакторі 3-5 год сумарний вихід гідропероксиду становить 95%.

У водно-лужній емульсії окиснення кумолу відбувається гетерогенно. Його здійснюють в апаратах з мішалками або в реакторах типу «ерліфт» (рис.8.4).

Промисловість випускає у значних кількостях гідропероксиди ментану і пінану. Вони знайшли широке застосування як ініціатори низькотемпературної кополімеризації бутадіану зі стирилом.



Гідропероксиди ментану (4-ізопропіл-1-метилциклогексану)

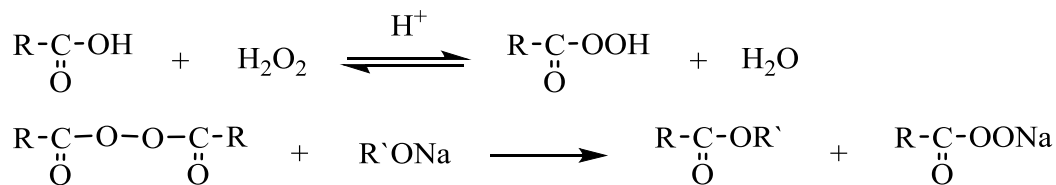


Гідропероксид пінану

### Надкислоти (ацилгідропероксиди)

До ацилгідропероксидів відносять сполуки із загальними формулами  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OOH}$  (похідні одноосновних кислот),  $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OOH}$  (похідні двоосновних кислот).

Ацилгідропероксиди одноосновних кислот одержують окисненням кислот і їх ангідридів або гідролізом ацильних пероксидів:



Окиснення виконують 98%-им пероксидом водню у присутності 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  впродовж 12-16 год за кімнатної температури. Цільовий продукт вилучають із реакційної маси вакуумною дистиляцією.

Гідроліз виконують за допомогою алкоголяту натрію. Натрієву сіль ацилгідропероксиду екстрагують водою, водний розчин підкислюють мінеральною кислотою, гідропероксид екстрагують низькокиплячим органічним розчинником, наприклад, хлороформом. Всі ацилгідропероксиди розчинні в органічних розчинниках. Проте, гідропероксид метанової (мурашиної), етанової і пропанової кислот змішуються з водою. Вибуховість різко виражена у гідропероксидів мурашиної і оцтової кислот. Надкислоти характеризуються високою окиснювальною здатністю по відношенню до олефінів, амінів, оксосполук, сульфідів.

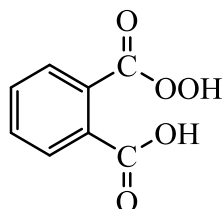
**Надоцтова кислота**  $\text{CH}_3\text{COOOH}$  – безбарвна рідина з різким запахом, добре розчинна у воді, етанолі, діетиловому етері, сульфатній та оцтовій кислотах. У промисловості надоцтову кислоту одержують окисненням ацетальдегіду в газовій чи рідкій фазах або з оцтової кислоти і  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Рідкофазне окиснення ацетальдегіду виконують в органічних розчинниках, парофазне при 200 °С.

**Надбензойна кислота** (бензоїлгідропероксид)  $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OOH}$  – біла кристалічна речовина, добре розчинна в лігроїні та етилацетаті, одержується окисненням бензальдегіду, реакцією бензойної кислоти з 94%-им  $\text{H}_2\text{O}_2$ , бензоїлхлориду з  $\text{H}_2\text{O}_2$ , розкладом бензоїлу. Стабільна за кімнатної температури, при 80-100 °С розкладається.

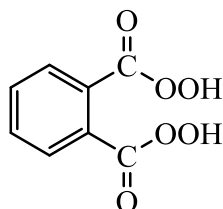
**Ацилгідропероксиди двоосновних кислот** одержують окисненням кислот або їх ангідридів 30%-им (а не 98%-им, як у випадку одноосновних кислот), пероксидом водню у лужному середовищі. Гідропероксиди вилучають з його лужної солі обробленням кислотою та подальшою екстракцією органічними розчинниками (етером, хлороформом). Надкислоти

двоосновних кислот розчинні у воді та органічних розчинниках. Стійкі за кімнатної температури і вибухонебезпечні за підвищених температур.

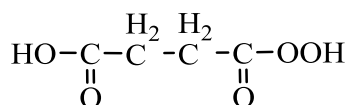
**Моноперфталева кислота** одержується із фталевого ангідриду і 30%-го  $\text{H}_2\text{O}_2$  у лужному середовищі. Виділяють за допомогою 20%-ої сульфатної кислоти. Вихід 65-67%. Білий порошок, розчинний у воді та етері. Малорозчинний у бензолі та хлораті.



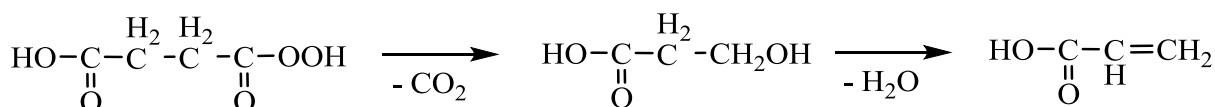
**Диперфталева кислота** - білий порошок, погано розчинний у воді. Вибухає під час удару та нагріванні.



**Моноперянтарна кислота** -  $T_{\text{топл}} 107\text{ }^\circ\text{C}$  (з розкладом) і повільно розкладається за кімнатної температури при зберіганні.



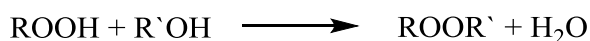
Розчинна у спиртах та ацетоні малорозчинна в етері і хлороформі. При нагріванні в атмосфері інертного газу розкладається, утворюючи  $\beta$ -оксипропіонову та акрилову кислоти.



**Пероксиди алкілів**  $\text{R}-\text{OO}-\text{R}'$ , де  $\text{R}$  і  $\text{R}'$  – однакові або різні алкільні радикали.

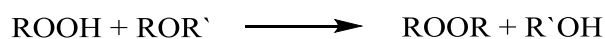
Способи одержання:

1. Конденсація гідропероксидів зі спиртами у присутності каталізаторів (мінеральних кислот, катіонітів та інших кислотного типу)

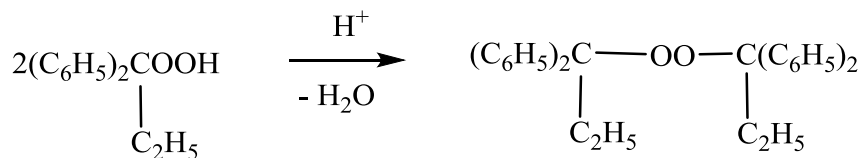


Реакцію проводять без розчинника або в середовищі оцтової кислоти.

2. Алкілування гідропероксидів олефінами, етерами, алкілгалогенідами



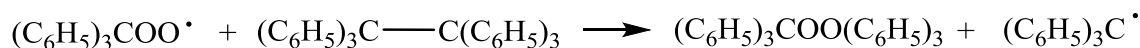
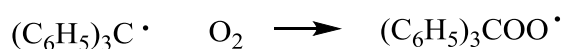
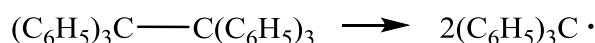
3. Кислотно-каталітичний розклад гідропероксидів



У цьому випадку електронодонорна група сприяє гетеролізу зв'язку С-О, а атака іншої молекули гідропероксиду приводить до утворення пероксиду.

4. Алкілування пероксиду
5. Окиснення органічних сполук.

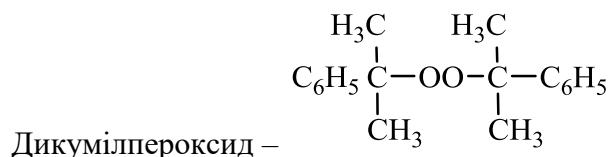
За певних умов пероксиди можуть утворюватись при окисненні молекулярним киснем. Так, окиснення гексафенілетану зумовлює утворення пероксиду трифенілметилу.



Із пероксидів широкого промислового застосування набули тільки два пероксиди: ди-трет-бутилпероксид і дикумілпероксид.

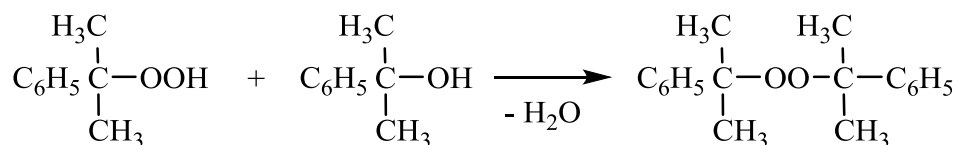
Ди-трет-бутилпероксид  $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$  – рідина з характерним запахом,  $T_{\text{кип}} = 40^\circ\text{C}$  /55 мм рт.ст., добре розчиняється у більшості органічних розчинників, нерозчинна у воді.

У реакторі з мішалкою і кожухом готують суміш із трет-бутанолу і 50%-го пероксиду водню. При перемішуванні і при необхідності охолоджуючи, до суміші подають сульфатну кислоту. Підтримують температуру 20-21 °С. Після додавання кислоти реакційну масу перемішують впродовж 10 хв, звідки перекачують помпою в реактор, в якому при 19-21 °С перемішують ще 45 хв. Після розшарування реакційної суміші зливають нижній шар (сульфатну кислоту). Сирий пероксид промивають водою, розчином луку (для вилучення гідропероксиду трет-бутилу) і знову водою. Продукт висушують сульфатом магнію, який відфільтровують. Цільовий продукт розфасовують у поліетиленові контейнери. Застосовують як ініціатор полімерізації вінілових мономерів, вулканізації каучуків та в інших процесах.



кристалічна речовина,  $T_{\text{топл}} 39^\circ\text{C}$ , розкладається при 120 °С, сублимується при 100 °С/0,2 мм.рт.ст., розчинна в органічних розчинниках.

Найчистіший продукт отримують конденсацією кумілгідропероксиду з диметилфенілкарбонілом у середовищі оцтової кислоти при каталізі хлорною кислотою (HClO<sub>4</sub>).



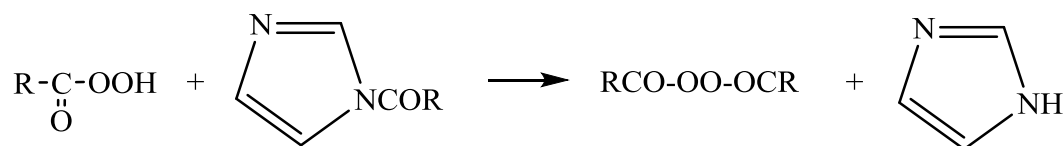
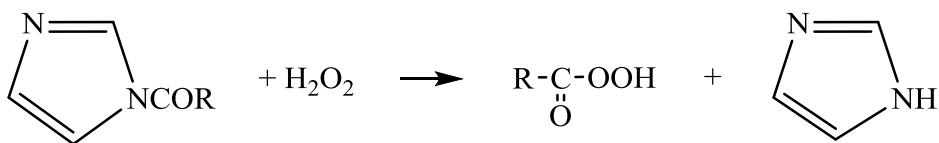
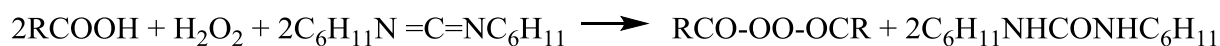
Процес можна вести також у присутності каталізатора Фріделя-Крафтса або сульфокислоти. Випускають дикумілпероксид у чистому вигляді або сумішей (паст). Застосовують для вулканізації еластомерів.



Основні методи одержання:

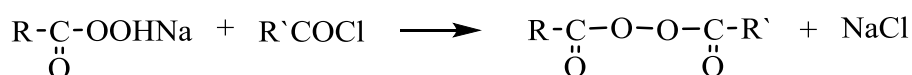
- ацилювання пероксиду водню або його солей;
- ацилювання перкислот (надкислот) або їх солей.

Для ацилювання використовують ангідриди і хлорангідриди карбонових кислот, карбонові кислоти у присутності карбодіімідів у неводному середовищі, а також ацилімідазоли.

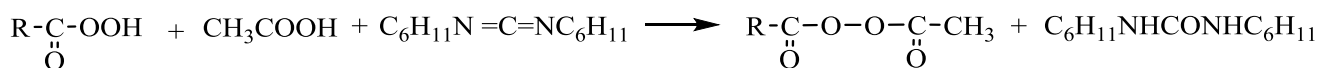
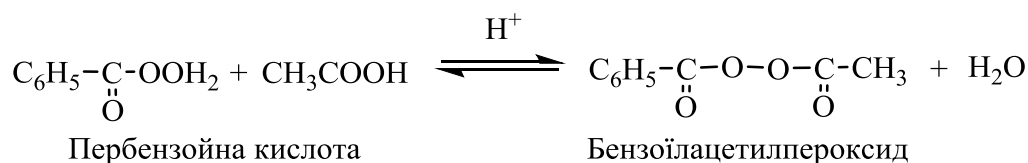


Ацилімідазоли ацилюють пероксид водню з високим виходом вже за кімнатної температури.

Ацилюванням солей перкислот (надкислот) хлорангідридами кислот можна отримати діацилперокси з різними алкільними радикальними (несиметричні діацилперокси).



Перкислоти ацилюються також карбоновими кислотами у присутності сильних мінеральних кислот або карбодіімідів



Найважливіші представники ацильних пероксидів – діацетилпероксид, лаурилпероксид, бензоїлацетилпероксид, дибензоїлпероксид, ди-(2,4-дихлорбензоїл)-пероксид.

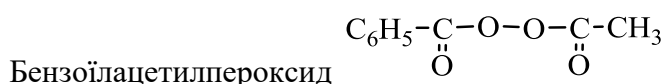
Діацетилпероксид  $\left( \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}- \right)_2$  – безбарвна кристалічна речовина, нерозчинна у воді, оливах, розчинна в етиленгліколі, петролейному етері, спиртах, більшості вуглеводнів, циклогексаноні. Одержують з оцтового ангідриду і пероксиду натрію або барію. Через високу вибуховість (детонація кристалів може виникнути під час пересипання кристалів, відганання розчинника під вакуумом) його одержують у розчині діетилового етеру або нелетких розчинників (диметилфталат, діоктилфталат) і зберігають у розведених розчинах.

Дилаурилпероксид  $\left( \text{CH}_3(\text{H}_2\text{C})_{10}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}- \right)_2$  – біла кристалічна речовина, стабільна за кімнатної температури, але за температури більше 45 °С спостерігається швидкий розклад. Промисловість випускає у вигляді чистого продукту з вмістом основної речовини 95-99% або у розчині. Застосовують як ініціатор полімеризаційних процесів. Одержують із хлорангідриду лауринової кислоти і пероксиду натрію.

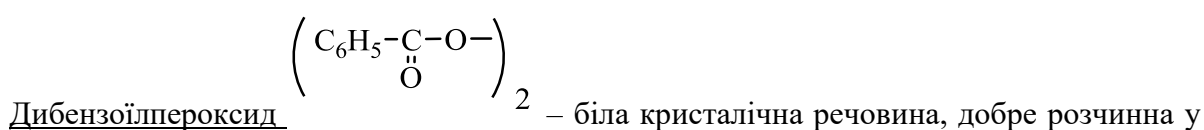
До нагрітого водяною парою реактора скеровують із мірника лауринову кислоту. При перемішуванні впродовж 45 хв дозують із мірника трихлористий фосфор (50%-ий надлишок від стехіометричної кількості). Температуру 48-52 °С у реакційній суміші регулюють подаванням  $\text{PCl}_3$  і витратою воді у кожусі реактора. Реакційну суміш перемішують впродовж 2 год і витримують без перемішування при 48-52 °С ще 4 год. Нижній шар (переважно фосфатна кислота) відокремлюють, а хлорангідрид лауринової кислоти охолоджують до 25 °С і скеровують на синтез пероксиду.

Паралельно готують водний розчин пероксиду натрію. До охолодженого до 2-4 °С 13%-го водного розчину  $\text{NaOH}$  із мірника додають еквівалентну кількість 30%-го пероксиду водню. Температура не повинна перевищувати 4-6 °С. Після 5 хв перемішування до утворення розчину додають еквівалентну кількість хлорангідриду, повільно підвищують

температуру до 14-16 °С. Реакційну суміш підкислюють до рН 1,5-3,0. Для утворення гранул реакційну масу нагрівають до 48-52 °С. Після охолодження гранули відфільтровують, промивають лугом, розчином кислоти і водою. Висушують під вакуумом, розфасовують у поліетиленові мішки. Стічні води дозрівають у присутності солей для руйнування залишків пероксидів.

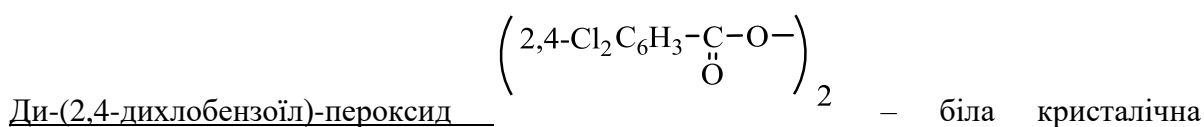


Випускають у вигляді 40%-го розчину у диметилфталаті. Одержують окисненням безальдегіду у середовищі оцтового ангідриду при  $\gamma$  – опроміненні та в присутності каталітичних кількостей ініціаторів радикальних реакцій (пероксидів з додатками ацетатів калію і натрію).

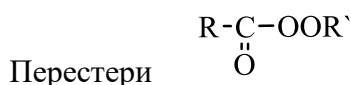


– біла кристалічна речовина, добре розчинна у ацетоні, бензолі, хлорбензолі, хлороформі, діоксані, етилацетаті та інших розчинниках і мономерах. Одержують з бензоїлхлориду або бензойного ангідриду і пероксиду водню або його солей. Очищують перекристалізацією із етанолу або промивають метанолом, який добре розчиняє бензойну кислоту, але не розчиняє пероксид.

Для приготування безводних паст обводнений пероксид змішують з пластифікатором і при перемішуванні і нагріванні до 40 °С відокремлюють воду. Пасту висушують під вакуумом. Для зменшення вибуховості при отриманні пероксиду до реакційної маси додають декілька відсотків погано розчинних у воді аліфатичних карбонових кислот типу лауринової або саліцилової.

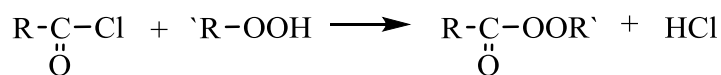


– біла кристалічна речовина, нерозчинна у воді, погано розчинна у ацетоні, розчинна у бензолі, вінілхлориді. Одержують із 2,4-дихлорбензоїлхлорид і  $\text{H}_2\text{O}_2$  у діізопропіловому етері майже з кількісним виходом. В середовищі хлороформу вихід продукту невисокий. Через чутливість продукту до удару і тертя, його використовують у вигляді розчину. У промисловості випускають у вигляді порошку, що містить 50% води або паст у інертному середовищі.



Методи одержання:

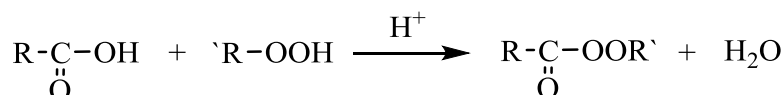
1. Ацилювання гідроксидів і їх солей галогенангідридами



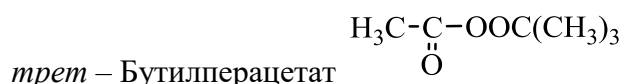
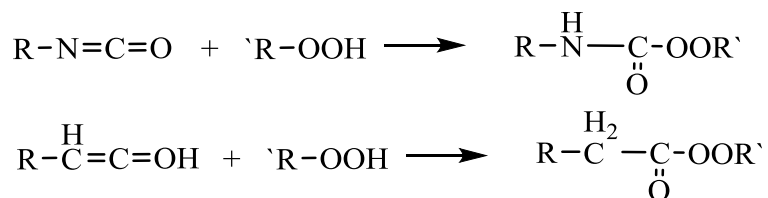
Мінеральну кислоту зв'язують піридином, лугами, іншими основами.

2. Ацилювання гідропероксидів ангідридами карбонових кислот. У присутності піридину реакцію ведуть при 40-60 °С, а у присутності водних розчинів лугів – 0-5°С.

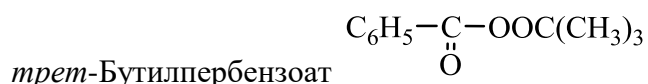
3. Ацилювання гідропероксидів карбовими кислотами ведуть у присутності мінеральних кислот та водовіднімальних агентів Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>.



4. Ацилювання гідропероксидів ізоціанатами і кетенами в інертному безводному середовищі у присутності каталізаторів (піридин, триетиламін)



безбарвна масляниста рідина. Детонує при нагріванні до 120-140 °С. Одержують із трет-бутилгідропероксиду і хлористого ацетилю у присутності лугу чи піридину або при ацилюванні оцтовим ангідридом гідропероксиду у присутності каталітичних добавок сильних кислот. Реакція відбувається за кімнатної температури. Товарний продукт випускають у вигляді розчинів і зберігають за температури не вище 20°С і не нижче 0 °С.



масляниста нелетка рідина з їдким запахом. Вибухає за температури кипіння (124 °С). За кімнатної температури стійкий. Нерозчинний у воді, розчиняється у спиртах, етерах, естерах, вуглеводнях. Одержують реакцією хлористого бензоїлу з натрієвою сіллю трет-бутилгідропероксиду (у вигляді 22-24%-го розчину).

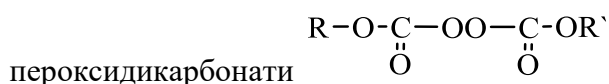
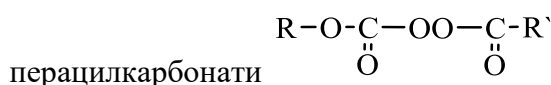
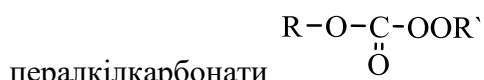
На першій стадії трет-бутилгідропероксид переводять під дією лугу у розчинну натрієву сіль. До реактора завантажують гідропероксид трет-бутилу і воду. При перемішуванні емульсію дозують у 33%-й розчин гідроксиду натрію, підтримуючи температуру 16-25 °С (нижче 16 °С сіль гідропероксиду може випасти в осад). Після змішування компонентів їх перемішують ще 20 хв, далі екстрагують бензином пероксид трет-бутилу, що може міститися у водній фазі.



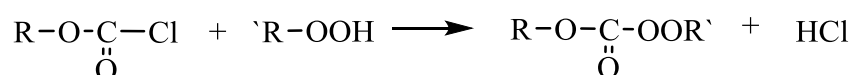
На другій стадії до водного розчину одержаної натрієвої солі гідропероксиду трет-бутилу додають при перемішуванні впродовж 20-40 хв хлористий бензоїл, підтримуючи температуру 16-25 °С. Після 0,5 год перемішування до утвореної емульсії додають розчин NaCl (для розділення фаз). Після розшарування нижній водний шар вилучають, а органічний – промивають водою до рН 6-8, висушують сульфатом магнію і розфасовують у поліетиленові каністри.

### Перкарбонати

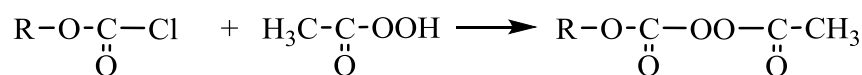
До перкарбонатів зараховують:



Пералкілкарбонати одержують із хлорформіатів і гідропероксидів у присутності піридину або лугів

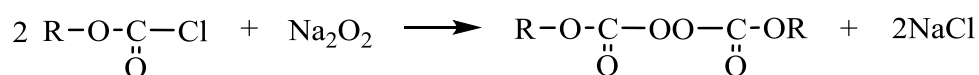


Перацилкарбонати одержують із хлорформіатів і надкислот у присутності основ (піридин).

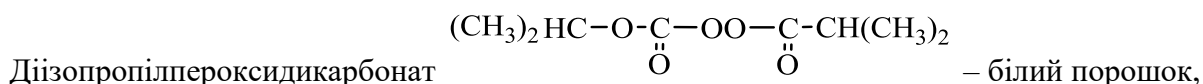


Вихід цільового продукту у цій реакції за температури -30 °С становить 40-60%.

Пероксидикарбонати одержують реакцією хлорформіатів з пероксидом натрію



Пероксидикарбонати – маслянисті рідини або кристали з невисокою температурою топлення, нестабільні за кімнатної температури.



розчинний у більшості органічних розчинників, вибухонебезпечний. Період напіврозкладу в бензолі (5%-й розчин) становить 10 год за 36 °С, 1 год – при 58 °С, 10 хв – при 180 °С.

У промисловості випускають у вигляді 20-50%-х розчинів у толуолі, диметилформаміді та уайт-спіриті. Зберігають і транспортують за температур нижче 0 °С, але не нижче від температури кристалізації розчину. Застосовують як ініціатор суспензійної полімеризації вінілхлориду.

Одержують із фосгену, ізопропанолу та пероксиду натрію. Ізопропанол вводять у реакцію з фосгеном (надлишок 20% мольн.) за температури  $-2\text{ }^{\circ}\text{C} - 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (реактор охолоджують розсолон, що має температуру  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Фосген конденсують і подають у реактор охолодженим до мінус  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Непрореагований фосген конденсують у графітовому холодильнику, хлористий водень, що виділяється, нейтралізують розчином гідроксиду натрію у колоні з насадками.

Надлишок фосгену із реактора віддувають азотом при  $30 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Алкілхлорформіат у разі необхідності промивають охолодженою водою, вихід продукту 96% по спирту або 80% по фосгену з чистотою 95,7%.

Пероксид натрію отримують в емальованому реакторі реакцією 30%-го пероксиду водню з 13%-им розчином NaOH.

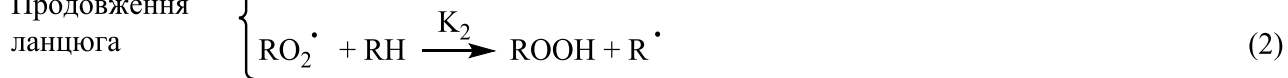
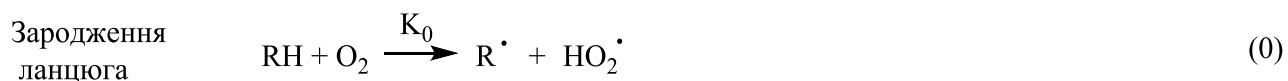
Реакцію між алкілхлорформіатом і  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ведуть за температури  $-8\text{ }^{\circ}\text{C} - 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  у мольному співвідношенні  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{алкілхлорформіат} = 0,55$ . Після закінчення подавання розчину  $\text{Na}_2\text{O}_2$  реакційну суміш перемішують впродовж 30 хв, далі додають гексан, охолоджений до  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Органічний шар відокремлюють і промивають охолодженою водою. Промитий розчин пероксиду карбонату розливають у каністри і складають у холодильну шафу, де виморожують воду при  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Відокремлений від води розчин пероксиду зберігають за температури не вище  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Вихід продукту становить 85%.

### **2.1.3 Інгібоване окислення вуглеводнів.**

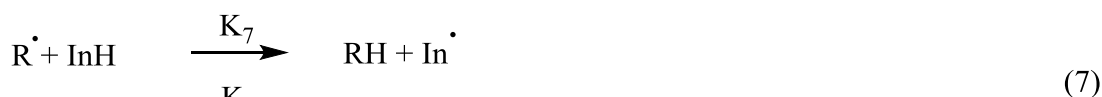
Для збереження складу і властивостей вуглеводнів, зокрема, нафтопродуктів, як при зберіганні, так і при різноманітних застосуваннях, необхідно запобігати їх окиснення, тобто інгібувати процес окиснення.

Найбільший вклад в розкриття механізму окиснення вуглеводнів газових і рідких фазах внесли М. М. Семеновим і його школою. За сучасними уявленнями автоокислення відбувається за ланцюговим механізмом: окиснювальний ланцюг розвивається завдяки накопиченню у реакційному середовищі вільних радикалів, що утворюються при термічній (або любій іншій) активації вуглеводнів (основний ланцюг) або завдяки розкладу проміжних продуктів – пероксидів (вироджене розгалуження). Первинним продуктом автоокислення вуглеводнів є пероксиди (гідропероксиди).

В загальному вигляді окиснення вуглеводнів виражають наступною схемою:



Загальмувати процес окиснення можна за допомогою речовин, які називають інгібіторами окиснення або антиоксидантами.



На практиці люди навчаються гальмувати окиснювальні процеси ще в сиву давнину. Тваринні жири захищали від згірчення за допомогою товченої кори певних дерев. Застосування кори вяза як антиоксиданта жирів запатентовано у США у 1882р.

При ланцюговій окиснювальній реакції з виродженим розгалуженням швидкість процесу росте доти, поки загибель вільних радикалів не стане рівною їх утворенню. Найчастіше вільні радикали гинуть у результаті рекомбінації або диспропорціювання. При руйнуванні органічного матеріалу на повітрі чи атмосфері кисню матеріал безперервно поглинає кисень, причому, спочатку непомітне поглинання кисню швидко зростає за експонентою. Час, під час якого поглинання кисню практично непомітне, називають періодом індукції. Вважають, що під час періоду індукції властивості матеріалу змінюються мало, але по закінченню періоду індукції відбувається різке погіршення корисних властивостей матеріалу. З підвищенням температури період індукції, а отже і життя матеріалів, скорочується. Цілком очевидно, що матеріал можна використовувати довше, якщо збільшити період індукції. Це роблять антиоксиданти, обриваючи ланцюгову реакцію

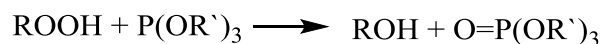
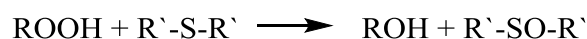
окислення. Реагуючи з вільними радикалами, антиоксидант безперервно витрачається. Величина періоду індукції залежить від багатьох факторів, зокрема, від його концентрації та температури. Ефективність антиоксидантів швидко зменшується з підвищенням температури. Це пов'язано з тим, що енергія активації обриву ланцюгів менша, ніж енергія активації розгалуження ланцюгів. Якщо антиоксидант прекрасно захищає матеріал від старіння при кімнатній температурі протягом місяців, то при 200 °С, коли різко збільшується швидкість ініціювання ланцюгів, він може щезнути за декілька хвилин.

Антиоксидантами можуть бути природні сполуки (смоли, асфальтени, карбени та інші) та різні синтетичні сполуки. В залежності від механізму дії антиоксиданти умовно поділяють на дві групи:

1. Антиоксиданти, що реагують з вільними радикалами, утворюючи молекулярні продукти і неактивний (малоактивний) радикал інгібітора:



2. Антиоксиданти, що руйнують гідропероксида з утворенням молекулярних продуктів, які не продовжують ланцюгові реакції. До таких сполук належать фосфіти, сульфіді, діалкілдитіофосфати тощо:

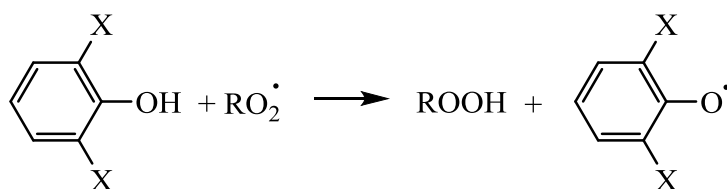


Активність інгібіторів 1-ої групи визначаються відношенням констант швидкостей двох реакцій.



Продовження ланцюгів: реакції продовження ланцюга з радикалом інгібітора і звичайної реакції і звичайної реакції продовження ланцюга, тобто відношенням  $K_{10}/K_2$ . Інгібітор гальмує окиснення тим ефективніше, чим менш активний радикал  $I_n$ , що при цьому утворюється. Дуже мала величина  $K_{10}/K_2$  свідчить про те, що інгібітор утворює неактивний радикал і швидкість сумарного процесу окиснення лімітується величиною  $K_7$ . Якщо величина  $K_{10}/K_2$  знаходиться в межах 0,1-1,0, це означає, що окиснення відбувається і у присутності антиоксиданта, але з меншою швидкістю, ніж без нього. Такий інгібітор малоактивний. Якщо величина  $K_{10}/K_2$  більша 1, то окиснення не гальмується, інгібітор не ефективний.

Типовими інгібіторами, що гальмують процеси окиснення, реагуючи з вільними радикалами, є просторово-екрановані алкілфеноли і ароматичні аміни.



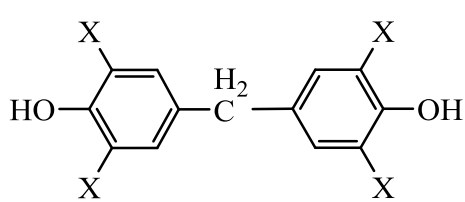
де  $\text{X} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$

2,6-ди-*трет*бутилфенол реагує з пероксидним радикалом і сам перетворюється в малоактивний фенокиський радикал.

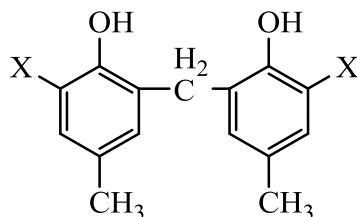
Зворотна реакція малоімовірна, тому що радикал стабілізується під дією  $\pi$ -електронів бензольного кільця.



Швидкість зворотної реакції на декілька порядків нижча від прямої реакції ( $K_7 \gg K_{-7}$ ). Такий механізм інгібування підтверджено тим, що ефіри алкілфенолів не мають інгібуючих властивостей. Наявність в *p*-положенні бензольного кільця електродонорних замісників (–OH, –NH<sub>2</sub>, Alk<sub>3</sub>C–) збільшує антиокиснювальні властивості інгібітора, що пов'язано зі збільшенням стабільності фенокиського радикала. Серед просторово-екранованих алкілфенолів найбільш поширений 2,6-ди-*трет*бутил-4-метилфенол (іонол). Він виробляється у світі під різними фірмовими назвами, але найбільш відомий, як іонол. Це досить ефективний інгібітор до температури 150 °С. Вище цієї температури його ефективність зменшується через його летючість. За температури вище 150 °С більш ефективні менш летючі, термостійкі метил-біс-феноли 4,4'-метилен-біс-(2,6-дитретбутилфенол) (МБ-1, іонох 220) та 2,2'-метилен-біс-(4-метил-6-третбутилфенол) (НГ-2246).



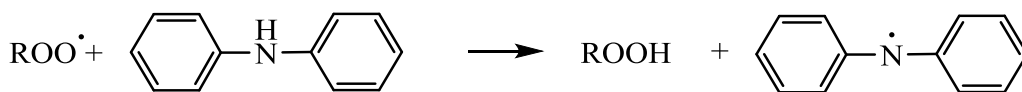
МБ-1



НГ-2246

де  $\text{X} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$

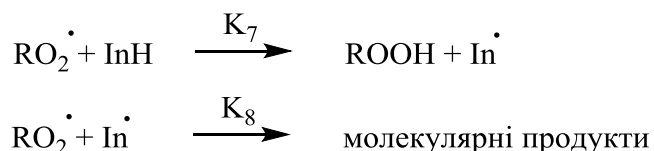
Вторинні ароматичні аміни в реакціях окиснення ведуть себе подібно до просторово-екранованих алкілфенолів



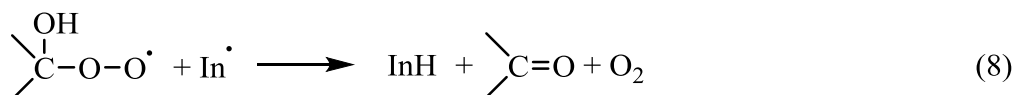
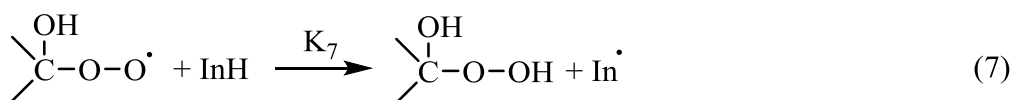
Електродонорні замісники в бензольних кільцях посилюють інгібуючі властивості антиоксидантів.

Дифеніламін, феніл- $\alpha$ -нафталін(неозон А), феніл- $\beta$ -нафтиламін (неозон-Д) є низькотемпературними антиоксидантами, застосовується до 100-120 °С. За вищих температур (більше 150 °С) ефективніші алкіловані похідні вторинних ароматичних амінів, наприклад, п,п-діоктилдифеніламін, похідні п-фенілендіаміну.

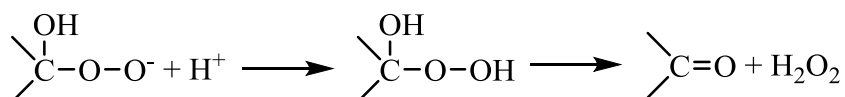
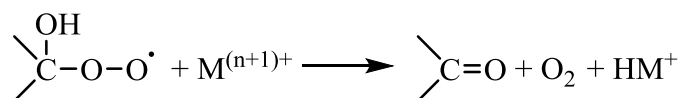
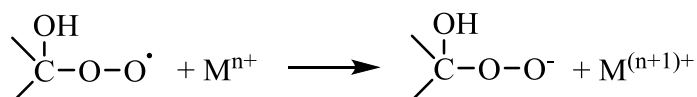
Акт обриву ланцюга інгібітором одночасно є актом його загибелі. Для інгібіторів типу алкілфеноліф і амінів стехіометричний коефіцієнт інгібування  $f=2$  або близький до цього. Це значить, що одна молекула інгібітора може обірвати розвиток молекули двох ланцюгів і загальмувати



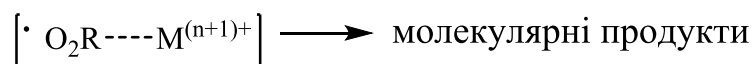
процес окиснення на певний час, але не зупиняти його зовсім. Тому перспективними є пошуки інгібіторів неперервної дії або таких систем, де відбувалась би регенерація інгібітора. Такі системи, дійсно, були знайдені. При окисненні вторинних спиртів у присутності  $\alpha$ -нафтиламіну спостерігається багатократний обрив ланцюгової реакції однією молекулою інгібітора ( $f=16-48$ ) завдяки регенерації інгібітора в реакції з оксипероксидним радикалом.



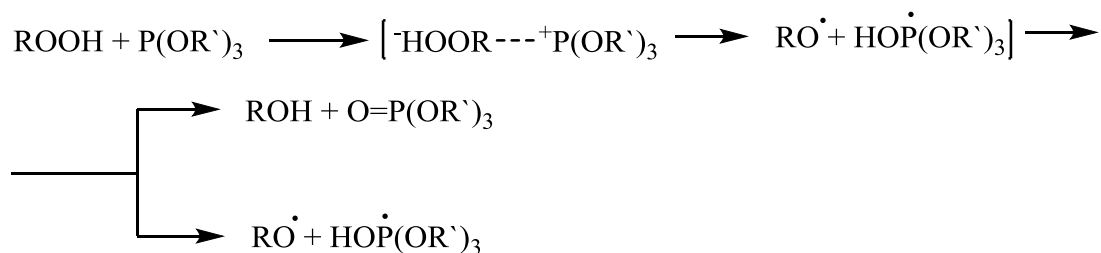
Подвійна реактивність оксипероксидного радикала приводить до окиснення інгібітора, відновлюючи водень від його молекули, і в той же час відновлює його (регенерує), віддаючи водень гідроксильної групи, перетворюючись в кетон. Оскільки оксипероксидний радикал є одночасно окисником і відновником, то метали змінної валентності в цій системі є також ефективними інгібіторами, постійно обриваючи ланцюгові реакції і регенеруючи інгібітор.



Це було підтверджено експериментально інгібуванням процесів окиснення амінними оксидантами у присутності комплексних сполук міді і кобальту. У цих випадках спостерігалось тривале гальмування процесів окиснення після повного витрачання аміну. Можливо, це відбувається завдяки утворенню комплексів, які можуть сильно гальмувати процес окиснення



Механізм дії інгібіторів, що руйнують гідроперокси, полягає у переносі електрона з інгібітора (фосфітів, сульфідів) на молекулу гідропероксиду з утворенням проміжного іон-радикального комплексу. Такі комплекси підтверджені методом ЕПР.



Іон-радикальний комплекс може розпадатися двома способами: з утворенням молекулярних продуктів і утворенням вільних радикалів. Однак, частка вільних радикалів дуже мала. Іон-радикальний комплекс перетворюється, головним чином, у молекулярні продукти.

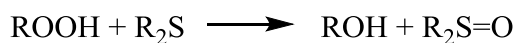
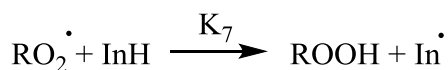
До антиоксидантів, що руйнують гідроперокси, відносять також діалкілдитіофосфати і діалкілдитіокарбамати металів. Механізм їх дії складний.



Вони руйнують гідроперокси з утворенням молекулярних продуктів. Проте, вони помітно збільшують індукційний період до початку окиснення, що свідчить про їх взаємодію з вільними радикалами. Імовірно, це пов'язано з переносом електрона від  $\text{RO}_2\cdot$  на сірку з утворенням проміжного іон-радикального комплексу. Останній, розпадаючись, дає продукти, що мають антиокиснювальні властивості.

#### 2.1.4 Синергізм дії інгібіторів окиснення

Окиснення поліпропілену (120 °C) у присутності іонола відбувається з індукційним періодом 100-120 год. У такий же індукційний період спостерігається при використанні додецилсульфіда  $(\text{C}_{12}\text{H}_{23})_2\text{S}$ . При використанні еквівалентної суміші антиоксидантів тієї ж самої загальної концентрації індукційний період збільшується в 5-6 раз. Це можна пояснити тим, що іонол реагує з пероксидним радикалом, а сульфід руйнує



гідропероксид з утворенням молекулярних (а не радикальних) продуктів. У цьому випадку появляється синергізм дії антиоксидантів, що гальмують окиснення за різними механізмами. Синергізм властивий також антиоксидантам, що гальмують процес окиснення за одним механізмом, наприклад, ароматичним амінам і просторово-екранованим алкілфенолам. При цьому послідовно відбувається реакція з аміном і фенолом.

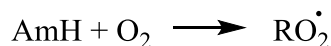


Крім цих реакцій фенол може регенерувати амін і тим самим обумовити синергетичний ефект.



Реакція (11) зворотна. Тому, чим стабільніший радикал  $\text{PhO}\cdot$ , тим більший синергетичний ефект.

Для прояву синергізму важлива не тільки реакція (11), але необхідною умовою є пригнічення конкурентної реакції, яка може продовжити ланцюгову реакцію.



Для цього необхідно, щоб амінний радикал був якнайменш активним, а зв'язок С-Н у молекулі вуглеводню, що окиснюється, якнайбільш стабільним.

### 2.1.5. Просторово-екрановані алкілфеноли

Серед антиоксидантів алкільні похідні фенолу займають дуже важливе місце. Незважаючи на те, що фенольні антиоксиданти відомі вже більше 100 років (певний патент на їх застосування був взятий у 1870 р.), значення їх постійно росте. Багато сполук цього класу знайшли практичне застосування.

