

**БИБЛИОТЕКА
СТУДЕНТА
УГНТУ**

Серия

МОЛЕКУЛЫ И РЕАКЦИИ

Выпуск 3

ОСНОВЫ НЕФТЕХИМИИ

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Библиотека студента УГНТУ

Серия
МОЛЕКУЛЫ И РЕАКЦИИ

Выпуск 3
ОСНОВЫ НЕФТЕХИМИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

*Под общей редакцией
члена-корреспондента АН РБ профессора С.С. Злотского*

Уфа
Редакционно-издательский центр УГНТУ
2014

УДК 547.7(07)
ББК 24.236я7
Н62

Утверждено Редакционно-издательским советом УГНТУ
в качестве учебного пособия

Рецензенты:

Доктор химических наук профессор В.А. Докичев
Кандидат химических наук доцент И.П. Журкина

Никитина А.П.

Н62 Основы нефтехимии: учеб. пособие / А.П. Никитина, Т.Р. Просочкина; под общ. ред. проф. С.С. Злотского // Сер. Молекулы и реакции. – Уфа: РИЦ УГНТУ, 2014. – Вып.3. – 36 с.
ISBN 978-5-7831-1147-1

Учебное пособие состоит из двух разделов: «Основное сырье нефтехимии» и «Основные продукты и базовые процессы нефтехимии». В разделе «Основное сырье нефтехимии» приведены характеристики сырья, способы получения, методы разделения и выделения парафинов, олефинов, ароматических соединений, способы получения ацетилена и синтез-газа. В разделе «Основные продукты и базовые процессы нефтехимии» рассмотрены базовые процессы нефтехимии, приведены основные и побочные реакции, лежащие в основе нефтехимических процессов, указаны условия и способы их реализации, описаны промежуточные и целевые продукты нефтехимических производств, указаны области их применения.

УДК 547.7(07)
ББК 24.236я7

ISBN 978-5-7831-1147-1

© ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет», 2014
© Никитина А.П., Просочкина Т.Р., 2014

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение | 4 |
| 1 Основное сырье нефтехимии | 5 |
| 1.1 Парафиновые углеводороды | 6 |
| 1.2 Олефиновые углеводороды | 7 |
| 1.3 Ароматические углеводороды | 8 |
| 1.4 Ацетилен | 9 |
| 1.5 Синтез-газ | 10 |
| 2 Основные продукты и базовые процессы нефтехимии | 11 |
| 2.1 Пиролиз, крекинг, риформинг | 13 |
| 2.2 Дегидрирование и гидрирование | 16 |
| 2.3 Алкилирование | 20 |
| 2.4 Галогенирование | 22 |
| 2.5 Гидролиз и гидратация | 25 |
| 2.6 Окисление | 27 |
| 2.7 Полимеризация, поликонденсация, олигомеризация и теломеризация | 29 |
| Список рекомендуемых литературных источников | 35 |

Введение

В программах подготовки бакалавров и магистров по химико-технологическим специальностям одно из центральных мест занимают вопросы и проблемы нефтехимии.

Этот раздел содержит теоретические представления и обширный фактический материал о строении, свойствах, превращениях и применении углеводородов и их аналогов.

Основные учебники и учебные пособия (Доналд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия / пер. с англ. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2007; Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Высш. шк, 2003.) отличаются значительным объемом информации, детальным изложением второстепенных вопросов, что затрудняет восприятие ключевых вопросов. Для определенной (часто значительной) группы студентов требуется вспомогательный материал, простой по содержанию и описанию, но в то же время позволяющий понять и усвоить принципиальные, базовые аспекты нефтехимии.

В этой связи сотрудниками технологического факультета УГНТУ в рамках серии учебных публикаций «Молекулы и реакции» подготовлено данное учебное пособие. Каждый раздел работы содержит данные, необходимые для понимания и усвоения ключевых вопросов современной нефтехимии (включая химию полимеров). Список рекомендуемой литературы позволяет студенту при необходимости расширить и дополнить представленную информацию.

Считаем, что настоящее учебное пособие окажется полезным при подготовке бакалавров и магистров, а также заинтересует аспирантов, научных сотрудников и преподавателей ряда химико-технологических дисциплин средних и высших учебных заведений.

Наряду с опубликованными ранее, в рамках проекта «Молекулы и реакции», пособиями (Михайлова Н.Н., Шавшукова С.Ю., Красько С.А., Богомазова А.А. «Базовые гетероциклические и биоорганические соединения»; Зорина Л.Н., Чалова О.Б., Чанышева А.Т. «Кислоты. Основания. Соли») данный материал призван помочь и облегчить освоение важнейших разделов современной теоретической и прикладной химии.

Научный редактор
профессор

С.С. Злотский

1 ОСНОВНОЕ СЫРЬЕ НЕФТЕХИМИИ

Нефтехимия – раздел химии, в котором рассматривается химизм превращений углеводородов нефти, природного или попутного газа в вещества и материалы с ценными физическими, физико-химическими, химическими и биологическими свойствами.

Химическая технология органических веществ – способ осуществления промышленного химического процесса, приводящий к образованию органических соединений и материалов, применяющихся во всех сферах современной жизни.

Нефтехимический синтез – раздел химической технологии, который описывает технологические процессы производства продуктов на основе нефтяного сырья и компонентов нефтяных фракций.

В основе **промышленности нефтехимического синтеза** лежат процессы подготовки углеводородного сырья, его первичной переработки (разделение, термические и каталитические превращения) и химические процессы (дегидрирование, гидрирование, алкилирование, галогенирование, полимеризация, конденсация, окисление и др.). В результате осуществления нефтехимических процессов получают **пять основных групп соединений**, используемых для синтеза других продуктов:

- парафины (от CH_4 до смесей $\text{C}_{15}\text{H}_{32} \div \text{C}_{40}\text{H}_{82}$);
- олефины (главным образом C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8);
- ацетилен;
- окись углерода и синтез-газ;
- ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и др.).