Фенольні антиоксиданти мають ряд незаперечних переваг перед іншими інгібіторами окиснення. Деякі представники цього класу сполук нетоксичні і можуть застосовуватися для захисту від окиснення харчових продуктів або виробів, що знаходяться у контакті з харчовими продуктами чи біологічними середовищами. Більшість з них безбарвні і ця



властивість особливо цінна для стабілізації полімерних матеріалів, тому що дозволяє виробляти білі чи світло-коричневі вироби. Широке застосування полімерних матеріалів, значне збільшення випуску полімерних виробів, для яких зовнішній вигляд є важливою, а деколи визначальною характеристикою фенольних антиоксидантів. Просторово-екрановані алкілфеноли складають біля 70% всіх відомих антиоксидантів полімерних матеріалів. В результаті широких досліджень антиоксидантів встановлені залежності між їх структурою, реакційною здатністю та інгібуючою активністю, що дозволяє вести направлений синтез антиоксидантів, виявляючи перспективні антиоксиданти для практичного використання.

Ефективність просторово-екранованих алкілфенолів як інгібіторів окиснення істотно залежить від їх структури. Визначальними факторами є будова орто-алкільних груп і характер пара-замісника. Електронодонорні групи збільшують антиокиснювальну ефективність, а електроноакцепторні зменшують її. При конструюванні антиоксидантів крім цих факторів необхідно враховувати також такі властивості, як леткість, термостабільність, токсичність, сумісність з матеріалами тощо.

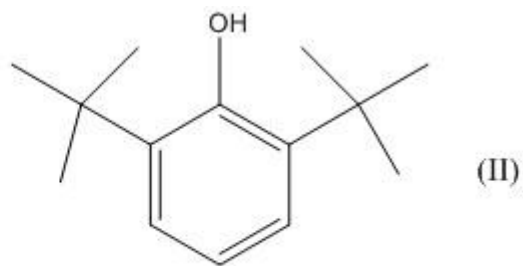
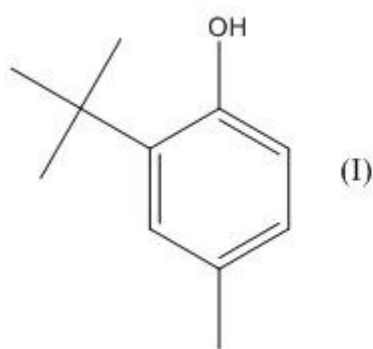
В таблиці 2.2 наведені основні типи промислових просторово-екранованих алкілфенолів. Для зменшення леткості фенольних антиоксидантів в молекулу просторово-екранованого алкілфенолу вводять відносно «важкий» замісник (Irganox 1076) або одержують біс- (Іонох 220, НГ-2246), трис- (Irganox 1330, Irganox 3114) чи тетракісфеноли (Irganox 1010).

У промисловому асортименті фенольних антиоксидантів обсяг виробництва одноядерних просторово-екранованих алкілфенолів (переважно, іонол і його похідні) складає 50%, близько 46% припадає на біс-алкілфеноли (НГ-2246, іоноко 220 та інші) і приблизно 4% - на трис- і тетракісфеноли.

Більша частина технологічних процесів виробництва фенольних антиоксидантів здійснюється за схемою:

сировина – проміжний продукт – кінцевий продукт.

Причому, отримання проміжних продуктів часто набагато складніше, ніж перетворення їх в кінцеві продукти. Найбільш важливими проміжними продуктами для промисловості фенольних антиоксидантів є 2-*трет*бутилпаракрезол (I) і 2,6-*дитрет*бутилфенол (II).



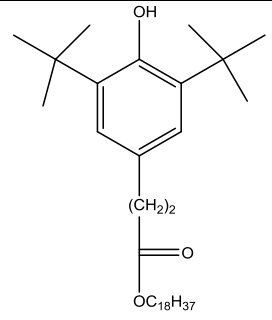
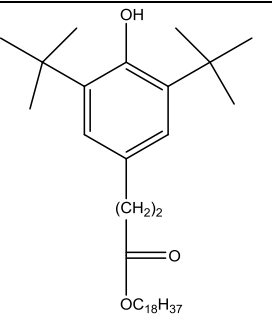
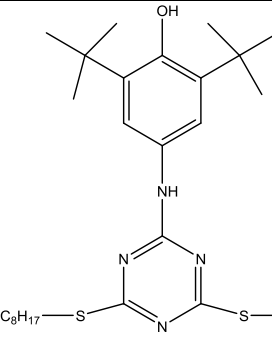
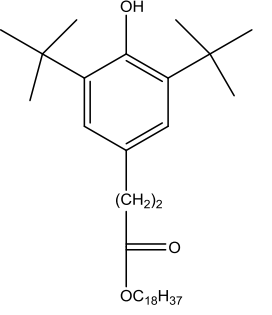
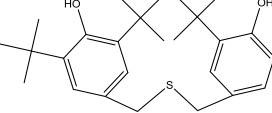
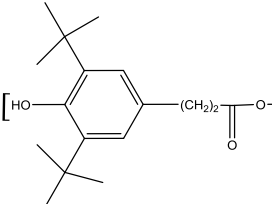
Продукт I використовується у виробництві широко застосовуваного антиоксиданта НГ-2246 та деяких інших інгібіторів окиснення і ще у недалекому минулому забезпечував випуск більше 40% антиоксидантів від загального обсягу виробництва.

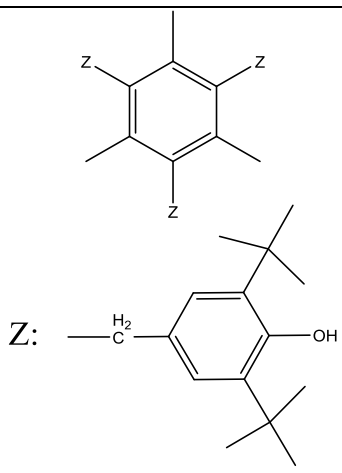
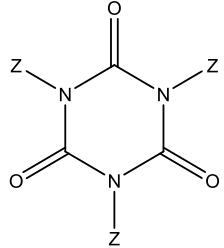
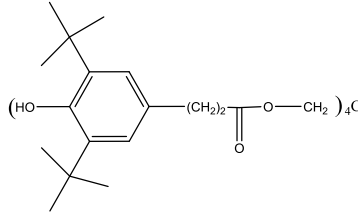
Оскільки п-крезол, що використовується у виробництві сполуки I є дефіцитною сировиною, то продукт II, для якого сировиною є фенол, став більш перспективним і зараз виробляється у світі в крупних масштабах. На основі 2,6-ди-трет-бутилфенолу створено цілий ряд ефективних антиоксидантів.

Таблиця 2.2

### Промислові фенольні антиоксиданти

Назва промислова	Назва хімічна	Формула $X=C(CH_3)_3$	Властивості, $T_T$
1	2	3	4
Іонол, Агідол-1 та інші	4-метил-2,6-дитретбутилфенол		Іонол, Агідол-1 та інші $T$ . крист. Не нижче $69^\circ C$ , Агідол-1, марка А- $69,8^\circ C$ , марка Б- $69,5^\circ C$ $T$ . кип. $265^\circ C$
Ethyl-703, Агідол-3, Ічдапох-144	N,N-диметил-3,5-дитретбутил-4-гідроксибензиламін		$92-95^\circ C$

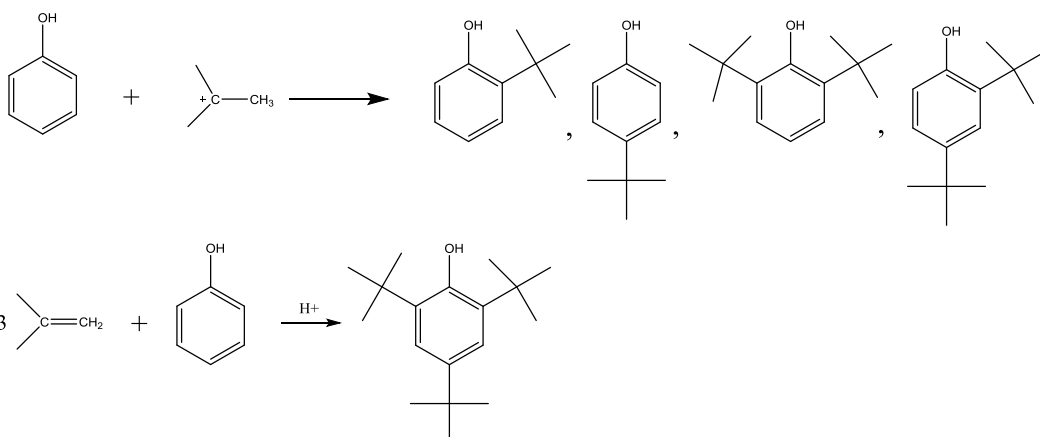
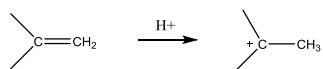
Irganox 1076	Октадецил-3-(3,5-дитретбутил-4-гідроксифеніл)-пропіонат		Розчинність: толуол-50%, леткість (втрата маси): 1% - 230 °С, 10% - 288 °С; Ттоп
Irganox 565	2,4-біс-(н-октилтіо)-6-(4-гідрокси-3,5-дитретбутиланіліно)-1,3,5-триазин		Розчинність: толуол-50%, леткість (втрата маси): 1% - 230 °С, 10% - 288 °С; Ттоп. 50-55 °С
Ethyl-702, Юпох 220, МБ-1	4,4'-метиленбіс-(2,6-дитретбутилфенол)		93-98 °С
НГ-2246, Агідол-2 та інші	2,2'-метиленбіс-(4-метил-6-третбутилфенол)		Ттоп. Не нижче 155 °С, Ткип. 289 °С /40 мм. рт. ст.
Стабілізатор ТБ-3	біс-(3,5-дитретбутил-4-гідроксибензил)-сульфід		139-143 °С
Irganox 1035	Тіодietenбіс-[3-(3,5-дитретбутил-4-гідроксифеніл)пропіонат]		Білий порошок, не нижче 63 °С

Irganox 1330	1,3,5-триметил-2,4,6-трис-(3,5-дитретбутил-4-гідроксибензил)-бензол		248-250 °C
Irganox 3114	1,3,5-трис-(3,5-дитретбутил-4-гідроксибензил)-ізоціанурат		218-224 °C
Irganox 1010	пентаеритрит тетраокси-[3-(3,5-дитретбутил-4-гідроксибеніл)-пропіонат]		110-125 °C

Технологія одержання фенольних антиоксидантів базується на невеликому числі типів хімічних реакцій. Головні з них – каталітичне алкілування фенолів і конденсація алкілфенолів з карбонільними сполуками. Для введення у молекулу фенолу алкільних груп можна використовувати спирти, олефіни, деколи алкілгалогеніди. Найбільше поширення у промисловості одержало алкілування фенолів олефінами.

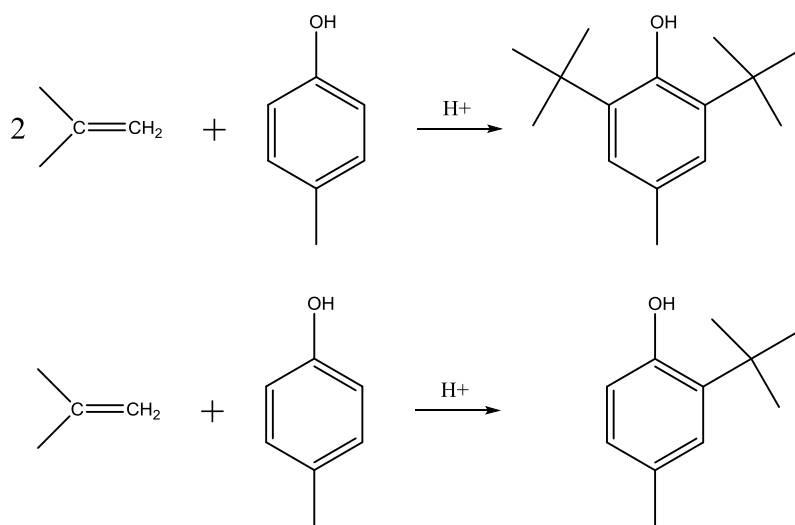
Каталізаторами алкілування можуть бути фосфорна і сульфатна кислоти, трифлуористий бор, галогеніди металів, толуолсульфокислота, деякі сульфовані сополімери (КУ-1, КУ-2). Зазвичай, алкілування фенолу олефінами проводять у присутності сульфатної кислоти, а в останній час все частіше використовуюють іонообмінні смоли, зокрема сульфований сополімер стиролу і дивінілбензолу (КУ-2). Основна перевага іонообмінної смоли порівнянно із сульфатною та іншими кислотними агентами полягає у можливості її багатократного використання. Крім того, у присутності КУ-2 вдається уникнути полімеризації олефіна і, отже, отримується чистіший кінцевий продукт.

За сучасними уявленнями алкілування фенолу є реакцією електрофільного заміщення, яка протікає через стадію утворення карбоній-іона.



При взаємодії кислоти з олефіном (або спиртом) утворюється карбоній-іон, який атакує молекулу фенолу в місцях найбільшої електронної густини (орто-, пара- положення). Алкілування фенолу трьома молями ізобутилену приводить до 2,4,6-тритретбутилфенолу. Таким способом у 1945 р. був отриманий тризаміщений *трет*бутилфенол. По суті, це стало початком хімії просторово-екранованих алкілфенолів, як окремого напрямку. Істотний вплив на процес алкілування має температура. Вище 100 °С з помітною швидкістю відбуваються реакції ізомеризації, деалкілування і т. п.

Алкілування ізобутиленом *n*-крезолу у присутності кислотних каталізаторів покладено в основу промислового способу одержання одного з найбільш поширених антиоксидантів – 4-метил-2,6-дитретбутилфенолу, відомого під різними торговими марками: Іонол, Топанол, Алкофен БП, Агідол-1 та іншими, а також 4-метил-2-третбутилфенолу – проміжного продукту для виробництва бісфенольних антиоксидантів (НГ-2246 та інших).



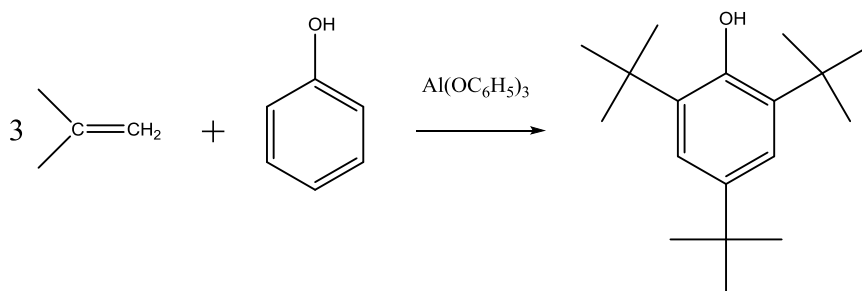
Алкилування – це складний процес, що включає, крім основної реакції, деалкілування, ізомеризацію, міжмолекулярні перегрупування. Проте, підбираючи мольне співвідношення реагентів, температуру, каталізатор, можна направити алкілування в сторону переважного утворення одного із продуктів. Так, із *p*-крезолу при мольному співвідношенні з ізобутиленом 1:1 можна одержати 4-метил-2-третбутилфенол.

При алкілуванні фенолу уже набагато складніше провести направлений синтез у присутності звичайних кислотних каталізаторів. Фенол має три центри з підвищеною електронною густиною і практично утворюється суміш *o*- і *n*-заміщення.

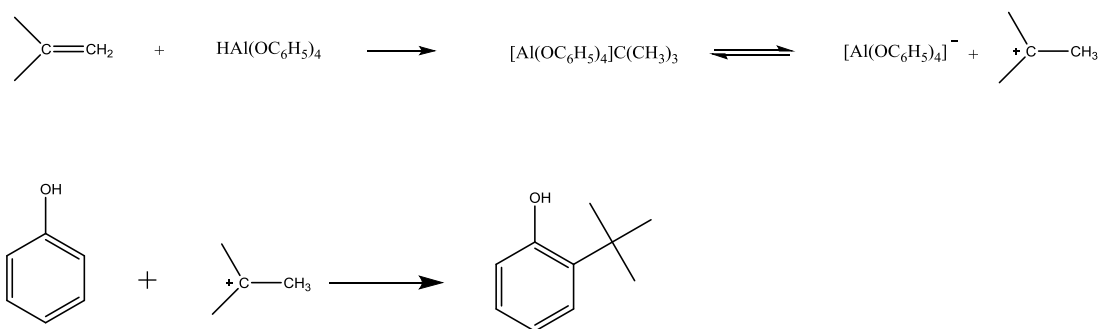
Спочатку основним методом одержання 2,6-диалкілфенолів був гідрогеноліз відповідних 4-галогеновмісних фенолів. 2,6-дитретбутилфенол, наприклад, вперше був отриманий обробленням натрієм у рідкому аміаку 4-хлор-2,6-дитретбутилфенолу, що одержувався алкілуванням хлорфенолу ізобутиленом у присутності кислотних каталізаторів. Перед хіміками стояло завдання розроблення зручного способу одержання саме 2,6-диалкілфенолів. Практично це питання було вирішене у 1956-57 роках, коли було знайдено спосіб алкілування фенолу олефінами під тиском у присутності феноляту алюмінію як каталізатора\*.

- 1. Пат ФРГ 944 014, 1956
- 2. R. Stroh, R. Seydel, W. Hahn. Alkylierung von phenolen mit Olefinen. Angewandte Chemie, 1957 v. 69, #22, p.699-706
- Kolka A. J., Napolitano J. P., Ecke G. G. The orto-Alkylation of phenols. J. Org. Chem. 1956, v. 21, #6, p.712-713
- Kolka A. J., Napolitano J. P., Filbey A. H., Ecke G. G. The orto-Alkylation of phenols. J. Org. Chem. 1957, v. 22, p.642-646
- Пат. США 2831898, 1958

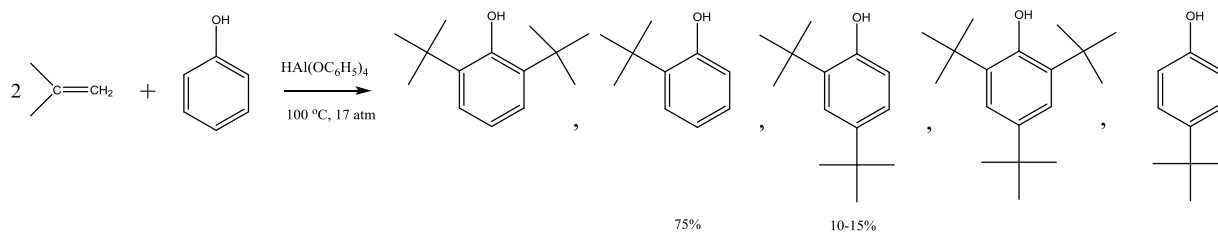
Алкилування фенолу трьома молями ізобутилену у присутності феноляту алюмінію призводить до 2,4,6-тритретбутилфенолу. Його утворення можна було би пояснити кислотним каталізом. Фенолят алюмінію у розчині фенолу утворює алюміній феноксикислоту  $\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ , що має властивості сильної кислоти – 1%-й розчин її у фенолі має  $\text{pH}=1$ .



Механізм дії алюмінійфеноксикислоти в реакції алкілування фенолу ізобутиленом за аналогією із звичайним кислотним каталізом можна подати схемою:



Проте, виявилося, що алкільна група у присутності фенолята алюмінію вступає, переважно в о-положення. При алкілуванні фенолу двома молями ізобутилену утворюється 75% 2,6-дитретбутилфенолу. Вихід продукту був достатньо високим, щоб ця реакція знайшла практичне застосування. Звичайно, о-положення не єдиний напрям заміщення. Практично утворюється суміш всіх продуктів моно-, ди- і тризаміщення.



За способом, що описаний у роботі німецьких дослідників ( R. Stroh і співр.) 2,6-дитретбутилфенол отримують у автоклави високого тиску. Фенол і алюміній нагрівають до 150 °С і перемішують протягом 1 год. Потім вміст автоклава охолоджують до 80 °С та подають рідкий ізобутилен. Автоклав герметизують, суміш нагрівають до 100 °С і перемішують при цій температурі 2 години. В кінці реакції тиск в апараті падає з 18-20 атм до 7-8 атм. Автоклав охолоджують, реакційну масу обробляють хлоридною чи сульфатною кислотою для розкладу фенолята алюмінію, промивають водою. Продукт переганяють у вакуумі.

Реакція фенолу з ізобутиленом у присутності фенолята алюмінію може відбуватися в широкому інтервалі температур і тисків. Оптимальними умовами реакції є 100-105 °С, 15-18 атм, тривалість 4-6 годин, кількість фенолята алюмінію 10% при мольному відношенні ізобутилен:фенол=2:1.

Реакція фенолу з пропіленом вимагає уже жорстких умов: 220-240 °С 65-75 атм. Алкілування фенолу етиленом можливо вже при 320 °С і 200 атм. Причому, в цих умовах утворюється лише 8% 2,6-диалкілфенолу. З бутеном-1, диізобутиленом, циклогексеном виходи продуктів достатньо високі. Феноляти алюмінію, як каталізатори орто-алкілування,

придатні тільки для алкілювання фенолів олефінами. При використанні спиртів у присутності фенолята алюмінію утворюється суміш продуктів алкілювання.

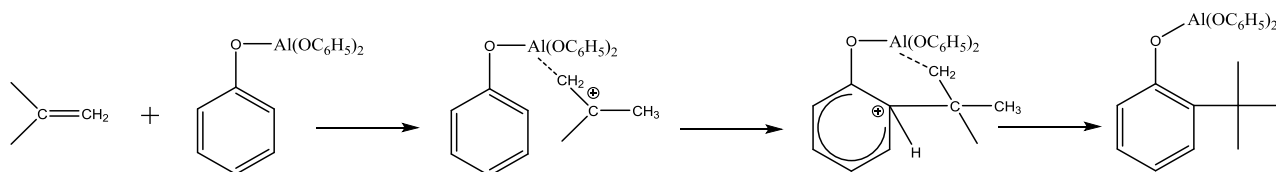
Розробка методів орто-алкілювання дозволила перевести промисловість фенольних антиоксидантів з дефіцитного п-крезолу на доступний фенол.

Орто-алкілювання має найбільше значення для промислового одержання 2,6-дитретбутилфенолу, оскільки останній є основою виробництва значної кількості антиоксидантів.

Запатентовані різноманітні добавки до каталізатора, способи приготування феноксиду алюмінію і його розкладу та способи алкілювання фенолу газоподібним ізобутиленом за атмосферного тиску.

Крім фенолята алюмінію в реакціях орто-алкілювання ефективні феноляти деяких металів IV I V груп, а також змішані каталізатори-феноляти важких металів та галогеніди олова, хрома, кобальта, заліза, марганцю та інші.

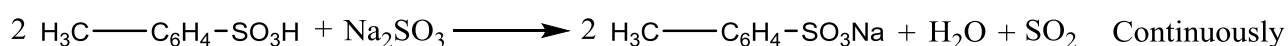
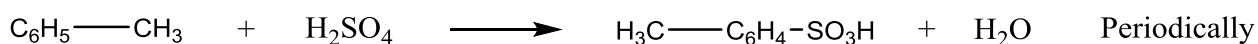
Найбільш імовірний механізм орто-алкілювання полягає в утворенні карбонієвого іона в результаті реакції фенолята алюмінію з ізобутиленом, який далі легко циклізується у 6-членний комплекс, що переходить у кінцевий продукт.



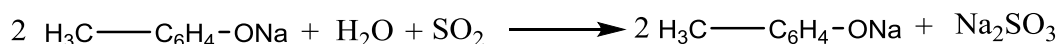
### 2.1.5.1. Технології виробництва

Ічнол унікальний за масштабами застосування (полімерні матеріали, паливо, мастильні матеріали, харчові продукти та інше). Дин із способів промислового виробництва Ічнола базується на використанні, як сировини, толуола. За цією технологією виробництва Ічнола складається з наступних процесів.

1. Сульфування толуола і одержання натрієвої солі толуолсульфоїкислоти.



2. Одержання п-крезолу лужним плавленням натрієвої солі п-толуолсульфоїкислоти

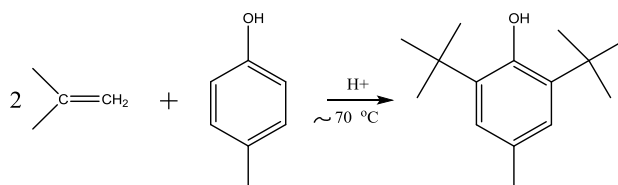




Сульфування 92,5%-ю сульфатною кислотою (130 °С, 3 атм) триває 27 годин. Вихід п-толуолсульфоїкислоти 88%. Вигідніше сульфувати у паровій фазі, пропускаючи нагріту до 125-135 °С пару толуола через нагріту сульфатну кислоту. Толуолсульфонат натрію ~ 45%-ї концентрації випаровують до 60%-ї, а далі подають на двовалові сушилки, які обертаються, і де відбувається досушування до 96%-ї концентрації.

В реактор плавлення завантажують 50%-й NaOH і концентрують до 97%-ї концентрації. При цьому температура досягає 310-315 °С. Коли концентрація NaOH досягає 97%, в реактор починають подавати 96%-й п-толуолсульфонат натрію. Розплав витримують при 330 °С 12 год. Цей розплав в реакторі кристалізується при 300-310 °С. Його розчиняють у воді і обробляють SO<sub>2</sub>, що утворюється на стадії нейтралізації сульфоїкислоти сульфідом натрію. При сплавленні відбувається часткове деалкілювання, тому утворюються побічні продукти (фенол, ксиленоли, о-крезол). Сульфід натрію частково використовують для нейтралізації толуолсульфоїкислоти, а надлишок подають на кристалізацію. Крезоли відокремлюють від водного розчину сульфідату натрію відстоюванням і додатковим екстрагуванням бензолом та очищують дистиляцією. При ректифікації сирих крезолів одержують 10-12% о-крезолу і 88% п-крезолу. Вихід п-крезолу складає 55-60% у розрахунок на толуол.

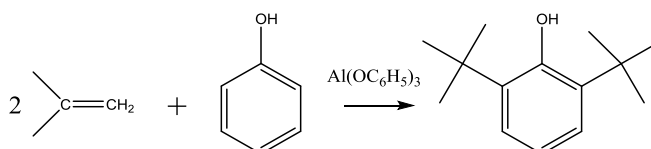
### 3. Алкілювання п-крезолу ізобутиленом.



Алкілювання відбувається у присутності сульфатної кислоти при 65-72 °С. Очищують іонол кристалізацією із 60%-го ізопропанолу. Вихід ~80%.

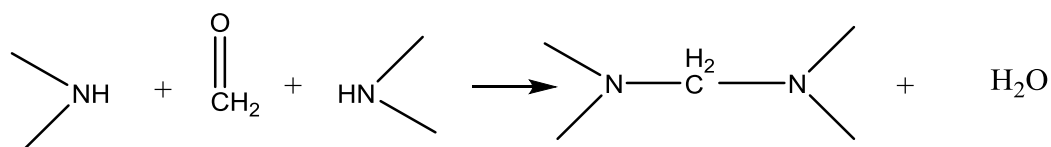
Набагато екологічнішим є промисловий спосіб одержання іонолу із фенолу. Він включає наступні стадії.

1. Алкілювання фенолу ізобутиленом (110-120 °С, 15-18 атм, 2-4 години). Вихід 2,6-дитретбутилфенолу 75%.

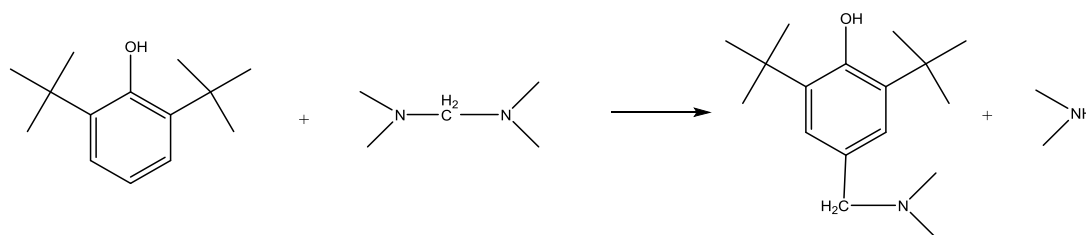


Фенолят алюмінію готують в автоклаві при 157-160 °С, кількість каталізатора – 10%.

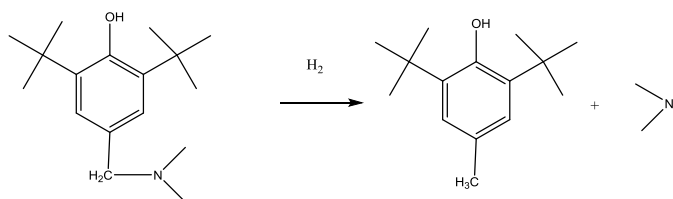
2. Одержання біс-аміну у водном-метанольному розчині (20 °С, 1 атм). Продукт концентрують, екстрагують ізопентаном, ректифікують. Вихід 98 %



3. Одержання основи Манніха (100-110 °С)



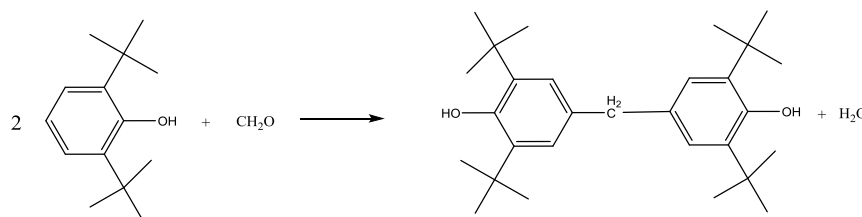
4. Гідрювання основи Манніха на Ni-Al-Ti-каталізаторі (110-130 °С, 2 атм)



Вихід іонолу на цій стадії кількісний.

3. 4,4'-метиленбіс-(2,6-дитретбутилфенол) (МБ-1)

Конденсацію 2,6-дитретбутилфенолу з формальдегідом у молярному співвідношенні 1:0,55 здійснюють в етанолі в присутності NaOH або KOH (3,3-3,5% на 2,6-дитретбутилфенол) ша температури не вище 50-55 °С вотмосфері інертного газу (для недопущення окиснення 2,6-дитретбутилфенолу до хіноїдної сполуки).



Використання метилового спирту веде до утворення метилового ефіру 2,6-дитретбутил-4-гідроксибензилового спирту, а більш високомолекулярні спирти (C<sub>3</sub> і вище), ніж етанол знижують вихід цільового продукту з 80% до 60%.

Технологія виробництва продукту включає такі основні стадії (рис. 21): конденсацію 2,6-дитретбутилфенолу з формальдегідом, фільтрування технічного продукту, перекристалізацію продукту, регенерацію розчинника. 2,6-дитретбутилфенол, який за температури 20-25 °С являє собою напівкристалічний продукт, розплавлений у плавильнику ПЛ-1, звідти у рідкому стані подають у реактор конденсації Р-1. 4,4'-метиленбіс-(2,6-дитретбутилфенол), що утворюється в реакторі, важкорозчинний в етанолі і виділяється із

реакційної маси у вигляді кристалів. Їх відокремлюють на друк-фільтрі Ф-1 від маточного розчину, промивають етанолом і водою і далі перекристалізують із бензину. Продукт подають в апарат М-1, в який із ємності Е-3 поступає бензин. Продукт в бензині нагрівають до 60-70 °С, що забезпечує його повну розчинність і через фільтр Ф-3 подають в апарат Кр-1 для кристалізації. Температуру у кристалізаторі підтримують на рівні 10 °С. Кристали відфільтровують від бензину на друк-фільтрі Ф-2, підсушують інертним газом та досушують в сушильній шафі СШ-1.

Маточний розчин після друк-фільтра Ф-1 подають у Е-4, а далі на регенерацію в колону.

Регенерацію спирту і бензину проводять в кубі К-1 із нержавіючої сталі і в колоні К-2 насадочного типу із кільцями Рашига. Регенерація відбувається за атмосферного тиску. Кубовий залишок після відгонки розчинників являє собою смолистий темно-забарвлений продукт (мол. маса ~ 500, в'язкість 170-180 ЧОГОСЬ при 100 °С). На 1 тону готового продукту утворюється 2-2,5 т стічних вод. Продукт практично не токсичний. Гранично допустима концентрація 5 мг/м<sup>3</sup>.

#### 2,2'-метиленбіс-(4-метил-6-третбутилфенол) (НГ-2246)

Для НГ-2246 властиві всі переваги алкілфенольних антиоксидантів (ефективність, термостабільність, низька леткість і т.д.). ЦЕ дозволяє використовувати його для стабілізації продуктів, що експлуатуються за підвищених температур. Виробництво його досягло значних обсягів у США, Англії та інших країнах.

Одержують продукт за схемою:

- алкілування п-крезолу ізобутиленом;
- виділення і очищення п-метил-о-третбутилфенолу (напівпродукту);
- конденсація п-метил-о-третбутилфенолу з формаліном;
- виділення і очищення кінцевого продукту.

Алкілюють п-крезол ізобутиленом за атмосферного тиску у приступності сульфатної кислоти (75-80 °С) або КУ-2. Процес з використанням сульфокатіоніту має ряд переваг: не потрібні стадії нейтралізації сульфатної кислоти, промивання водою, відстоювання, виключаються крезолні води, процес можна проводити безперервно.

Продукт алкілування нейтралізують содовим розчином і після відокремлення води фракціонують. Напівпродукт доочищають кристалізацією з ССl<sub>4</sub>, кристали (Т. топл. 47 °С) відфільтровують на нутч-фільтрі. Розгонка на колоні з 25-28 тарілками дозволяє отримати цільову фракцію з 95-96%-ю чистотою.

Конденсацію напівпродукту з формаліном здійснюють у присутності сульфатної кислоти емульсійним способом. До напівпродукту і води додають 10% (від напівпродукту) бензини «Галоша» і 2% сульфанола. Реакційну суміш нагрівають до 80-85 °С і повільно додають формалін у молярній пропорції напівпродукт : формалін=2 : 1. Отриманий продукт відфільтровують, промивають водою до повної відсутності іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  і висушують.

2,2'-метиленбіс-(4-метил-6-третбутилфенол) – дрібнокристалічний порошок від білого до кремового кольору, Т. топл. 131 °С, без запаху, нерозчинний у воді, розчинний у більшості органічних розчинників.

#### Біс-(3,5-дитретбутил-4-гідроксибензил)-сульфід (стабілізатор ТБ-3)

В реактор (стальний апарат з мішалкою, рубашкою і зворотним холодильником) завантажують метанол, формалін і сульфід натрію. Суміш перемішують, подають 2,6-дитретбутилфенол і перемішують 30 хв. при 20-25 °С. Далі підвищують температуру до 60-65 °С і перемішують ще 30 хв. Реакційну масу при перемішуванні охолоджують до 15-20 °С і фільтрують. Кристалічний продукт на друк-фільтрі промивають водою і подають на вакуум-сушилку(60-70 °С).

### Література до розділу 2.1.5

1. Pospíšil J. Antioxidanty – Praha; Academia, 1968 – 274 p.
2. Kahovec J., Pospíšil J. Přehled komerčních antioxidantů, Dodatek k monografii J. Pospíšil Antioxidanty – Praha; Academia, 1968. – 274 p.
3. Химические добавки к полимерам. Справочник. 2-е издание, переработанное и дополненное / Под ред. Масловой Н. П. –М.: Химия, 1981. -262 с.
4. Ершов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А. Пространственно-затрудненные фенолы – М.: Химия, 1972. -351 с.
5. Горбунов Б. Н., Гувич Я. Н., Маслова Н. П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. – М.: Химия, 1981. -368 с.
6. Рогинский В. А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988, 247 с.
7. Городецкий Е. Т. Экстракционный способ получения 2,2'-метилен-бис-(6-третбутил-4-метилфенолу) // Нефтехимия. – 1988. – 28. - #6. –с. 852-856.
8. Гушанская П. Г., Гонор А. А., Сычева Л. Ф., Белова Н. П., Соловьев С. М. Отработка технологии получения бисфенольных присадок на опытно-промышленной установке.

Совершенствование технологии производства присадок. Материалы симпозиума стран-членов СЭВ. Киев 25-30 мая 1976 г. / «Наукова думка», Киев-1976, с.50-54.

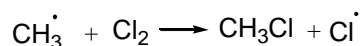
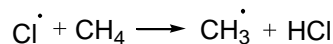
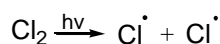
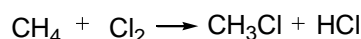
9. Гринберг А.А., Сорокин Э. С., Гурвич А. А., Лиакумович А. Г., Мичуров Ю. И. Синтез 2,6-диалкилфенолов. Хим. пром., 1971, №1, с.28-30.

А. С. 236484 (СССР). Способ получения 2,6-дитретбутилфенолу / Гринберг А.А., Сорокин Э. С., Гурвич А. А., Лиакумович А. Г., Мичуров Ю. И.

## 2.2. Галогенування

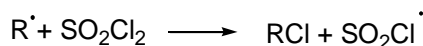
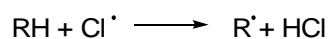
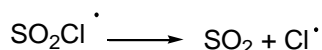
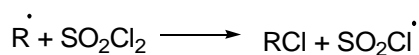
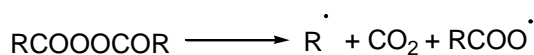
Галоген в органічну сполуку вводять двома способами: заміщенням і приєднанням. Пряме заміщення атомів водню на галоген відбувається при насиченому, ненасиченому атома вуглецю та в ароматичній системі.

Агентами галогенування є вільні галогени, змішані галогени (наприклад BrCl), генератори вільних галогенів(SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), речовини, що містять позитивно заряджений атом галогену (гіпохлорити, N-бромсукцинімід). Галогенування аліфатичних вуглеводнів – типовий ланцюгово-радикальний процес.



Обрив ланцюга відбувається при рекомбінації атомів хлора або в реакції атома хлора з метильним радикалом.

Реакція метану з хлором протікає дуже брудно і веде до суміші моно- і полігалогенідів. Для хлорування можна застосувати хлористий сульфурил у присутності перекисних сполук (джерело вільних радикалів).

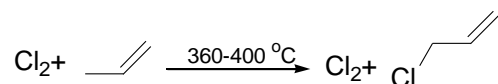


Фотохімічне бромовання значно повільніше, ніж хлорування. Фотохімічне йодування не відбувається.

Радикально-ланцюговий механізм галогенування аліфатичних сполук підтверджується кінетичними даними, ефективністю УФ-опромінення, або каталітичною дією перекисних сполук. Хлорування та бромовання ароматичних вуглеводнів відбувається за іонним механізмом чи участю галоген-катиона. Так при галогенування іодистим хлором, що має будову  $\Gamma^+ \text{Cl}^-$  завжди утворюються іодисті, а не хлорні сполуки. Крім того хлорування ароматичних сполук каталізується кислотними агентами типу  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ , які полегшують гетеролітичне розщеплення молекули галогена з утворенням активного катиона. Проте, при високих температурах можливе галогенування ароматичних сполук за  $\text{Br}$  радикальним механізмом. Так, бромовання бензолу при  $450-500^\circ\text{C}$  веде переважно до утворення м-дибромбензолу, тоді як згідно з правилами орієнтації повинна би утворитись суміш о- та п-дибромбензолів. Різниця в механізмах галогенування аліфатичних та ароматичних сполук сприяє тому, що галогенування алкіл ароматичних сполук можна направляти або в ядро (каталіз  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) або в боковий ланцюг (УФ-опромінення).

Флуор, як найбільш електронегативний елемент, не утворює  $\text{F}^+$ , тому флуорування завжди відбувається за радикальним механізмом, причому, дуже бурхливо навіть за низьких концентрацій реагентів. Тому для прямого флуорування застосовуються такі генератори флуора як  $\text{CoF}_3$ . Як бромуючий агент широко застосовують  $\text{N}$  – бромсукцинімід.

Хоча для олефінів характерне приєднання галогенів за подвійним зв'язком, за підвищених температур вдається заміщення атомів водню із збереженням подвійного зв'язку.



### Заміщення ОН-груп на галоген

Один з найбільш загальних способів одержання галогеноводнів. Особливо легко здійснюється перехід від третинних спиртів до трет-галогенідів. Так,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  утворюється обробленням  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  конц.  $\text{HCl}$  на холоді. Для вторинних і особливо первинних спиртів потрібне нагрівання з  $\text{HX}$ . Деколи застосування  $\text{ZnCl}_2$  полегшує заміщення. Застосування галогенідів мінеральних кислот ( $\text{PBr}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$  та ін.) у безводному середовищі краще всього у присутності піридину, є досить зручним способом заміщення спиртової групи на галоген.

### Обмін галогенів у галогеноводнях

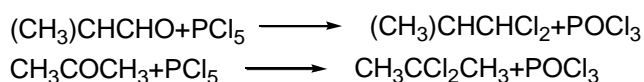
Метод застосовується переважно для отримання флуористих і іодистих сполук. Нагрівання хлоридів з  $\text{SbF}_3$  ( з добавкою  $\text{Br}_2$  або  $\text{SbCl}_5$ ) веде до утворення флуористих сполук.



При дії хлоридів на NaI в ацетоні випадає осад NaCl і гладко утворюється відповідний іодит (реакція Фінкельштейна).

### **Обмін кисню в карбонільних сполуках на галогени**

В реакції альдегідів або кетонів з  $\text{PCl}_5$  утворюються гемінальні диальдегіди.

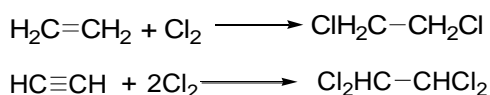


### **Заміна аміногрупи в ароматичному ядрі на галоген**

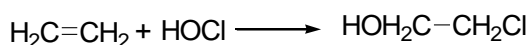
Ароматичні аміни після діазотування можна перетворити в галогеніди. Так, від  $\text{ArN}_2\text{X}$  можна перейти до  $\text{ArX}$  при дії  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (реакція Зандмеєра) або  $\text{Cu}$  (реакція Гаттермана). Таким же способом із застосуванням  $\text{ArN}_2\text{BF}_4$  можна ввести F в ароматичне ядро замість  $\text{NH}_2$  – групи (реакція Шимана).

### **Приєднання галогенів до ненасичених сполук**

Є одним із основних способів одержання віцинальних галогенідів.



При приєднанні до олефінів хлорноватистої кислоти (розчин  $\text{Cl}_2$  у воді) утворюється хлоргідрин.



Реакції приєднання не притаманні аренам. Проте, бензол на світлі або під УФ – опромінення приєднує три молекули хлору з утворенням гексахлорциклогексану.

### **Приєднання галогеноводнів до ненасичених сполук**

Найлегше приєднується HI, складніше HCl і HF за правилом Морковнікова. У випадку HBr порядок приєднання залежить від умов реакції.

Як галогенуючі агенти найважливіші галогени і галогеноводневі кислоти. Але вони викликають інтенсивну корозію навіть сталеві апаратури, особливо за наявності слідів вологи. Для зменшення корозії необхідно застосовувати сухі реагенти. Для хлорування часто

використовують хлор-газ, що одержують електролізом водних розчинів кухонної солі. Такий газ містить ~92% об. хлору з домішками азоту, кисню і діоксиду вуглецю.

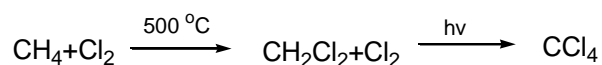
Галогеноводні здебільшого застосовують у безводному стані. Всі вони подразнюють слизову оболонку дихальних шляхів, а HF ще й руйнує шкіру і кістки. У промисловості тепер замість дорогих реагентів на зразок тіонілхлориду використовують доступніший хлорангідрид вугільної кислоти  $\text{COCl}_2$ , хоча це дуже отруйний продукт.

Процеси хлорування поділяють на рідкофазні і газофазні. Зі всіх способів рідкофазного хлорування найпоширеніший спосіб фотохімічний (до  $70\text{-}80^\circ\text{C}$ ). У присутності інгібіторів процесу температурні межі  $70\text{-}120^\circ\text{C}$ . Тиск близький до атмосферного. Рідкофазне галогенування ґрунтується на пропусканні газоподібного галогену крізь рідку масу. Утворений внаслідок реакції галогеноводень десорбується і відокремлюється від розчину у вигляді газу.

Рідкофазне галогенування здійснюється за таких умов:

- Якщо вихідні або кінцеві продукти є термічно нестабільними;
- При введенні у молекулу вихідної речовини багато атомів галогену.

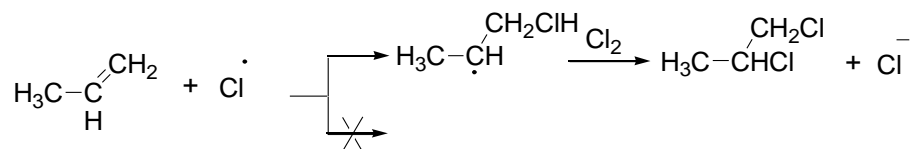
Так, хлорування метану спочатку відбувається у газовій фазі, а потім у рідкій



При газофазному хлоруванні відбуваються процеси введення у молекулу атома галогену та піроліз самої молекули. Температуру процесу і час контакту реагентів підбирають так, щоби розщеплення було мінімальне. Так, хлорування метану проводять при  $500^\circ\text{C}$ , а пентанів – тільки при  $250\text{--}275^\circ\text{C}$ . Час контакту при хлорування становить  $2\text{--}5$  с. Для розщеплення молекули потрібні десятки секунд.

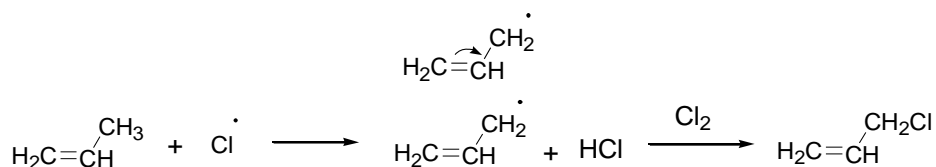
Хлорування ненасичених сполук поділяють на низькотемпературне (до  $250^\circ\text{C}$ ), високотемпературне (понад  $250^\circ\text{C}$ ) та хлорування на світлі у газовій фазі. Низькотемпературне хлорування відбувається в присутності хлоридів металів за йонним механізмом через стадії утворення  $\pi\text{--}\sigma$  комплексів. Високотемпературне хлорування відбувається без каталізаторів за радикальним механізмом. За радикальним механізмом відбувається також хлорування у газовій фазі на світлі. Уразі пропілену утворюється 1,2 – дихлопропан. Утворений на світлі радикал  $\text{Cl}\cdot$  гомолітично розриває  $\pi$  – зв'язок, приєднує до одного з двох атомів вуглецю подвійного зв'язку, утворюючи стабільний вторинний радикал. Подальша реакція з молекулою хлору дає продукт приєднання.



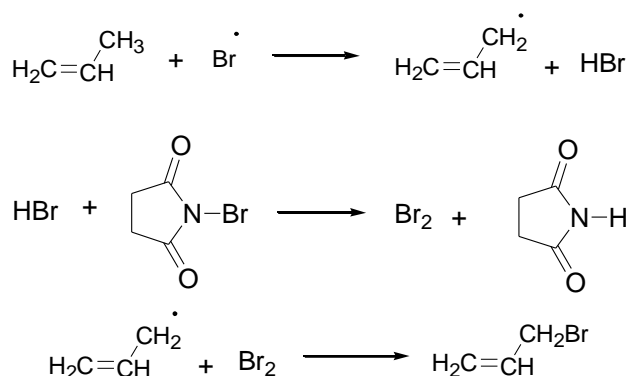


Проте хлорування пропену за температури  $\sim 500^\circ\text{C}$  (за дечкими джерелами  $360 - 400^\circ\text{C}$ ), що також відбувається за радикальним механізмом, приводить до хлористого алілу (так зване алільне хлорування).

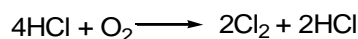
Вважають, що при таких високих температурних переважно утворюється стійкий радикал алілу. Стабільність алільного радикалу пояснюється спряженням етиленового зв'язку з атомною орбітою неспареного електрона



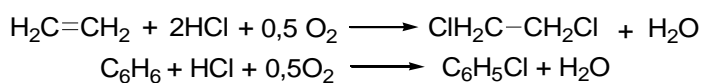
Бромовання алкенів в алільному положенні N-бромсукцинімідом відбувається в м'яких умовах.



Під час хлорування виділяється велика кількість газоподібного хлористого водню, що кородує апаратуру. Тому його перетворюють в реакції з киснем при  $400 - 500^\circ\text{C}$  у присутності солей міді та заліза на хлор (метод Дікона).

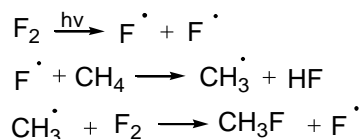


Метод широко застосовують для окиснювального хлорування олефінових і ароматичних вуглеводнів.

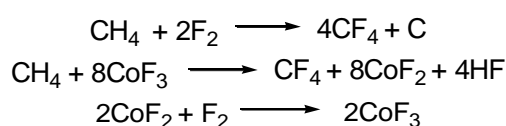


### **Флуорування**

Флуорування алканів – дуже екзотермічний процес, тому

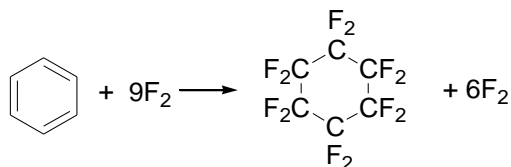


Аліфатичні вуглеводні згорають в атмосфері флуору з утворенням тетрафлуористого вуглецю або сажі і флуористого водню. Тобто, реакція може спричинити спалах або вибух. Спокійніше реакція відбувається у разі розведення флуору і пари органічної речовини речовини інертним газом (азотом) або проведення реакції у рідкій фазі, застосовуючи стійкі до дії флуору розчинники (напр., флуоровуглеводні), а за низьких температур – чотирихлористий вуглець або м'які флуоруючі агенти, наприклад флуорид кобальту (III).



Спокійніший перебіг реакції у присутності флуоридів металів зумовлений значним зниженням теплового ефекту порівняно з дією молекулярного флуору.

При флуоруванні алканів, алкенів і аренів переважно утворюються перфлуоралкани та перфлуорциклопарфіни



Монофлуориди одержують заміщенням атомів хлору на флуор. У промисловості застосовують такі процеси: каталітичне флуорування, метилофлуорування, електрохімічне флуорування.

Каталітичне флуорування здійснюється в апараті з мідними стружками, покритими шарами срібла. З флуором утворюється дифторид срібла, який реагує з вуглеводнем і переходить у фторид срібла. Останній знову переходить у дифторид під дією флуору. Оптимальна температура процесу - 150 – 280 °С. Вихід цільового продукту 40 – 90 %. Металофлуоридний процес використовує горизонтальні апарати періодичної дії, що заповнені наполовину флуоридами кобальту. Температура на вході в реактор 150 – 200 °С, на виході 300 – 380 °С. Тривалість контакту 2 – 3 хв.

При цьому ~ 50% трифлуориду кобальту перетворюється на дифлуорид, який регенерується у трифлуорид пропусканням при 250 °С розбавленого азотом вільного флуору.

Електрохімічне флуорування передбачає електроліз безводного флуористого водню у присутності флуоридів металів. Флуор, що виділяється на аноді, реагує з органічною речовиною, що розчинена або емульгована у рідкому флуористому водні. Процес відбувається при напрузі 5 – 6, густині струму (0,02 А/см<sup>2</sup>).

Найкращі результати електрохімічного флуорування досягнуті при одержанні перфлуорхаміщенних карбонових кислот, етерів, естерів та інших сполук, та інших сполук, що розчиняються у рідкому флуористому водні.

В реакціях флуористого водню з хлорофтором, чотирьохлористим вуглецем, гексахлоретаном одержують ряд флуоропохідних, що застосовуються як холодоагенти (фреони). Найбільше застосовують фреон-12, фреон-22, фреон-113. Для глибоко охолодження використовують фреон – 13 і фреон – 23.

$\text{CCl}_2\text{F}_2$  фреон - 12

$\text{CHClF}_2$  фреон – 22

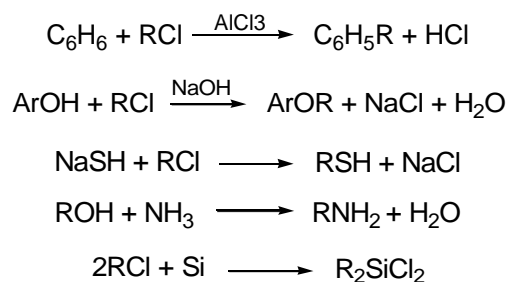
$\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CClF}_2$  фреон –113

$\text{CClF}_3$  фреон –13

$\text{CHF}_3$  фреон –23

### 2.3.Алкілування

Алкілування класифікують за типом зв'язку, що утворюється: С – алкілування, О – та S – алкілування, N – алкілування і т.п.

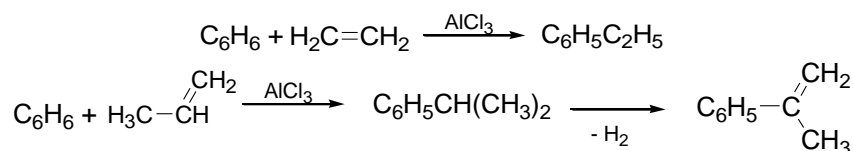


У якості алкілувальних агентів застосовують алкени і алкіни, хлоропохідні органічних сполук, спирти, етери, естери, оксиди олефінів.

Алкілування олефінами відбувається, зазвичай, за йонним механізмом та класифікується протонними та апротонними кислотами.

Алкілування хлоропохідних спостерігається в електрофільних, нуклефільних та радикальних процесах. Каталізують процеси алкілування  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , безводний  $\text{HF}$ , фосфатна кислота, п-толуол сульфокислота, йонообмінні смоли та інші.

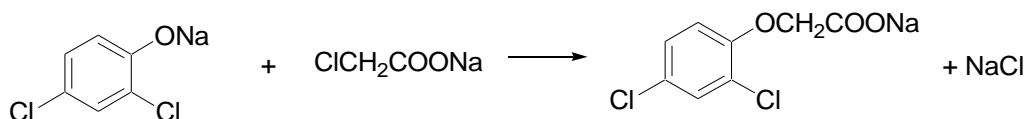
До багатотоннажних продуктів алкілування належать етил – та ізопропілбензол. Їх отримують алкілуванням бензолу етиленом та пропіленом у присутності  $\text{AlCl}_3$ .



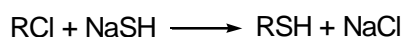
Основну кількість ізопропілбензолу використовують для одержання фенолу і ацетону. Дегідруванням ізопропілбензолу отримують  $\alpha$  – метил стирол (мономером для синтезу каучуку).

Алкілуванням п – крезолу ізобутиленом одержують відомі антиоксиданти 2,6-ди-трет-бутил-2-крезол (іонол).

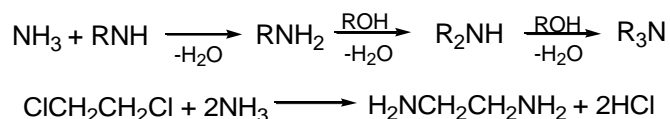
Прикладами промислового О-алкілування є одержання етил-, бензил целюлози та карбоксиметил целюлози, гербіцидів 2,4 – Д і 2,4,5 – Т (2,4 – дихлорфеноксиоцтова, 2,4,5 – трихлорфеноксиоцтова кислота).



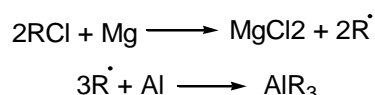
S – алкілуванням отримують алкілмеркаптани



Для алкілування аміаку або амінів використовують хлорпохідні і спирти.

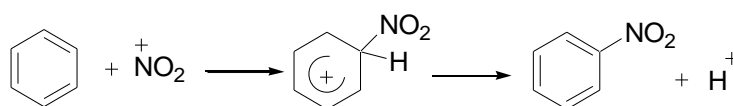
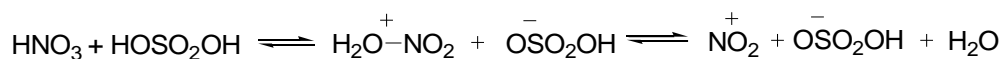


Синтез алюміній триалкілів ґрунтується на реакції галогеналкілів сплавом алюмінію і магнію. Алюміній триалкіли (каталізатори Циглера) застосовують для каталізу реакцій полімеризації.



## 2.4. Нітрування

Арени нітрують сумішшю нітратної та сульфатної кислоти, в якій утворюється активний нітрувальний агент – йон нітронію  $^+\text{NO}_2$ .

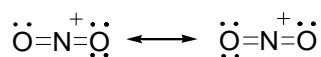


Нітробензол – перший представник нітроаренів. Нітросполуки з нітрогрупою в ароматичному ядрі мають більше промислове значення, ніж аліфатичні нітропохідні, можливо, завдяки легкості їх одержання. Нітробензол виробляють нітруванням бензолу 60 – 100% -го нітратною кислотою у концентрованій сульфатній кислоті при 45-50 °С. За таких умов процес сульфування практично не відбувається, оскільки швидкість нітрування ~ в 1000 разів більше, ніж сульфування. Сама нітратна кислота (без сульфатної) нітрує набагато повільніше. До того ж, оскільки вона сильніший окиснювач, то переважають реакції окиснення.

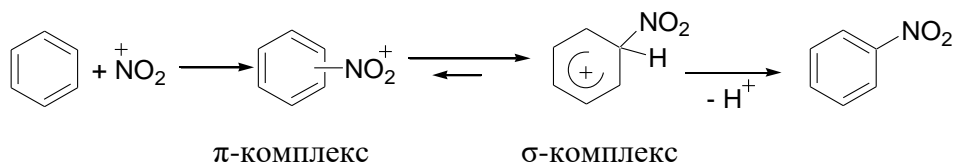
У середовищі самої концентрованої нітратної кислоти концентрація нітроній – катіону, вирігдно, недостатня для ефективного нітрування аренів, оскільки рівновага в реакції зміщена вліво:



Стабільність катіона нітронію зумовлена частковою взаємодією неподілених електронних пар атома кисню з вакантною p – орбіталлю атома азоту.



Процес нітрування бензолу починається з утворення  $\pi$  – комплексу, що повільно перетворюється в  $\sigma$  – комплекс.

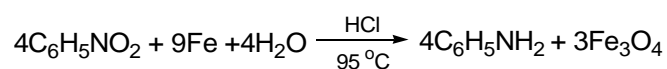


Нітробензол виробляють періодичним способом в реакторах з мішалками нітруванням бензолу нітрувальною сумішшю (57 % сульфатної кислоти, 35 % нітратної кислоти, 8 % води) при 50 °С і атмосферному тиску впродовж 1 год. Нижній водно – кислотний шар відокремлюють, верхній – промивають теплою водою і 2% - м водним розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Із сирого нітробензолу відганяють непрореагований бензол (1%) і остаточно цільовий продукт ректифікацією.

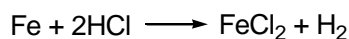
Процес має певні недоліки – значні витрати кислот (500 кг нітратної кислоти, 800 кг сульфатної кислоти на 1000 кг нітробензолу) та велика кількість стічних вод. Значно економічнішим є метод, випробований у Японії, за яким нітрування ведуть нітроген (IV) оксидом у суміші з озоном або киснем за наявності ферум (III) хлориду у м'яких умовах (0 °С, нейтральне середовище). Побічні продукти відсутні.

Нітробензол використовують, насамперед, для виробництва аніліну. Вперше відновлення нітробензолу до аніліну сірководнем було здійснено м. Зініним у 1842 р. Після чого розпочалося промислове застосування аніліну.

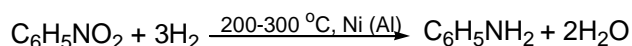
Донедавна промисловим способом виробництва аніліну було відновлення нітробензолу чавунними ошурками за наявності невеликої кількості ??? кислоти.



Вважається, що спочатку залізо реагує з HCl з утворенням хлориду феруму (II), котрий каталізує реакцію і зв'язує кисень нітрогрупи.



Сьогодні промислового значення набуло каталітичне відновлення нітробензолу в присутності міді (парофазний метод) або нікеля Ренея (рідкофазний метод).



При нітруванні толуолу за температури 40 °C утворюється суміш мононітротолуолів (58 – 59% орто – , 4 – 5% метил – , 36 – 39% пара – ізомерів), за температури 70 – 80 °C – динітротолуоли (суміш 2,4 – і 2,6 – ізомерів) і в кінці – 2,4,6 – тринітротолуол (тротил – найбільш поширена вибухова речовина).

Взаємодія олефінів з концентрованою азотною кислотою призводить до розщеплення подвійного зв'язку з утворенням кетонів, альдегідів і карбонових кислот. Олефіни нітруються діоксидом азоту зазвичай в середовищі CCl<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> та ін. Ефективним нітурвальним агентом є N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При температурах від – 11,2 до 140 °C молекули NO<sub>2</sub> та N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> знаходяться в рівновазі (т. кип NO<sub>2</sub> 21 °C). У разі пропускання пропілену через рідкий N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при температурах від – 11 до 20 °C утворюється два продукти - динітропохідне і нітронітрит. Останній з надлишком NO<sub>2</sub> або при насиченні киснем легко перетворюється в β – нітронітрат. Аналогічні продукти утворюються при дії N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> з етиленом. При обробленні їх повітрям утворюється рівна кількість динітроетану і етиленнітронітрату.

При обробленні водою нітроетерна група гідролізується в результаті чого утворюється β-нітроетиловий спирт, під впливом дегідратувальних засобів переходить в нітроетилен.

У разі нітрування етилену конц. Нітратною кислотою утворюється тринітрометан. Цікавим є процес тримання метакрилової кислоти через нітрування ізобутеленом чотири оксидом азоту у розчині 55%-ї нітратної кислоти.

Нітрування ацетелену конц. азотною кислотою у присутності нітрату ртуті при 50 °C утворюється нітрофорт.

Вихід нітрофорту 60 – 75%. Решта ацетилену окиснюється до діоксиду вуглецю, азоту і води.

У присутності конц. сульфатної кислоти утворюється тетранітрометан.

Алкани конц. азотною кислотою або сумішшю нітратної і сульфатної кислот не нітруються, а окиснюються. Вперше виконав нітрування алканів, точніше гексану, М. Коновалов (1888 р.) розведеною (10 – 20%) нітратною кислотою в запаяних ампулах при нагріванні до 150 °С. Він одержав з 63%-м виходом 2 – нірогексан.

Пізніше нітрування в газовій фазі розвинуто у працях американського хіміка Г.Хасса(1936 р.). Під час нітрування у газовій фазі рвуться як С–Н, так і С–С, тобто процес супроводжується крекінгом вуглеводнів.

При нітруванні утворюється суміш нітропарафінів . Так, при нітруванні пропану у газовій фазі (400 – 450 °С, тривалість контакту 0,5-2,0с, тиск 0,5 – 1,0 мПа, 40 – 70 % нітратна кислота). Утворюється, %: нітрометан – 25; нітроетан – 10; 1-нітропропан – 25 ; 2-нітропропан – 40.

Зараз відомі такі промислові способи нітрування парафінів:

- У газовій фазі при 350-500 °С нітратною кислотою;
- У рідкій фазі при 100-200 °С 50 – 70% -ю нітратною кислотою;
- У рідкій або газоподібній фазі чотириоксидом азоту

Нітрування у газовій фазі має промислове значення для нижчих алканів . Для вищих алканів ефективним є рідкофазне нітрування . Нітроциклогексан з виходом 60% отримують при нітруванні 35%-ю нітратною кислотою за температури 120-125 °С і тиску 0,4-0,5 мПа. Побічними продуктами є адипінова кислота.

Нітрування як у рідкій, так і газовій фазах відбувається за радикальним механізмом за участю нітроген (IV) оксиду, що має неспарений електрон. Він утворюється за участю нітритної кислоти, що завжди начвна у розведеній нітратній кислоті.

У концентрованій нітратній кислоті (60-70%) радикал  $\cdot\text{NO}_2$  утворюється в результаті розпаду молекул нітратної кислоти.

На відміну від реакцій галогенування радикальне нітрування не відбувається за ланцюговим механізмом, бо не утворюється жоден проміжний вільний радикал.

## 2.5 Сульфування

Алкани за звичайних умов стійкі до дії сульфатної кислоти. При нагріванні сульфатна кислота виступає окисником. Лише олеум здатен повільно сульфувати алкани. У промисловості введення сульфогрупи в алкани здійснюється методом сульфохлорування і сульфоокиснення.

При УФ-опроміненні або у присутності ініціаторів вільних радикалів (пероксиди, тетраетил свинець та інші) алкани вступають в реакцію радикального заміщення із сумішшю сульфур (IV) оксиду і хлору.

Поряд з алкансульфохлоридами повинні утворюватись хлор похідні, як результат ланцюгового процесу хлорування. Для пригнічення галогенування реакцію сульфохлорування проводять з великим надлишком сульфур (IV) оксиду, який відіграє роль «перехоплювача» алкіл радикалів. Атоми водню біля вторинного вуглецю атома заміщуються легше, ніж біля первинного. Біля третинного вуглецевого атома водень не заміщується, мабуть, через просторові перешкоди. Процес сульфохлорування з подальшим лужним гідролізом алкілсульфохлоридів лугами або содою набув важливого промислового значення.

Солі сульфоокислот застосовують як миючі (пральні) засоби, поверхнево-активні речовини (ПАР).

Алкільна група надає солям ліпофільні властивості, а йонна сульфатна група – гідрофільні. У солей з алкільною групою, що має  $C_8 - C_{16}$  атомів вуглецю, ліпофільні та гідрофільні властивості збалансовані так, що ці сполуки емульгують у воді жири та оливи. Синтетичні детергенти застосовують у промисловості і побуті у величезних кількостях, що призводить до забруднення довкілля. Певні бактерії водного середовища розкладають солі алкансульфоокислот із нерозгалуженим карбоновим ланцюгом, але неефективні для алкансульфонових кислот із розгалуженим ланцюгом.

Крім того, використання хлору також завдає шкоди довкіллю. З цієї причини процес сульфоокиснення вигідніший, ніж сульфохлорування. Механізм сульфоокиснення також вільнорадикальний.

Алкени реагують на холоді з концентрованою сульфатною кислотою з утворенням алкілсульфатів  $ROSO_3H$ , тобто утворюється зв'язок  $C-O$ , а не  $C-S$ . Алкілсульфати розкладаються водою з утворенням спиртів. Це використовується у промисловості для синтезу спиртів, ??? алкени порівняно одержуються під час крекінгу нафти. Приєднання сульфатної кислоти відбувається за правилом Марковнікова, і через те первинні спирти, крім етилового, цим методом не можна отримати.

Властивість алкенів розчинятися у сульфатній кислоті використовується для розділення алкенів різної будови, а також для їхнього очищення від алканів і галогеналканів, які в сульфатній кислоті не розчинні. Так, етилен поглинається лише концентрованою сульфаною кислотою (98%), пропілен – 75-80%-ю, а ізобутилен може поглинитися уже 35 – 50% - ю сульфатною кислотою. Отже, застосовуючи сульфатну кислоту певної концентрації



можна виділяти певний олефін у вигляді водорозчинної алкілсульфатної кислоти, яку потім гідролізують окремо до певного спирту.

Ненасичені сульфокислоти можна отримати при взаємодії олефінів з комплексною зв'язаним  $\text{SO}_3$  або з хлорсульфоною кислотою ( $\text{ClSO}_2\text{OH}$ ). Етилен з  $\text{SO}_3$  утворює циклічну сполуку – піросульфон (карбіл сульфат)

Ароматичні сульфокислоти одержують прямим сульфуванням аренів. Реакція сульфування зворотна. Для зміщення рівноваги в бік сульфопохідних необхідно вилучити з реакційної суміші воду (65%-а сульфатна кислота перестає сульфувати) або застосовувати сульфуруючі реагенти, що не утворюють при реакції води. Як сульфууючі реагенти використовують 80-100%- у сульфатну кислоту, оксид сірки (VI)  $\text{SO}_3$  (олеум), хлорсульфоновою кислоту ( $\text{ClSO}_2\text{OH}$ ), піридинсульфоновою кислоту  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3$ , діоксансульфотриоксид, сульфурил хлорид  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Вважають, що сульфувальним агентом є гідросульфонієвий катіон  $^+\text{SO}_2\text{OH}$ , що утворюється в середовищі сульфатної кислоти або триоксид сірки у вигляді йонної пари чи піросульфатної кислоти  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ).

Електрофільний центр у гідросульфонієвому катіоні розміщений на атомі сірки внаслідок різної електронегативності кисню (3,5) і сірки (2,5), що викликає зміщення електронної густини до атомів кисню. У випадку триоксиду сірки електронний дефіцит на атомі сірки ще більший, внаслідок чого він є ефективнішим сульфууючим агентом, ніж гідросульфонієвий катіон.

Бензен аналогічно іншим реакціям електрофільного заміщення, сульфурується важче порівняно з його гомологами. Бензен сульфурується олеумом за температури 40-50 °C, а при сульфуванні толуола олеумом потрібне навіть охолодження до 0 °C. Отримані аренсульфокислоти відокремлюють від надлишку сульфатної кислоти за допомогою солей Барію, які, на відміну від барій сульфату, розчинні у воді. Для виділення аренсульфонової кислоти можна наситити розчин натрій хлоридом, внаслідок чого відбувається їх «висолювання».

Механізм сульфування включає утворення  $\sigma$ -комплексу і відщеплення протона від комплексу. Кінетичні дослідження механізму показали, що сульфування дейтеро бензену відбувається в 5-8 разів повільніше, ніж бензену (ізотопний ефект). А це означає, що лімітуючою стадією сульфування є не утворення  $\sigma$ -комплексу, а відщеплення від нього протону або дейтерію.

Побічним продуктом сульфування олеумом за надлишку бензену можуть бути сульфони. Сульфувальним агентом в цих умовах може бути сама сульфокислота.

Активним сульфувальним агентом є хлорсульфонова кислота . З бенzenом вона реагує за м'яких умов ( $0^{\circ}\text{C}$ ), ніж олеум.

З надлишком хлорсульфатної кислоти утворюється хлорангідрид сульфокислоти. Сульфуванням бензену олеумом можна отримати ди – і трисульфонові кислоти (м – і п – ізомери), о – ізомер не утворюється через просторові утруднення.

### **Бензенсульфокислота (бензенсульфонова кислота)**

У безводному стані безбарвна , кристалічна (т.топл.  $51^{\circ}\text{C}$  ), гігроскопічна речовина. Технічна кислота – рідина темного кольору, що містить домішки сульфатної кислоти і води. Одержують сульфурованням бензолу концентрованою сульфатною кислотою, олеумом або сульфатним ангідридом . Найактивнішим з них є сульфатний ангідрид (рідина з т . топл.  $16,8^{\circ}\text{C}$ , т. кип.  $44,7^{\circ}\text{C}$ ), який для сульфування використовують у вигляді комплексів з піридином, діоксаном, диметилформамідом. Сульфування сульфатною кислотою – зворотній процес, тому застосовують надлишок сульфатної кислоти, оскільки вода, що утворюється, розбавляє сульфатну кислоту, а та за концентрації 65% перестає сульфувати.

У багатотонажному виробництві використовують каскад реактивів, в яких підтримують різну температуру відповідно до зміни концентрації сульфатного агента . В іншому технологічному варіанті сульфування відбувається при  $160 - 180^{\circ}\text{C}$  з відгонкою води в реакційних колонах, куди знизу до сульфатної кислоти подають пари бензолу. Сульфомаса, що рухається згори донизу, збагачується бензолсульфокислотою та збіднюється на сульфатну кислоту. Реакцію можна ввести доти, поки вона не сповільниться внаслідок розбавлення сульфатної кислоти продуктом сульфування. Очищають сульфомасу від сульфатної кислоти через кальцієві чи барієві солі або висолюванням аренсульфонових кислот хлоридом натрію. Сульфування бензену сульфатним ангідридом має ряд переваг порівняно із сульфатною кислотою чи олеумом. Не утворюється вода, не утворюється сульфатна кислота, використання  $\text{SO}_3$  близьке до теоретичного. Відомі два варіанти процесу:

- Сульфування паром сульфатного ангідриду;
- Сульфування сульфатним ангідридом у розчині сульфітного ангідриду.

За першим варіантом сульфатний ангідрид переводять у пароподібний стан та у потоці інертного газу або повітря барботують крізь реакційну  $40 - 60^{\circ}\text{C}$ . Процес контролюється за допомогою інтенсивного охолодження та розбавлення сульфатного ангідриду. За другим способом бензен сульфують 5%-им надлишком  $\text{SO}_3$  у рідкому сульфітному ангідриді за температури його викіпання ( $-10^{\circ}\text{C}$ ). Відведення тепла досягається завдяки випробуванню  $\text{SO}_2$ . Реакція протікає у гомогенному середовищі.

Бензосульфо кислота застосовується для виробництва фенолу. Це був перший синтетичний спосіб його отримання. Незважаючи на існування сучасного кумольного процесу виробництва фенолу, отримання фенолу через бензенсульфо кислоту не втратило свого значення в наш час. Хлораміни (хлорамін Б, дихлорамін Б), що утворюються хлоруванням амідів сульфо кислот, мають сильну дезинфікуювальну дію.

Аренсульфонаміди – основа для синтезу сульфонамідних препаратів, таких як

Серед сульфонамідних похідних є речовина, що в ~500 разів солодша ніж цукор. Це імід о-сульфобензойної кислоти (сахарин). Натрієва сіль сахарину під назвою кристалоза є товарним продуктом. Сахарин відкрив Ретзен у 1879 р.

Естери сульфо кислот, подібно до діалкілсульфатів, є сильними алкілувальними агентами, тому їх широко використовують в органічній хімії. Під час дії на аміни, феноли або спирти в лужному середовищі відбувається алкілування функціональних груп цих сполук.

## **2.6. Гідрування і дегідрування**

### **2.6.1. Гідрування**

Гідрування (приєднання водню) і дегідрування (відщеплення водню) пов'язані динамічною рівновагою, яке залежить від температури і тиску водню. На одному і тому ж катализаторі за низьких температур відбувається гідрування, а за високих – дегідрування. Підвищений тиск сприяє гідруванню і гальмує дегідрування.

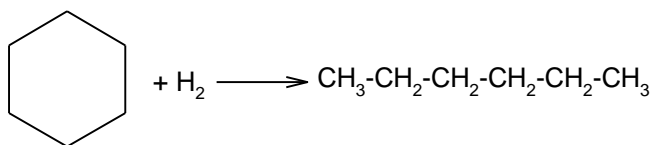
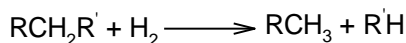
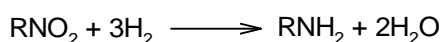
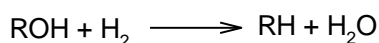
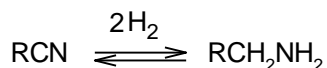
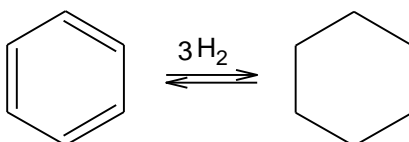
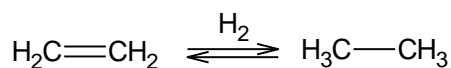
Практично гідрування частіше ведуть на металах, а дегідрування – на окисних катализаторах, які стійкіші за високих температур. При гідруванні і дегідруванні застосовують як прості, так і змішані катализатори. До простих катализаторів відносять метали Fe, Ni, Co, Pt, Pd, Os, Ru та інші оксиди металів ZnO, NiO, CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, PtO<sub>2</sub> та інші. До змішаних катализаторів відносять Pt - вугілля, Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni - кізельгур або високодисперсний нікель, нанесений на оксид алюмінію. Застосовують також суміші оксидів або скелетні катализатори. Останні отримують сплавленням металів (напр. Cu, Ni, Co) з алюмінієм або кремнієм та розчином їх в лузі. Скелетні катализатори характеризуються високою дискретністю.

Гідрування здійснюють як в рідкій, так і в газовій фазах, дегідрування – переважно в газовій фазі.

Необхідною умовою гідрування і дегідрування є адсорбція водню на поверхні катализатора. В умовах гідрування молекулярний водень активується (деколи до утворення

H<sup>+</sup>). Адсорбований водень, молекула, що гідрується, та атоми каталізатора утворюють активований комплекс, який перетворюється в продукт реакції, який десорбується з поверхні каталізатора. При гідруванні і дегідруванні будова активованого комплексу за умови однакового вуглеводневого скелету молекул, які приймають участь в цих процесах, одна й та ж, що обумовлює їх зворотність.

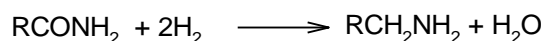
Реакції гідрування поділяють на три групи: приєднання водню за ненасиченими зв'язками (вуглець – вуглецевими зв'язками подвійними, в тому числі в ароматичних кільцях, потрійними, C=O зв'язками в альдегідах і кетонах C=N; C≡N зв'язками); приєднання водню до органічних речовин (карбонових кислот, спиртів, амідів кислот, нітросполук та інших), що супроводжується відщепленням води або інших речовин, що не містять вуглець; приєднання водню, що супроводжується розщепленням вуглець-вуглецевого зв'язку (деструктивне гідрування). Наведені нижче рівняння ілюструють всі три типи реакцій гідрування.



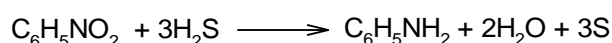
Другий і третій типи реакцій гідрування є незворотніми.

Деструктивне гідрування у промисловості використовують для одержання багатоатомних спиртів із целюлози, для отримання гліцерину і гліколіз із вищих багатоатомних спиртів, гідруванні вугілля (400-450°C, 200 ат., каталізатор MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>-NiS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), у процесах гідроочищення нафтових фракцій.

Гідрування азотистих сполук (амідів кислот, нітрилів, нітросполук) застосовують для одержання амінів, ізоціанатів, карбаматів. Відновлення амідів в аміни відбувається у присутності нікелю (250°C, 1-2 МПа), сульфідів нікелю, вольфраму і молібдену (300-330°C, 20 МПа) та інших каталізаторів.

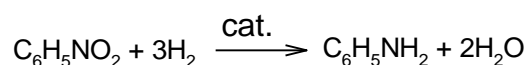


Процес одержання аніліну з нітробензену набув промислового значення після одержання його у 1842р. М.М.Зініним реакцією відновлення нітробензену гідроген сульфідом:

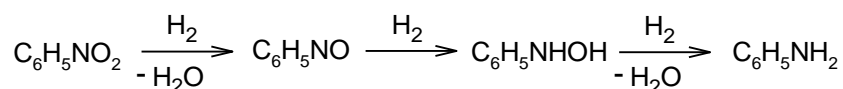


Варіант реакції Зініна – відновлення нітробензену чавунними ошурками за наявності невеликої кількості хлоридної кислоти (А.Бешам) донедавна був основним промисловим способом одержання аніліну.

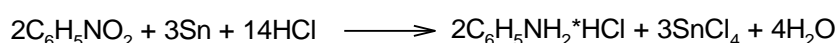
Зараз основним є каталітичне гідрування нітробензену до аніліну. Як каталізатор найчастіше використовують мідь у парофазному методі або нікель Ренея у рідкофазному відновленні.



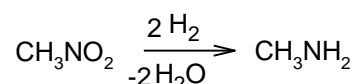
Реакція відбувається через низку проміжних стадій:



У лабораторії зручнішим відновником є металічне олово з міцною хлоридною кислотою:

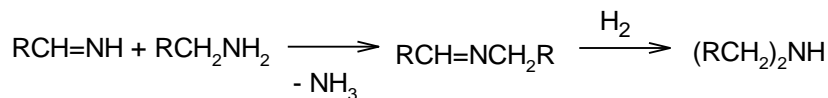
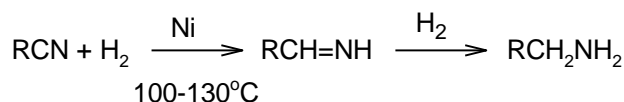


Гідрування аліфатичних нітросполук до амінів найчастіше здійснюють за участю нікелевого каталізатора (150-200°C, 1-5 МПа).



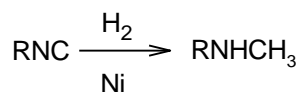
Але цей метод для аліфатичних сполук не набув такого значення, як для ароматичних амінів, оскільки аліфатичні нітросполуки менш доступні, ніж ароматичні нітропохідні.

Аналогічно гідрування нітрилів дає з високим виходом первинні аміни з домішкою вторинних:

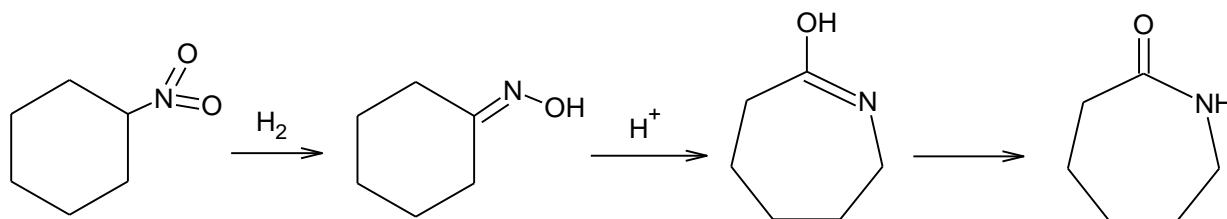


Щоб уникнути утворення вторинних амінів, гідрування нітрилів проводять в оцтовому ангідриді. Первинний амін, що утворюється, ацилюється й тому далі не зазнає перетворень.

Гідрування ізонітрилів дає вторинні аміни:

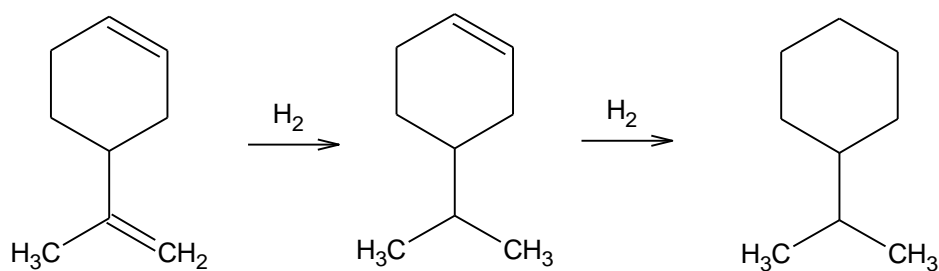


Один із промислових способів одержання капролактаму ґрунтується на відновленні нітроциклогексану до циклогексаноноксиму, який внаслідок перегрупування Бекмана, що відбувається під впливом концентрованих мінеральних кислот (практично використовують сульфатну), кислот Льюїса або фосфора (V) оксиду, перетворюється в капролактаму.



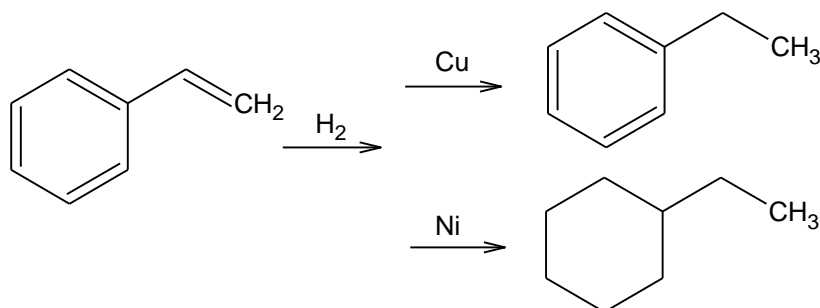
Гідрування нітроциклогексану проводять на змішаному каталізаторі зі срібла та оксидів цинку і хрому під тиском у спиртовому розчині при 100°C. Вихід оксиму становить приблизно 70%.

Гідрування олефінів має промислове значення під час перероблення нафтових фракцій. Зазвичай олефіни гідруються легко. Гідрування етилену у присутності металічного нікелю відбувається при 100-200°C і тиску 1-2 МПа. Дієнові вуглеводні з прямим ланцюгом гідруються легше, ніж вуглеводні з одним подвійним зв'язком, при чому приєднання відбувається в 1,4- або одночасно в 1,4- і 1,2- положення. У циклоолефінів за наявності подвійних зв'язків і в циклі і в бічному ланцюзі, у першу чергу гідрується бічний ланцюг, наприклад, у терпенів:



Ацетилени гідруються повільніше, ніж олефіни. Із гомологів ацетилену легше гідрується сполуки з потрійним зв'язком наприкінці ланцюга.

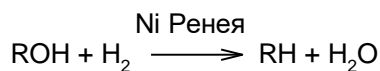
У промисловості для гідрування ароматичних вуглеводнів застосовують нікель і хром ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Процес відбувається при  $120\text{-}200^\circ\text{C}$  і тиску  $1\text{-}5$  МПа. Гомологи бензолу гідруються з меншою швидкістю, ніж бензол. У присутності мідного каталізатора гідруються бічні ланцюги, нікелевий каталізатор забезпечує повне гідрування алкенілароматичних сполук.



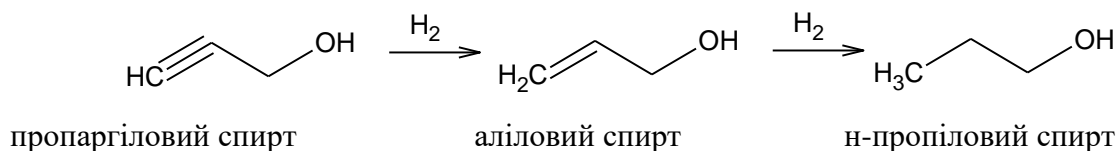
Конденсовані ароматичні сполуки гідруються ступінчасто:



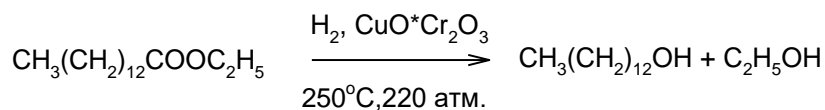
Спирти гідрують у присутності нікелю Ренея до вуглеводнів.