1.1 ПАРАФИНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Парафиновые (насыщенные) углеводороды подразделяют:

- **на низшие парафины** (от C_1 до C_5) – газообразные вещества или низкокипящие жидкости. Плохо растворяются в воде и полярных жидкостях, образуют с воздухом взрывоопасные смеси, токсичны;

- **высшие парафины** (от C_{10} до C_{40}) – жидкости и твердые вещества. Для синтеза имеют преимущественное значение парафины нормального строения с неразветвленной углеродной цепью. Высшие парафины способны давать кристаллические аддукты с карбамидом. При выделении из нефтепродуктов н-парафины получают в виде смесей:

- мягкий парафин (C_{11} - C_{20}) – плавится до $40^{\circ}C$, выкипает в интервале от 200 до 320 - $350^{\circ}C$;

- твердый парафин (C_{20} - C_{35}) – выкипает в интервале от 300 - 350 до 450 - $500^{\circ}C$.

Способы получения парафинов

I Методы выделения фракции низших парафинов (фракция C_3 - C_5) из природных и попутных газов:

- а) конденсационно-ректификационный (низкотемпературная ректификация);

- б) адсорбционно-ректификационный;

- в) абсорбционно-ректификационный.

Выделение индивидуальных углеводородов, как правило, осуществляется путем ректификации.

II Методы выделения высших парафинов из нефтепродуктов:

- а) кристаллизация;

- б) карбамидная депарафинизация.

1.2 ОЛЕФИНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

- **Низшие олефины** (от C_1 до C_5) – от этилена (C_2H_4) до бутилена (C_4H_8) – газообразные вещества, амилены C_5H_{10} – низкокипящие жидкости. Газы можно превратить в жидкости только при низких температурах и высоких давлениях. Температуры кипения олефинов ниже, чем для соответствующих парафиновых углеводородов. Низшие олефины образуют с воздухом взрывоопасные смеси, токсичны, обладают более высокой растворимостью и способностью сорбироваться по сравнению с соответствующими парафинами.

- **Высшие олефины** (от C_6 до C_{18}) – жидкости. Температуры кипения олефинов (C_6 – C_{12}) с неразветвленной углеродной цепью находятся в интервале от 65 до 220 °C; температуры кипения олефинов с разветвленной цепью углеродных атомов значительно ниже. Из высших олефинов большее значение имеют C_7H_{14} , C_8H_{16} , C_9H_{18} , $C_{12}H_{24}$, $C_{15}H_{30}$, а также α -изомеры с двойной связью на конце цепи.

Способы получения олефинов

| | |
|------------------------------------|---|
| Олефин как <i>побочный</i> продукт | Каталитический и термический крекинг нефтяных фракций |
| Олефин как <i>целевой</i> продукт | Пиролиз углеводородных фракций, термический крекинг парафинов |
| Олефин как <i>товарный</i> продукт | Реакции взаимного превращения олефинов: - кислотная полимеризация олефинов; - алюминийорганический синтез α -олефинов; - диспропорционирование олефинов |

Для выделения низших олефинов широко используется экстрактивная перегонка. Выделение и концентрирование олефинов осуществляется в несколько этапов:

- 1) подготовка газа к разделению;
- 2) разделение газа пиролиза (метод низкотемпературной ректификации или абсорбционно-ректификационный метод);
- 3) концентрирование и разделение фракций олефинов.

1.3 АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Ароматические углеводороды, имеющие наибольшее практическое значение: бензол, метилбензолы (толуол, ксилолы, три- и тетраметилбензолы) и нафталин, а также ароматические углеводороды, содержащие другие алкильные группы.

Свойства ароматических углеводородов: температуры кипения ($T_{\text{кип}}$) изомеров очень близки, температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) изомеров отличаются значительно. Эти углеводороды, по сравнению с другими углеводородами, хорошо сорбируются, в том числе и твердыми адсорбентами (активированный уголь, силикагель) и растворяются в полярных жидкостях (диэтиленгликоль, фенол, сернистый ангидрид и т.д.). Ароматические углеводороды сильно токсичны, являются кровяными ядами и обладают высокой пожароопасностью; бензол, толуол и ксилолы имеют низкую температуру вспышки ($T_{\text{всп}}$).

Способы ароматизации нефтепродуктов:

- 1) пиролиз;
- 2) каталитический риформинг;
- 3) коксование каменного угля.

Дополнительные способы получения ароматических углеводородов: изомеризация и деалкилирование ароматических соединений.

Методы разделения и выделения ароматических соединений:

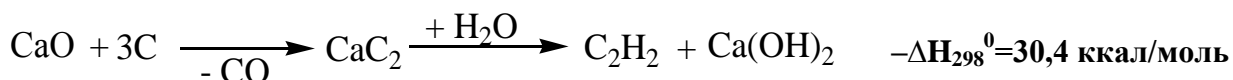
- четкая ректификация;
- метод кристаллизации;
- экстракция;
- экстрактивная или азеотропная перегонка;
- адсорбция.

1.4 АЦЕТИЛЕН

Ацетилен (C_2H_2) представляет собой бесцветный газ, обладающий в чистом виде слабым эфирным запахом. Ацетилен с кислородом и воздухом образует взрывоопасные смеси; при распаде ацетилена на простые вещества выделяется большое количество тепла. При работе с ацетиленом, ввиду его высочайшей взрыво- и пожароопасности, применяются специальные предохранительные устройства. В отличие от многих газообразных углеводородов и водорода, ацетилен хорошо растворяется в воде и полярных органических жидкостях. Для транспортировки и хранения ацетилена используется его растворимость в ацетоне.