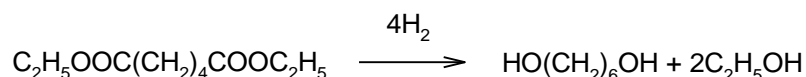
Селективне гідрування ненасичених спиртів зі збереженням гідроксильної групи здійснюють у присутності металічних каталізаторів (Co, Cu, Pd, Ni).



Каталітичне гідрування естерів над платиновими каталізаторами нікелем Ренея або купрум-хромітовим каталізатором приводить до утворення первинних спиртів з високим виходом.

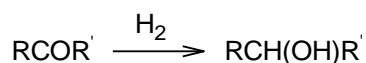
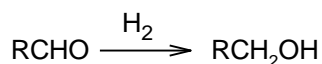


Естери двоосновних кислот внаслідок гідрування утворюють гліколіз. У промисловості гідруванням адипінової кислоти або її естерів одержують гексаметиленгліколь-1,6, що застосовується у виробництві поліефірних і поліуретанових смол.

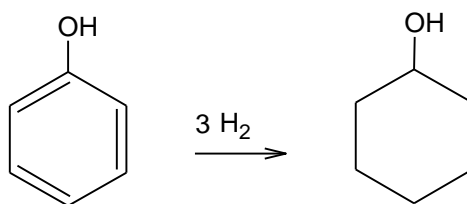


Гідруванням фракцій карбонових кислот  $\text{C}_7\text{-C}_9$  одержують суміш спиртів, які використовують у виробництвах пластифікаторів, флотоагентів тощо.

Альдегіди відновлюються у первинні спирти, кетони – у вторинні. Каталізують гідрування альдегідів і кетонів платина, мідь, скелетний нікель. Альдегіди гідруються легше ( $50\text{-}150^\circ\text{C}$ ) від кетонів ( $200\text{-}250^\circ\text{C}$ ). Тиск сприяє гідруванню.



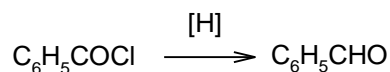
Відновленням фенолу на нікелевому каталізаторі ( $130\text{-}150^\circ\text{C}$ ,  $0.5\text{-}2$  МПа) у промисловості одержують циклогексаном, що є вихідним продуктом для одержання адипінової кислоти і капролактаму і на цій основі – капрону (перлону) і капілону.



Відновленням бензальдегіду одержують бензиловий спирт.



Що раз ширшого застосування набуває відновлення хлорангідридів ароматичних кислот до альдегідів. Реакцію ведуть на паладієвих і нікелевих каталізаторах, отруєних сіркою, щоб запобігти відновленню до спиртів.





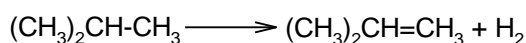
## 2.6.2. Дегідування

Зі всіх процесів дегідування найбільше промислове значення мають:

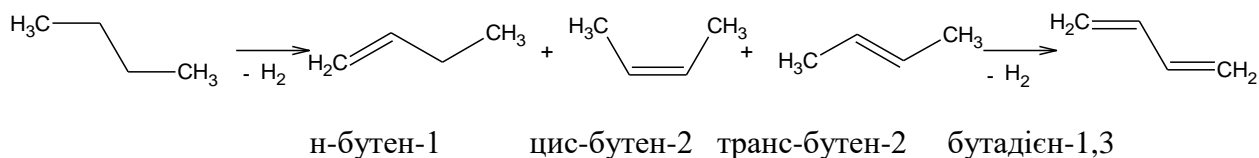
- дегідування парафінів (одержання бутадієну-1,3, ізопрену, ізобутилену)
- дегідування алкілароматичних сполук (одержання стиrolу та інших сполук)
- дегідування та окиснювальне дегідування спиртів та амінів

Дегідування парафінови вуглеводнів проводять за високих температур (500-600°C) у присутності оксидних каталізаторів.

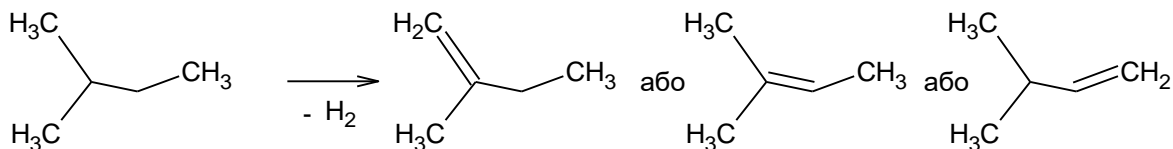
Дегідуванням ізобутану в одну стадію отримують ізобутилен.



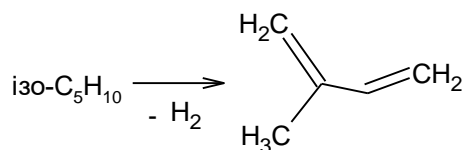
Бутадієн-1,3 одержують дегідуванням н-бутану.



Ізопрен (2-метилбутадієн-1,3) можна отримати декількома методами: так званим діоксановим методом з ізобутилену і формальдегіду через 4,4-диметилдіоксан-1,3, методом Фаворського конденсацією ацетилену з ацетоном з утворенням диметилацетиленілкарбінола, його гідруванням в м'яких умовах до диметилвінілкарбінола та дегідратацією останнього. Але найпростішим методом є дегідування ізопентану через його низьку ціну і значні кількості в попутних газах. Ізопентан можна дегідувати в одну або дві стадії. При одностадійному дегідуванні вихід ізопрену нижчий. У двостадійному процесі ізопентан дегідується до ізоаміленів при 550-600°C у присутності оксиду хрому, нанесеного на оксид алюмінія. Ізоамілени і ізопентан розділяють екстрактивною і азеотропною дистиляцією. Ізоамілени подальше дегідується при пониженому парціальному тиску вуглеводнів, що досягається розбавленням їх водяною парою.



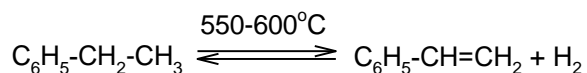
Дегідування всіх трьох ізоаміленів приводить до ізопрену.



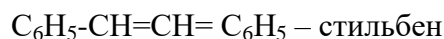
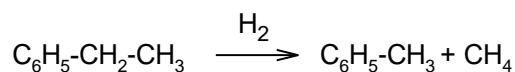
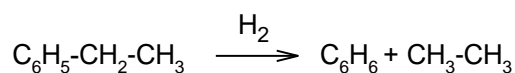
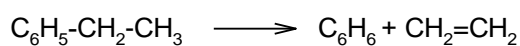
Дегідування алкілароматичних сполук має промислове значення для одержання стиrolу,  $\alpha$ -метилстиrolу, вінілтолуолів. Як каталізатори дегідування алкілароматичних

сполук найбільше застосовують оксиди цинку, магнію або заліза, промотовані CaO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O.

Дегідрування етилбензолу до стиrolу виконують за температури 550-600°C у присутності оксиду цинку з добавками Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, KOH. Застосовують розведення парів етилбензолу водяною парою. Це сприяє зменшенню відкладення коксу на поверхні каталізатора та продовженню терміну його служби.



Ця реакція зворотна. Підвищення температури сприяє утворенню стиrolу. Дегідрування етилбензолу за атмосферного тиску з достатньою швидкістю відбувається тільки при 650°C і вище. Проте за такі температур розвиваються також побічні процеси (розщеплення, гідрування, дегідроконденсація з утворенням полі циклічних сполук, наприклад, стильбену, фенатрену та коксу).



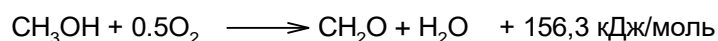
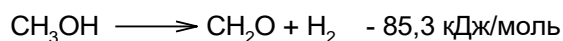
У промисловості реалізовано безперервний процес дегідрування етилбензолу до стиrolу у двох варіантах, що відрізняються конструкцією реактора. Незалежно від варіанта основна реакція супроводжується побічними. Продукти реакції розділяють дистиляцією за пониженого тиску та температури не вище 90°C та в присутності інгібітора полімеризації (гідрохінону) для запобігання полімеризації.

Ізотермічний реактор являє собою апарат, що містить трубки діаметром 20см, в яких міститься каталізатор. У реактор подають суміш пару етилбензолу (1 мас. част.) і водної пари (1,2 мас. част.). Тривалість перебування суміші у реакційній зоні менше 1 с. Після реакційну суміш охолоджують для конденсації рідких компонентів, а газу (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) відводять та спалюють для підтримання температури в реакторі. У сепараторі відокремлюють воду від залишків водню та спрямовують на дистиляцію. Вихід спирту 93%, за ступенем конверсії приблизно 40%. Непрореагований етилбензол повертають у процес.

За адіабатичним методом каталізатор розташовують шарами у циліндричному реакторі. Тепло, необхідне для реакції, створюється перегрітою парою, що входить у реактор

разом з етилбензолом. Масове співвідношення етилбензолу і водяної пари становить 1,0:2,6. Газову суміш подають у реактор з температурою 620-630°C. У верхній частині реактора підтримується ця температура. При цьому частина етилбензолу розкладається до бензолу (3%) і толуолу (5%). Вихід стиrolу десь 90%, за ступенем конверсії етилбензолу 55-60%.

Окисне дегідрування метанолу над срібним або оксидним ферум-молібденовим каталізатором застосовується у промисловості для одержання формальдегіду.



У присутності срібного каталізатора процес відбувається у газовій фазі за температури 600-720°C.

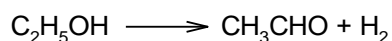
Процес на 55% відбувається через окиснення і на 45% - дегідрування.

Метанол, розведений водою до 55%-ї концентрації змішують з повітрям за температури близько 90°C. Суміш пари метанолу, води і повітря подають у реактор, що містить шар срібного каталізатора у вигляді сітки або кристалів розмірами 0,5-3,0 мм. Необхідну для реакції температуру (600-720°C) регулюють так, щоб мурашиний альдегід виводився з установки у вигляді не менше 30%-го водного розчину і містив певну кількість (6-15%) метанолу, як стабілізатора.

При використанні каталітичної системи 18% і 82% процес відбувається за температури 350-450°C. Концентрацію метанолу у суміші з повітрям підтримують на рівні, нижчому за температури 350-350°C. Концентрацію метанолу у суміші з повітрям підтримують на рівні, нижчому за межу вибухонебезпечності. Температуру процесу регулюють подачею повітря. За цим методом концентрація мурашиного альдегіду у суміші становить не менше 37%. Світове виробництво мурашиного альдегіду сягає близько 6 млн тонн/р.

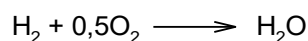
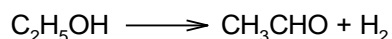
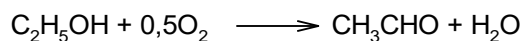
Дегідруванням і окислювальним дегідруванням етанолу сьогодні отримують невелику кількість від цього світового виробництва оцтового альдегіду.

Дегідрування етанолу виконують за температури 270-300°C і нормального тиску у присутності срібного або мідного каталізатора.



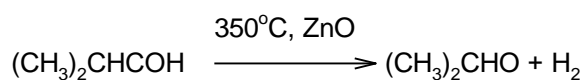
Для реакції використовують тільки безводний етанол. За один прохід дегідрування етанолу відбувається за 30-50% селективність процесу 90-95%. Побічні продукти – етилацетат, кротоновий альдегід, вищі спирти, етилен. Парогазова суміш, що виходить з

реактора, містить оцтовий альдегід, водень, етанол і побічні продукти. Після ректифікації оцтовий альдегід не містить домішок і є сировиною для одержання харчової оцтової кислоти. Окиснювальне дегідрування етанолу здійснюють у присутності металічного срібла при 450-550°C під тиском 0,3 МПа.

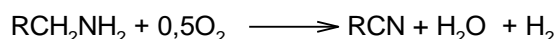
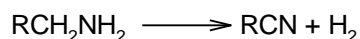


Кількість повітря, що подають у реактор, становить тільки 50% від стехіометричної потреби. Тепло, що виділяється внаслідок згоряння водню, підтримує авто термічність процесу. Селективність процесу становить 85-95%. Після ректифікації одержують 99%-й оцтовий альдегід.

Дегідруванням ізопропанолу у Західній Європі одержують приблизно 22%, а у США – 15% ацетону:

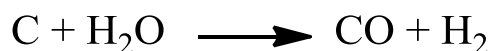


Дегідруванням та окислювальним дегідруванням амінів отримують нітрили

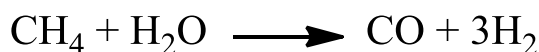


## 2.7. Синтези на основі оксиду вуглецю. Синтез-газ

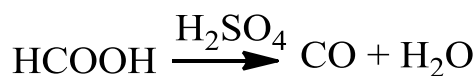
Синтези на основі оксиду вуглецю набули значного промислового розвитку. У промисловості газифікацією твердих палив отримують гази з різною концентрацією оксиду вуглецю: генераторний газ (22-26% CO), водяний газ (десь 50% CO), світільний газ (десь 7%) та інші. Водяний газ, що утворюється при дії пари води на розжарене вугілля, містить 50% водню.



Ще більше водню міститься синтез-газі, що утворюється каталітичною конверсією природного газу



В лабораторії оксид вуглецю зручно одержувати, додаючи мурашину кислоту до нагрітої 100°C конц. сульфатної кислоти

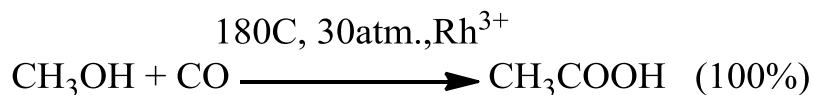


За низької температури оксид вуглецю достатньо інертна сполука. При високих температурах і в присутності каталізаторів легко вступає в різноманітні реакції, особливо реакції приєднання. На сонячному світлі приєднує хлор, утворюючи фосген. Хороший відновник – відновлює метали з їх оксидів. Реагує з багатьма металами, утворюючи карбоніли. Найбільше практичне значення мають карбоніли... Карбоніли застосовуються для отримання чистих металів, чистого оксиду вуглецю і як каталізatori в різноманітних реакціях, в т.ч. карбонілювання.

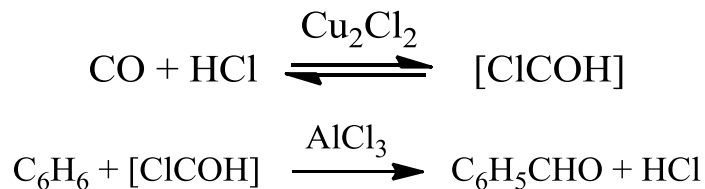
Реакцією оксиду вуглецю з лугом утворюється сіль мурашиної кислоти. Цей спосіб є основним промисловим способом виробництва мурашиної кислоти. Сама кислота безпосередньо із оксиду вуглецю і води не утворюється.



Нещодавно розроблено ефективний метод отримання оцтової кислоти шляхом карбонілювання метанолу над родієвим каталізатором:



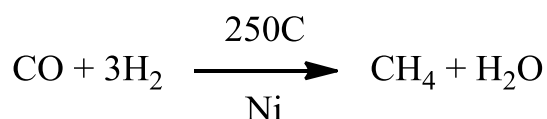
При дії на бензол або загалом на ароматичний вуглеводень оксид вуглецю і гідроген хлориду за наявності алюміній і купрум(I) хлоридів, утворюються ароматичні альдегіди (метод Гаттермана-Коха):



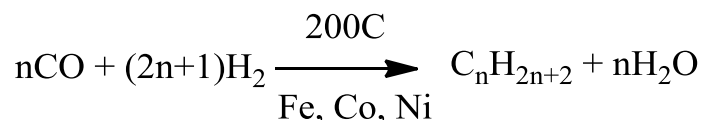
Карбон (II) оксид з амоніаком за наявності каталітичних кількостей натрій алкоголяту при високих температурах утворює формамід:



Сабатьє (1902р.), пропускаючи суміш карбон (II) оксиду і водню над тонким порошком нікелю, одержав метан:

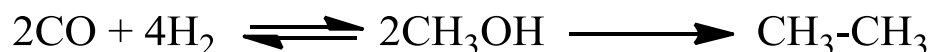


Фішер і Тропш (1923р.), вивчаючи цю реакцію, отримали суміш алканів, що на 80% складалася з нормальних вуглеводнів. Реакція відбувається за температур 200-300°C, тиску 15 атм. над каталізаторами – нікелем, кобальтом, залізом, нанесеними на алюміній оксид:



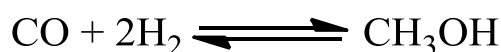
За цим методом у Німеччині (1936р.) було налагоджено промислове виробництво нормальних алканів під назвою «синтим», що використовувалися як паливо замість бензину. Вихідною сировиною для виробництва служить синтез-газ ( $n\text{CO} + m\text{H}_2$ ) у певному співвідношенні, що разом з оксидом вуглецю і воднем (десь 80%) містить діоксид вуглецю, метан.

Модифікацією процесу Фішера-Тропша є синтез алканів через проміжне одержання метанолу. На основі синтез-газу одержують метанол, який перетворюють на целітах у псевдорозрідженому шарі каталізатора на вуглеводні.



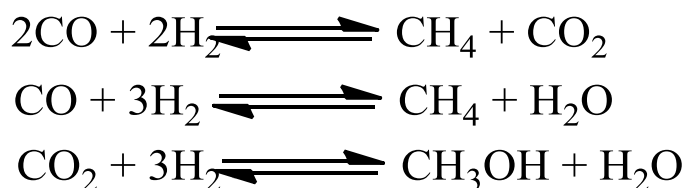
Вважають, що в основі утворення алканів є адсорбція карбон (II) оксиду на каталізаторі з утворенням карбонілів. При гідруванні утворюються карбони і метильні радикали, що зв'язані з поверхнею каталізатора. Карбени можуть приєднуватися до карбонового атома, нарощуючи вуглеводний ланцюг.

Початок отримання синтетичного метанолу відноситься до 1923р. До цього метанол виділяли з підсмольної води при сухій перегонці деревини. Виробництво метанолу безпосередньо із карбон (II) оксиду і водню було одним із перших і залишається досі одним із основних сучасних промислових методів:

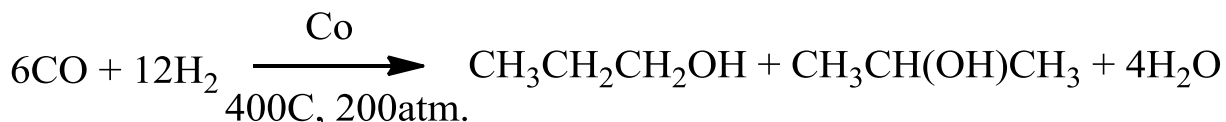
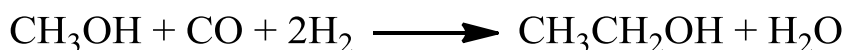


Реакція зворотна і екзотермічна. Рівновага зміщується в бік утворення метанолу з підвищенням тиску і зниженням температури. Але на каталізаторах, що застосовуються у промисловості, реакція пройшла із задовільною до вимог виробництва швидкістю при температурах вище 300°C. На практиці, зазвичай, процес ведуть при 350-450°C і тиску 25-35 МПа у присутності цинк-хромових каталізаторів (оксид цинку: оксид хрому (III) – 8:1). Процес супроводжується іншими реакціями та утворенням побічних продуктів - діетилового ефіру, вищих спиртів, метану тощо. Природа утворення продуктів та їх кількість залежить

від співвідношення вихідних реагентів, швидкості їх адсорбції на поверхні каталізатора та природи самого каталізатора.

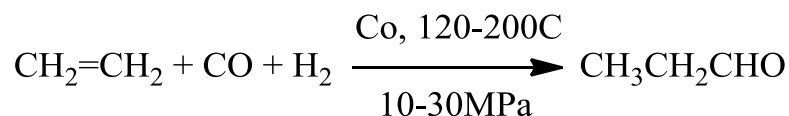


Карбонілювання спиртів дає змогу продовжити вуглеводневий ланцюг



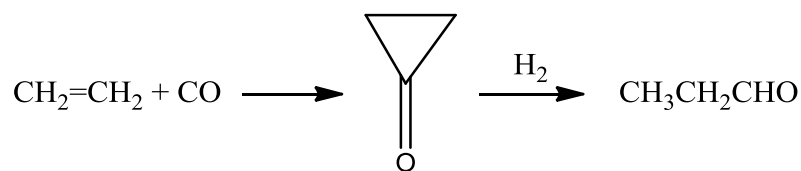
Оскільки водень адсорбується на поверхні каталізатора повільніше, ніж оксид вуглецю, то на практиці для зменшення виходу побічних продуктів процес ведуть з надлишком водню відносно стехіометричної кількості, яка необхідна для отримання цільового продукту метанолу ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ).

Ройлен (1938р.) розробив промисловий метод синтезу альдегідів приєднанням карбон (II) оксиду і водню до олефінів (оксосинтез або гідроформілювання). Зрозуміло, що найпростіший альдегід, який можна отримати таким способом – це пропіоновий:

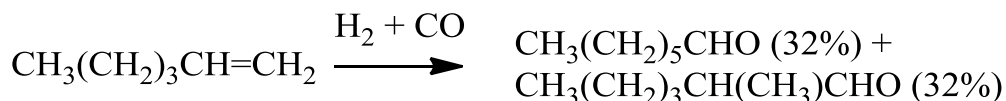


Реакція відбувається при обробленні олефіну еквімолярною сумішшю  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$  (наприклад водняним газом) за температур 120-200°C, тиску 10-30 МПа, за наявності  $\text{Co}$ -каталізатора. Каталізатором фактично є гідрокарбоніл кобальта,  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , що утворюється в умовах оксосинтезу як з металічного  $\text{Co}$ , так і з його сполук через проміжний дикообальтокарбоніл  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Лімітуючою стадією процесу є утворення карбонілів. Спеціально синтезований  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  каталізує процес навіть за низької температури та атмосферного тиску. За низьких температур компактний кобальт поглинає 35, а порошкоподібний, що утворюється відновленням воднем при 250°C, до 100 об'ємів водню. Порошкоподібний кобальт за температур 150-220°C під тиском до 250 атм. з'єднується з оксидом вуглецю, утворюючи  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Отже умови утворення карбонілів кобальта відповідають умовам оксосинтезу.

Не виключається схема, за якою спочатку утворюється циклопропанове кільце, що розкривається воднем:



Характер продуктів оксосинтезу визначається будовою олефіну і умовами реакції. Альфа олефіни із прямим ланцюгом утворюють суміш приблизно рівних кількостей альдегідів з нормальними і розгалуженими ланцюгами



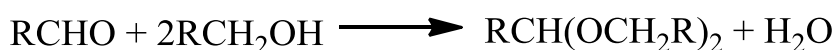
Аналогічні закономірності спостерігаються для розгалужених олефінів. Однак, у випадку ізобутилену утворюється майже виключно продукт, що відповідає приєднанню CO до метиленової групи:



Тетразаміщені етилені утворюють продукти, що свідчать про переміщення подвійного зв'язку в умовах оксосинтезу ймовірно під впливом  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  як сильної кислоти.

Для диолефінів спостерігається гідрування одного подвійного зв'язку і гідроформілювання другого.

Карбонілювання олефінів супроводжується побічними реакціями. Альдегіди у разі надлишку водню за наявності Co-каталізатора відновлюються до спиртів, які можуть конденсуватися з альдегідами, утворюючи ацеталі. Альдегіди можуть вступати в реакцію альдольної конденсації. При карбонілюванні етилену може утворитись діетилкетон в результаті конденсації етилену з альдегідом



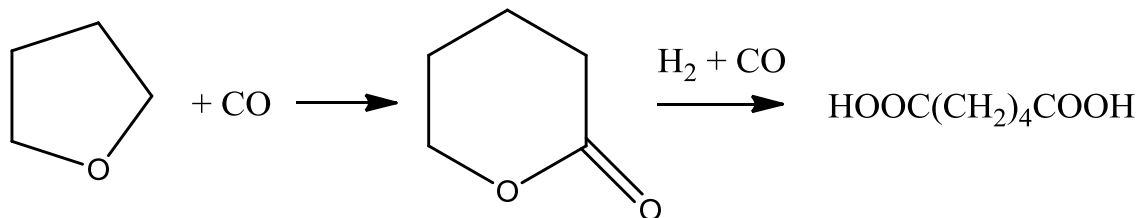
Гідроформілювання олефінів має практичне значення не тільки для одержання альдегідів, а також шляхом їх відновлення до спиртів або окиснення до кислот і ангідридів. Перевага оксосинтезу – дешева сировина, мала кількість стадій, високий вихід цільових продуктів.



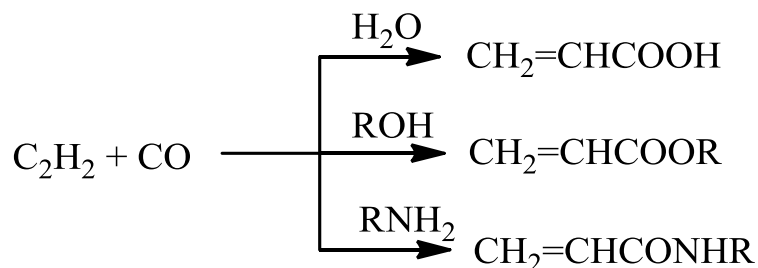
У промисловості оксосинтезом одержують пропіоновий альдегід, н-малеїновий альдегід, ізомасляний альдегід, з етилену – н-пропіловий спирт, з пропілену – н-бутиловий спирт.



З етиленоксиду і CO (120-150°C, 70-700 атм.) з гарним виходом одержують акрилову кислоту, з ТГФу і CO – адипінову кислоту



Реппе поширив реакцію карбонілювання на алкіни і алкени в присутності сполук, що мають рухливий атом Н (вода, спирт, перв. та втор. аміни, меркаптани, кислоти) за наявності стехіометричної кількості нікеля і кобальта або кат. кількостей їх галогенідів.

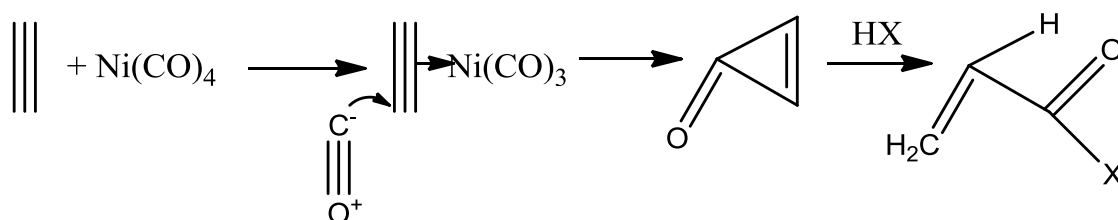


У присутності карбонілів металів карбонілювання ацетиленів відбувається за 50-60°C, олефінів – 160-170°C. У присутності галогенідів нікеля і кобальта температура карбонілювання ацетиленів 150-180°C, олефінів – 180-200°C при тиску до 200 атм.

Монозаміщені ацетилені дають, в основному, альфа-заміщені акрилові кислоти, двозаміщені – обидва ізомери:



В механізмі карбонілювання ацетиленів передбачаються першопочаткове утворення пі-комплексу з карбонілом метала, який атакується карбон (II) оксидом з утворенням інтермедіату – циклопропенону. Останній розкладається під дією нуклеофілів



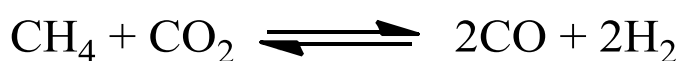
Синтез-газ у промисловості одержують двома способами: каталітичною паровою конверсією вуглеводнів або їх окислювальною конверсією.

Конверсією природного газу з водяною парою здійснюють за температур 700-900°C і тиску 3-4 МПа у присутності каталізаторів (Ni + K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):



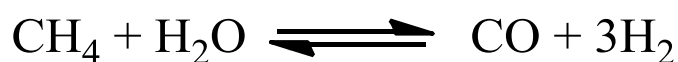
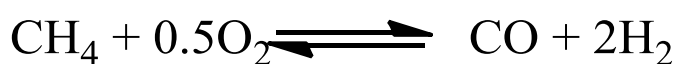
Такий газ містить багато водню, який можна вилучати з нього для реалізації інших процесів, або використовувати його у процесах, де потрібна значна його кількість, напр. виробництво амоніаку.

Якщо потрібен синтез-газ з більшою кількістю CO, що придатний для одержання метанолу, то до реакційної суміші (природний газ і водяна пара) додають CO<sub>2</sub>:



Основним апаратом тех. схеми каталітичної конверсії природного газу з водяною парою є конвертер, що має трубки завдовжки 10-15м і діаметром 15-20мм, які заповнені каталізатором. Сировину, нагріту до 400°C подають у верхню частину труб.

Окиснювальна конверсія вуглеводнів здійснюється у конверторах-апаратах, що не містять трубок, а викладені керамічними плитками. Процес відбувається за температур 1200-1500°C у якому, крім вуглеводнів, є водяна пара, кисень та нікелевий каталізатор, що розміщений двома шарами у конверторі. Мольне співвідношення CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=1:0,55 у верхній частині конвертора спалюється частина метану, а решта його реагує з водяною парою:



Сирий синтез-газ охолоджують і скеровують на очищення від домішок.

## 3. ВУГЛЕВОДНІ

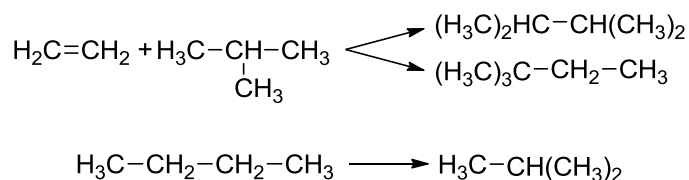
### 3.1. Парафіни

За обсягами використання у нафтохімічному синтезі парафіни посідають перше місце. Основні напрями їх перероблення: піроліз, дегідрування, окиснення, алкілування, ізомеризація, хлорування, нітрування, сульфування тощо.

Газоподібні і рідкі вуглеводні ( $C_2-C_{10}$ ) використовують як сировину для одержання олефінів піролізом. Окиснювальним піролізом легких парафінів, зокрема метану, одержують ацетилен, оксид вуглецю та водень. З важких парафінів ( $C_{12}-C_{27}$ ) одержують жирні кислоти. Високооктанові компоненти моторних палив отримують ізомеризацією нормальних парафінів.

Метан виділяють з природного газу, в якому його вміст сягає 98 %. При невисокому вмісту домішок у газі застосовують адсорбційний спосіб очищення, при значному – низькотемпературну ректифікацію. Парафіни  $C_2-C_5$  отримують із попутних газів нафти. Сучасною тенденцією розділення попутних газів є застосування низьких температур.

Ізопарафіни отримують алкілуванням низькомолекулярних ізопарафінів олефінами або ізомеризацією *n*-парафінів:



Ізомеризацію *n*-бутану здійснюють у присутності  $\text{AlCl}_3$  при 90-120 °С під тиском 1,5-2,0 МПа. За один цикл ступінь конверсії *n*-бутану в ізобутан становить 50-60 %. На 1 м<sup>3</sup> ізобутану використовують 0,3 кг каталізатора.

Більш прогресивним є застосування платинового каталізатора, який використовують у технологічній схемі установки ізомеризації фракції  $C_5-C_6$ . З легкого низькооктанового бензину вилучають фракцію вуглеводнів  $C_7$  і вище. Фракцію, що містить  $C_5$  і  $C_6$  розділяють на *n*-пентан і *n*-гексан, з яких виділяють ізопентан та ізогексан. *n*-Гептан та *n*-гексан нагрівають окремо до 450 °С в присутності невеликої кількості водню для створення тиску 2-4 МПа в реакторі, де відбувається ізомеризація в ізопентан та ізогексан.

Для отримання ізопарафінів  $C_4$  і  $C_5$  запропоновано селективний гідрокрекінг бензинів фракції 85-200 °С при 380-420 °С, тиску 6 МПа.

Рідкі парафіни використовують для виробництва білково-вітамінних концентратів, олефінів (дегідрування, хлорування-дегідрохлорування), поверхнево-активних речовин (сульфохлорування).

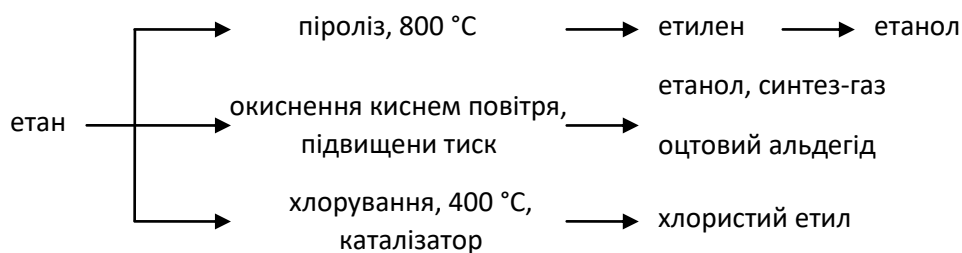
Тверді парафіни є сировиною для виробництва  $\alpha$ -олефінів (крекінг), синтетичних жирних кислот (окиснення) та вторинних спиртів (окиснення).

Тверді парафіни вилучають з нафтових фракцій такими способами: кристалізацією при охолодженні сировини, кристалізацією у вибіркових розчинниках, комплексоутворенням з карбамідом, адсорбційним розділенням фракцій. Найпоширенішим у промисловості є спосіб із застосуванням вибіркових розчинників (метилкетон, ацетон, бензол, толуол, хлорорганічні сполуки). У неполярному розчиннику тверді вуглеводні за температури їхнього топлення розчиняються необмежено, тому депарафінація потребує глибокого охолодження. У полярному розчиннику тверді вуглеводні розчиняються лише за підвищених температур. У суміші полярного і неполярного розчинників за низьких температур полярний розчинник висаджує тверді вуглеводні.

Технологічні схеми за участю цеолітів застосовуються для розділення парафінів нормальної та ізобудови при ізомеризації, в процесах каталітичного риформінгу, при депарафінації нафтових фракцій. Депарафінація включає такі стадії: гідроочищення сировини; адсорбція парафінів із сировини; десорбція парафінів. Способи десорбції можуть бути різними: за підвищеної температури (на 100-200 °С вище від температури адсорбції); за пониженого тиску; за допомогою газів, що знижують парціальний тиск парів десорбованої речовини; за допомогою рідин, які “виштовхують” адсорбовану речовину. Відомий процес одержання парафінів  $C_{10}$ - $C_{14}$ , що відбувається у рідкій фазі на стаціонарному шарі адсорбенту за невисокого тиску і температури, що не перевищує температури кипіння сировини. Як “виштовхувач” при десорбції використовують парафіни, що мають на 2-4 атоми вуглецю менше від найлегшого *n*-парафіну у вихідній сировині.

### **Етан**

Основне промислове джерело етану – природний та попутний нафтові газі. Вміст етану у природньому газі – 0,5-20 %. Також його одержують під час крекінгу нафти та термічного перероблення вугілля.



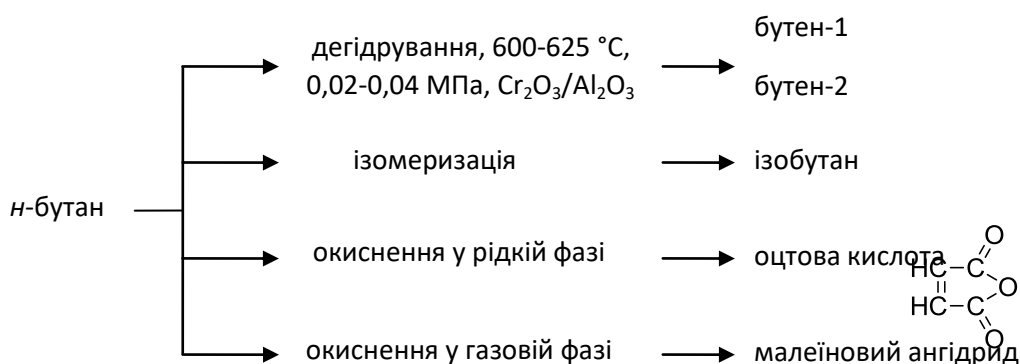
Основні напрями перероблення етану:

**Пропан** отримують з природного газу (вміст від декількох відсотків до 15 %), при переробленні нафти. Основне перетворення – термічний крекінг (піроліз, 800 °C), де отримують етилен і пропілен. Нітруванням концентрованою нітратною кислотою отримують суміш нітроалканів: нітрометан, нітроетан, 1-нітропропан, 2-нітропропан. Хлоруванням отримують тетрахлорвуглець, тетрахлоретилен. Окиснення киснем повітря приводить до суміші ацетону, пропанолу, ізопропанолу, пропіонового альдегіду і пропіонової кислоти. Через труднощі розділення такої суміші у промисловості процес використовується рідко.

**Бутан** (*n*-бутан, ізобутан) одержують на установках перетворення нафти. Суміш бутанів розділяють на ректифікаційній колоні під тиском 0,8 МПа (*n*-бутан кипить при мінус 0,6 °C, ізобутан – при мінус 11,7 °C).

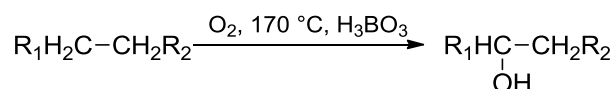
Для промисловості важливішим є ізобутан, тому *n*-бутан ізомеризують в ізобутан, який потім переробляють на ізобутилен та інші алкани каталітичним алкілуванням олефінами C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

Основні напрями використання *n*-бутану:

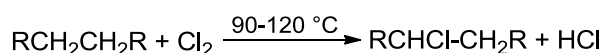
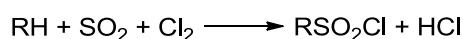


Вищі *n*-алкани C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> виділяють з гасової та дизельної фракції депарафінацією сечовиною або адсорбційною депарафінацією на молекулярних ситах. Тверді *n*-алкани C<sub>19</sub>-C<sub>40</sub> виділяють з оливних фракцій низькотемпературною депарафінацією з використанням селективних розчинників.

*n*-Алкани C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> окиснюються киснем повітря, в основному до вторинних спиртів (близько 95 %) з виходом до 70 %.

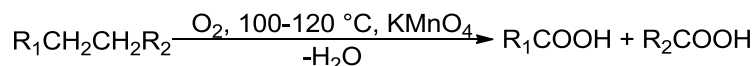


Сульфохлоруванням і сульфоокисненням *n*-алканів C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> отримують алкілсульфохлориди та алкілсульфонові кислоти, які використовуються у виробництві синтетичних пральних порошків, а хлоруванням – моно- або мультихлорпохідні.



Із моноклорпохідних дегідрохлоруванням одержують олефіни або використовують їх для алкілування бензолу.

При окисненні парафінів відбувається їхня деструкція з одержанням кислот меншої молекулярної маси:



Кислоти C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> застосовуються у виробництві флотаційних засобів; C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> – у виробництві мил; C<sub>20</sub>-C<sub>30</sub> – у виробництвах мастил.

Алкани C<sub>20</sub> і вище (парафіни, парафіновий гач) хлорують до мультихлорпохідних, які стійкі до дії агресивних середовищ і використовуються як пластифікатори, ізоляційні матеріали. Крекінгом парафінів (500-600 °C) у присутності водяної пари отримують олефіни. Фракцію C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> застосовують для алкілування бензолу.

*n*-Алкани з температурою кипіння вище 200 °C нітрують у рідкій фазі нітратною кислотою або N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### 3.2. Олефіни

Олефіни на другому місці після парафінів за використанням в промисловості. Найбагатотоннажнішим серед них є етилен.

Низькомолекулярні олефіни одержують піролізом вуглеводневої сировини. Оптимальною сировиною є парафіни, передусім бензини – рафінати каталітичного

риформінгу нафти. Оптимальні умови: 750-900 °С, тиск нижче 3 атм, невеликий парціальний тиск вуглеводнів (подача водяної пари 25-100 % від ваги сировини), короткий час перетворення сировини в зоні реакції (0,1-0,4 с).

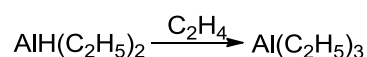
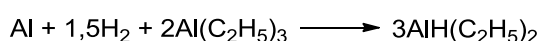
Розроблена схема так званого гідропіролізу, в якій частину водяної пари замінено воднем, що збільшує вихід етилену, зменшує вихід олефінів C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> і коксоутворення. Умови процесу: 800-900 °С, тривалість реакції до 0,1 с; підвищени тиск (1-3 МПа).

Для одержання олефінів C<sub>6</sub> промислового значення набула димеризація пропілену за умов: температура близько 200 °С, тиск до 20 МПа, каталізатор три-*n*-пропілалюмінію (0,2-0,5 % мас.), тривалість реакції 40 хв. Ступінь конверсії пропілену за один прохід – 70-75 %, вміст 2-метилпентену-1 у фракції C<sub>6</sub> сягає 90-92 %.

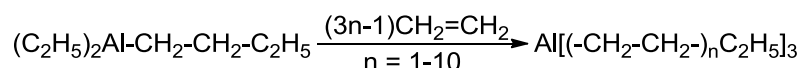
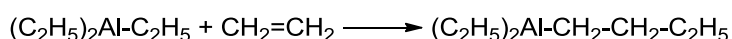
Олефіни C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> одержують полімеризацією і кополімеризацією нижчих олефінів, крекінгом парафінів.

Відомі два основні процеси олігомеризації етилену: з триалкілалюмінієм та комплексами перехідних металів.

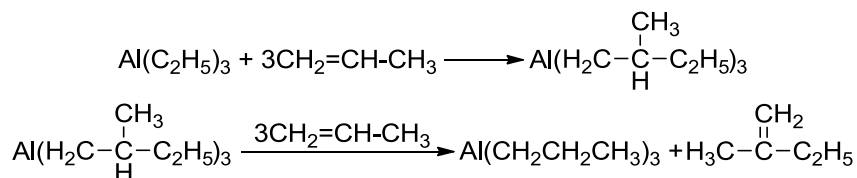
У першому процесі спочатку готують металкаталізатор: дрібнороздроблений алюміній, диспергований у розчиннику, обробляють воднем при підвищеному тиску в присутності триетилалюмінію. Діетилалюмінійгідрид, що утворився, обробляють під тиском етиленом і отримують триетилалюміній.



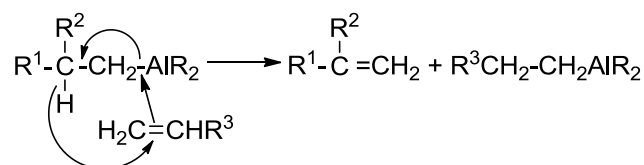
Частину триетилалюмінію повертають на стадію одержання діетилалюмінійгідриду, а решту обробляють етиленом при температурі нижче 130 °С і високому тиску (70-100 атм). При цьому відбувається приєднання етилену до триетилалюмінію подібно до полімеризації Циглера-Натта. Проте реакція проходить з невеликим ступенем перетворення, що пояснюється одночасним протіканням реакції заміщення (витіснення) вищого алкілу нижчим.



Наглядніше описані процеси можна проілюструвати на прикладі реакції пропену з триетилалюмінієм:



Механізм реакції, ймовірно, полягає в перенесенні гідрид-іона від  $\beta$ -положення алкільного ланцюга до мономеру:



Стадія заміщення вищого олефіна нижчим у триалкілалюмінії, в результаті якої одержуються  $\alpha$ -олефіни, може проводитись як термічно, так і каталітично (0,01 % активного нікелю, парціальний тиск етилену 10 МПа, кімнатна температура, тривалість контакту 15 хв). Зазвичай використовують термічний процес (300 °С, підвищений тиск). Вихід  $\alpha$ -олефінів – 95 %.