Получение ацетилена:

1 Производство ацетилена из карбида кальция:



Осуществляется в ацетиленовых генераторах («мокрого» и «сухого» типа)

2 Получение ацетилена из углеводородов:



Получение ацетилена из углеводородов осуществляется методами термического расщепления природного газа, этана, парафинов C_3-C_4 , а также бензина. Существует несколько методов проведения процесса, зависящих от способа подвода тепла для осуществления этой эндотермической реакции:

1) *пиролиз в регенеративных печах;*

2) *гомогенный пиролиз;*

3) *электрокрекинг;*

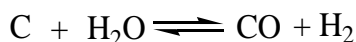
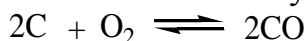
4) *окислительный пиролиз.*

1.5 СИНТЕЗ-ГАЗ

Синтез-газ – смесь окиси углерода с водородом ($\text{CO} + \text{H}_2$). Оксид углерода (CO) является бесцветным, трудно сжижаемым газом (с воздухом образует взрывоопасные смеси) и весьма токсичным веществом, поэтому при работе с CO и синтез-газом необходимо использовать средства защиты. CO плохо сорбируется не только твердыми адсорбентами, но и жидкими поглотителями, мало растворим в воде и органических жидкостях, но образует комплексы с некоторыми солями.

Получение окиси углерода и синтез-газа:

I Синтез из каменноугольного кокса (устаревший способ):



II Методы получения синтез-газа и CO конверсией углеводородов

1) Конверсия водяным паром, двуокисью углерода или их смесью:



Условия проведения процесса: $T=750-850^\circ\text{C}$, избыток водяного пара или CO_2 , катализатор - восстановленный Ni на Al_2O_3 , промотированный MgO и Cr_2O_3 .

Возможно протекание реакции



Доля этой реакции в избытке водяного пара при $T = 400-450^\circ\text{C}$ достаточно высока.

2) Окислительная конверсия смесью водяного пара с кислородом:

Процесс ведут при $T=900-950^\circ\text{C}$, избыток водяного пара с O_2 на катализаторе Ni .

3) Неполное окисление воздухом метана и других углеводородов:



Процесс ведут без катализатора при $T=1200-1500^\circ\text{C}$. Реакция экзотермична и необратима при всех температурах, в качестве продуктов получают также CO_2 и H_2O . Побочные реакции: крекинг с образованием смесей различных углеводородов и H_2 .

Важным в процессе производства синтез-газа является очистка газа от CO_2 , для которой используются водные растворы K_2CO_3 , смеси этаноламинов с водой, а также селективные растворители (N-метилпирролидон и др.)

2 ОСНОВНЫЕ ПРОДУКТЫ И БАЗОВЫЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕХИМИИ

| <i>I Промежуточные продукты</i> | |
|---|--|
| <u>Продукты, используемые для получения полезных веществ и материалов:</u> | хлорорганические соединения, окиси олефинов, спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, синтетические углеводороды. |
| <u>Мономеры и исходные вещества для полимерных материалов:</u> | соединения с двойной углерод-углеродной связью (чаще всего олефины), ди- и полифункциональные соединения (дикарбоновые кислоты, их ангидриды и хлорангидриды, двух- и многоатомные спирты и т. д.) |
| <i>II Продукты целевого применения</i> | |
| <u>Пластификаторы:</u> | сложные эфиры, эфиры высших спиртов с дикарбоновыми кислотами, высшие карбоновые кислоты, эфиры сульфокислот, сульфамиды и др. |
| <u>Полимерные материалы:</u> | полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиэтилентерефталат, поливинилхлорид, синтетические каучуки и т.д. |
| <u>Вспомогательные вещества:</u> | инициаторы, катализаторы, регуляторы, ингибиторы, стабилизаторы, модификаторы, активаторы и т. д. |
| <u>Синтетические поверхностно-активные и моющие вещества:</u> | органические вещества, содержащие в молекуле гидрофобную и гидрофильную группы. ПАВ и моющие средства подразделяются: - на ионогенные (например, мыло): 1) анионактивные (алкиларилсульфонаты, алкилсульфонаты, алкилсульфаты); 2) катионактивные (соли аминов и т. д.); - неионогенные. |
| <u>Синтетическое топливо, смазочные масла и добавки к ним:</u> | синтетические моторные и ракетные топлива, смазочные масла (синтетические углеводороды, сложные эфиры кислот и высших спиртов, высококипящие фторуглероды и хлорфторуглероды), присадки, антифризы, тормозные и гидравлические жидкости, жидкое топливо из твердых горючих ископаемых |
| <u>Растворители и экстрагенты:</u> | бензин, бензол, этиловый спирт, хлорпроизводные углеводороды, спирты, целлозольвы, простые эфиры, кетоны, сложные эфиры |
| <u>Пестициды (ядохимикаты) и химические средства защиты растений:</u> | фунгициды и бактерициды, инсектициды, репелленты, гербициды и дефолианты, зооциды, органические ядохимикаты (хлорорганические соединения, производные аминов, меркаптанов, фенолов, окись этилена и синильная кислота) |

| Продукты | Область применения |
|--|---|
| <i>I Промежуточные продукты</i> | |
| Продукты, используемые для получения полезных веществ и материалов | Производство красителей, взрывчатых веществ и пороха, лекарственных веществ, средств защиты растений, мономеров, вспомогательных веществ и т. д. |
| Мономеры и исходные вещества для полимерных материалов | Производство пластических масс (полиэтилена, полипропилена, полиэтилентерефталата, полистирола, поливинилхлорида, полиметилметакрилата и т.д.), синтетических каучуков, синтетических лаков, клеев, пленочных материалов, химических волокон и т. д. |
| <i>II Продукты целевого применения</i> | |
| Пластификаторы | Для улучшения технических свойств, получаемых полимеров и изделий |
| Полимерные материалы | В быту, текстильной, строительной и автомобильной промышленности, в машиностроении, приборостроении и т.д. |
| Вспомогательные материалы | Используются в процессе синтеза или для улучшения технических свойств, получаемых полимеров и изделий |
| Синтетические поверхностно-активные и моющие вещества | В быту, текстильной промышленности, машиностроении и металлообработке, парфюмерной промышленности и т.д. Применяются в химической технологии в качестве эмульгаторов, нефтяной промышленности и при производстве строительных материалов |
| Синтетическое топливо, смазочные масла и добавки к ним | Используются в автомобильной промышленности, авиации, ракетной технике и т.д. |
| Растворители и экстрагенты | Применяются для выделения ароматических углеводородов из продуктов переработки нефти, в процессах азеотропной и экстрактивной перегонки, для извлечения жиров и масел из природных веществ. Широко используются в химической промышленности, в машиностроении и металлообработке, в сельском хозяйстве и т.д. |
| Пестициды и химические средства защиты растений | Активно используются в сельском хозяйстве и в быту |

2.1 ПИРОЛИЗ, КРЕКИНГ, РИФОРМИНГ

Пиролиз (разложение, распад) – процесс глубокого разложения углеводородного сырья (жидкого и газообразного) при высоких температурах. Является основным способом получения низкомолекулярных олефинов – этилена и пропилена.

Способы реализации процесса пиролиза:

- 1 пиролиз в трубчатых печах;
- 2 каталитический пиролиз;
- 3 термоконтактный пиролиз (с движущимся теплоносителем);
- 4 окислительный пиролиз (окислитель O_2).

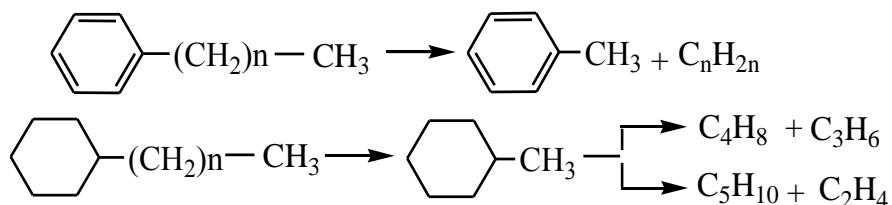
Условия процесса: Пиролиз низших парафинов осуществляется при $T=650-850\text{ }^{\circ}\text{C}$, пиролиз бензиновых фракций – при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P \leq 0,1-0,3\text{ МПа}$; время процесса $0,1 - 2,0\text{ с}$; без катализатора; разбавление водяным паром (соотношение вод.пар : сырье = $0,3-0,5 : 1,0$); выход этилена от 50 до 70-76% при пиролизе этановой фракции; выход пропилена может достигать 30%. Эндотермический процесс, механизм реакции – радикально-цепной.

Основные реакции:

- 1 Расщепление по углерод-углеродным связям:



- 2 Расщепление циклических и нафтеновых углеводородов:



Побочные реакции:

- 1) дегидрирование; 2) циклизация и ароматизация циклоолефинов (реакция диенового синтеза); 3) образование сажи и кокса; 4) конденсация; 5) дегидроконденсация.

Крекинг (англ. *cracking*, расщепление) – высокотемпературное разложение углеводородов, протекающее с разрывом связей С-С с целью получения продуктов с более короткой цепью углеродных атомов. Назначение процесса – повышение октанового числа бензина, получение моторных топлив, смазочных масел, высших олефинов и т. д.

Способы реализации процесса крекинга:

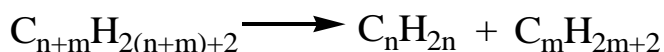
1) **термический крекинг (ТК)** твердых и мягких парафинов с получением жидких продуктов (олефины до 90-95%) для синтеза ПАВ;

2) **каталитический крекинг (КК)** средних и тяжелых нефтяных фракций с получением легких моторных топлив.

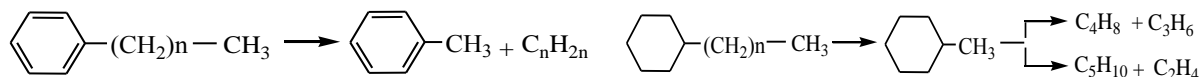
Условия процесса: Крекинг углеводородов осуществляется при $T=480-550^{\circ}\text{C}$; $P=0,05-0,20$ МПа; катализатор – алюмосиликаты (**КК**); разбавление водяным паром (**ТК**). Выход при **ТК**: газ – 20%, кокс – 1-2%, жидкие продукты от C_5 и выше до 80% (олефинов до 90-95%); при **КК**: выход газа 10-15% (преобладают $\text{C}_3\text{-C}_4$ и H_2). Эндотермические реакции, протекающие по свободно-радикальному (**ТК**) и ионно-цепному (**КК**) механизмам.

Основные реакции:

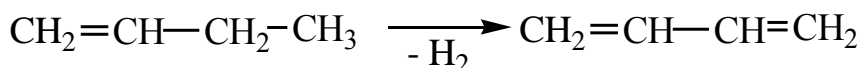
1 Расщепление по С-С связям:



2 Расщепление циклических и нафтеновых углеводородов:



3 Реакции дегидрирования (при $T = 600-650^{\circ}\text{C}$):



4 Реакции изомеризации.

Побочные реакции:

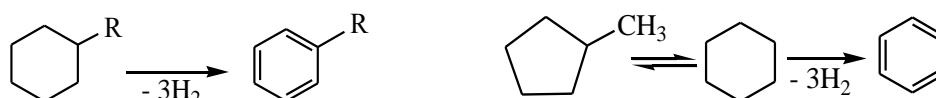
1) диспропорционирование; 2) конденсация и ароматизация;
3) полимеризация; 4) коксообразование.

Каталитический риформинг (от англ. *to reform* – переделывать, улучшать) – повышение содержания ароматических углеводородов в результате реакций дегидрирования и дегидроциклизации нафтенов, парафинов и ароматики. Риформинг на катализаторе Pt называется «Платформинг». Назначение процесса – повышение октанового числа прямогонного бензина и лигроина, получение ароматических углеводородов и водородсодержащего газа (ВСГ) для нефтехимического синтеза.