Схема виробництва  $\alpha$ -олефінів з використанням металокомплексних каталізаторів включає полімеризацію етилену (0-20 °С, тиск 1-3 МПа, тривалість реакції 30-90 хв) у безводному розчиннику, вилучення непрореагованого етилену, відфільтровування продуктів розкладу каталізатора (після додавання метанолу і води), ректифікацію фільтрату з отриманням вузьких фракцій олефінів.

Суміш вищих олефінів одержують термічним крекінгом м'якого ( $T_{\text{кип.}}$  180-350 °С) і твердого ( $T_{\text{топл.}}$  62,2 °С) парафінів. Крекінг твердого парафіну проводять у трубчатих печах за звичайного тиску при 550-620 °С з водяною парою (до 10 %). Перевага процесу – технічна простота, недоліки – низька селективність, наявність розгалужених олефінів, дієнів, ароматичних вуглеводнів.

Крекінгом рідких парафінів отримують більше олефінових вуглеводнів порівняно з крекінгом твердих парафінів.

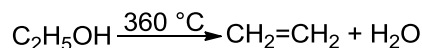
Відомий промисловий процес каталітичного (алюмо-хромові або біметалічні каталізатори на основі металів VIII групи) дегідрування парафінів, що зводиться до двох основних стадій: власне дегідрування (450-510 °С, низький тиск) та селективного виділення



олефінів з каталізатору адсорбційним методом (на цеолітах). За цим методом з *n*-парафінів отримують понад 90 % лінійних олефінів. Побічним продуктом є водень.

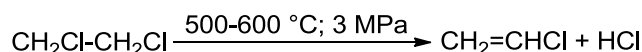
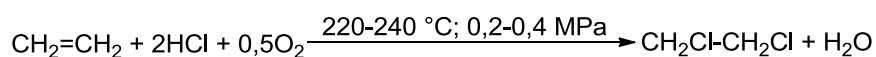
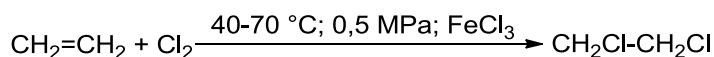
### Етилен

Основним способом одержання етилену є піроліз вуглеводневої сировини. Його можна отримати також дегідратацією етанолу у присутності  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

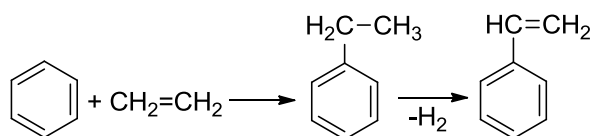


Етилен має широке промислове застосування. Переважна кількість етилену йде на одержання полімерів безпосередньо або для отримання інших мономерів.

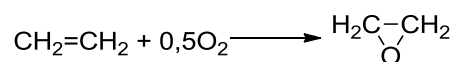
Хлористий вініл – мономер для одержання поліхлорвінілу, який отримують за такими реакціями:



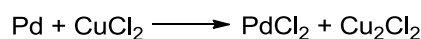
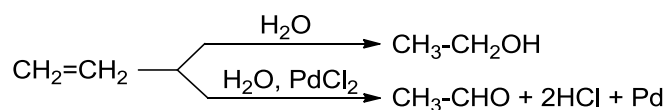
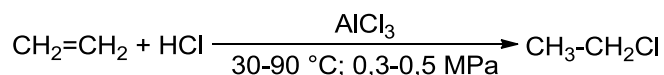
Стирол одержують за реакціями:



Оксид етилену отримують окисненням в присутності срібного каталізатора:



З етилену отримують хлористий етил у присутності каталізатора Фріделя-Крафта; етанол і ацетальдегід гідратацією.

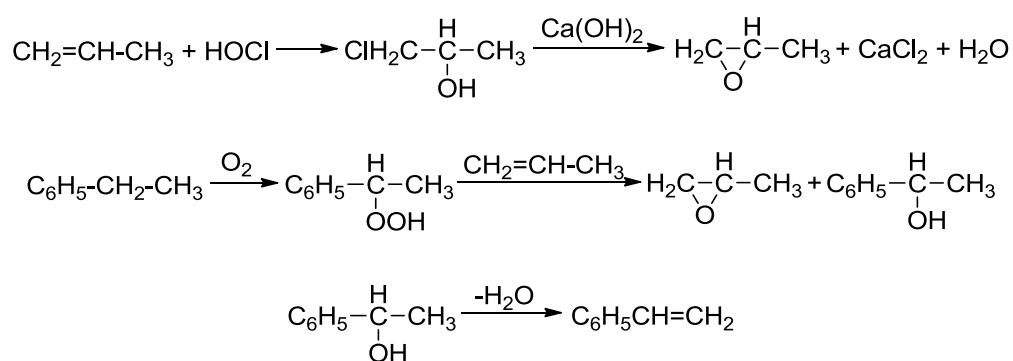


Гідратацією етилену в присутності каталізатора  $\text{CuCl}_2/\text{PdCl}_2$  виробляють близько 42 % оцтового альдегіду.

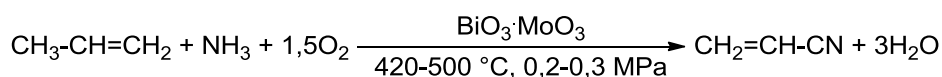
### Пропілен

Основне джерело пропілену – гази піролізу вуглеводнів. Промислове застосування – сировина для виготовлення полімерів, епоксидів, поліестерів та ін.

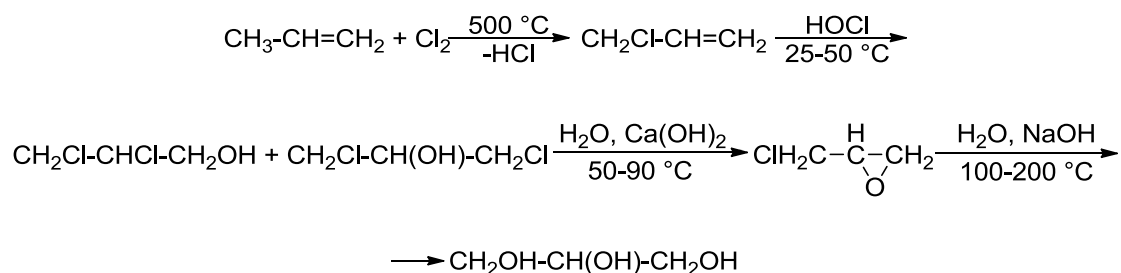
Оксид пропілену отримують в реакціях з хлорноватистою кислотою та гідропероксидами, зокрема, з гідропероксидом етилбензолу ("халкон-процес"), де одержують два кінцеві продукти.



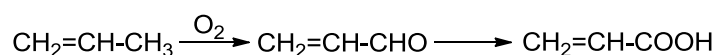
Близько 95 % світового виробництва акрилонітрилу отримують амонілізом пропілену.



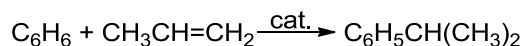
Високотемпературне хлорування пропілену дає хлористий алліл, з якого отримують епіхлоргідрин та гліцерин:



Кисень повітря окиснює пропілен в присутності  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  до акролеїну чи акрилової кислоти:



Алкилуванням бензолу пропіленом отримують ізопропілбензол (кумол), що є цінним продуктом для одержання фенолу і ацетону.

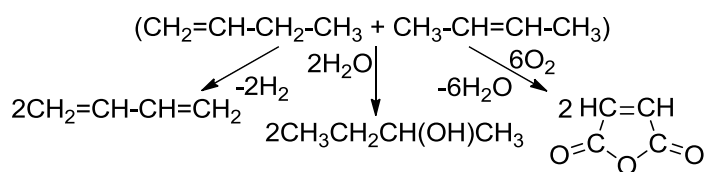


### н-Бутени

Бутени одержують каталітичним крекінгом важких нафтових фракцій (основний процес), піролізом вуглеводнів, дегідруванням *n*-бутану, димеризацією етилену.

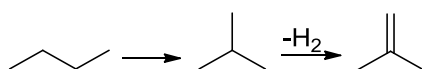
Основні напрямки використання *n*-бутанів:

- 1) дегідрування для одержання бутадієну-1,3 (650-675 °С, тиск 0,12 МПа, каталізатори 70-90 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+6-15 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>);
- 2) гідратація при 20-35 °С з використанням 75-80 %-го розчину сульфатної кислоти з отриманням бутанолу-2;
- 3) окиснення при 380-480 °С, тиску 0,2-0,3 МПа, каталізатор V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (один з основних способів отримання малеїнового ангідриду).



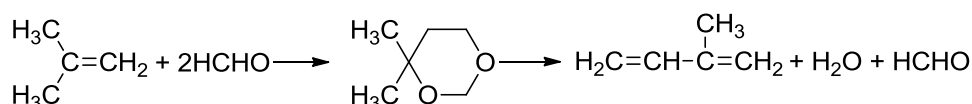
### Ізобутилен

Основне джерело одержання – фракція С<sub>4</sub> каталітичного крекінгу чи піролізу вуглеводнів, в якій може міститися до 30 % ізобутилену. Крім того ізобутилен отримують за схемою:

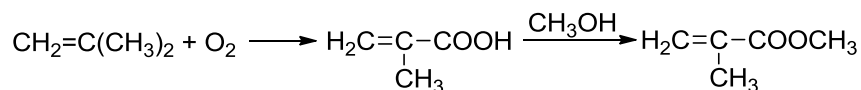


Умови дегідрування: 500-600 °С, тиск 0,098 МПа, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Найбільше ізобутилену використовують для виробництва каучуку.

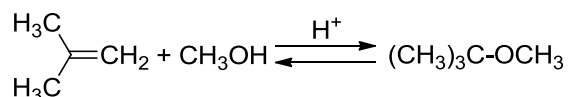
Ізобутилен з формальдегідом у присутності кислих каталізаторів під тиском 2 МПа і 70-95 °С утворює 4,4-диметил-1,3-діоксан, який при 240-400 °С переходить в ізопрен у присутності нанесеної на активоване вугілля або Са<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub> фосфорної кислоти.



З ізопрену отримують поліізопреновий каучук та метилметакрилат, полімеризацією якого отримують так зване "органічне скло".



З метанолом ізобутилен утворює метил-трет-бутиловий етер (МТБЕ), що застосовується для підвищення октанового числа бензинів.

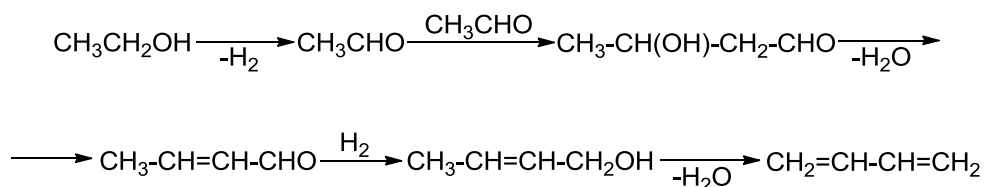


**Дієнові вуглеводні** – бутадієн-1,3 (дивініл) та ізопрен – є основними мономерами для виробництва синтетичного каучуку, частка якого становить 65-70 % від усього обсягу виробництва синтетичних каучуків.

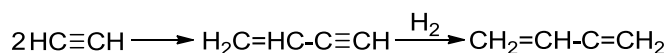
Найперспективнішими способами одержання дивінілу, що використовуються у промисловості, є комплексне перероблення бутан-бутиленових фракцій після піролізу нафтопродуктів і вилучення з утвореної суміші бутадієну та дегідрування виділеного з природного газу *n*-бутану.

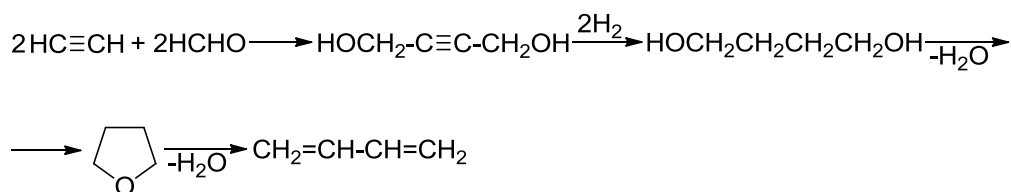
Фракція C<sub>4</sub>, що одержується піролізом бензину має наступний склад у % мас.: бутадієн – 35-50 %; ізобутилен – 20-30 %; 1-бутен – 12-15 %; 2-бутен – 8-10 %; *n*-бутан – 3-5 %. Бутадієн виділяють з неї екстракційною дистиляцією з ацетонітрилом, *N*-метилпіролідом або фурфуролом.

Дивініл також можна отримати з етанолу в одному реакційному апараті при 360-370 °С з каталізатором ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, де послідовно відбуваються реакції дегідрування етанолу з утворенням ацетальдегіду, альдольна конденсація, дегідратація альдоля, відновлення кротонового альдегіду до спирту та дегідратація кротонового спирту.



Дивініл також можна одержати димеризацією ацетилену або конденсацією останнього з формальдегідом (метод Реппе, 90-100 °С).

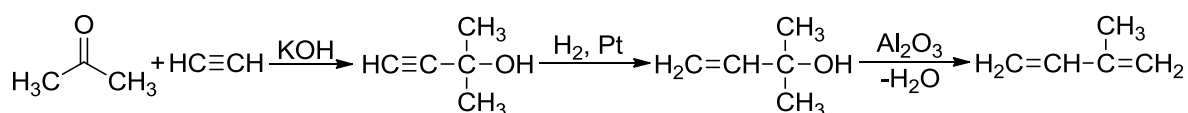




**Ізопрен** застосовують переважно для одержання ізопренового каучуку (до 90 %).

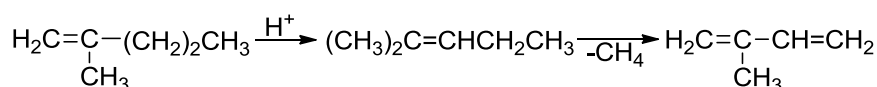
Промислове виробництво ізопрену з ацетону та ацетилену (Італія) складається з трьох основних стадій:

- 1) одержання 2-метилбутин-3-ола-2 у трубчатому апараті при 10-40,5 °С, тиску 2,0-2,5 МПа, у присутності гідроксиду калію в рідкому аміаку;
- 2) гідрування ацетиленового спирту з одержанням 2-метилбутен-3-ола-2 в присутності суспендованого паладія при 79,0-90,5 °С і 0,6 МПа;
- 3) дегідратація вінілдиметилкарбінола в ізопрен над оксидом алюмінію при 250-300 °С і атмосферному тиску.



Ізопрен-сирець промивають водою і дистилують. Переваги процесу – висока чистота кінцевого продукту, недоліки – висока вартість сировини, значна вибухонебезпечність. Тому промисловість використовує дешеву сировину (алкени і алкани). Виробництво ізопрену з пропілену (США) також тристадійне:

- 1) пропан-пропіленову фракцію і трипропілалюміній у трубчатому реакторі під тиском 20 МПа нагрівають до 100-200 °С, внаслідок чого відбувається димеризація пропілену у 2-метилпентен-1;
- 2) ізомеризацію 2-метилпентену-1 проводять у газовій фазі при 150-200 °С у присутності кислого каталізатора. Вихід 2-метилпентену-2 становить 99 %;
- 3) піроліз 2-метилпентену-2 відбувається у присутності бромистого водню і водяної пари за температури не вище 675 °С.



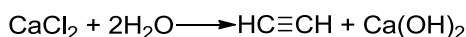
Ізопрен виділяють ректифікацією, чистота продукту – 97 %.

У промисловості використовують також дегідрування ізопентану ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) на алюмохромових каталізаторах при 540-610 °С і тиску 0,23-0,25 МПа з утворенням суміші ізопентенів, які при 630-350 °С на хром-кальцій-нікельфосфатному каталізаторі дегідрують до ізопрену. Останній одержується також реакцією ізобутилену з формальдегідом (наведена раніше реакція).

### 3.3. Ацетилен

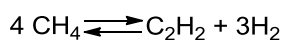
Ацетилен, як напівпродукт органічного синтезу, все більше витісняється дешевим етиленом. Однак, існують виробництва, де ацетилені відіграють важливу роль і їх застосування доцільне та економічно обгрунтоване.

Першим промисловим методом одержання ацетилену був карбідний спосіб:



В 40-х роках у Німеччині, де найбільше була розвинута промислова хімія ацетилену після робіт Реппе, 86 % ацетилену виробляли карбідним методом. Недоліки методу: дефіцит CaCl<sub>2</sub>, громіздкість процесу, велика кількість відходів, потреба в значних обсягах води. Сучасні методи виробництва ацетилену і його похідних базуються на піролізі вуглеводневої сировини.

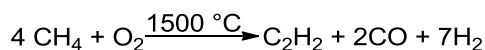
Піролітичні методи отримання ацетилену ґрунтуються на тому, що ацетилен термодинамічно стійкіший за підвищених температур, ніж за звичайних. Так, при 1200 °С він є найстійкішим із вуглеводнів, і тому утворюється при піролітичному розщепленні останніх. Для отримання достатньо високого виходу ацетилену процес необхідно вести за високих температур і за короткий час. Так, з метану згідно рівняння реакції:



максимально можливого виходу ацетилену (25 % об.) можна досягти при 1400-1500 °С за тривалості перебування в зоні реакції 0,003-0,01 с.

Найпоширенішими методами промислового одержання ацетилену є окиснювальний піроліз метану або важких вуглеводнів, електрокрекінг газоподібних і летких вуглеводнів та регенеративний піроліз із стаціонарним теплоносієм.

Окиснювальний піроліз (неповне горіння у кисні) природного газу чи метану приводить до ацетилену і синтез-газу:



Природний газ або метан, що не містить оксиду вуглецю, водню та інших вуглеводнів підігривають у окремому апараті до 600 °С і скеровують у верхню частину реактора піролізу. Туди ж подають нагрітий до 600 °С кисень (до 65 % від кількості метану). Внаслідок горіння метану температура у реакторі підвищується до 1500 °С. Продукти реакції охолоджують водою до 80 °С. Гази, що виходять з нижньої частини реактора, мають такий склад (% об.): CH<sub>4</sub> – 6-7; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – 8-9; CO<sub>2</sub> – 3-4; CO – 24-26; H<sub>2</sub> – 56.

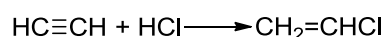
Відомі дві промислові модифікації електрокрекінгового процесу (фірм Du Pont і Hüls). За електродуговим процесом фірми Du Pont газоподібну або переведену у газоподібний стан рідку сировину піддають піролізу у суміші з воднем. Особливістю процесу фірми Hüls є те, що гази, які виходять із зони реактора, "загартовують" рідкими вуглеводнями. При цьому температура понижується з 1500 °С до 1000 °С. Далі гази охолоджують водою до 200 °С.

В обох процесах газові суміші містять близько 15 % об. ацетилену. У процесах регенеративного піролізу одержання теплової енергії та її перенесення ґрунтується на принципах регенерації. Процес ведуть короткими циклами нагрівання та реакції. Метан у суміші з повітрям спалюють у верхній частині печі (температура 1400-1600 °С, тиск 0,01 МПа, тривалість перебування сировини у реакційному середовищі 0,01 с), а димові гази проходять вниз і віддають печі тепло. За іншим варіантом цього процесу є піроліз газоподібних вуглеводнів у горизонтальних печах, що поперемінно працюють (фірма Wult).

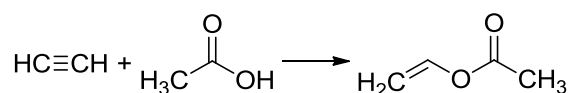
Вміст ацетилену у газах піролізу залежить від вихідної сировини, але не перевищує 15 % об.

Ацетилен застосовують у газополум'яному обробленні металів і у різноманітних хімічних процесах.

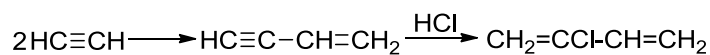
Ацетилен з хлористим воднем в газовій фазі над хлоридом ртуті (II), що нанесена на активоване вугілля, утворює хлористий вініл з виходом 85-90 %:



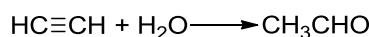
Парофазною реакцією (170-220 °С) з оцтовою кислотою над ацетатом цинку або кадмію на активованому вугіллі отримується вінілацетат:



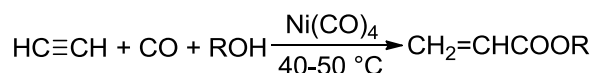
Хлоропрен отримують димеризацією ацетилену та наступним гідрохлоруванням вінілацетилену:



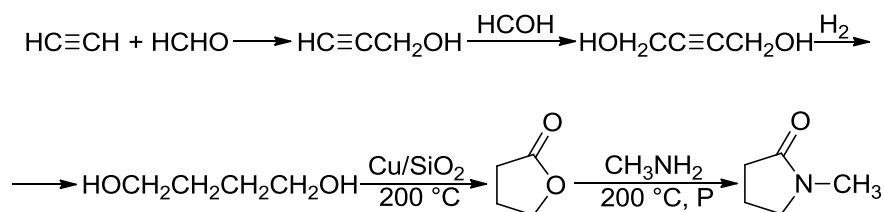
Ацетальдегід легко утворюється гідратацією у присутності сірчаної кислоти та сульфата двовалентної ртуті:



Зберігає значення отримання з ацетилену акрилової кислоти і її ефірів, незважаючи на існуючі способи їх отримання із пропілену.



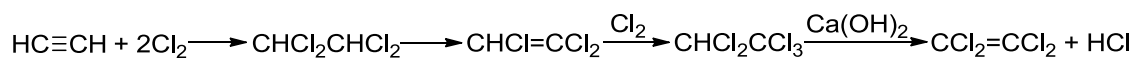
*N*-метилпірролідон (селективний розчинник ацетилену та ароматичних вуглеводнів) отримують з ацетилену і формальдегіду:



$\gamma$ -Бутиролактон отримують дегідруванням 1,4-бутадієну в рідкій (каталізатор Cu/SiO<sub>2</sub>, 200 °C) або у паровій фазі (Cu/пемза, 230-250 °C).

Раніше уже згадувався промисловий процес одержання ізопрену з ацетилену і ацетону.

З ацетону можна отримати ряд хлорпохідних.



Хлорування ацетилену в розчині тетрахлоретану (80 °C, SbCl<sub>5</sub> або FeCl<sub>3</sub>) дає 1,1,2,2-тетрахлоретан, який при обробленні вапном (50 °C) або піролізом над хлоридом барію чи міді на активованому вугіллі (220-320 °C) перетворюється у трихлоретилен. Хлорування останнього дає пентахлоретан, який можна перетворювати у перхлоретилен (розчинник для хімчистки одягу).

Як ізопрен, так і хлорпохідні тепер економічніше отримувати з алкенів, але із зростанням дефіциту нафти та розвитком вуглехімії ситуація може змінитись.

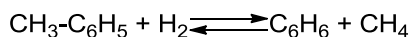


### 3.4. Ароматичні вуглеводні

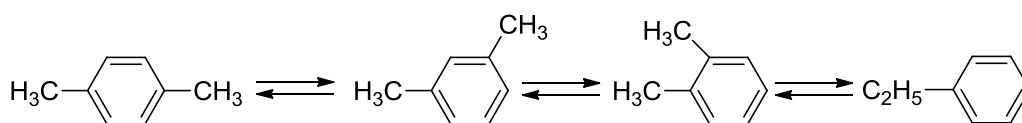
Раніше ароматичні вуглеводні одержували переважно з кам'яновугільної смоли, а також за смоли піролізу газово-газойлевих фракцій. Тепер отримують каталітичним риформінгом бензинів та лігроїнів прямої перегонки: на оксидних каталізаторах ( $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , гідроформінг) або на металічних (платина на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , платформінг). Як сировину використовують широку бензинову фракцію ( $65-200\text{ }^\circ\text{C}$ ) або вузькі фракції для отримання бензолу ( $60-85\text{ }^\circ\text{C}$ ), толуолу ( $85-110\text{ }^\circ\text{C}$ ), ксилолів ( $110-135\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Найбільший вихід ароматики дає платформінг. Індивідуальні вуглеводні виділяють із суміші методами чіткої ректифікації, азеотропної та екстракційної дистиляції, адсорбції, кристалізації.

Спершу ароматичні вуглеводні відокремлюють від парафінових і нафтових, застосовуючи селективну екстракцію ароматики розчинниками. Принцип відокремлення полягає у тому, що до суміші додають розчинник, який добре розчиняє ароматичні вуглеводні і погано – всі інші. Бензол і толуол виділяють ректифікацією. Толуол при необхідності деалкілюють термічно ( $650-750\text{ }^\circ\text{C}$ , 4-6 МПа) або каталітично (оксид хрому (III) на оксиді алюмінію) при співвідношенні толуол:водень = 1:3.

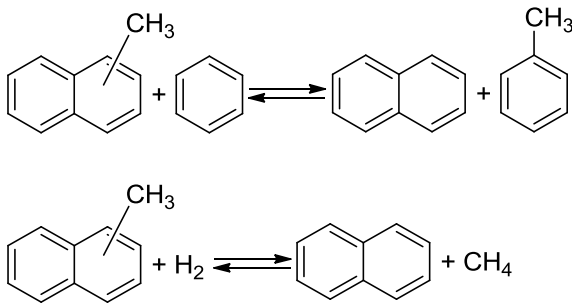


*n*-Ксилол виділяють фракційною кристалізацією при  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ . *o*-Ксилол відокремлюють від висококиплячих вуглеводнів ректифікацією. *m*-Ксилол і етилбензол при необхідності можна ізомеризувати на алюмосилікатному чи платиновому каталізаторі в *o*- чи *n*-ксилол.



Бензол – цінний продукт промислової органічної хімії.

**Нафталін** донедавна одержували тільки з кам'яновугільної смоли. Тепер його одержують з алкілнафталінів нафтових дистилятів. У дистилятах прямої гонки нафти міститься 0,1-2,0 % алкілнафталінів, у легкому газойлі каталітичного крекінгу їх вміст сягає 20-30 %. Деалкілювання алкілнафталінів відбувається легко за наявності у бічному ланцюгу не менше двох атомів вуглецю. Деалкілювання метилнафталінів вимагає вищих температур. Відщеплення бічних ланцюгів відбувається за наявності акцептора алкільних радикалів. Акцепторами є ароматичне кільце (диспропорціювання) або водень (гідродалкілювання). Каталізатори процесу – сполуки на основі кобальту та молібдену, температура –  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .



### 3.5.Нафтени

З нафтоених вуглеводнів найважливішими є циклогексан (сировина для поліамідних волокон) і метилциклопентан, з якого отримують циклогексан.

Існують три основні способи виробництва циклогексану:

- 1) виділення з вузьких бензинових фракцій нафти;
- 2) гідрування бензолу;
- 3) ізомеризація метилциклопентану.

Для виділення циклогексану із суміші вуглеводнів (бензолу, *n*-гексану, метилциклопентану) застосовують азеотропну перегонку з метанолом. Вихід – 80 %. Азеотропна перегонка з безводним фенолом підвищує вихід до 84 %, а повторна перегонка – до 99 %.

Гідруванням бензолу отримують до 95 % циклогексану (200 °С, атмосферний тиск). Нікелеві і платинові каталізатори знижують температуру процесу.

Ізомеризацію метилциклопентану здійснюють у присутності хлористого алюмінію і хлористого водню у рідкій фазі при 80 °С. Для ізомеризації використовують фракцію 66-85 °С, що містить метилциклопентан, циклогексан, *n*-гексан, бензол та інші вуглеводні. Після ізомеризації сирій циклогексан містить до 12 % інших вуглеводнів. Для одержання 99 %-го циклогексану потрібна екстрактивна перегонка і ректифікація.

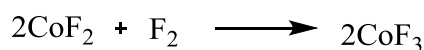
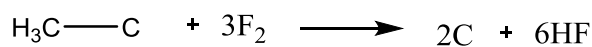
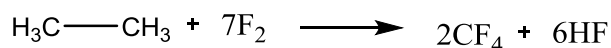
## 4. ГАЛОГЕНОАЛКАНИ ТА ГАЛОГЕНОАЛКЕНИ

### 4.1. Галогеноалкани

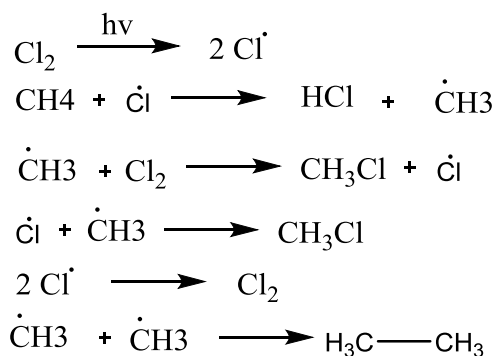
Основні методи одержання галогенопохідних алканів – безпосереднє галогенування вуглеводнів, приєднання галогенів або галоген оводнів до ненасичених вуглеводнів, заміщення функціональних груп галогенами.

Зв'язки С-Н і, особливо, С-С мало полярні і важко поляризуються. Утворення з них іонів, на відміну від утворення радикалів, вимагає значної енергії. Тому, для насичених вуглеводнів характерні реакції за радикальним механізмом. Енергія зв'язку С-С складає 33—360 кДж/моль, а δ-зв'язку С-Н – 402-455 кДж/моль. Однак, частіше розщеплюються стійкіші С-Р зв'язки, оскільки вони доступні для атаки реагентів. У вільно радикальних процесах реакції відбуваються переважно біля третинного атому вуглецю, далі біля вторинного і в останню чергу біля первинного, що збігається з рядом стійкості вільних радикалів. Однак, з підвищенням температури наведена тенденція зменшується або зовсім нівелюється.

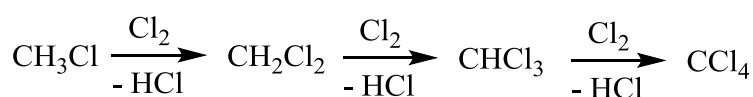
Швидкість галогенування алканів знижується в ряду  $F > Cl > Br > I$ . Флуорування алканів дуже екзотермічне. Аліфатичні вуглеводні в атмосфері флуору згоряють з утворенням тетрафлуорметану або вибухають з утворенням сажі, тому безпосереднє флуорування не застосовують. Попередньо флуор розводять рідким азотом або проводять реакцію в розчиннику (повністю флуорованих алканах) чи флуорують м'яким флуоруючим агентом, наприклад, флуоридом кобальту (III) або флуором, що виділяється під час електролізу.



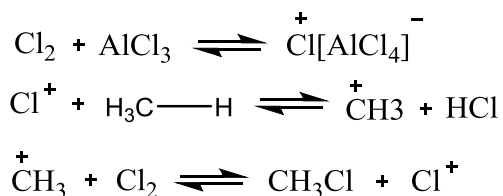
Хлорування алканів при нагріванні, опроміюванні і в присутності радикалоутворюючих ініціаторів відбувається за радикально ланцюговим механізмом. Незбуджений хлор не реагує з метаном. При активації хлору ультрафіолетовим світлом або нагріванні до 250-400 °С він перетворює метан у хлорпохідні.



Метильний радикал надзвичайно нестабільний, середній час його існування –  $10^{-3}$  –  $10^{-2}$  с. Хлорування метану за таких умов не зупиняється на стадії утворення хлористого метилу і може відбуватися далі:



У присутності каталізаторів, що сприяють іонному механізму реакції (кислот Льюїса  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ), хлорування має електрофільний характер. Під впливом електроноакцепторного хлориду алюмінію неполярний зв'язок  $\text{Cl}-\text{Cl}$  поляризується і дисоціює з утворенням електрофілу  $\text{Cl}^+$ , який атакує молекулу вуглеводню.



Гетеролітичне розщеплення молекули хлору на катіон і аніон потребує значної енергії (1130 кДж/моль) і тому не може відбуватися без каталізаторів типу хлориду алюмінію.

При хлоруванні вищих алканів за температури до  $300^\circ\text{C}$  співвідношення швидкостей відщеплення атома водню від алкану під дією атому хлору від первинного, вторинного і третинного атомів вуглецю складає приблизно 1:4:5. Отже, при хлоруванні за умов відносно низьких температур спостерігається селективність процесу. За високих температур (більше  $450^\circ\text{C}$ ) селективність хлорування зменшується і співвідношення швидкостей змінюється на 1:1:1. Ймовірно, що за таких умов хлорування переходить від кінетичного контролю до термодинамічного.

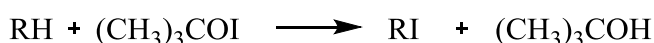
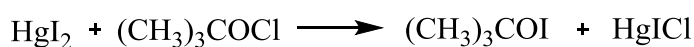
Бромування, в цілому, екзотермічний процес (табл. 4.1.1). Сумарна теплота реакції  $\Delta\text{H}$  складає  $-41$  кДж/моль.

## Енергії зв'язків при галогенуванні метану

Енергія зв'язку, кДж/моль	Флуорування	Хлорування	Бромування	Йодування
Розрив CH <sub>3</sub> -H	425	425	425	425
Розрив Hal-Hal	160	243	193	151
Утворення CH <sub>3</sub> -Hal	-452	-347	-293	-222
Утворення H-Hal	-570	-431	-366	-297
ΔH реакції	-437	-110	-41	49

За невисоких температур швидкість бромування менша порівняно з хлоруванням приблизно в 250000 разів. Селективність бромування висока. Заміщення водню біля первинного, вторинного і третинного атомів вуглецю відбувається зі швидкостями 1:220:19400 (за іншими даними 1:82:1600). Високу селективність бромування пов'язують з повільнішим перебігом реакції та з її кінетичним контролем.

Йодування алканів потребує додаткової енергії (ендотермічний процес) і тому йодувати насичені вуглеводні не вдається навіть за 300 °С. До того ж, легко відбувається зворотня реакція відновлення йод алканів гідроген йодидом. Проте, застосовуючи спеціальні агенти йодування, наприклад трет-бутоксийодид, що одержують в реакційній суміші з трет-бутоксихлориду і меркурій (II) йодиду, можливе йодування алканів з невисоким виходом.

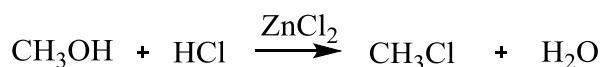


Алкени легко реагують з галогенами, утворюючи дигалогенпохідні. Йод в цих реакціях малоактивний. Флуор, аналогічно до реакцій з алканами, енергійно взаємодіє з алкенами, руйнуючи молекулу. На практиці, зазвичай застосовують хлорування або бромування алкенів. Залежно від умов реакції, приєднання галогенів до алкенів може відбуватися за йонним або радикальним механізмом.

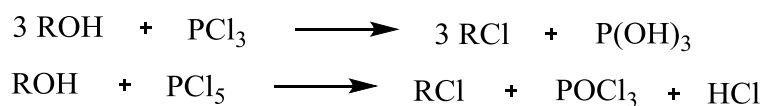
Промислове значення має спосіб одержання галогенпохідних із спиртів при дії на них гідроген галогені дів. Швидкість реакції залежить від будови спиртів і природи

гідрогенгалогенідів. Реакційна здатність спиртів зменшується в ряду третинні > вторинні > первинні. Реакції з гідроген йодидом і гідроген бромідом відбуваються легко, з гідроген хлоридом – важче, а гідроген флуорид не реагує. Монофлуороалкани можна одержати з бром чи йод похідних за реакцією обміну.

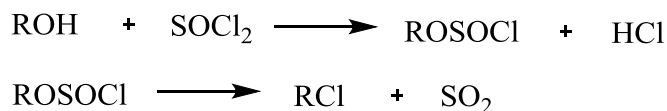
Зазвичай, сухий газоподібний гідрогенгалогенід пропускають через спирт. Третинні спирти реагують вже з концентрованими розчинами галоген водневих кислот. Гідроген хлорид реагує з первинними спиртами за наявності хлориду цинку, а з трет-бутиловим спиртом реагує при струшуванні його з концентрованою хлоридною кислотою вже за кімнатної температури.



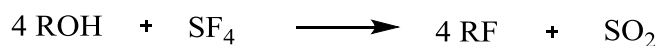
Одним з найефективніших галогенуючих агентів є галогеніди фосфору. Але тут можливе утворення побічних продуктів – естерів фосфорної кислоти.



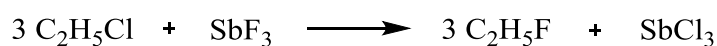
Тіоніл хлорид зручний тим, що всі побічні продукти – гази, які легко вилучити нагріванням.



Флуоропохідні алканів можна одержати обробленням спиртів сульфур тетрафлуоридом.



Заміщення одного галогену іншим застосовується, передусім, для йодо- і флуоропохідних, для чого використовують солі NaI, CaF<sub>2</sub>, SbF<sub>3</sub>, HgF<sub>2</sub>, AgF тощо.

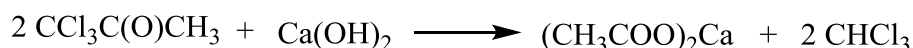
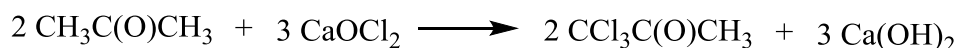
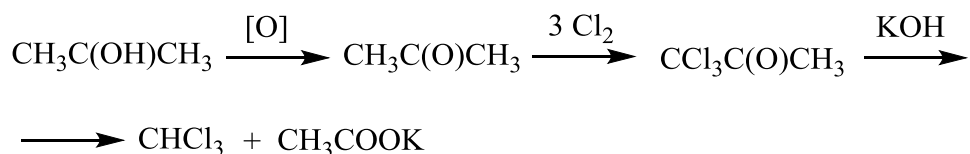
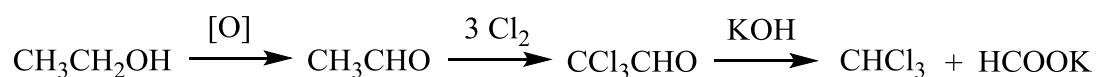


З полігалогенпохідних промислове значення мають поліхлорид- і флуоралкани. Завдяки хімічній інертності і термічній стійкості використовуються як розчинники, холодагенти, аерозольні розпилювачі (пропеленти), високотемпературні мастила, піноутворювачі, наповнювачі вогнегасників тощо.

Хлоруванням індивідуальних алканів (етану, пропану) або їх промислових фракцій одержують рідкі хлорпарафіни, які містять 40-50% зв'язаного хлору і використовуються як пластифікатори і добавки до мастил. Тверді хлорпарафіни (приблизно 70% зв'язаного хлору) застосовують як вогнестійкі компоненти полімерних матеріалів.

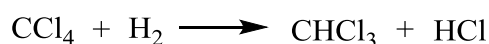
Хлороформ  $\text{CHCl}_3$  застосовується як розчинник і реагент органічних синтезах, зокрема, для одержання фреонів. Раніше широко застосовувався як дихальний загальнонаркоотичний засіб. Зараз через побічну дію на серце і печінку повністю замінений діетиловим ефіром.

Сьогодні одержують у значних кількостях прямим хлоруванням метану. Уперше був одержаний Лібіхом (1831 р.). Хлороформ утворюється при дії хлору у лужному середовищі або хлорного вапна, яке має сильні окиснювальні властивості (застосовується для відбілювання тканин, паперу і для дезінфекції) на етанол, ізопропанол, ацетальдегід або ацетон.



Спочатку під дією окиснювача етанол і ізопропанол перетворюється, відповідно, у оцтовий альдегід і ацетон. Далі, рухливі  $\alpha$ -гідрогенні атоми металічних груп заміщуються на атоми хлору. У хлоралі і три хлорацетоні два сусідні атоми вуглецю мають значні позитивні заряди, тому зв'язок між ними слабкий і легко розривається під дією лугу. Останню реакцію називають галоформним розщепленням.

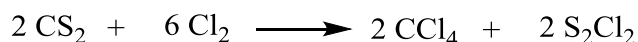
Розроблено новий спосіб одержання хлороформу частковим відновленням залізом у сульфатній кислоті тетрахлорметану.



Бромформ одержують аналогічно хлороформу. Застосовують як терапевтичний засіб у разі коклюшу.

Йодоформ у промисловості синтезують електрохімічно електролізом розбавленого розчину калій йодиду в спирті або ацетоні. На катоді виділяється калій і вода, утворюється їдке калі, на аноді – йод. Обидві речовини реагують зі спиртом або ацетоном, утворюючи йодоформ. Застосовується як антисептик.

Тетрахлорид вуглецю  $\text{CCl}_4$  одержують хлоруванням метану, хлороформу, а також етану, пропану, бутану та інших вуглеводнів при їх одночасному розщепленні. Поширений метод хлорування сірковуглецю



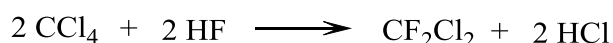
Застосовується як розчинник, реагент і засіб для гасіння вогню. При високих температурах реагує з киснем з утворенням фосгену  $\text{COCl}_2$ . Тому, не рекомендується застосовувати його для гасіння вогню у закритих приміщеннях.

Фреони (флуорхлоралкани). Ці сполуки знайшли широке застосування як холодоагент в холодильних установках. Звідси походить їх назва – від латинської *frigus* – холод. Фреони позначаються марками (номерами), в яких остання цифра позначає кількість атомів флуору, передостання – атомів водню +1 (на один більше), наприклад,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  фреон-12,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  фреон-22,  $\text{CFCl}_3$  фреон-11,  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$  фреон-114,  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_3$  фреон-115.

Фреони – гази або рідини, добре розчинні в органічних розчинниках і практично нерозчинні у воді, не утворюють вибухонебезпечних сумішей з повітрям, хімічно інертні, стійкі до дії концентрованої сульфатної кислоти і концентрованого лугу, не реагують із більшістю металів та їх сплавів (крім сплавів на основі магнію і літуні (сплав міді з цинком)), перебування в атмосфері, що містить до 40% фреону-12, не шкідить здоров'ю. Деякі фреони застосовують для гасіння пожеж. Проте, у контакті з відкритим полум'ям розкладаються з утворенням дифлуор- і флуорхлорфосгену.

Деякі із фреонів застосовують у значних кількостях для одержання флуоролефінів і полімерів на їх основі.

Фреони найчастіше одержують взаємодією полігалогеналканів з флуороводнем або флуоридом стихію ( $\text{SbF}_3$ ,  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$ )

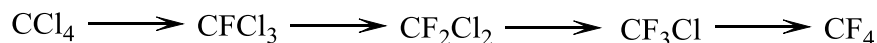


В залежності від умов за допомогою флуоруючих агентів легко обмінюватися один, два, три або всі атоми хлору в полігалогеналканах на флуор. В цих реакціях часто використовують розчин флуоридів стихію ( $\text{SbF}_3$  або  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$ ) у безводному флуороводні. Так

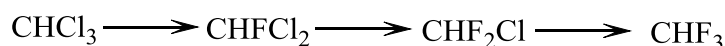


з хлороформу у промисловості одержують дифлуорхлорметан (сировина для одержання тетрафлуорметилену), із  $\text{CCl}_4$  – дифлуодихлорметан, із  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  – трифтортрихлоретан. Практично для одержання фреонів використовують три основних вихідних сполуки, які дають ряд похідних:

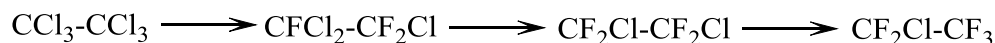
- Тетрахлорид вуглецю



- Хлороформ



Гексахлоретан може утворити 6 флуорпохідних, але практичне значення мають тільки три з них:



Використовуються також бромпохідні і октафлуорциклобутан. Для флуоралканів характерна низька реакційна здатність, причому вона тим менша, чим більше флуору у молекулі.