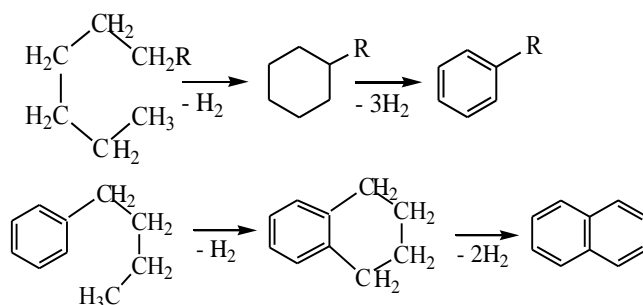
Условия процесса: Риформинг осуществляется при $T = 470-540\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 4,0-5,0\text{ МПа}$; катализатор – гетерогенные бифункциональные катализаторы (MoO_2 , Cr_2O_3 , Pt нанесенная на высокодисперсный Al_2O_3). В качестве сырья используется лигроиновая фракция, тяжелые прямогонные бензины, узкие фракции нефти. Эндотермический процесс; механизм – свободно-радикальный. Продуктами являются ароматические углеводороды (содержание ароматики в жидких продуктах от 30-60% до 95-97%, олефинов от 2-3% до 15%), также парафины и нафтенy с ВСГ.

Основные реакции:

1 Дегидрирование нафтенов в ароматические соединения:



2 Дегидроциклизация парафинов и алкилароматических углеводородов:



Побочные реакции:

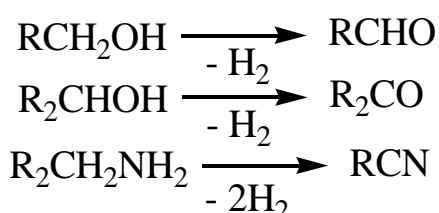
1) крекинг высших углеводородов с образованием низших газообразных олефинов и парафинов; 2) дегидроконденсация ароматики.

2.2 ДЕГИДРИРОВАНИЕ И ГИДРИРОВАНИЕ

Дегидрирование – химические эндотермические процессы, связанные с отщеплением атомов Н с целью получения ненасыщенных соединений (мономеров для процессов полимеризации), а также альдегидов и кетонов.

Основные процессы:

1 Дегидрирование спиртов и аминов для получения формальдегида и карбонильных соединений:

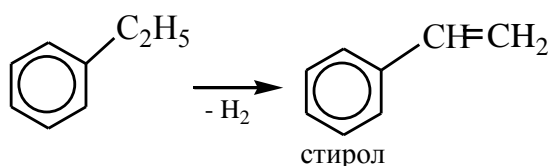
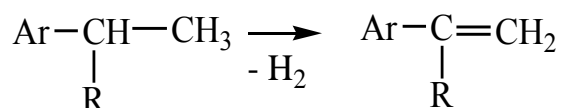


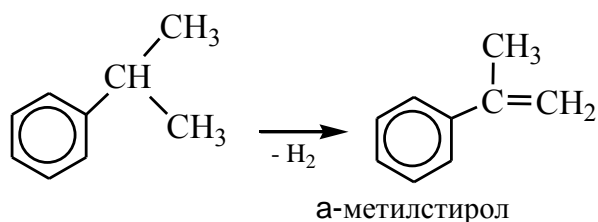
Окислительное дегидрирование:



Условия: Катализатор – металлическая Cu, Ag или ZnO на пористых носителях (пемза и др.); T = 250-450⁰C (синтез кетонов), 300-450⁰C (синтез альдегидов), 500-600⁰C при окислительном дегидрировании; выход – от 85 до 96%; конверсия – 80-90% (синтез кетонов), 40% (синтез альдегидов).

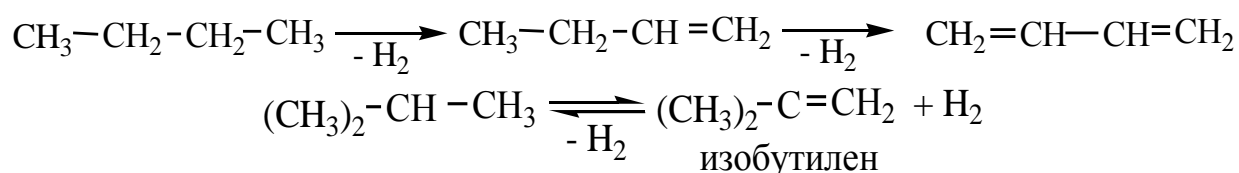
2 Дегидрирование алкилароматических соединений (основные продукты – стирол (C₆H₅–CH=CH₂), α-метилстирол (C₆H₅–C(CH₃)=CH₂), винилтолуол (CH₃–C₆H₄–CH=CH₂), дивинилбензол (C₆H₄–(CH=CH₂)₂):





Условия: Катализатор – окисные стирол-контакты (например, 87% Fe_2O_3 , 5% Cr_2O_3 , 8% K_2O и другие); $T = 600-630^\circ\text{C}$ (синтез стирола), $530-580^\circ\text{C}$ (синтез α-метилстирола); $P = 0,15$ МПа; время процесса – 1 с; выход – 88-92%; селективность – до 90-95%; конверсия – до 40-60%.

3 Дегидрирование парафинов (Основные продукты – бутадиен-1,3 (дивинил) ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), изопрен ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$), изобутилен ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$):

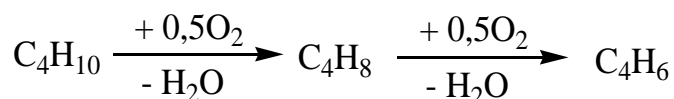


Способы осуществления процесса:

I Одностадийное дегидрирование парафинов.

II Двухстадийное дегидрирование парафинов.

4 Окислительное дегидрирование парафинов и олефинов:



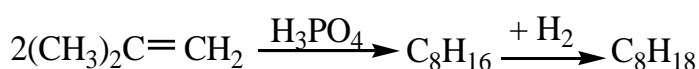
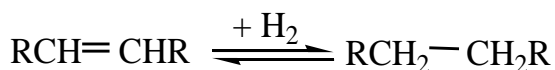
Условия: Катализатор – на основе окисей Fe_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , Bi_2O_3 и их смеси; $T = 450-550^\circ\text{C}$; время – 1-3 с; селективность – 80-90%; конверсия – 50-75%.

Побочные процессы дегидрирования: реакции расщепления, гидрогенолиза, крекинга, изомеризации, конденсации, дегидроконденсации, образование смолы и кокса и др.

Гидрирование (гидрогенизация) – экзотермический процесс превращения органических соединений под действием молекулярного H_2 с целью получения насыщенных углеводородов, кетонов, карбоновых кислот, спиртов, аминов, циклогексана и его производных.

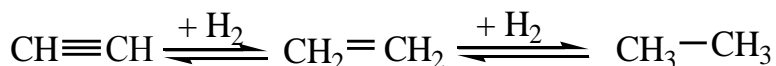
Основные процессы:

1 Гидрирование по двойной $C=C$ - связи:



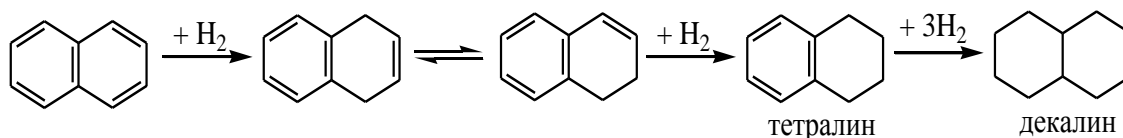
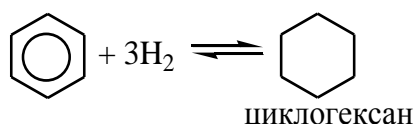
Условия: Катализатор – Pt, скелетный никелевый катализатор и другие гетерогенные контакты; $T = 100-200^\circ C$; $P = 1,0-2,0$ МПа.

2 Гидрирование по тройной $C\equiv C$ - связи:



Условия: Катализатор – Ni, Cu, Pd на силикагеле и др.; температура – $180-320^\circ C$; 1,5-2-кратный избыток водорода.

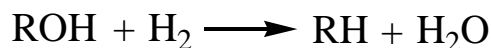
3 Гидрирование ароматических углеводородов:



Условия: Катализатор – металлы VIII группы, Ni на носителях (Cr_2O_3); $T = 120-200^\circ C$; $P = 1,0-5,0$ МПа.

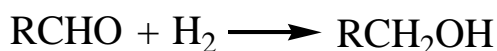
4 Гидрирование кислородсодержащих соединений:

1) Гидрирование алифатических спиртов:



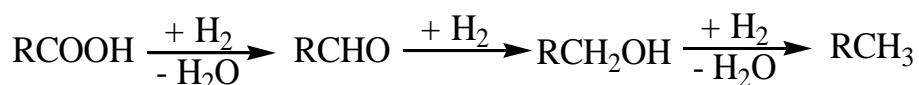
Условия: Катализатор – Ni-Cu-Cr контакт; $T = 180-200^\circ C$; $P = 20$ МПа.

2) Гидрирование алифатических альдегидов и кетонов с получением первичных и вторичных спиртов:



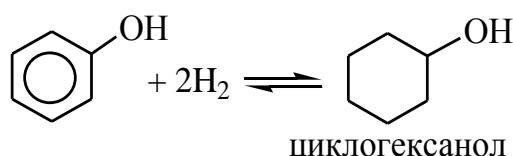
Условия: Катализатор – Ni на носителях, Cu и Cu-Cr контакты; $T = 50\text{-}350^\circ\text{C}$; $P = 1,0\text{-}2,0$ МПа или 20-30 МПа.

3) Гидрирование алифатических карбоновых кислот и сложных эфиров с получением спиртов, гликолей, насыщенных кислот и т. д.:



Условия: Катализатор - Cu-Zn-Cr контакты; $T = 250\text{-}350^\circ\text{C}$; $P = 25,0\text{-}35,0$ МПа.

4) Гидрирование ароматических кислородсодержащих соединений:



Условия: Катализатор – на основе Ni; температура – $130\text{-}150^\circ\text{C}$; давление – 0,5-2,0 МПа.

5 Гидрирование азотистых соединений:

- 1) Гидроаммонолиз карбонильных соединений и карбоновых кислот.
- 2) Гидрирование нитрилов.
- 3) Гидрирование нитросоединений.

Способы реализации процесса гидрирования:

1 Жидкофазное ($T = 300^\circ\text{C}$; $P = 30,0$ МПа; катализатор Адкинса).

2 Газофазное ($T = 140\text{-}150^\circ\text{C}$; $P = 1,0\text{-}2,0$ МПа; катализатор Ni на Al_2O_3 или Cr_2O_3).

Побочные процессы: реакции гидрогенолиза с расщеплением боковых цепей и циклов, реакции альдольной конденсации.

Побочные продукты: полуацетали, ацетали, гликоли, альдегиды, сложные эфиры, диолы, циклогексанон, спирты, циклогексен и др.

2.3 АЛКИЛИРОВАНИЕ

Алкилирование – процесс введения алкильных групп в молекулы органических и некоторых неорганических веществ с целью синтеза алкилированных в ядро ароматических соединений, изо-парафинов, меркаптанов, сульфидов, аминов, веществ с простой эфирной связью, элементо- и металлоорганических соединений, продуктов переработки α -окисей и ацетилен, мономеров, моющих веществ и т.д.

Классификация, основанная на типе вновь образующейся связи:

- алкилирование по атому углерода (*C-алкилирование*);
- алкилирование по атомам кислорода и серы (*O- и S-алкилирование*);
- алкилирование по атому азота (*N-алкилирование*);
- алкилирование по атомам других элементов (*Si-, Pb-, Al-алкилирование*).

Алкилирующие агенты по типу связи, разрывающейся в них при алкилировании, можно разделить на следующие группы:

- 1) ненасыщенные соединения (олефины и ацетилен);
- 2) хлорпроизводные с достаточно подвижным атомом Cl;
- 3) спирты, простые и сложные эфиры, в частности окиси олефинов.