Заміну атомів хлору на флуор ведуть в рідинній або паровій фазі.

В рідко фазному процесі суміш хлор вуглеводню і безводного флуороводню, що містить хлорфлуорид стибію, нагрівають в автоклаві при 100-150 °С і тиску 10-30 атм.

Парофазний процес здійснюють при атмосферному тиску і температурі 250-300 °С. У цьому процесі флуороводень і вуглеводень окремо випробовують, змішують, у теплообміннику підігрівають і пропускають над каталізатором. При використанні  $\text{CCl}_4$  обидва процеси дають суміш продуктів.



Співвідношення продуктів можна регулювати в широких межах, змінюючи умови реакції. Очищення продуктів від флуороводню і хлориду водню проводиться шляхом відгонки або промиванням водою у скруберах.

Аналогічно отримують  $\text{CHCl}_2\text{F}$  із хлороформу.

Найбільш поширеним холодагентом є дихлордифлуорметан (R12), який використовується в компресорах різних типів і побутових холодильниках.

Часто використовується в компресорних системах промислових установок трихлорфлуорметан (R11). Хлордифлуорметан (R22) знаходять широке застосування в побутових і промислових морозильних камерах.

Як аерозольні пропеленти застосовуються  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$  і  $\text{CClF}_2\text{-CClF}_2$ . У спеціальних випадках, наприклад, продуктах харчування (креми) допущені  $\text{CClF}_2\text{-CF}_3$  (R115) і октафлуорциклобутан.

1,1,2-трихлортрифлуоретан (R115) застосовуються як розчинник в електротехнічній і електронній промисловостях, в точному машинобудуванні, зокрема, у виробництві авіакосмічної і військової техніки, для хімічистки одягу. Трихлорфлуорметан (R113) застосовується для хімічистки одягу замість трихлоретилену, а також для промивання холодильних систем перед їх заповненням свіжим холодагентом (найчастіше  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  або  $\text{CHClF}_2$ ). Переваги  $\text{CCl}_3\text{F}$  полягають в тому, що він добре розчиняє оливи, мастила, не діє на пластмаси, що використовуються в конструкції двигуна.

Трихлорфлуорметан застосовується як піноутворювач поліуретанів, дихлордифлуорметан – полівінілхлоридів, а  $\text{CHCl}_2\text{F}$  – полістиролу.

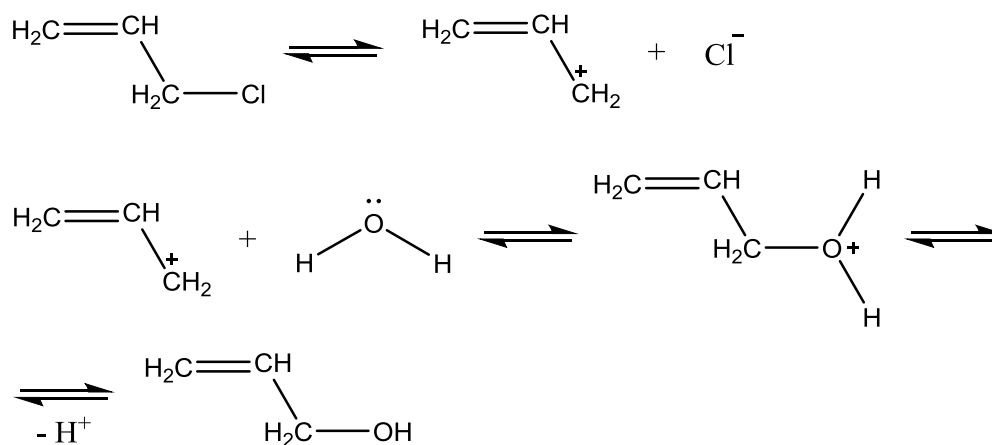
Всі хлорфлуоралкани не горять і здатні гасити вогонь. Проте, як вогнегасящі засоби частіше застосовується бромфлуоралкани ( $\text{CBr}_2\text{F}_2$ -  $\text{CBr}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CBrF}_3$ ), найпоширенішим з них є бромхлордифлуорметан  $\text{CBrClF}_2$ . Ця сполука не дуже швидко випаровується при випусканні в атмосферу і досягає полум'я у вигляді хмарки пилу, що містить крапельки рідини. Це підвищує імовірність проникнення вогнегасящого агента до центра вогню. Крім ручних і пересувних вогнегасників, ця речовина використовується у стаціонарних системах пожежогасіння.

## 4.2 Галогеноалкени

Для промислової органічної хімії найбільш важливф хлор- і флуорпохідні алкенів. Галогенопохідні алкенів умовно можна поділити на три групи:

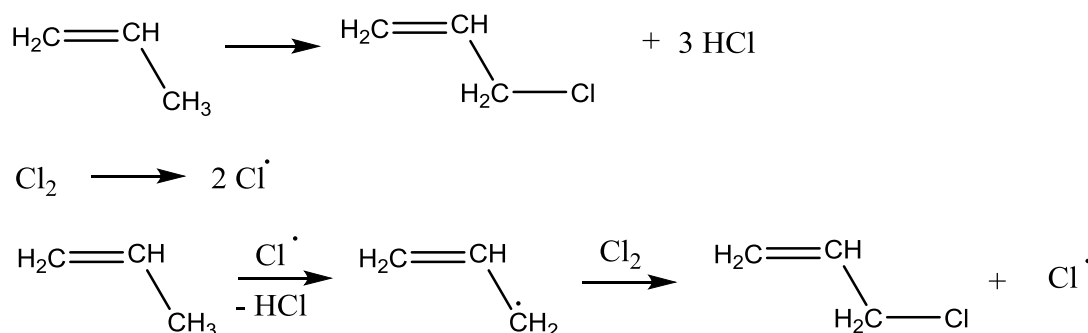
- Галоген знаходиться безпосередньо біля карбонового атома, що зв'язаний подвійним зв'язком.
- Галоген знаходиться в  $\alpha$ -положенні до кратного зв'язку (алалільні галогенпохідні).
- Галоген і подвійний зв'язок ізольовані одне від одного більше, ніж одним атомом вуглецю. Хімічні властивості таких сполук аналогічні властивостям як насичених галогенпохідних, так і алкенів.

Для алільних похідних характерна велика реакційна здатність в реакціях заміщення атома галогена нуклеофілами, що пояснюється значною стійкістю алільного карбокатиону завдяки спряженню катіонного центру з ненасиченим зв'язком.



Алілхлорид легко (уже під дією 5%-го водного розчину лугу за невисоких температур) перетворюється на аліловий спирт.

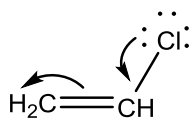
Алілхлорид одержать прямим високотемпературним (500 °C) хлоруванням пропілену (аномальне хлорування). При цьому подвійний зв'язок не приєднує хлор, а відбувається заміщення хлору за радикальним механізмом. При високих температурах атом хлору не встигає утворювати продукт 1,2-приєднання.



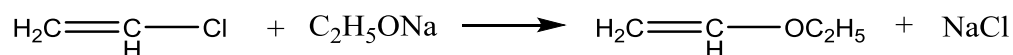
Стабільність алільного радикала пояснюється спряженням етиленового зв'язку з р-АО неспареного електрона, тобто вирівнюванням зв'язків.

Сполуки, що містять галоген, пов'язаний з  $sp^2$ -гібридизованим атомом карбону, різко відрізняються за реакційною здатністю від сполук з галогеном біля насиченого атома Карбону. Для таких сполук характерна невелика реакційна здатність галогену і частково подвійного зв'язку. Це пояснюється сильним -I-ефектом галогену за  $\delta$ -зв'язком, тобто р-П-

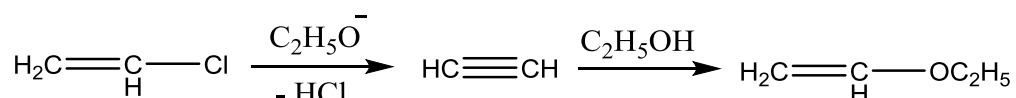
спряженням. В результаті зв'язок C-Cl у випадку вініл хлориду набуває рис подвійного зв'язку, його довжина зменшується від 0,178 нм до 0,172 нм.



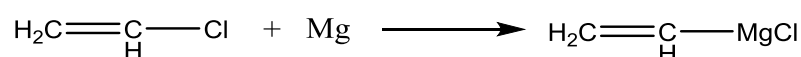
Реакційна здатність вінілхлориду в цілому знижується. Електрофільне приєднання до подвійного зв'язку ускладнюється, а галоген заміщується нуклеофілом досить важко. Сполуки на зразок вінілхлориду не реагують з водою, водним розчином лугу,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KCN}$  тощо. Іноді атом галогену у вініл галогені дах називають «мертвим», маючи на увазі його низьку реакційну здатність. Нуклеофільне заміщення галогену у вінілхлориді відбувається тільки під дією сильних основ, наприклад, етилату натрію:



Вважають, що за механізмом E2 відбувається реакція відщеплення під дією сильних основ і наступне приєднання ацетилену етоксидного нуклеофілу  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ :

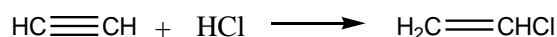
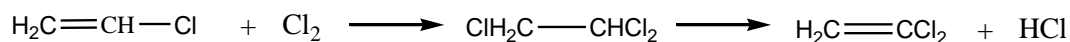


Відома також реакція вінілхлориду з магнієм у безводному тетрагідрофурані з утворенням вінілмагнійхлориду (реактив Нортана).



З практичного погляду, серед галогеналкенів найважливіші – вінілхлорид, флуоровані алкени (тетрафлуоретилен, трифлуорхлоретилен), трихлоретилен, тетрахлоретилен, вініліденхлорид.

Вініліденхлорид  $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$  одержують хлоруванням вінілхлориду та наступним дегідрохлоруванням утвореного трихлоретану.

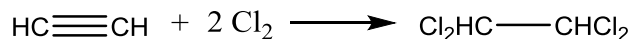


Відщеплення гідрогенгалогеніду відбувається за правилом Зайцева (протон відщеплюються від атома Карбону, що зв'язаний з найбільшою кількістю атомів галогену).

Симетричний дихлоретилен утворюється через приєднання еквімолярної кількості хлору до ацетилену

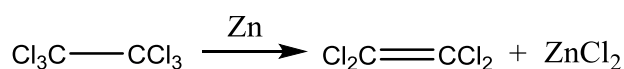


Трихлоретилен одержують хлоруванням ацетилену та відщепленням гідроген хлориду від тетрахлоретану



Використовують для знежирення металів і хімчистки одягу

Тетрахлоретилен одержують з гексахлоретану при дії цинку або алюміній хлориду

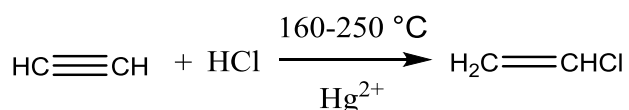


Використовують у хімчистці одягу

Трихлоретилен і тетрахлоретилен не полімеризуються

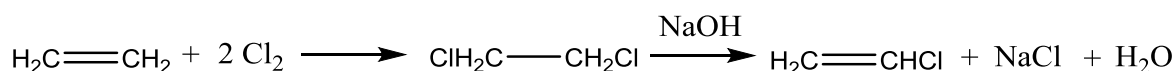
#### 4.2.1 Хлористий вініл (вінілхлорид)

До кінця 50-х років у Західній Європі хлористий вініл виробляли з ацетилену. Вихід продукту становив 90%.

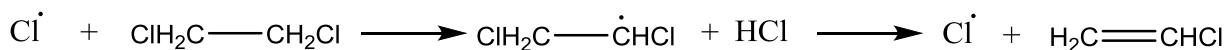


Недоліки цього методу – висока вартість ацетилену, його вибухонебезпечність, токсичність каталізатора.

Процес виробництва хлористого вінілу з етилену двостадійний. Хлорування етилену ведуть у розчині дихлоретану при 25-50 °C і тиску 0,1-2,0 МПа у присутності хлоридів металів. Вихід 1,2-дихлоретану 95%, ступінь конверсії етилену – 98%.



Дегідрохлорування 1,2-дихлоретану можна виконувати за допомогою гідроксидів або піролізом, що відбувається за вільно радикальним механізмом.

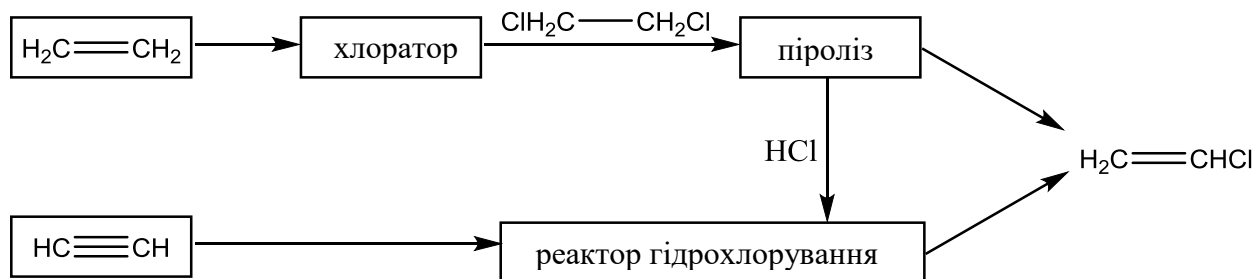
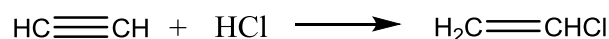
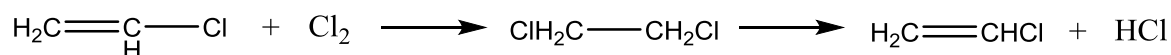


У промисловості реалізований піролізний процес дегідрохлорування, тому що в такому процесі потребує утилізації тільки хлорид водню. Вихід хлористого вінілу складає 95%.

Лужне дегідрохлорування потребує утилізації хлоридів лужного металу та затрат значної кількості гідроксиду металу.

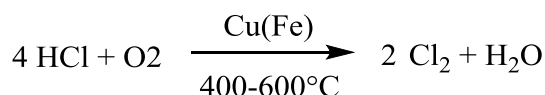
Піроліз відбувається при 500 °С над пемзою або каоліном, що знаходяться у трубках реактора, які підігрівають ззовні спалюванням газу. Парогазова суміш, що виводиться з реактора, складається з хлористого вінілу, хлористого водню та непрореагуваного дихлоретану. Після охолодження у теплообміннику суміш скеровують в адсорбер, який зрошується дихлоретаном. Розчин хлористого вінілу у дихлоретані ректифікують. Додатковою ректифікацією отримують чистий хлористий вініл. Розроблено три варіанти утилізації хлористого водню.

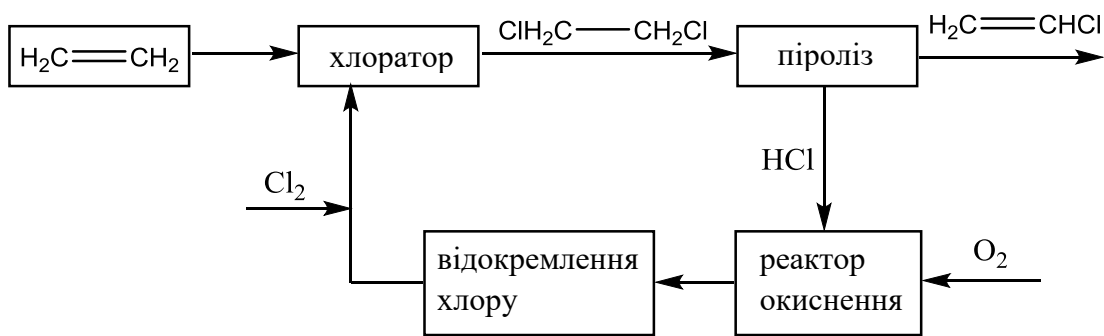
1. Поєднання процесів одержання хлористого вінілу із етилену та ацетилену.



Блок-схема одержання хлористого вінілу з етилену і ацетилену

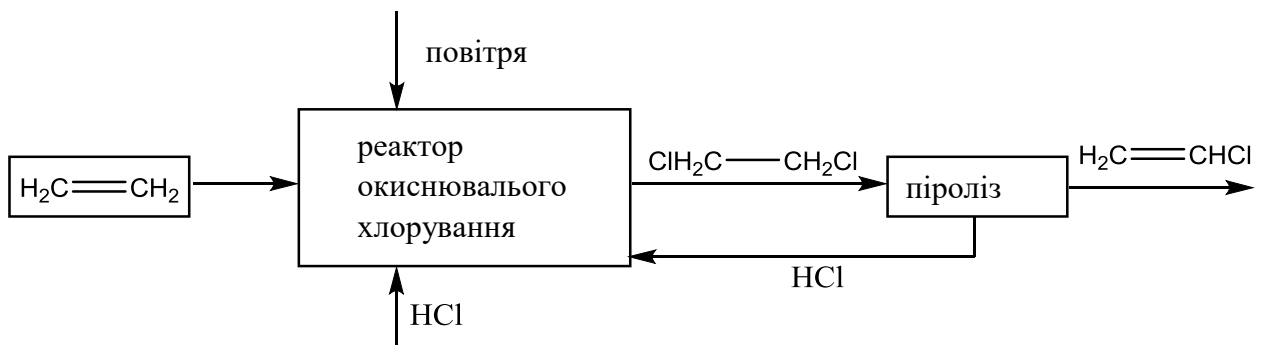
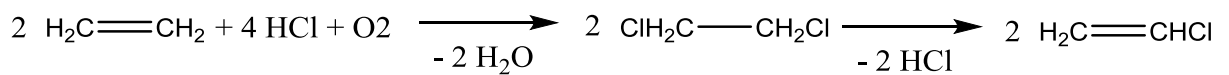
2. Хлористий водень окислюють до молекулярного хлору, який направляється на хлорування етилену





Блок-схема одержання хлористого вінілу з етилену

### 3. Окиснювальне хлорування етилену



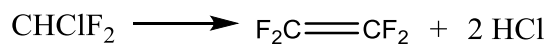
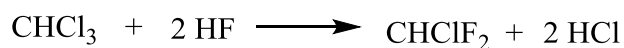
Блок-схема окиснювального хлорування етилену

Хлористий вініл використовують, переважно, для виробництва полівінілхлориду, хлорованого полівінілхлориду та сополімеризації з іншими олефіновими сполуками.

## 4.2.2. Флуоровані алкени

З флуорованих етиленів найважливіші тетрафлуоретилен ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ) і трифлуорохлоретилен ( $\text{CClF}=\text{CF}_2$ ), з яких одержують винятково стійкі полімери.

Тetraфлуоретилен (газ з температурою конденсації мінус  $76,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) одержують піролізом дифлуормонохлорметану (фреону-2) при  $650\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Вихідною сировиною є хлороформ, на яки діють рідким гідрогенфлуоридом або флуоридом стибію (III).



Проведення піролізу графітових, срібних або платинових трубках при неповній (до 25-30%) конверсії дифлуормонохлорметану може дати до 90% тетрафлуоретилену.

Тetraфлуоретилен легко полімеризується за радикальним механізмом, одночасно утворюючи також олігомери.

Політетрафлуоретилен має лінійну будову, молекулярна маса коливається у межах 14000-50000, стійкий до високих температур. Вироби з нього можна експлуатувати при 260 °С. Мінімальна робоча температура – мінус 269 °С.



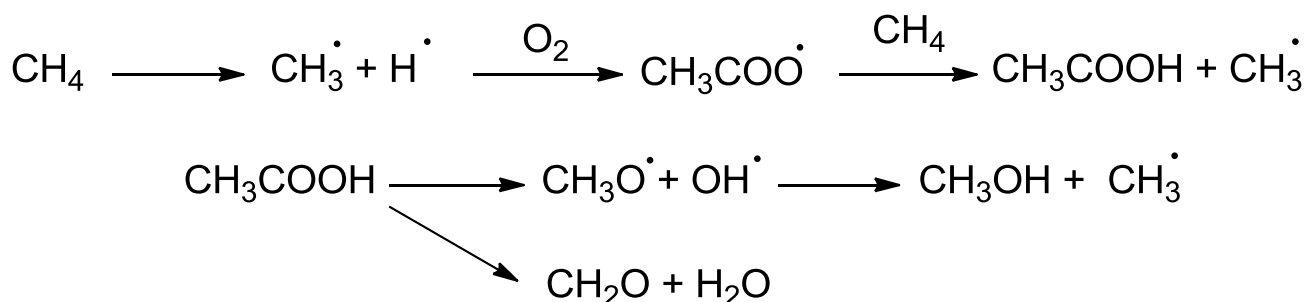
## 5. СПИРТИ

### 5.1. Метанол

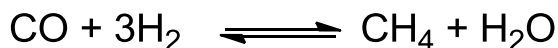
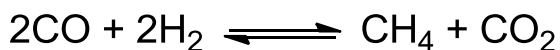
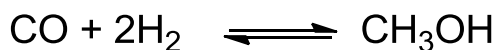
Метиловий спирт (метанол, карбінол). Т.кип. 64,7°C, температура замерзання -97,8, густина 0,791 г/дм<sup>3</sup>. Пара метанолу утворює з повітрям вибухонебезпечні суміші. Зовнішньо подібний до етанолу, але є отрутою, що пов'язано з його здатністю окиснюватися в організмі людини до формальдегіду і мурашиної кислоти, які руйнують білкові клітини (10 г викликає сліпоту, а 30 г – смертельна доза для людини).

Раніше добували шляхом сухої перегонки деревини, звідкіля його стара назва «деревний». З 20-х років позаминулого століття його виробляють синтетично окисненням метану або із синтез-газу.

Окиснення метану – ланцюговий процес, що призводить до утворення гідропероксиду, який розкладається з утворенням метанолу і формальдегіду. Окиснення природного газу, що містить крім метану домішки етану і пропану, відбувається швидше, ніж чистого метану, що пов'язано з легкістю утворення гідропероксидів - ініціаторів процесу окиснення.



Нагрітий у теплообміннику природний газ під тиском змішують з повітрям або киснем та скеровують у реактор. З нього продукти реакції через теплообмінник надходять у водяний холодильник, в якому відбувається конденсація продуктів і відокремлення їх від парогазової суміші. Остання додатково промивається водою для вилучення всіх кисневмісних сполук. Конденсат і розчин після водяної абсорбції дистилують для одержання метанолу, формаліну та інших продуктів окиснення. Для цільового одержання метанолу застосовують тиск 10-20 МПа при температурі 400°C і вище. Цільовому одержанню формальдегіду сприяють умови 450-500, тиск 1,0-2,5 МПа. Одержання метанолу із синтез-газу базуються на реакціях



Процес ведуть у присутності каталізаторів, які зменшують ймовірність побічних реакцій.

Кращими каталізаторами є оксиди цинк або міді. На практиці застосовують змішані каталізатори, зокрема цинк-хромові. Сірчисті сполуки – отрута каталізаторів, тому синтез-газ очищують від них. Підвищення тиску зміщує рівновагу реакції в бік метанолу. На мідному каталізаторі процес здійснюють при 300°C і 15 МПа, а на цинк-хромовому – 400, 20-30 МПа.

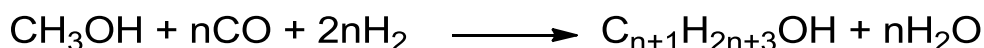
Метанол-сирець (92-93% метанолу) очищують від домішок обробленням 2%-м розчином перманганату калію (видалення карбонільних сполук), 1%-м розчином гідроксиду натрію (омилення естерів, видалення карбінкових кислот), відгонкою азеотропних сумішей та дистиляцією (близько 70 тарілок). Очищений метанол містить 99,5-99,7% основного продукту, 0,3-0,5% сліди кисневмісних сполук. Вихід метанолу близько 74% від кількості (CO + H<sub>2</sub>)

Основні напрямки використання метанолу: виробництво формальдегіду, оцтової кислоти, метилтретбутилового естеру і як додаток до бензинів.

Неповним окисненням метанолу одержують формальдегід

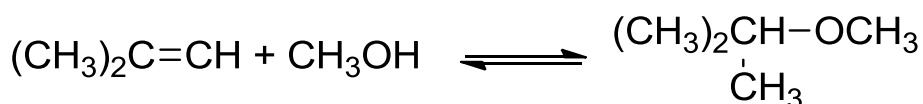


Пари метанолу із синтез-газом (430-475°C, 35МПа) над оксидним цинк-хромовим каталізатором і лугом перетворюються на суміш спиртів (переважно ізобутиловий) ізобудови.



Пари метанолу з бензолом (370°C, 5МПа) над фосфатом цинку утворюють толуол.

Метилтретбутиловий естер (МТБЕ) одержують в реакції з ізобутиленом (30-100°C, понижений тиск, іонообмінний каталізатор)

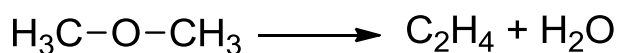
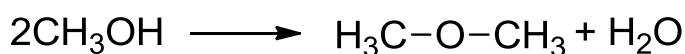


МТБЕ у кількості 5-10% об. підвищує октанове число моторних палив.

Метанол у кількості до 16% об. Може використовуватись як добавка до бензинів. Проте, за низьких температур навіть за невеликої кількості води спостерігаються розшарування компонентів: верхній шар збагачений бензином, нижній – метанолом. Запобігають розшаруванню гомогенізатори – зокрема спирти C<sub>3</sub>- C<sub>5</sub> , метилтретаміловий етер, МТБЕ. Кількість третбутилового спирту у бензиново-спиртових сумішах може сягати до 5 % об. Застосування метанолу у бензиново-спиртових сумішах підвищує октанове число бензину і зменшує кількість токсичних відходів під час роботи двигуна.

Метанол також є сировиною для одержання бензину.

Процес під назвою Mobil-MTG (Methanol to Gasoline) розроблено фірмою Mobil Oil. В основі процесу лежать реакції дегідратації метанолу до диметилового спирту і далі до олефінів, котрі полімеризуються, циклізуються з утворенням парафінових, циклопарафінових та ароматичних вуглеводнів.



Каталізатор забезпечує утворення вуглеводнів з кількістю атомів вуглецю, що відповідає складу і межах википання бензинових фракцій нафти. Вихід з метанолу бензинової фракції, що википла до 166°C становить 90%. Вона містить 51-53% парафінових, 12-13 % ОЛЕФІНОВИХ, 7-8% нафтенових, 20% ароматичних вуглеводнів і не містить ні сірки, ні азоту. Проте містить небажаний компонент 1,2,4,5-тетраметилбензол (3-6%), що має високу температуру кристалізації (79°C). Для запобігання кристалізації бензину з метанолу змішують з бензином з нафти так, щоб концентрація 1,2,4,5-тетраметилбензолу не перевищувала 4%.

## 5.2. Етанол

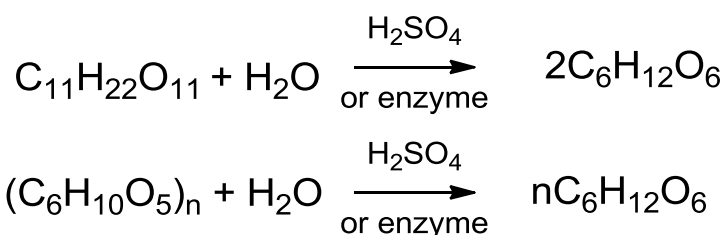
Т.кип 78,3°C, густина 0,780 г/см<sup>3</sup>. Азеотропна суміш з водою (95,6% спирту) т.кип. 78°C. Пара етанолу (3-20% об.) з повітрям утворює вибухонебезпечну суміш.

Етанол виробляють ферментизацією ( ~6млн. тонн на рік) і синтетично (~3,5 млн. тонн на рік).

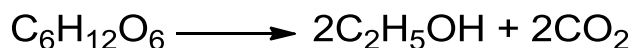
Сировина для ферментизаційного етанолу :

- сировина, що містить крохмаль (картопля, жито, кукурудза, ячмінь, рис);
- цукор, меляса, цукрові буряки, цукрова тростина (сахароза);
- відходи целюлозно-паперової промисловості (геміцелюлоза, олігосахариди, прості цукри).

Спочатку гідролізом дисахаридів (сахароза), полісахаридів (крохмаль) отримують моносахариди

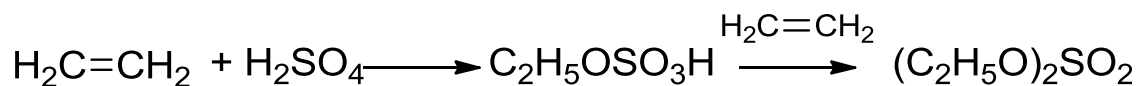


На другій стадії під дією ферментів (зимази), що виробляють дріжджові гриби, відбувається спиртове бродіння моносахаридів (гексоз). Пентозам бродіння не властиве.

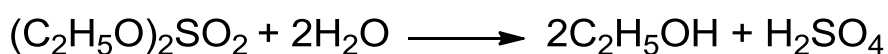
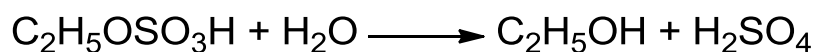


Етанол під дією ферментів утворюється лише з D-глюкози, D-фруктози та D-манози.

Сировиною для синтетичного етанолу є етилен і метанол. За технологією із застосуванням сульфатної кислоти. На першій стадії ацетилен поглинають при 55-80°C концентрованою сульфатною кислотою під тиском 1,0-3,5 МПа.



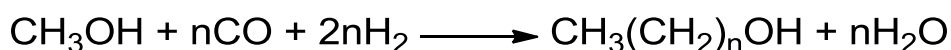
Гідроліз естерів сульфатної кислоти ведуть при 70-100°C і тиску 0,5МПа такою кількістю води, щоби після гідролізу сульфатна кислота мала концентрацію 45-60%



Вихід етанолу становить 86%у перерахунку на етилен. Недоліки процесу – велика кількість розведеної сульфатної кислоти і корозія обладнання.

За іншою технологією безпосередня гідратація етилену до етанолу відбувається у газовій фазі (300°C, тиск 7МПа, каталізатор безводна фосфатна кислота на кремнеземі) у контактному апараті, що є циркуляційною колоною, наповненою каталізатором, в одну стадію. В апарат подають суміш етилену і водяної пари у мольному співвідношенні 10:6. Газоподібну суміш, що виходить із апарата, очищають від слідів фосфатної кислоти за допомогою NaOH. Застосовують багаторазову циркуляцію, оскільки ступінь конверсії етилену за один цикл становить не більше 5%. Після вилучення непрореагованого етилену одержують 15-20% розчин етанолу, який концентрують ректифікацією. Недоліки процесу – велика кількість перегрітої водяної пари, повернення у процес великої кількості непрореагованого етилену.

Найсучаснішим способом одержання етанолу є гомологізація метанолу у рідкій або газовій фазі у присутності кобальтового каталізатору. Хоча процес ще не набув широкого застосування.



У продуктах реакції найбільшу кількість становить етанол.

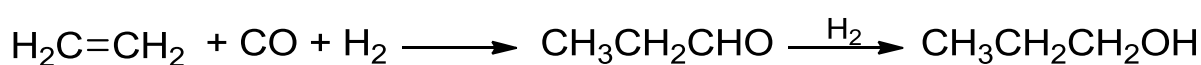
Етанол має багатопланове застосування.

Це один з найкращих розчинників багатьох органічних сполук – подібно до води для неорганічних. Його застосовують для одержання оцтової кислоти, діетилового етеру, естерів, етилену, бутадієну-1,3, як моторне паливо.

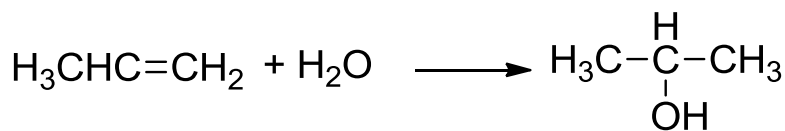
Ферментаційний етанол застосовується як харчовий продукт, для одержання харчової оцтової кислоти, у медицині, косметичній промисловості та інших галузях.

### 5.3. Вищі одноатомні спирти

n-Пропіловий спирт одержують спиртовим бродінням вуглеводів, а також реакцією етилену з оксидом вуглецю і воднем в присутності кобальтового каталізатора.

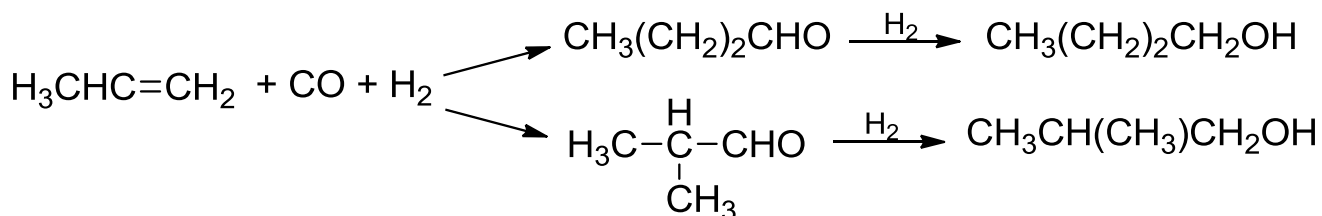


Ізопропіловий спирт одержують гідратацією пропілену.

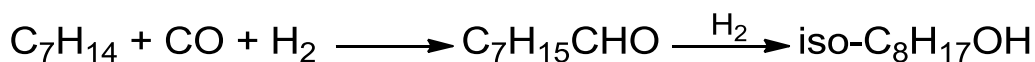


Бутиловий спирт у значних кількостях одержують їх суміші, що утворюється під час бродіння цукру.

н-Бутиловий та ізобутиловий спирти одержують оксосинтезом.



Аналогічно одержують спирти  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  із олефінів термічного крекінгу нафтопродуктів. Особливо широке застосування знаходить ізооктиловий спирт, зокрема, для виробництва антиоксидантів дитіофосфатного типу.

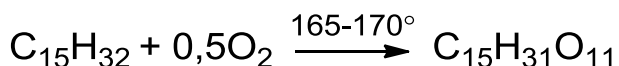


Уже згадувався процес одержання спиртів, переважно ізобудови (зокрема, ізобутилового), гомологізацією метанолу. Трет-бутиловий спирт одержують гідратацією ізобутилену.

В присутності каталізаторів (хроміт марганцю, цинк-алюмо-ванадати) за підвищених температур (400-475°C) спирти одержують із синтез-газу



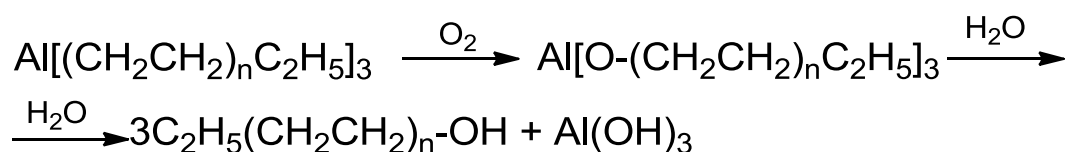
Важливою сировиною для одержання поверхнево-активних та мийних сполук типу алкілсульфатів є спирти  $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{20}$ . Їх одержують прямим окисненням вуглеводнів у присутності борної кислоти.



Окиснення проводять періодичним способом у барботажній колоні, куди завантажують вуглеводневу фракцію н-парафінів із вмістом не більше 0,5% ароматичних вуглеводнів, які гальмують окиснення, і 4-5% борної кислоти. При 165-170°C вуглеводні барботують газовою сумішшю, що містить 3,0-4,5% об. кисню.

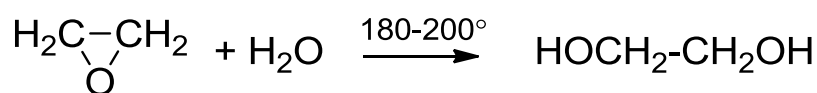
Тривалість окиснення при 35-40%-му ступені перетворення вуглеводнів близько 3 год. Спирти, що утворюються внаслідок окиснення, утворюють з борною кислотою естери, нездатні до подальшого окиснення. З оксид ату, що одержаний у колоні, центрифугуванням вилучають непрореаговану борну кислоту, далі вакуумною дистиляцією відганяють непрореаговані вуглеводні. Естери гідролізують водою при 95-98°C. Отриманні спирти додатково очищують від вищих карбонових кислот розчином гідроксиду натрію і вакуумною перегонкою. Вихід спиртів ~67%. Спирти містять ~70% одноатомних спиртів, 14% гліколіз, 7% кетонів.

Важливе промислове значення має спосіб одержання вищих первинних спиртів на основі реакції Циглера (окиснення алюмініїтриалкілів)

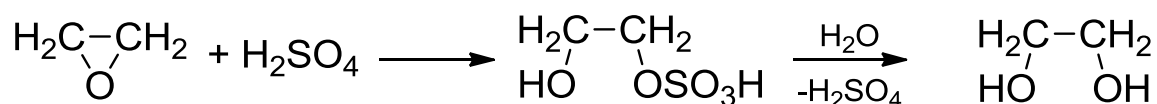


#### 5.4. Етиленгліколь і діетиленгліколь

Зараз новим промисловим методом одержання етиленгліколю є гідратація оксиду етилену у рідкій фазі в інертному середовищі при 180-200°C під тиском 2-4 МПа.

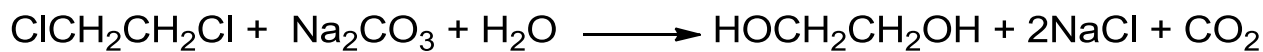


З використанням кислотних або лужних каталізаторів процес здійснюється за температури 120-150°C. Але це спричиняє корозію апаратури. У лужному середовищі спостерігається утворення полігліколів. Ведення процесу у кислому середовищі не потребує застосування тиску, але потребує використання стійкої до корозії апаратури

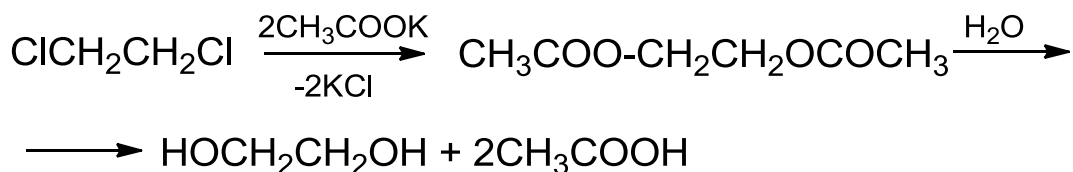


При досягненні у реакційній суміші 20%-ї концентрації етиленгліколю вапняним молоком нейтралізують сульфатну кислоту. Після відокремлення сульфату кальцію рідкі продукти ректифікують.

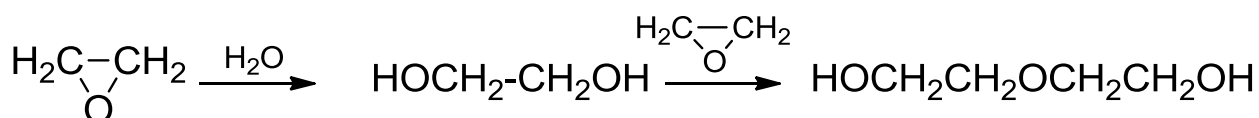
Отримати етиленгліколь можна також гідролізом дихлоретану та етилен хлоргідрину розчином соди:



Але цей спосіб внаслідок побічних реакцій (паралельно відбувається реакція дегідрогалегонування) має недостатній вихід цільового продукту (не більше 50%). Тому донедавна цей спосіб використовували у варіанті, коли спочатку отримували діацетат, який гідролізували до етиленгліколю:



Діетиленгліколь отримують гідратацією оксиду етилену за умови відносного надлишку останнього по відношенню до води.

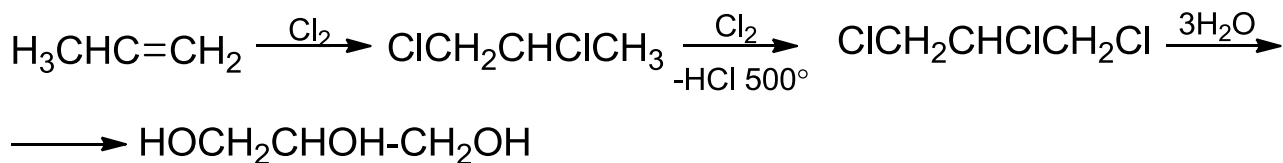


Для отримання етиленгліколю беруть приблизно 10-кратний надлишок води. При отриманні діетиленгліколю використовують значно меншу кількість води і в апарат для гідратації додатково вводять етиленгліколь. Цільовий продукт очищують ректифікацією.

Гліколі застосовуються для одержання поліестерів, поліуретанових та алкідних смол, що використовуються у виробництвах лаків, фарб, клеїв, синтетичних волокон тощо.

## 5.5. Гліцерин (гліцерол)

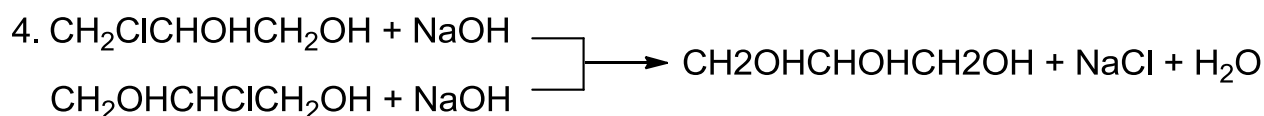
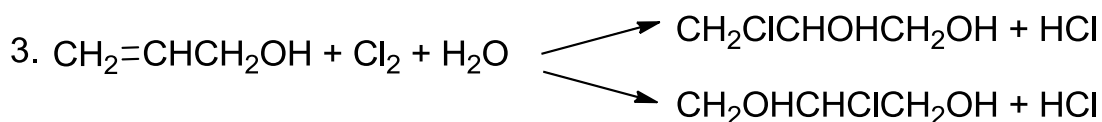
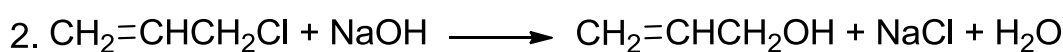
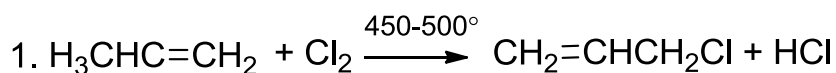
Гліцерин уперше отриманий Шееле (1779) гідролізом (омиленням) жирів, що є естерами гліцерину та вищих карбонових кислот. Гідроліз естерів під дією лугів називають омиленням, оскільки натрієві солі вищих кислот – це мила. Сьогодні цей метод використовується для виробництва гліцерину, що застосовується у косметичці і фармацевтиці. Перший синтез гліцерину виконали Ш.Фрідель та М.Сільва (1872) за схемою:



Пізніше Вільямс (США) налагодив промислове виробництво гліцерину з пропілену, що виділяється у процесі крекінгу нафти.