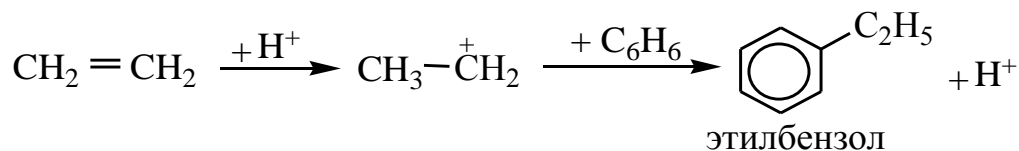
Механизм реакций алкилирования: ионный (через промежуточное образование ионов карбония) или свободнорадикальный.

Условия: с H_2SO_4 и HF жидкая фаза, $T=10-40^\circ\text{C}$, $P=0,1-1$ МПа; с H_3PO_4 в газовой фазе $T=225-275^\circ\text{C}$, $P=2-6$ МПа; с алюмосиликатами и цеолитами в жидкой или газовой фазе $T=200-400^\circ\text{C}$, $P=2-6$ МПа.

Катализаторы: кислотные протонные (H_2SO_4 , HF), апротонные кислоты (AlCl_3 , FeCl_3 и др.), гетерогенные (алюмосиликаты, цеолиты).

Основные процессы:

1 Алкилирование ароматических углеводородов:

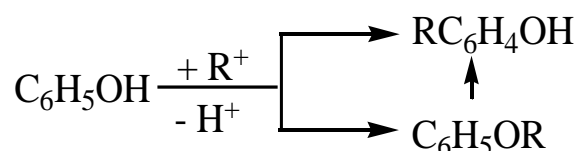


Продукты: этилбензол ($C_6H_5C_2H_5$); диэтилбензол ($C_6H_4(C_2H_5)_2$); этилтолуол ($CH_3-C_6H_4-C_2H_5$); изопропилбензол ($C_6H_5-CH(CH_3)_2$), *n*-трет-бутилтолуол и другие алкилбензолы, а также алкилароматические пластификаторы, смазочные масла и присадки.

Условия: Катализатор – жидкий каталитический комплекс, содержащий $AlCl_3$ (например, комплекс Густавсона) 20-40% от объема реакционной массы; $T \leq 100^\circ C$; $P = 0,15-0,2$ МПа.

Побочные процессы: смолообразование, дезактивация катализатора, получение полиалкилбензолов.

2 Алкилирование фенолов:

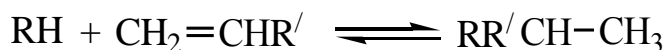


Продукты: алкилфенолы (в частности, *n*-трет-бутилфенол).

Условия: Катализатор – ионообменные смолы (КУ-2, алюмосиликаты); температура – $120-140^\circ C$ на КУ-2 и $150-160^\circ C$ на алюмосиликате; время процесса – 2-4 ч.

Побочные продукты: простые эфиры фенола, моно-, ди- и триалкилфенолы.

3 Алкилирование парафинов:



Продукты: алкилат, богатый углеводородами C_8 (изооктаном).

Условия: Катализатор – хлористый алюминий, H_2SO_4 , безводный HF и др.; $T = 0-10^\circ C$ с H_2SO_4 , $20-30^\circ C$ с HF и $50-60^\circ C$ с $AlCl_3$.

Побочные продукты: низшие и высшие парафины, полимеры олефина.

2.4 ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Галогенирование – высокоэкзотермический процесс, в результате которого в органические соединения вводятся атомы галогена с целью синтеза различных галогенпроизводных.

Продукты:

1) мономеры и вещества для получения высокомолекулярных соединений (хлористый винил, хлоропрен, моноклортрифторэтилен, тетрафторэтилен, 1,2-дихлорэтан и др.);

2) ядохимикаты (гексахлорциклогексан, производные гексахлорциклопентадиена и др.);

3) хлорорганические растворители (хлористый метилен, четыреххлористый углерод, три- и тетрахлорэтилен и др.);

4) промежуточные продукты органического синтеза (хлористые метил, этил, аллил и бензол, хлорбензол, хлоргидрины и др.

Наибольшее значение имеет синтез алифатических хлорпроизводных, в меньшей степени используются хлорирование ароматических соединений, процессы фторирования и бромирования.

Классификация:

- галогенирование путем замещения различных атомов или функциональных групп (*субститутивное галогенирование*): а) замещение атомов водорода; б) замещение одного атома галогена на другой; в) замещение гидроксильной группы;

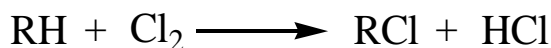
- галогенирование путем присоединения галогенирующих агентов по ненасыщенным связям органических соединений (*аддитивное галогенирование*).

Галогенирующие агенты: свободные галогены (Cl_2 , F_2 , Br_2 , I_2) и галогенводородные кислоты (HCl , HBr , HI , HF), галогенангидриды кислот.

Механизм реакций: преимущественно радикально-цепной.

Основные процессы в промышленности

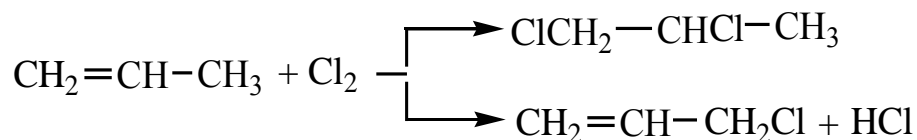
1 Хлорирование парафинов и их галогенпроизводных (синтез хлористого метила (CH_3Cl); хлористого метилена (CH_2Cl_2); хлороформа (CHCl_3); четыреххлористого углерода (CCl_4), хлористого этила ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$), 1,1,2-трихлорэтана, пентахлорэтана, гексахлорэтана и др.):



- жидкофазные процессы ($T = 100-120^\circ\text{C}$);
- газофазные процессы (T от $250-270^\circ\text{C}$ до $500-550^\circ\text{C}$).

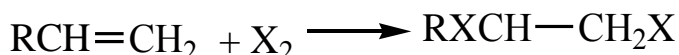
2 Галогенирование ненасыщенных соединений:

1) Заместительное хлорирование ($T = 350 - 500^\circ\text{C}$):



Продукты: хлористый аллил ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$), высшие хлориды (дихлорпроизводные $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}_2$), металлилхлорид ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Cl}$).