Процес складається з чотирьох стадій:



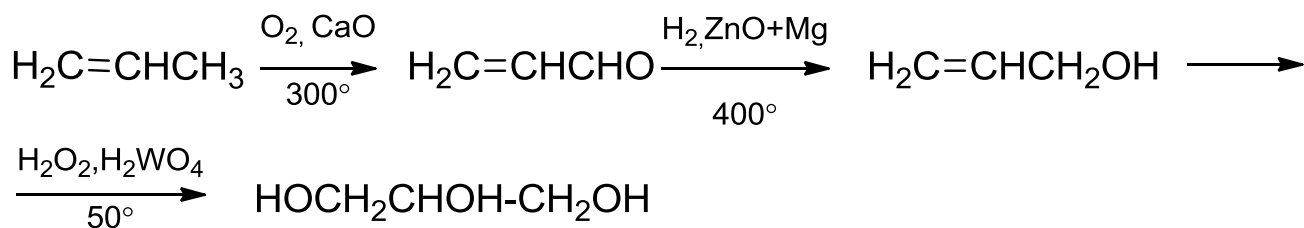
Хлорування здійснюють при 450-500°C зі значним надлишком пропілену (4-7 об'ємів та 1 об'єм хлору). Продукти розділяють ректифікацією, пропілен після промивання водою і сушіння повертають у процес.

Хлористий аліл гідролізують 5%-м розчином луку (70-100°C, невеликий тиск). Вихід алілового спирту з хлористого алілу становить 90-95%.

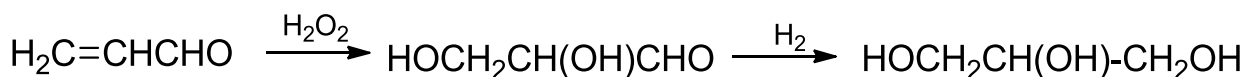
Для гіпохлорування беруть 4-5%-й водний розчин алілового спирту. Температура реакційної суміші на виході з барботажної колони становить 50°C. Значне розведення та охолодження алілового спирту необхідне для запобігання утворення дихлоргідрину гліцерину, акролеїну та інших побічних продуктів.

Після гідролізу моно хлоргідринів гліцерину, розчин, що містить гліцерин, хлорид натрію і воду подають на випарну колону. Відокремлюють сіль, отримують 90%-й гліцерин-сирець, який спрямовують на вакуум-ректифікаційну колону. Загальний вихід гліцерину з пропілену становить 65-70%. Недоліком методу є великий об'єм стічних вод, що містять мінеральні солі і органічні речовини, які потребують дорогої утилізації, і непродуктивні витрати хлору.

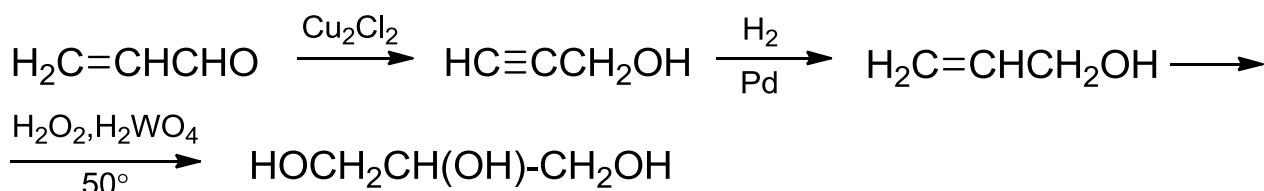
Спосіб без застосування хлору ґрунтується на окисненні пропілену до акролеїну з наступним його відновленням до алілового спирту і гідроксилюванням його до гліцерину.



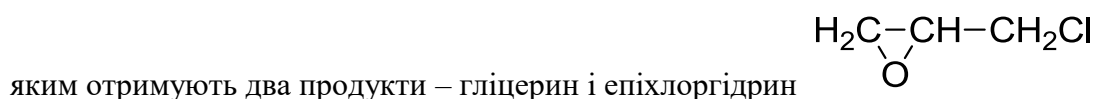
Акролеїн можна перетворити в гліцериновий альдегід, а відновленням останнього отримати гліцерин.



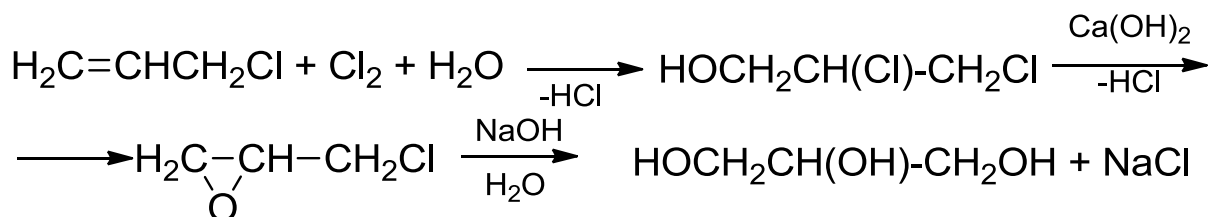
Відомий також спосіб одержання гліцерину конденсацією ацетилену з формальдегідом через проміжне утворення пропаргілового і алілового спиртів:



У світовому масштабі близько 80% синтетичного гліцерину виробляють з хлористого алілу. Тепер у промисловості реалізований модифікований варіант процесу Вільямса, за



Хлористий аліл з хлорнуватистою кислотою перетворюють на дихлоргідрин гліцерину (20-40°C). Продуктом реакції є 5%-ий водний розчин дихлоргідрину гліцерину, який при 50-100°C обробляють вапняним молоком. Отримують епіхлоргідрин, який відганяють з реакційного середовища з водяною парою. Після відокремлення від води сирий епіхлоргідрин очищають ректифікацією та використовують як цільовий продукт або гідролізують 10%-м розчином гідроксиду натрію (100-200°C, підвищений тиск) до гліцерину. Водний розчин гліцерину, що містить хлорид натрію, подають у випарник для кристалізації NaCl. Подальше очищення розчину від хлориду натрію відбувається на іонообмінних колонах. Розчин гліцерину без неорганічних домішок скеровують на дистиляцію за пониженого тиску. Вихід гліцерину 75-80% з вмістом основного продукту 98-99%.

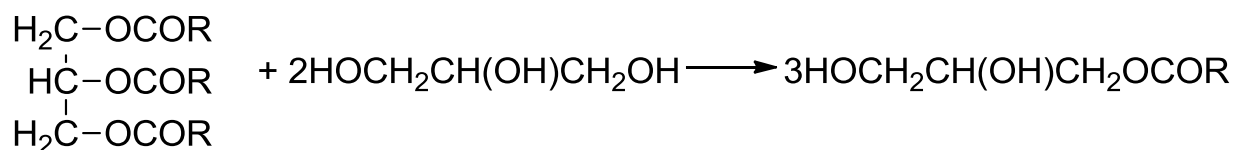


Промислові способи виробництва синтетичного гліцерину зменшують витрати жирів для технічних потреб.

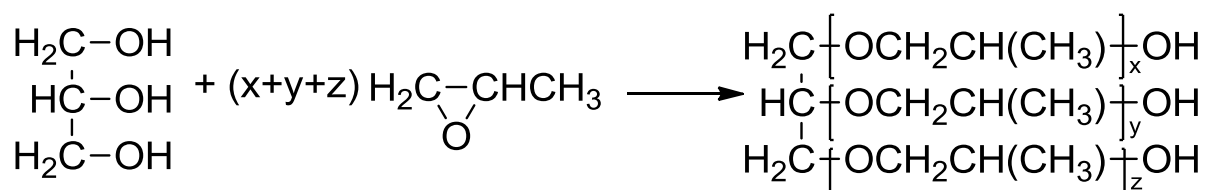
Гліцерин має широке застосування. Завдяки високій температурі кипіння (290°C) використовується як носій тепла до 180°C. Використовують як розчинник барвників, гуми, смол, клеїв, у виробництвах целофану, клеїв, паперу, текстильних виробів тощо. Широко застосовують в органічному синтезі – для виробництва лаків, вибухових матеріалів, поверхнево-активних речовин, лаків, смол і т.п.

У світовому масштабі нітруванню піддають ~ 4% гліцерину. Нітрування здійснюють нітрувальною сумішшю при 10-20°C. Тринітрогліцерин використовують у медицині та для виготовлення вибухових матеріалів (динаміту, бездимного пороху). Серед естерів гліцерину значне промислове значення мають естери з фталевим ангідридом (гліфталеві кислоти).

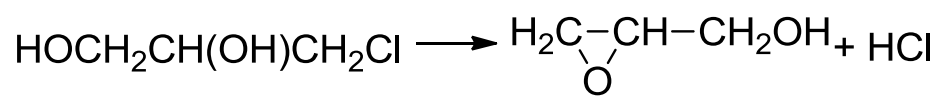
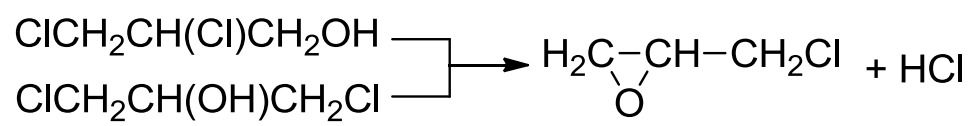
Моно- і дигліцериди жирних кислот мають поверхнево-активні властивості. Їх використовують як емульгатори у харчовій (маргарин), косметологічній та фармацевтичній промисловостях. Їх можна отримати естерифікацією гліцерину жирними кислотами або з триестерів гліцерину у присутності основних каталізаторів (200°C)



Оксиди етилену або пропілену оксиетилують гліцерин з утворенням триполіестерів. З оксидом пропілену реакція відбувається у присутності гідроксиду калію при 125°C і тиску 0,3-0,4 МПа.



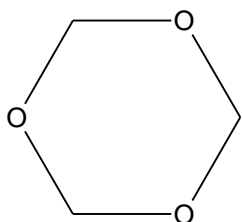
З безводною хлоридною кислотою гліцерин утворює хлоргідрини. При дегідрохлоруванні дихлоргідрину утворюється епіхлоргідрин, а дегідрохлорування монохлоргідрину спиртовим розчином гідроксиду калію дає гліцидол. Використовується як напівпродукт в органічному синтезі:



## 6. ОКСОСПОЛУКИ

### 6.1 Мурашиний альдегід

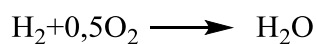
(метаналь, формальдегід)  $\text{H}_2\text{CO}$ - газ( т. кип.  $-19,2^\circ\text{C}$ ) з різким специфічним запахом, отрута, діє на очі, дихальні шляхи, шкіру. Пара формальдегіду утворює з повітрям (7-73%) вибухонебезпечну суміш. Для зручності зберігання і транспортування формальдегід випускають у вигляді 37%-їх водних розчинів (формалін), стабілізованих метанолом (6-15%) і мурашиною кислотою ( 0,02-0,04%), а також у вигляді параформальдегіду  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  (параформ) і циклічного олігомеру –триоксиметилену (триоксану).



Водний розчин формальдегіду і рівноважною сумішшю метиленового гліколю (99,9%)  $\text{HO-CH}_2\text{-OH}$  (нестійкого у вільному вигляді) і гідратів низькомолекулярних поліоксиметиленгліколів  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  ( $n=2-8$ ), що є стійкими кристалічними сполуками. Наприклад  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_8\text{H}$  плавиться при  $115-120^\circ\text{C}$ . При довгому зберіганні формаліну (особливо при низьких температурах) збільшується полімеризація формальдегіду і випадає білий осад нерозчинних у воді гідратів поліоксиметиленів з  $n>8$ . Випаровуванням формаліну отримують суміш поліоксиметиленгліколів ( параформальдегід, параформ) з  $n=8-100$ .

Мурашиний альдегід отримують окисненням метанолу за двома схемами: з нестачею повітря або його надлишку.

У разі нестачі повітря окислюють метанол у газовій фазі за температури  $600-720^\circ\text{C}$  у присутності срібного чи мідного каталізатору. Для цього суміш пари метанолу, води і повітря подають у реактор окиснення, що містить каталізатор у вигляді сітки або нанесений на носій.



Подавання метанолу і повітря регулюють так, щоби процес був автотермічним. Практично, 55% альдегіду отримується окисненням метанолу і 45% його дегідруванням.

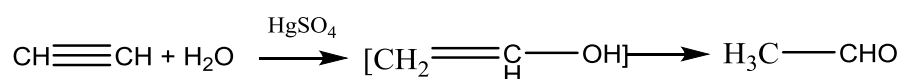
З надлишком повітря процес відбувається без водяної пари при  $350-450^\circ\text{C}$  у присутності каталізатору  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (18%) і  $\text{MoO}_3$  (82%). Концентрацію метанолу у повітрі підтримують на рівні, нижчому за межу вибухонебезпечності.

Мурашиний альдегід використовують для одержання синтетичних смол, пластичних мас (понад 50% світового виробництва), як дезінфікуючий засіб та в інших галузях хімічної промисловості.

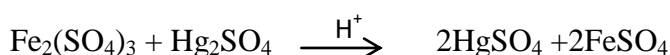
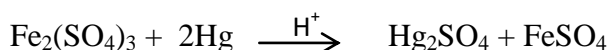
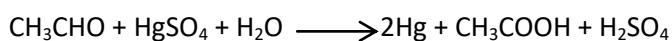
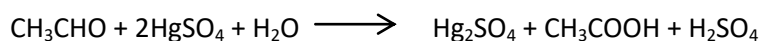
## 6.2 Оцтовий альденід (ацетальдегід)

$\text{CH}_3\text{CHO}$  безбарвна, розчинна у воді летка ( т. кип.  $20^\circ\text{C}$ ) з різким запахом рідини; 4-57% об. Альдегіду утворює з повітрям вибухову суміш. В присутності каталітичних кількостей сульфатної кислоти переходить у паральдегід  $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$  – важкорозчинну у воді речовину ( т.кип.  $124^\circ\text{C}$ , т. топл.  $12^\circ\text{C}$ ), яка при нагріванні легко утворює ацетальдегід. Олігомер альдегіду  $(\text{CH}_3\text{CHO})_n$ , де  $n=4-6$  (метальдегід) – нерозчинна у воді тверда речовина, т. топл.  $246^\circ\text{C}$ .

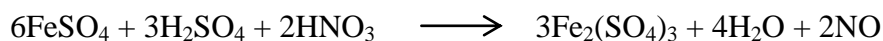
Одним з найстаріших способів одержання ацетальдегіду є гідратація ацетилену у присутності сульфату ртуті (метод Кучерова).



Основний процес супроводжується побічними реакціями, запобігти яким можна додатково введенням сульфату заліза ( III).



Йони  $\text{Fe}^{2+}$  окислюють до  $\text{Fe}^{3+}$  нітратною кислотою:



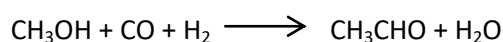
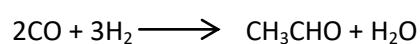
Гідратацію ацетилену здійснюють при  $70-100^\circ\text{C}$  пропусканням ацетилену і водяної пари крізь каталітичний розчин. У реакторі висотою 10-15 м і діаметром 1,5 м за один прохід в реакцію вступає 30-50% ацетилену. Реакція екзотермічна. Тепло, що виділяється, використовують для переведення води у пару. Сирий водний розчин ацетальдегіду піддають ректифікації.

До 60-х років минулого століття ацетальдегід одержували переважно дегідруванням етанолу за нормального тиску у присутності мідного каталізатору ( $250-300^\circ\text{C}$ ) або окисненням у присутності металічного срібла ( $450-500^\circ\text{C}$ , 0,3 МПа).

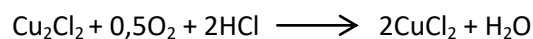
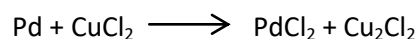
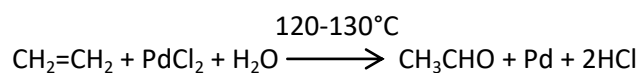


В обох варіантах селективність процесу досягає 95%. Цільовий продукт 99%-ї чистоти одержують промиванням продуктів реакції водою та ректифікацією.

Дешевший але мало селективний спосіб одержання ацетальдегіду ґрунтується на окисненні пропан-бутанові суміші при 425-460°C під тиском 7-20МПа. Домішки формальдегіду, метанолу, оцтової кислоти, ацетону, пропанолу ускладнюють очищення цільового продукту. На стадії пілотних установок відбувається одержання ацетальдегіду із синтез-газу:



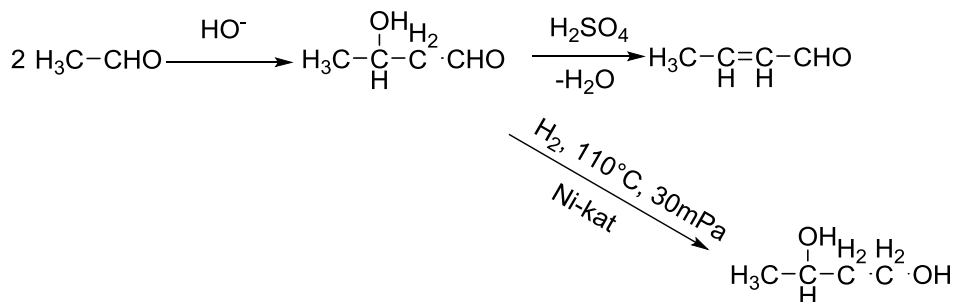
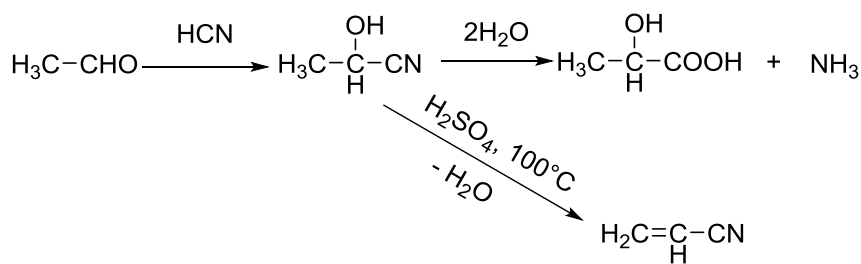
Найсучаснішим є спосіб одержання ацетальдегіду з етилену ( близько 85% світового виробництва). Суть процесу полягає в окисненні етилену в присутності хлоридів двовалентної міді і паладію.



Селективність процесу – 94%. Домішки : оцтова кислота, кротоновий альдегід, хлористий етил і хлористий метил.

У світі 40-70% ацетальдегіду перероблюють на оцтову кислоту та оцтовий ангідрид. З інших застосувань варто відзначити одержання етилацетату за реакцією Тищенко, акрилонітрилу, кротонового альдегіду, бутандіолу – 1,3.





### 6.3 Акролеїн

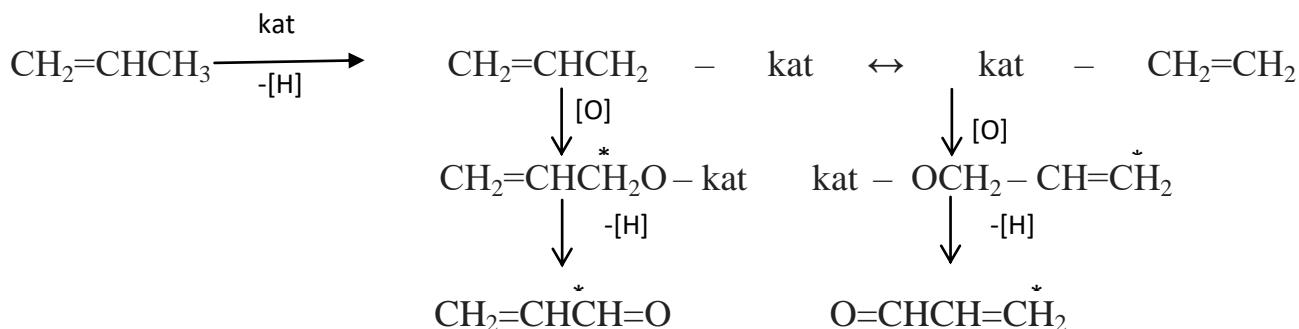
Основним методом одержання акролеїну є окиснення пропілену киснем повітря у присутності каталізаторів під тиском 0,1-1,0 МПа за температури 320-400 °С.



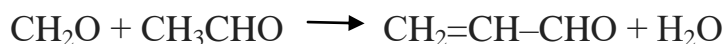
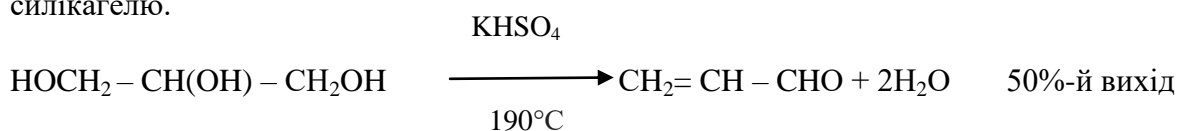
Каталізують процес оксиди вісмуту, молібдену, міді. У промисловості каталізатор готують з нітрату міді, який під час нагрівання переходить в оксид міді. Кількість каталізатора на носії (карборунді) становить 0,5-1,5% у перерахунку на мідь. Процес ведуть при температурі 350°С. Як побічні продукти утворюються ацетальдегід, оцтова кислота, ацетон, пропіоновий альдегід, акрилова кислота, оксиди СО, СО<sub>2</sub>. Для зменшення побічних реакцій реакційні газу розводять водяною парою (2,4 - 3,0 об'єми на 1 об'єм пропілену). Об'ємне співвідношення пропілену до об'єму повітря 1:0,75-0,1. Тривалість контакту реагентів у трубчастому реакторі становить 1с, ступінь конверсії кисню – до 50%, пропілену – до 10%. Парогазову суміш, що виходить з реактора, швидко охолоджують і промивають у скрубєрі водою для вилучення кисневмісних органічних сполук. Пропілен відокремлюють від інших продуктів і повертають у процес. Суміш органічних кисневмісних сполук (90% акролеїну, 6% ацетальдегіду, 2% пропіонового альдегіду, 2% ацетону) виділяють з водного розчину перегонкою. Вихід акролеїну 80-86% у розрахунку на пропілен. Можливий наступний



механізм утворення акролеїну: відщеплення атома водню від метильної групи на поверхні каталізатора, ізомеризація алільної похідної (доведено за допомогою мічених атомів вуглецю), приєднання атома кисню, утворення продукту



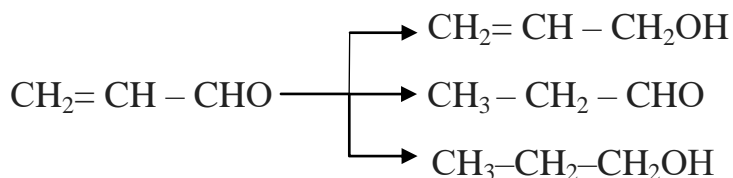
Акролеїн можна одержати також відщепленням води від гліцерину та конденсацією фармальдегіду з ацетилальдегідом у паровій фазі при 280-330°C у присутності лужного силікагелю.



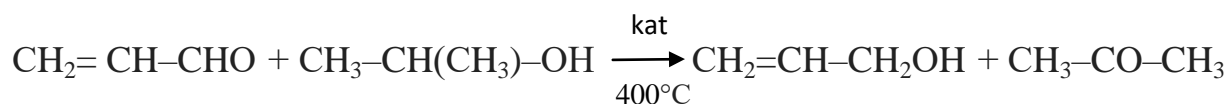
Вихід 82% у розрахунку на оцтовий альдегід.

Окисненням акролеїну киснем повітря над кобальтовим, вісмутовим або молібденовим каталізатором при 420-480°C одержують акрилову кислоту.

Каталітичним гідруванням акролеїну залежно від типу каталізатора та умов проведення реакцій можна одержати аліловий спирт, пропіоновий альдегід або пропіловий спирт:



У присутності літійалюміній гідриду утворюється 70% алілового спирту. Акролеїн з ізопропіловим спиртом при 450°C у присутності магній-цинкового каталізатора утворює аліловий спирт з виходом 77-80%.

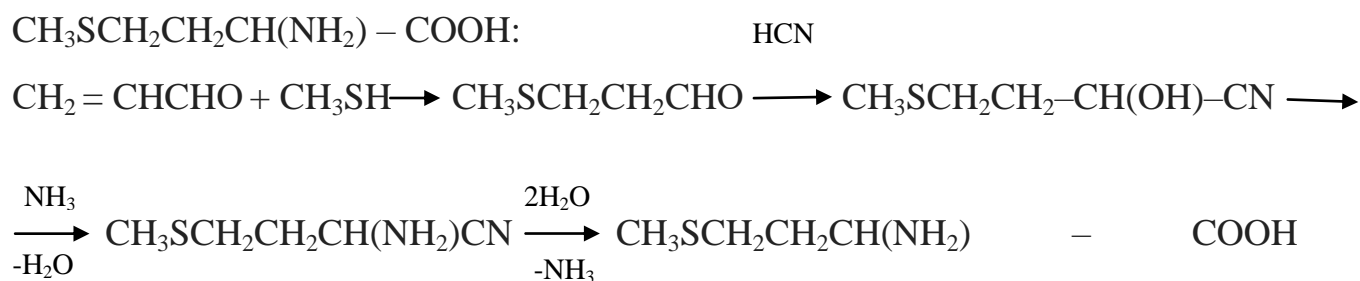


Акролеїн легко полімеризується, навіть, при зберіганні. Поліакролеїн одержують радикальною або йонною полімеризацією. Самостійно практично не застосовується.



Поліакролеїн може бути корисним у випадках, коли необхідно ввести у полімер певні функціональні групи, оскільки він має реакційноздатну альдегідну групу.

Значна частина продукції акролеїну іде на виробництво метіоніну



L-Метіонін належить до незамінних амінокислот. Потреба людини в ній до 2,5-3г на день. Як ліки застосовують для нормалізації ліпідного обміну.

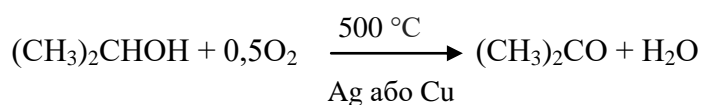
#### 6.4 Ацетон (пропанон, диметиловий кетон)

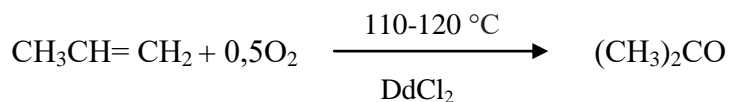
У світовому виробництві найбільше ацетону виробляють кумольним методом (США – 85%, Західна Європа – 70%). Дегідруванням ізопропанолу виробляють ацетону у США – 15%,

Каталізатор – ZnO, 350°C



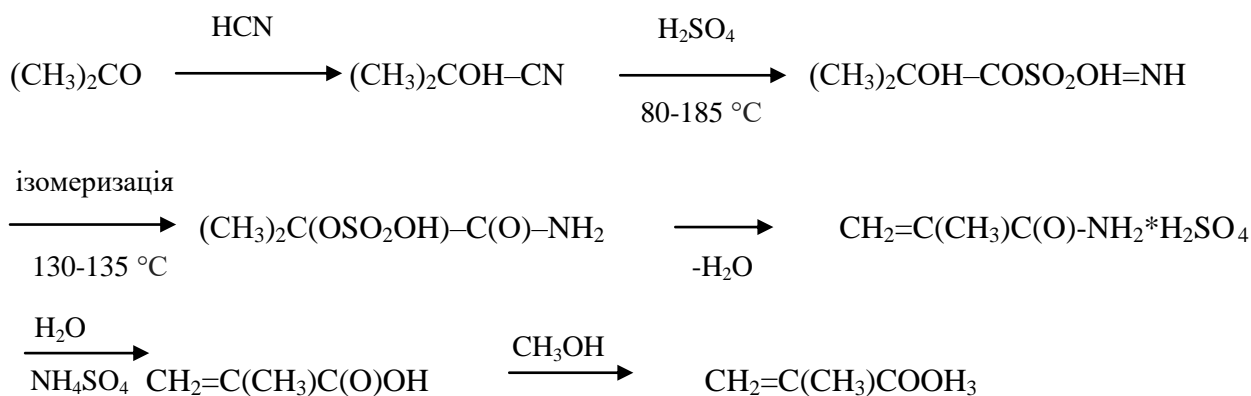
Ацетон отримують також окисненням ізопропанолу і пропілену.





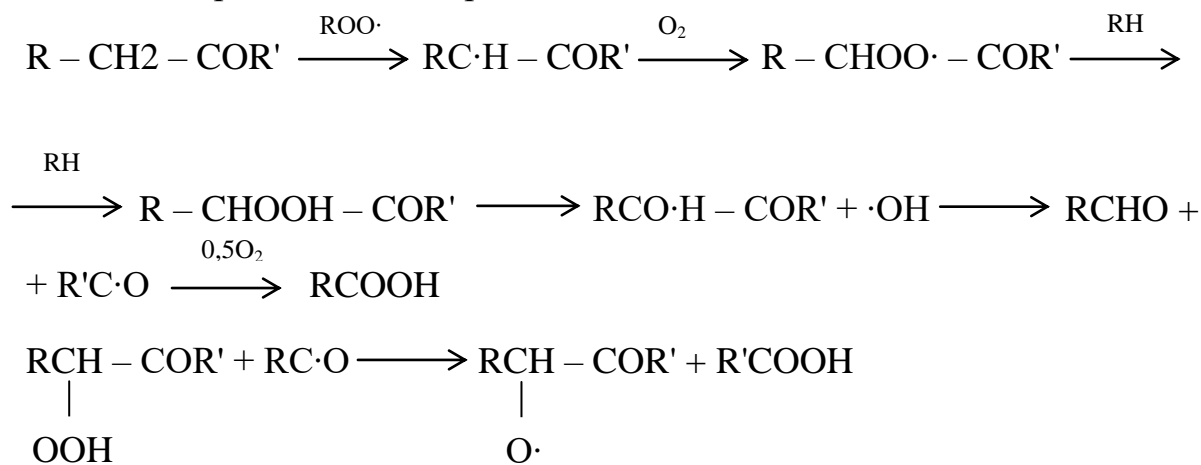
Окиснення пропілену відбувається у рідкій фазі під тиском 1,0 – 1,5 МПа. Аналогічно окисненню етилену до оцтового альдегіду каталізатором є хлорид паладію, розчинений у підкисленому хлорною кислотою водному розчині, що містить редокс систему  $\text{CuCl}_2 - \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , яка регенерує каталізатор. Селективність окиснення пропілену до ацетону становить 92%. Побічний продукт – пропіоновий альдегід.

Світове виробництво ацетону становить понад 3,5 млн тонн/рік. Застосування – найбільше для одержання метилметакрилату, що є першим промисловим процесом виробництва цього мономеру (1937р.) та як розчинник.

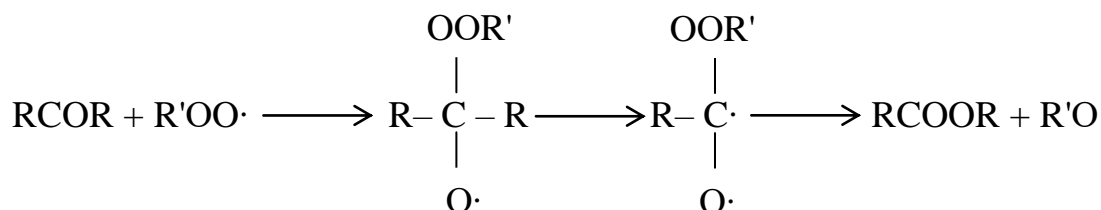


І тому практично є цільовими продуктами окиснення вторинних спиртів.

При окисненні кетонів спочатку утворюється  $\alpha$ -кетогідропероксид, подальший розклад якого приводить до кислот

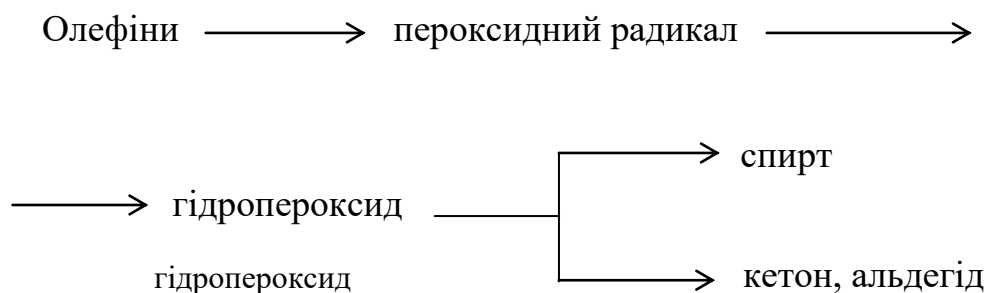
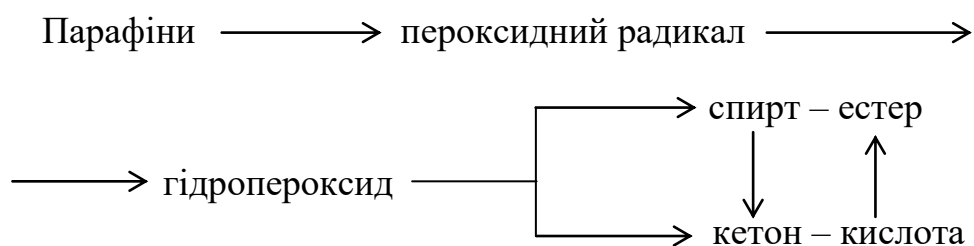


Естери можуть утворитися за такими реакціями



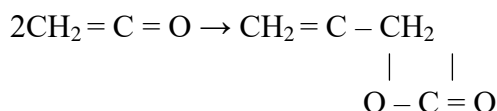
Карбонові кислоти, за винятком мурашиної, стійкі до окиснення.

Окиснення парафінів і олефінів у рідкій фазі можна подати схемами:

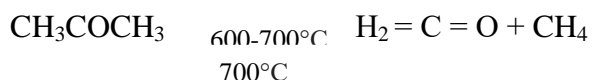


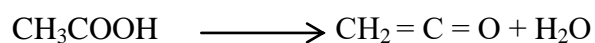
## 6.5. Кетен ( $T_{\text{кип}} = -41^\circ\text{C}$ )

Кетен в органічних розчинниках або у рідкому стані (нижче мінус  $41^\circ\text{C}$ ) димеризується – утворюється дикетен ( $T_{\text{кип}} = 127^\circ\text{C}$ ), стійкий за кімнатної і перехід його у кетен можливий у присутності платинового каталізатора тільки за високої температури ( $500^\circ\text{C}$ ).



У промисловості кетен отримують піролізом ацетону присутності слідів  $\text{CS}_2$  або термічною дегідратацією оцтової кислоти у присутності  $0,2\%$   $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3)\text{PO}$  :



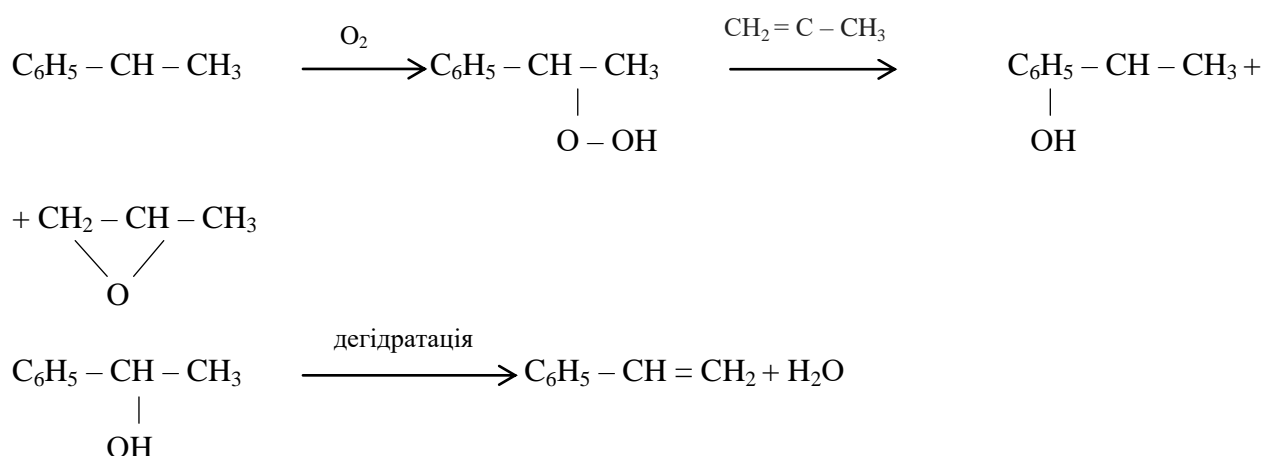


Ацетон пропускають через трубну піч, де менше ніж за 1 с він піролізується на 25%-ів. Газоподібні продукти охолоджують у холодильниках. Кетен десорбують з ацетонового розчину, а ацетон повертають у процес. Селективність процесу – 70-80%-ів.

Дегідратацією оцтової кислоти також ведуть у трубних печах. Реакційну суміш, що входить з трубної печі, охолоджують в холодильниках і додають до неї аміак або піридин для нейтралізації  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , що могла утворитися при розкладі каталізатора. Конденсат, що містить розведену оцтову кислоту, після концентрування повертають у процес. Газоподібний кетен пропускають через скрубери.

Кетен – найсильніший ацетилювальний агент використовується у виробництві ацетилцелюлози, насамперед, і ще ряду інших продуктів. Дикетен, світове виробництво якого сягає 70 тис.т/рік, використовується у виробництвах похідних оцтової кислоти, що знаходять застосування, перш за все, у фармації.

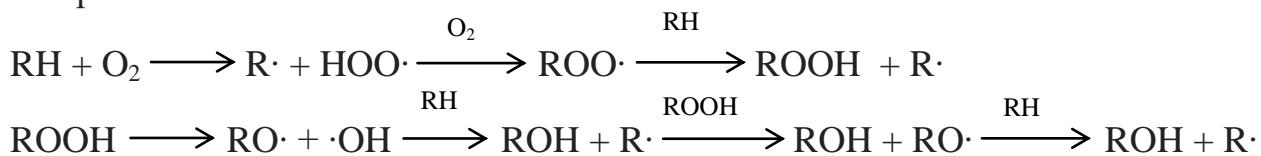
Швидкість утворення оксиду пропілену у присутності ацетальдегіду збільшується в 30 раз. Такий процес реалізований на практиці (вихід оксиду пропілену 70% при 35-80°C). Хороші виходи оксиду пропілену одержані при сумісному окисненні пропілену з метилетилкетонам. Описано процес сумісного окиснення пропілену і етилбензолу у присутності каталізаторів (нафтенатів молібдена, ванадія, титана, вольфрама та ін.), у якому одержують до 95% оксиду пропілену і 98% стиролу по етилбензолу.



Реакціями сумісного окиснення бензола і спиртів, особливо ізопропілового спирту, киснем повітря можна одержати до 80-85% фенолу. Вважають, що радикал  $\text{RO}_2$ , який утворюється при окисненні спиртів, може гідроксилувати бензол.

## Висновки

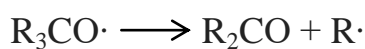
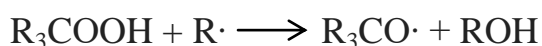
Радикально-ланцюговий механізм окиснення передбачає утворення пероксидних радикалів і гідропероксидів, котрі далі перетворюються в молекулярні продукти: спирти, альдегіди, кетони, кислоти, окси- і кетокислоти, естери.



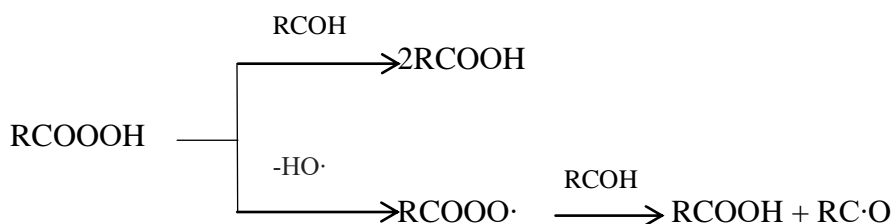
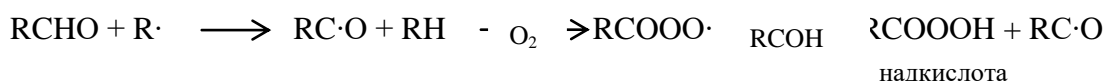
Первинні та вторинні гідропероксиди, реагуючи з вільними радикалами утворюють радикал - гідропероксиди, розклад яких приводить до альдегідів і кетонів з тією самою кількістю вуглецевих атомів



Третинні гідропероксиди розкладаються на кетони і спирти

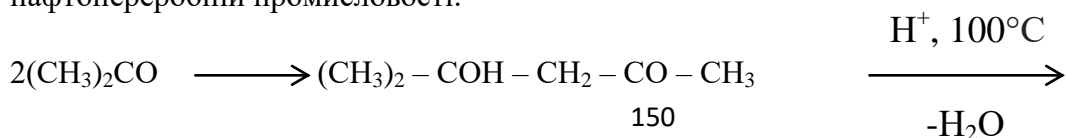


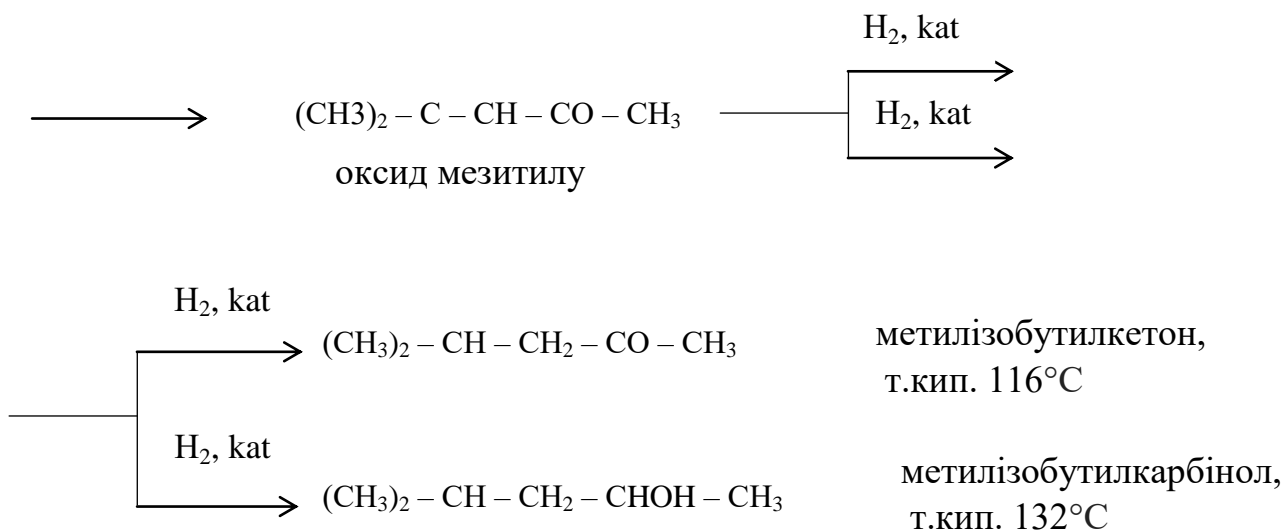
Спирти, альдегіди і кетони можуть перетворюватись на продукти глибшого окиснення



Кетони стійкі до окиснення порівняно зі спиртами і альдегідами.

На основі ацетону отримують 2-метил-4-пентанон (метилізобутилкетон), що застосовується як розчинник похідних целюлози, алкідних та акрилових смол, у нафтопереробній промисловості.





Оксид мезитилу – рідина із запахом м'яти, добре розчиняє естери целюлози, смоли, фарби, лаки, оливи тощо.

Під час гідрування оксиду мезитилу залежно від умов одержують метилізобутиловий кетон або метилізобутилкарбінол, або їх суміш, яку можна розділити ректифікацією.

Конденсація трьох молекул ацетону в присутності конц.сульфатної кислоти за підвищеної температури приводить до 1, 3, 5 – триметилбензену (мезитилену), що застосовується як розчинник і напівпродукт в органічному синтезі.

Конденсація ацетону з мурашиним альдегідом з наступною дегідратацією утвореного продукту приводить до метилвінілового кетону, полімери якого мають високу хімічну стійкість та твердість.

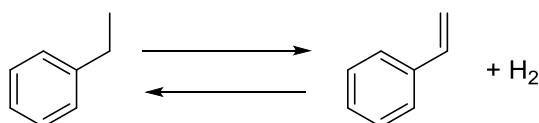


## 7. Аренопохідні

### 7.1 Стирол

Стирол одержують з етилбензолу, який виділяють з продуктів каталітичного риформінгу нафтових фракцій або синтезують алкілуванням бензолу етиленом, в результаті реакції дегідрування або окиснення.

Дегідрування етилбензену відбувається у присутності оксиду з добавками  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{KOH}$  при  $550\text{-}600^\circ\text{C}$  безперервним способом у ізотермічному або адіабатичному реакторі.



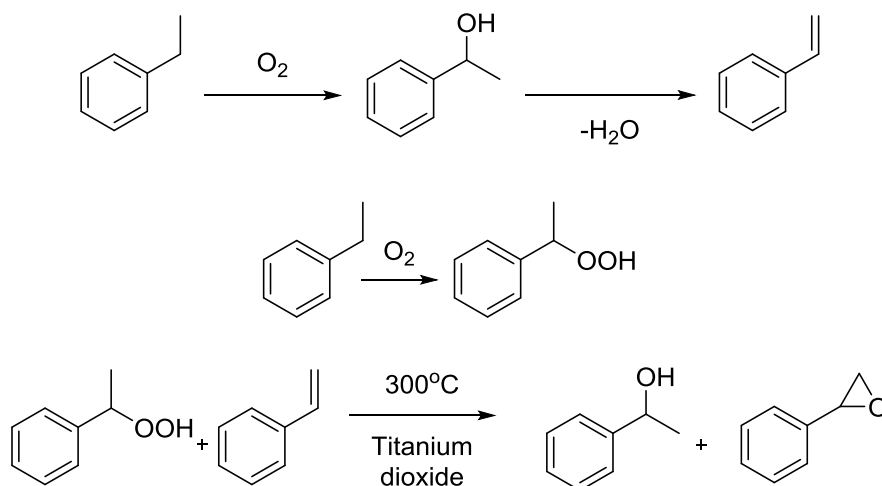
Застосовують у процесі розведення парів етилбензолу водяною парою, що сприяє зменшенню відкладень коксу на поверхні каталізатора та подовженню терміну його служби. Побічні продукти реакції – бензол, етилен, метан, толуол, вуглекислий газ, водень. Розділяють продукти реакції дистиляцією за пониженого тиску не вище  $90^\circ\text{C}$  у присутності гідрохінону для запобігання гомополімеризації стиrolу.

Ізотермічний реактор являє собою апарат з трубками діаметром 20 см, в яких міститься каталізатор. В апарат подають суміш етилбензолу (1 мас. част.) і водяної пари (1,2 мас. част.). Тривалість перебування етилбензолу у реакційній зоні становить менше 1 с. Вихід стиrolу становить 93% зі ступенем конверсії  $\sim 40\%$ .

У адіабатичному реакторі каталізатор розташований шарами. Масове співвідношення етилбензолу та водяної пари становить 1:2,6. Газову суміш подають у реактор з температурою  $620\text{-}630^\circ\text{C}$ . Вихід стиrolу  $\sim 90\%$ , за ступенем конверсії етилбензолу 55-60%.

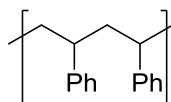
Відомі два промислові способи отримання стиrolу окисненням етилбензолу: окиснення в присутності ацетату марганцю (фірма «Юніон Карбамід») з утворенням фенілметилкарбінолу і його дегідратація ( $300^\circ\text{C}$ , оксид титану) та Халкон-процес, за яким окиснення ведуть до утворення гідропероксиду етилбензолу, який в реакції з пропіленом утворює фенілметилкарбінол та пропілен оксид.





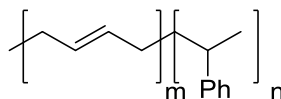
Окиснення в Халкон-процесі ведуть до утворення в реакційному середовищі ~10% гідропероксиду. Надалі з реакційної маси відганяють частину етилбензолу і епоксидують пропілен при 80-130°C у присутності нафтенату молібдену (0.001-0.006 моль на один моль гідропероксиду). Тривалість епоксидування – 0.3-2 години, при тиску 2-7 МПа. Вихід фенілметилкарбінолу становить 98% з розрахунку на гідропероксид. Селективність перетворення пропілену на оксид пропілену становить 90-95%.

Стирол використовують для виробництва полістиролу, бутадієн стирольного каучуку, блок-композитів, пінополістиролу. Полістирол має наступну будову:



Ступінь полімеризації полістиролу залежить від способу отримання та становить від 500 до 2000.

Бутадієн-стирільний каучук в Україні відомий як СКС (синтетичний каучук стирільний), і є найбільш поширеним синтетичним каучуком. 70% його йде на виготовлення автомобільних шин.



Кополімер стиролу (80%) та акрилонітрилу (20%), відомий в Україні під маркою СН-20, застосовують для виготовлення виробів технічного і побутового призначення (касет, запальничок, тощо). Кополімер стиролу з малеїновим ангідридом не є шкідливим для харчових продуктів і тому з них виробляють матеріали для пакування. Термополімери стиролу з акрилонітрилом та 1,3-бутадієном використовують для виготовлення

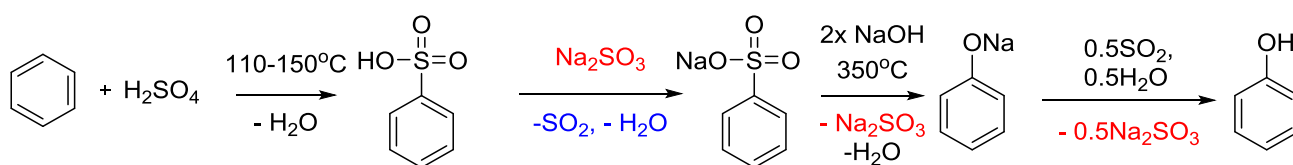
конструкційних матеріалів в електротехнічній (корпуси телевізорів, тощо) у автомобільній та суднобудівельній промисловості. Пінополістирол використовується як ізолятор тепла.

## 7.2 Фенол

Фенол є одним із найстаріших та найбагатотонажніших продуктів промислової органічної хімії. Його виділяють з камяновугільної смоли та виробляють декількома синтетичними способами, переважно з бензолу.

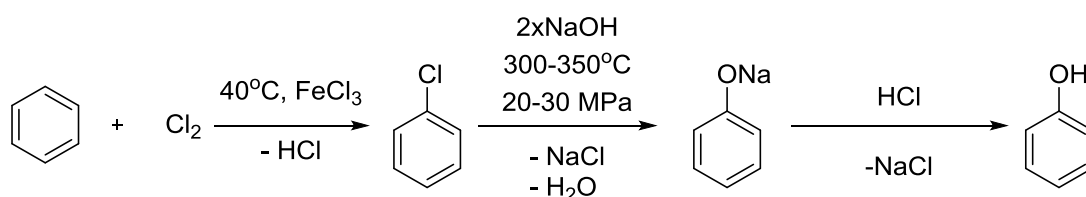
### 1. Лужне топлення бензолсульфонату натрію.

Метод було розроблено у 1896 р. (Німеччина).

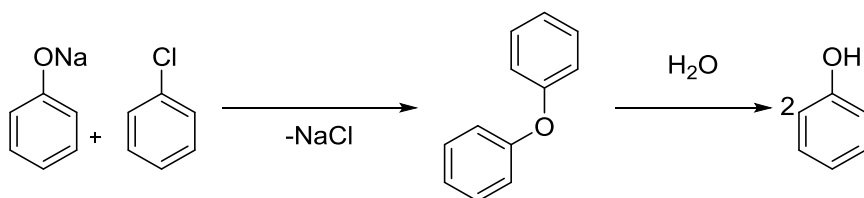


Бензол сульфуюють при безперервній азеотропній відгонці ( $110-150^\circ\text{C}$ ). Відігнаний бензол відокремлюють від води і повертають у процес. Утворення бензолсульфоїкислоти каталізують сульфідом натрію. Сіль бензолсульфоїкислоти сплавляють з твердим гідроксидом натрію ( $320-340^\circ\text{C}$ ). Ця стадія процесу найбільш важлива і потребує термостійкої апаратури. Фенолят натрію перетворюється на фенол за допомогою оксиду сірки, що утворюється на попередній стадії процесу. Сирий фенол ректифікують і кристалізують. Вихід фенолу –  $85-90\%$ . Недоліки процесу – велика кількість неорганічних сполук, що використовуються у процесі.

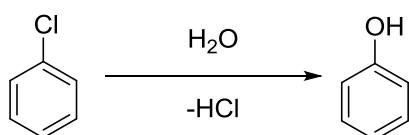
### 2. Лужний гідроліз хлорбензенів.



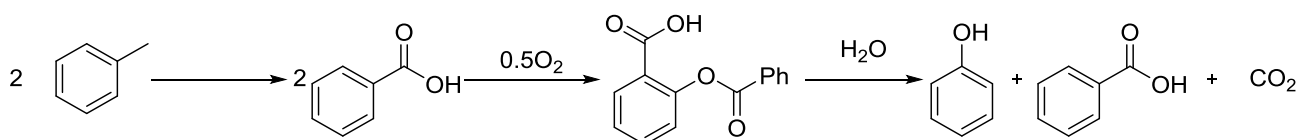
Для лужного гідролізу хлорбензену застосовують  $10-15\%$  розчин  $\text{NaOH}$ . Фенолят натрію підкислюють хлористим воднем, що утворюється на першій стадії. Побічним продуктом є дифеніловий етер ( $10\%$  від вихідного хлорбензолу), що може гідролізувати до фенолу.



Відомий також процес гідролізу хлорбензолу водяною парою в присутності фосфату кальцію та силікагелю (420-500°C).



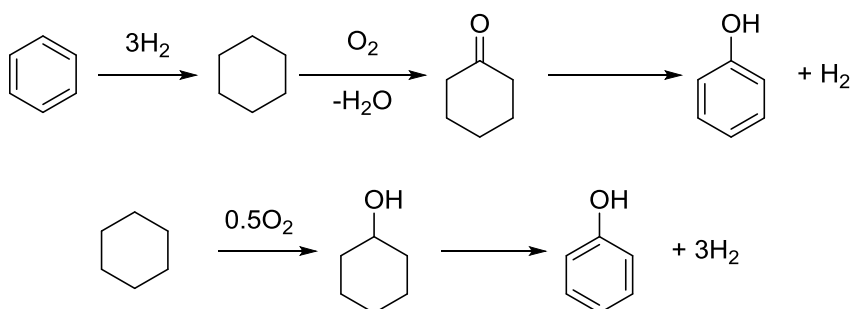
### 3. Толуольний метод



Толуен окиснюють повітрям (140°C, 0,3 МПа) у присутності солей кобальту. Бензойну кислоту окиснюють в присутності солей міді (230-240°C, 0,035-0,07 МПа) до бензоїлсаліцилової кислоти, що гідролізується водяною парою до фенолу і бензойної кислоти. Їх розділяють ректифікацією.

Окиснення бензолу до фенолу, що відбувається під тиском у присутності солей паладію промислового значення не має.

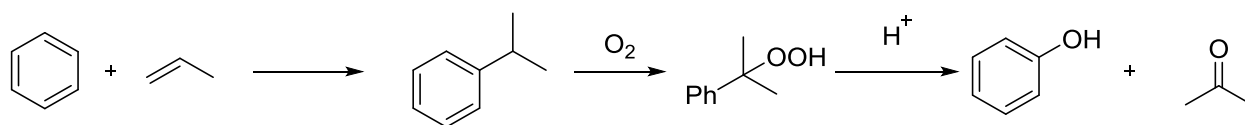
### 4. Циклогексановий метод



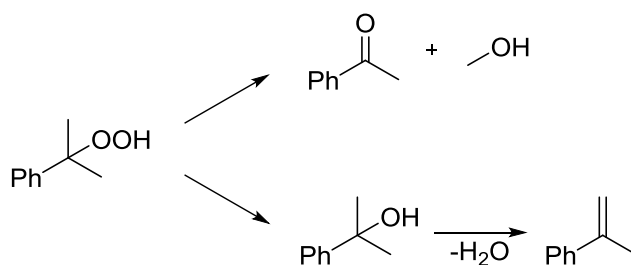
Гідрування бензолу відбувається у присутності нікелю, нанесеного на оксид хрому (120-200°C, 1-5 МПа). Окиснення циклогексану у присутності солей кобальту (145-170°C, 0,8-1,2 МПа). Дегідрування циклогексанону і циклогексану є каталітичним.

### 5. Кумольний метод.

За цим методом отримують фенол і ацетон з великим виходом (більше 90%) і високою чистотою. Процес є тристадійним.



Алкілування бензолу пропіленом одержують ізопропілбензол. Окиснення його ведуть у каскаді двох або більше реакторів при 95-135°C у присутності солей металів змінної валентності (Fe, Cu, Mn та інші). Максимальну температуру підтримують у першому реакторі, поступово знижують по мірі збільшення концентрації гідропероксиду. Реакція відбувається у безводному середовищі або в присутності невеликих добавок води. Для підтримання рН~7 у реакційну суміш вводять невелику кількість лугу. Окиснення ведуть до концентрацій гідропероксиду не більше 40%, оскільки при глибшому окисненні зростає кількість побічних продуктів (ацетофенону, метанолу, диметилфенілкарбінолу, α-метилстиролу).

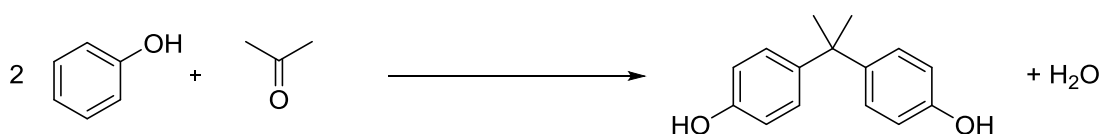


Гідропероксид розкладається до фенолу та ацетону 10% сульфатною кислотою впродовж 1,5 годин. Для відокремлення α-метилстиролу замість ректифікації застосовують його гідрування до ізопропілбензолу (100°C, нікелевий каталізатор).

Фенол має надзвичайно широке застосування. З нього отримують алкіл-, хлор-, нітро-, та інші похідні, фенол-формальдегідні смоли.

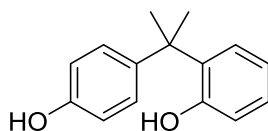
### 7.3 Дифенілпропан

Дифенілпропан – вихідна речовина для отримання епоксидних полімерів. У промисловості його одержують конденсацією фенолу з ацетоном при 40-75°C у присутності сильних мінеральних кислот (сірчана, безводний хлористий водень).

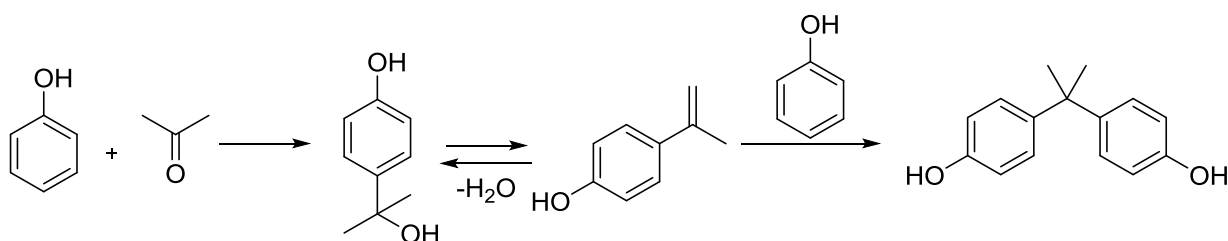


Вихід дифенілпропану сягає 90-96%. Конденсацію ведуть в емальованому реакторі. Після закінчення реакції суспензію дифенілол-фенілолпропану промивають 0,5-3,0% розчином каустичної соди, розчиняють у хлорбензолі або іншому розчиннику для кристалізації дифенілпропану, який відокремлюється від розчинника центрифугуванням.

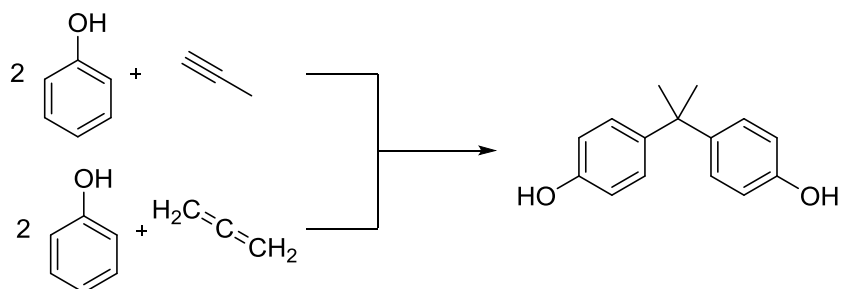
Основним побічним продуктом процесу є орто-пара-ізомер дифенілпропану.



Механізм утворення дифенілпропану можна подати схемою:



Дифенілпропан можна також отримати конденсацією фенолу з метилацетиленом або аленом.

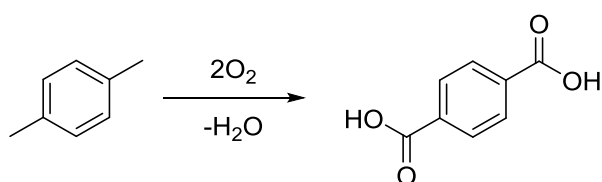


На виробництві епоксидних полімерів витрачається 63% всього дифенілпропану, 25% йде на виробництво полікарбонатів, 12% - на інші потреби.

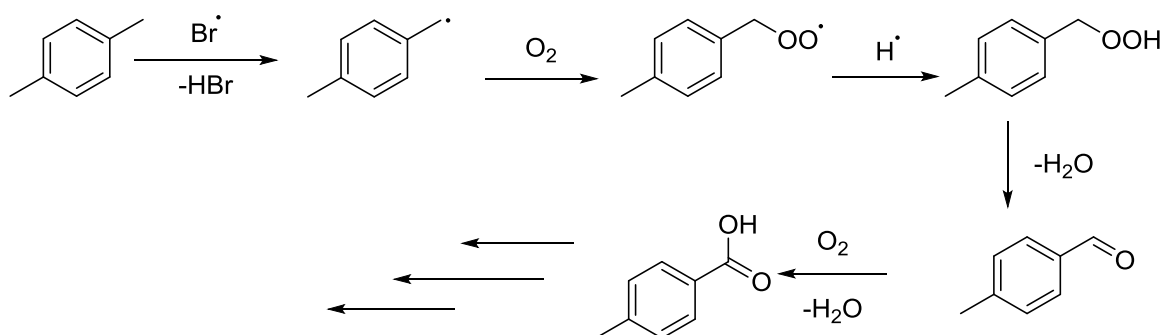
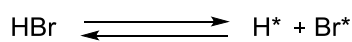
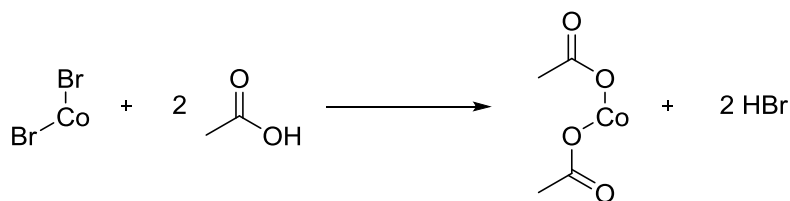
## 7.4 Терфталева кислота, диметилтерфталат

Способи отримання терфталевої кислоти:

1. Окиснення п-ксилолу повітрям в середовищі 95% оцтової кислоти у присутності солей кобальту або марганцю.

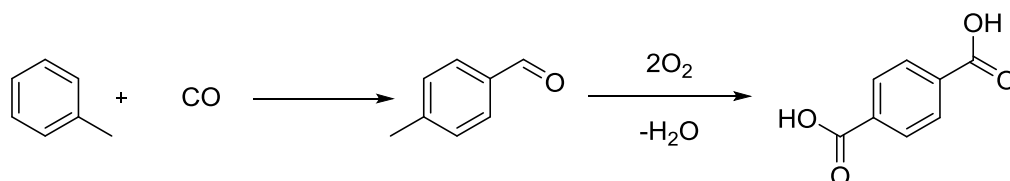


Можливий наступний механізм реакції. При взаємодії каталізатора з оцтовою кислотою утворюється бромистий водень, який ініціює радикальну реакцію.

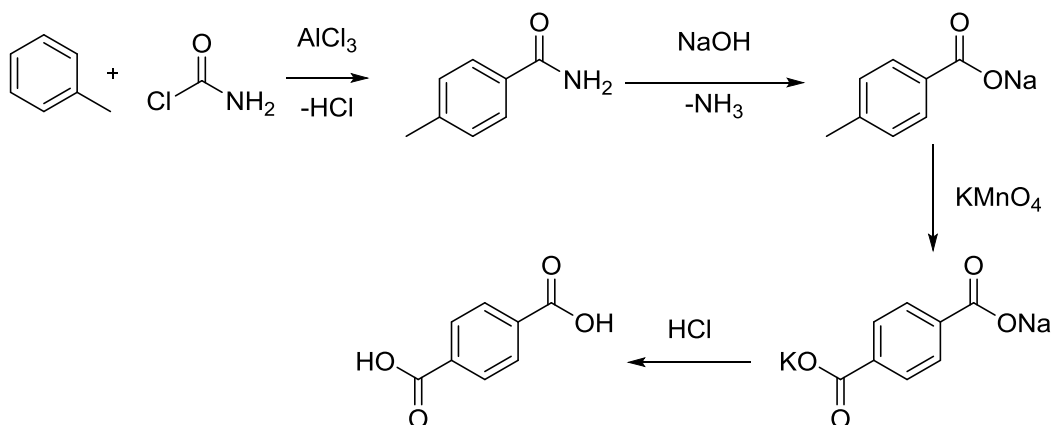


Після окиснення суміш продуктів охолоджують, відфільтровують сирі кристали терефталевої кислоти, промивають водою та висушують. Селективність процесу становить понад 90%. Інші способи отримання терефталевої кислоти є менш економічно вигідними.

2. Карбонілювання толуолу та окиснення п-толуїнового альдегіду.

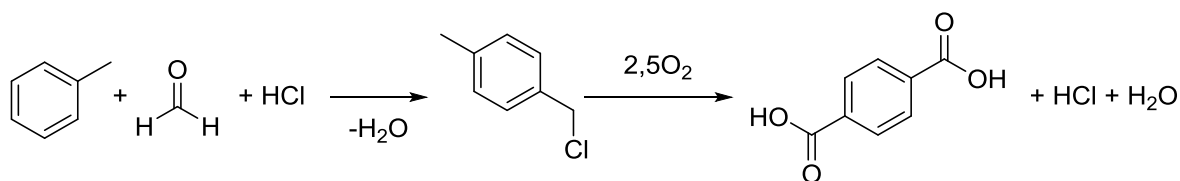


3. Конденсація толуолу з хлорангідридом карбамінової кислоти.

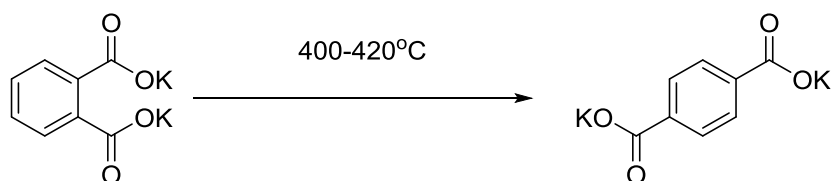


Хлорангідрид карбамінової кислоти отримують реакцією фосгену з аміаком. Вихід кислоти – 60%

#### 4. Хлорметилування толуолу.

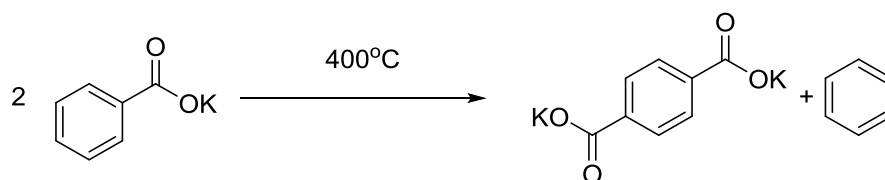


#### 5. Ізомеризація калієвої солі фталевої чи ізофталевої кислоти.

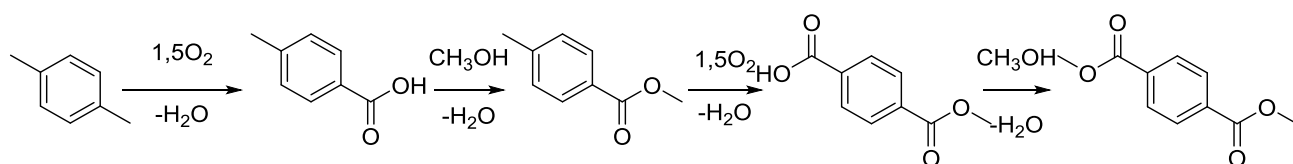


Каталізатор – порошкоподібний металевий цинк або кадмій (3-5%). Реакцію проводять за відсутності кисню повітря та водяної пари, оскільки вони окиснюють та декарбосилують фталати. Цей метод дає можливість отримувати терефталеву кислоту із суміші ізомерів без їх попереднього розділення, а отже окисненням суміші ксилолів можна отримати суміш ізомерних фталевих кислот, а з них – терефталеву кислоту.

#### 6. Нагрівання бензоату калію до 400°C



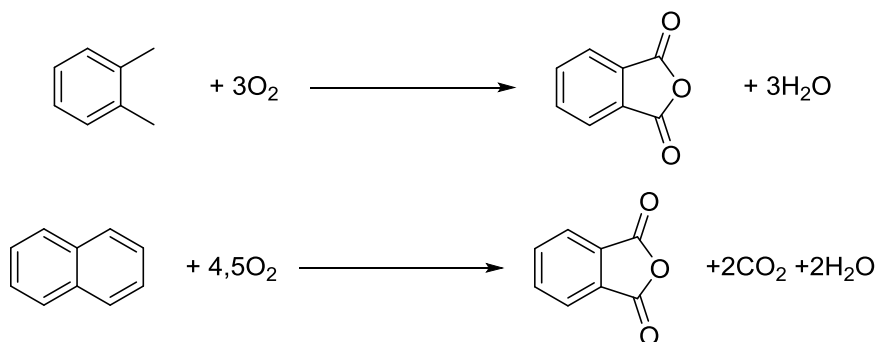
Диметилтерефталат отримують за схемою:



Такий спосіб одержання диметилтерефталату вигідніший, ніж естерифікація безпосередньо терефталевої кислоти, тому що окиснення п-ксилолу до п-толуїнової кислоти відбувається набагато швидше ніж окиснення на другій стадії до утворення терефталевої кислоти, яку прискорюють промотори (кетони і альдегіди). Естерифікація відбувається при 250°C і 2.5 МПа. Вихід диметилтерефталату становить 75-80%.

## 7.5. Фталевий ангідрид

Фталевий ангідрид одержують окисненням о-ксилолу або нафталіну.



До середини минулого століття основною сировиною слугував нафталін, який вилучали з кам'яновугільної смоли. В кінці минулого століття вже 85% фталевого ангідриду виробляли з о-ксилолу.

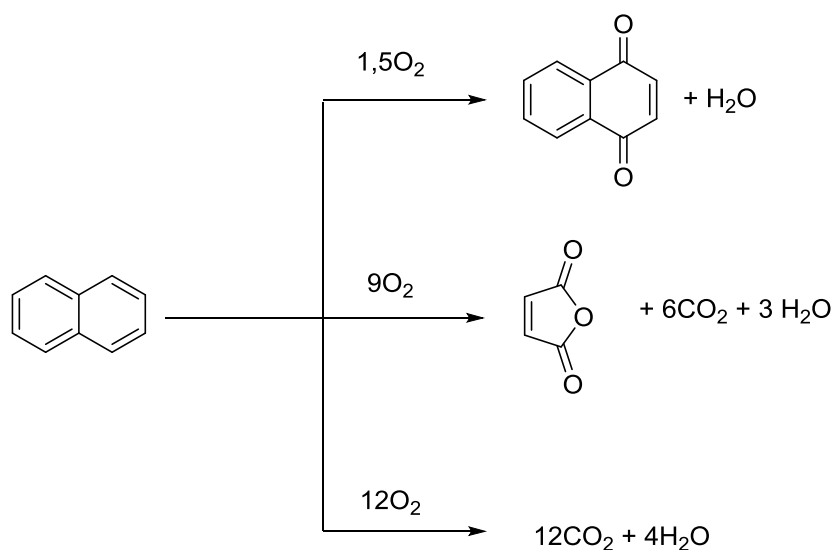
Окиснення як о-ксилолу, так і нафталіну відбувається за надлишку повітря у газовій фазі при 350-400°C і атмосферному тиску у присутності оксидів ванадію та титану ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ), промотованих сумішшю фосфату алюмінію та цирконію. Відомий також метод окиснення о-ксилолу у рідкій фазі при 150°C у присутності ацетатів або нафтенатів кобальту, марганцю і молібдену.

У типових установках окиснення о-ксилолу у газовій фазі використовують реактори, що містять ~3000 труб із зовнішнім діаметром 25 мм. Висота реактора – 3 м, ширина – 6 м. Каталізатор у вигляді гранул або пластинок. Нагрітий о-ксилол подають в апарат окиснення, в якому реакційна суміш перебуває менше 1 с. Газопарова суміш, що виходить з реактора поступово охолоджується в конденсаторах до 90°C. З реакційної суміші вилучають гази і водою вимивають фталеву і малеїнову кислоти та інші органічні продукти. Сирий фталевий ангідрид ректифікують та одержують продукт 99,8% чистоти. Вихід фталевого ангідриду становить 90%.

Окиснення нафталіну відбувається наступним чином. Через розплавлений нафталін пропускають повітря, отримують парогазову суміш, яку окислюють у контактному апараті (350-400°C, каталізатори). Оскільки реакція екзотермічна і підвищення температури зменшує вихід фталевого ангідриду, то від контактних апаратів відводять тепло за допомогою розплавів нітратів лужних металів. Після контактного апарату парогазову суміш (фталевий ангідрид, нафтохінон, нафталін, водяна пара,  $\text{CO}_2$ , повітря) у теплообміннику охолоджують до 180°C, а далі охолоджують у послідовно сполучених алюмінієвих камерах, де із газової фази виділяються кристали фталевого ангідриду. Їх періодично вивантажують із камер за

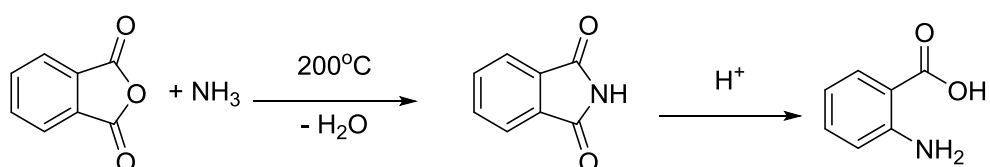


допомогою вмонтованих шнеків. Фталевий ангідрид очищають вакуум-ректифікацією. Вихід фталевого ангідриду становить 70%. Близько 10% сировини перетворюється на CO<sub>2</sub> і воду, побічні продукти – нафтохінон та малеїновий ангідрид (5-7%).



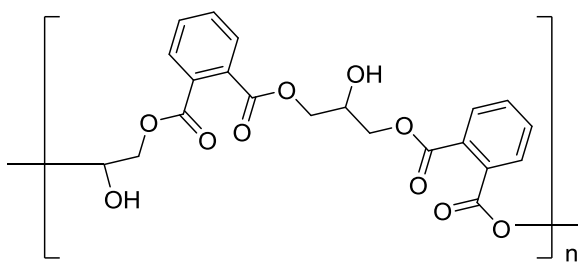
У світі виробляють понад 2,5 млн. т/рік фталевого ангідриду. До 50-70% усього фталевого ангідриду витрачається на виробництво естерів. Їх використовують як пластифікатори пластичних мас. Із пластифікаторів до 60-70% припадає на ди(2-етилгексил)фталат, який є пластифікатором полівінілхлориду.

З фталевого ангідриду отримують фталімід, антранілову кислоту, а з останньої – темно-синій барвник індиго.

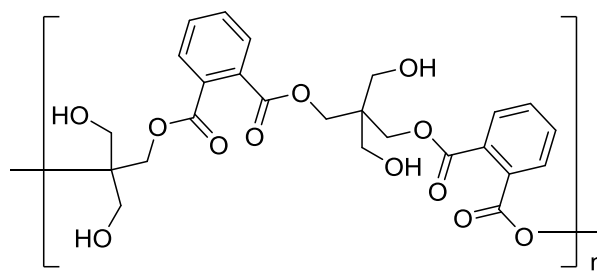


З фталевого ангідриду отримують також антрахінон (напівпродукт одержання барвників) та терефталеву кислоту ізомеризацією калієвої солі фталевої кислоти при 430-440°C під тиском CO<sub>2</sub> 0,5-2,0 МПа у присутності цинк-кадмієвого каталізатора.

З фталевого ангідриду і гліцерину отримують гліфталеві смоли, з пентаеритролом – пентафталеві смоли.



Гліфталева смола

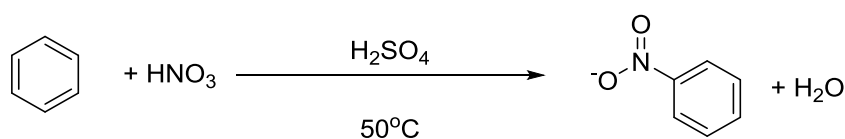


Пентафталева смола

Пентафталеві і гліфталеві смоли, модифіковані жирними ненасиченими кислотами, називають алкідними смолами. Вони застосовуються у лако-фарбній промисловості, для модифікації феноло-формальдегідних, фталаміно-формальдегідних та інших смол.

## 7.6. Нітробензол, анілін

Нітробензол у промисловості одержують періодичним способом нітрування бензолу 60-100% нітратною кислотою у присутності сульфатної кислоти за температури 50°C та атмосферного тиску.

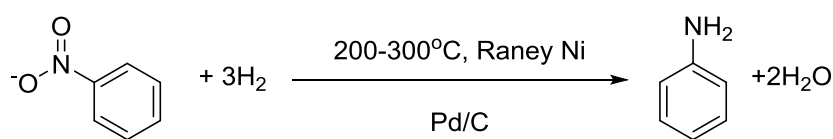


Нітратну кислоту беруть з невеликим надлишком, а кількість сульфатної кислоти у нітурвальній суміші повинна становити ~70%. Для одержання тільки нітробензолу (без динітробензолу) з виходом до 99% нітурвальна суміш повинна мати такий склад: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 57, HNO<sub>3</sub>-35, H<sub>2</sub>O – 8 мас. %.

Реакційну суміш змішують у реакторі, інтенсивно перемішуючи, витримую одну годину та скеровують у сепаратор-відстійник. Нижній водно-кислотний шар відокремлюють, а верхній промивають теплим водним розчином 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Промитий нітробензол подають на дистиляційну колону, де відганяють непрореагований бензол (~1%). Для остаточного очищення цільового продукту сирий нітробензол ректифікують у другій колоні. Селективність процесу – 98-99%. Побічним продуктом 1,3-динітробензолу. Найбільше нітробензолу використовують для виробництва аніліну.

Анілін раніше отримували відновленням нітробензолу у присутності чавунних ошурків у невеликій кількості соляної кислоти. Недоліки цього способу є велика кількість побічних продуктів, оксидів заліза та стічних вод, що забруднені аніліном і нітробензолом.

Сучасний промисловий метод одержання аніліну базується на каталітичному відновленні нітробензолу у присутності міді (парофазний каталізатор) або нікеля Ренея (рідкофазний метод).

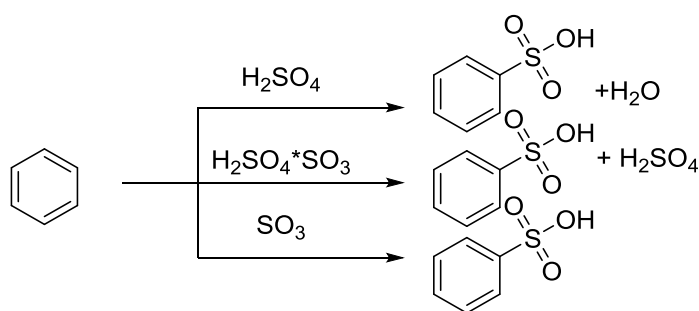


У процесі використовують 10-20-кратний надлишок водню, який повертають у процес. Тиск варіюється від атмосферного до 0,1-0,5 МПа. Після реакції у аніліновому шарі є 0,5% нітробензолу і 5% води, а в водному – близько 4% аніліну, який вилучають дистиляцією (т. кип. 184,4С) або екстрагуванням нітробензолом. Сирий анілін ректифікують. Селективність процесу становить 99,5%. Каталізатор регенерують продуванням повітря за температури реакції і відновленням його воднем.

## 7.7. Бензолсульфо кислота

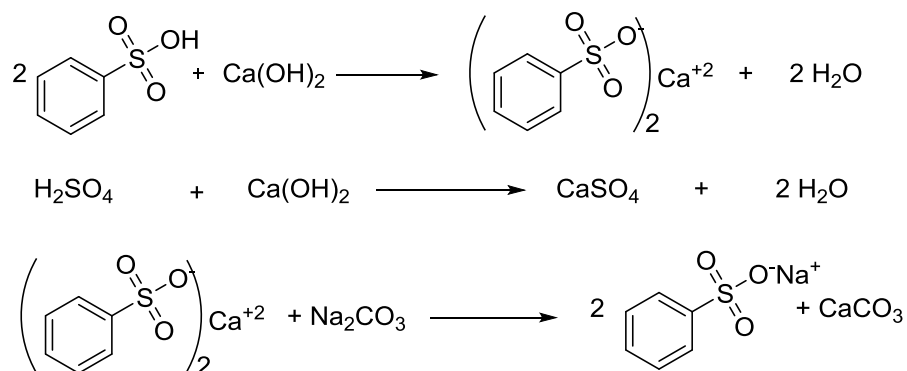
Безбарвні кристали, т. топлення 171-172°C.

Технічна бензолсульфо кислота – рідина темного кольору з домішками води і сульфатної кислоти. Бензолсульфо кислота одержується сульфуванням бензолу концентрованою сірчаною кислотою, олеумом і сульфатним ангідридом; останній є найактивніший із них.



Для одержання сульфо кислоти сульфатний ангідрид використовують у вигляді його комплексів з піридином, діоксаном чи диметилформамідом, які мають м'якшу сульфуючу дію. Активність олеуму збільшується з підвищенням концентрації надлишкового SO<sub>3</sub>. У разі використання сульфатної кислоти виділяється вода, що гальмує процес, тому його ведуть за температури 160-180°C. Сульфування олеумом і сульфатним ангідридом відбувається за нижчих температур. При сульфуванні олеумом чи сульфатною кислотою сульфомаса містить невелику кількість сульфатної кислоти, від якої позбавляються додаванням вапняного

молока, з наступним відфільтруванням  $\text{CaSO}_4$ . Фільтрат обробляють содою. Бензолсульфонат натрію залишається в розчині, карбонат кальцію випадає в осад.



Економічно вигіднішим вважають очищення бензолсульфоїкислоти шляхом висолювання внаслідок розведення сульфомаси. Він ґрунтується на погкій розчинності бензолсульфоїкислоти у 50-80% сульфатній кислоті.

Сульфування бензолу сульфатним ангідридом має ряд переваг: у процесі реакції не виділяється вода і сульфатна кислота, відпадає необхідність трудомісткого очищення цільового продукту, зменшується кількість відходів, інтенсифікується процес. У промисловості використовують два варіанти процесу: сульфування парно сульфатного ангідриду і сульфування сульфатним ангідридом у довжині рідкого діоксиду сірки за температури  $-10^\circ\text{C}$  (температура кипіння  $\text{SO}_2$  становить  $-10^\circ\text{C}$ ). Діоксид сірки добре розчиняє бензол і сульфатний ангідрид, тому реакція відбувається у гомогенному середовищі з великою інтенсивністю. За першим варіантом через бензол за температури  $40-60^\circ\text{C}$  барботують сульфатний ангідрид (т. кип.  $\text{SO}_3$   $44,7^\circ\text{C}$ ) у потоці інертного газу чи повітря до глибини перетворення бензолу 75-85%. При цьому реакційна система загущується і подальше сульфування сульфатним ангідридом ускладнює відведення тепла і може спричинити місцеві перегріву. Тому далі сульфування завершують олеумом.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Братичак М.М. Основи промислової нафтохімії. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2008. – 604 с.
2. Чирва В.Я., Ярмолюк С.М., Толкачева Н.В., Земляков О.Є. Органічна хімія. – Львів: БаК, 2009. – 996 с.
3. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. – Львів: Центр Європи, 2006. – 864 с.
4. Basic organic chemistry : pt. 5 : Industrial products J M Tedder; A Nechvatal; A H Jubb London ; New York : Wiley, 1975.
5. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – Москва: Химия, Колосс, 2004. – 456 с. – ISBN5 – 98109.
6. Крылов. Гетерогенный катализ. – Москва, ИКЦ, Академкнига, 2004. – 679 с. – ISBN5 – 94628 – 141 – 0.
7. H.A.Witcoff, B.G.Reuben, J.S.Plotkin (2013), Industrial organic Chemicals, 3<sup>rd</sup> edn. Willey, Hoboken
8. Лебедев Н.Н. Химия и технология органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1981. – 608с.
9. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. – М.: Из-во АН СССР, 1958. – 685 с.
10. Oxidation in Organic Chemistry--Part C Trahanovsky, Walter S., Editor. Academic Press Inc., New York, 1978
11. Organic Reactions: Equilibria, Kinetics, and Mechanism Ferenc Ruff, I. G. Csizmadia Elsevier, 1994, 464 p.
12. Jan C.J. Bart, Additives in Polymers. Industrial Analysis and Applications, Wiley and Sons, Chichester, England (2005),819 pp.