2) Присоединение галогенов по двойной связи ($T = 50-80^\circ\text{C}$):

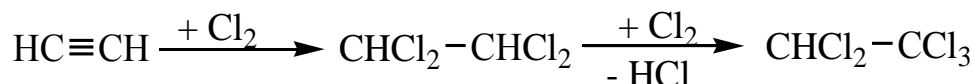


Продукты: 1,2-дихлорэтан ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 1,2-дихлорпропан ($\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$), 1,2-дибромэтан ($\text{BrCH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$), полихлориды этана, 1,4-дихлорбутен-2 ($\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$), 1,2-дихлорбутен-3 и др.

3) Реакции хлоргидринирования (хлорирование в присутствии воды).

4) Реакции гидрогалогенирования.

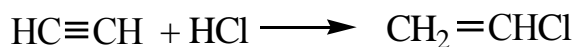
3 Хлорирование ацетиленовых углеводородов:



Продукты: тетрахлорэтан ($\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$).

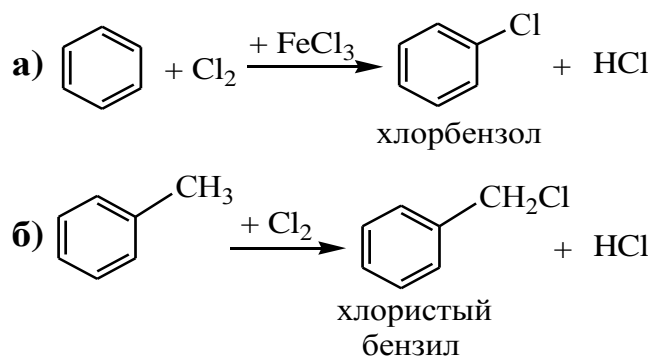
Условия: Катализаторы – галогениды FeCl_3 , SbCl_5 ; $T = 70-100^\circ\text{C}$.

Реакции гидрохлорирования используются для получения хлористого винила и хлоропрена:



4 Хлорирование ароматических соединений:

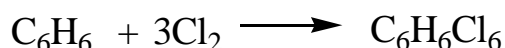
1) Замещение атомов водорода в ароматическом ядре или в боковой цепи:



Продукты: хлорбензол, дихлорбензолы, полихлорнафталины, хлорфенолы, хлористый бензил.

Условия: Катализатор – I_2 , галогениды FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 и др.; $T = 80^\circ\text{C}$ в жидкой фазе при хлорировании бензола, $50\text{--}65^\circ\text{C}$ при хлорировании фенола, $T = \text{от } 90\text{--}100^\circ\text{C}$ до 160°C при хлорировании нафталина. Требуется избыток бензола к хлору – 2:1.

2) Присоединение хлора к ароматическому ядру (при $T = 120\text{--}150^\circ\text{C}$):



Продукты: 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан (гексахлоран).

Другие процессы галогенирования, имеющие важное значение в промышленности:

1 Совмещенные и комбинированные процессы хлорирования.

2 Хлорирование различных органических соединений.

3 Синтезы хлорпроизводных кислот и хлорирование азотистых соединений.

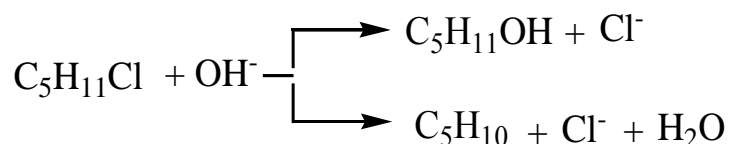
4 Процессы фторирования.

2.5 ГИДРОЛИЗ И ГИДРАТАЦИЯ

Гидролиз – экзотермические процессы замещения или двойного обмена, протекающие под действием воды или щелочей. Реакциями, обратными гидролизу, являются реакции этерификации и сульфатирования.

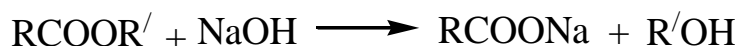
Гидролизующие агенты и катализаторы: щелочи (водные или водно-спиртовые растворы NaOH, Ca(OH)₂, Na₂CO₃ и др.). Катализаторы – H₂SO₄, HCl, п-ТСК, катионообменные смолы, H₃PO₄ на носителях, окислы некоторых металлов, алюмосиликатный катализатор, соли фосфорной кислоты и др.

1 Гидролиз и щелочное дегидрохлорирование хлорпроизводных:

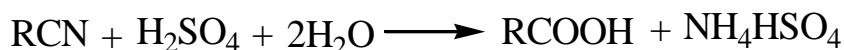
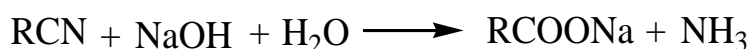


Условия: T = 140-150⁰C (гидролиз хлористого аллила), T = 300-350⁰C (гидролиз хлорбензолов); P = от 1,0-1,5 до 10 МПа.

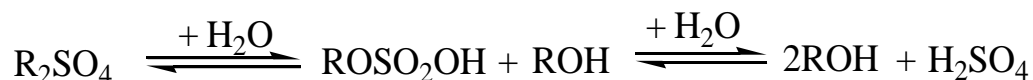
2 Гидролиз производных кислот:



3 Гидролиз и этерификация нитрилов (T = 50-80⁰C в присутствии кислот):



4 Гидролиз алкилсульфатов с получением спиртов и кислот:



Гидратация – экзотермические процессы присоединения воды по ненасыщенным С–С–связям, тройной С–N–связи. Реакцией, обратной гидратации, является реакция дегидратации.

Гидратирующие агенты и катализаторы: гидратирующий агент – вода. Катализаторы – 10% водный раствор H_2SO_4 , водные растворы HCl , H_3PO_4 , а также H_3PO_4 на твердом носителе, W_2O_3 катионообменные смолы.

1 Сернокислотная гидратация олефинов:



Процесс складывается из двух стадий:

- 1) абсорбция олефинов серной кислотой;
- 2) гидролиз полученных алкилсульфатов (см. процессы гидролиза).

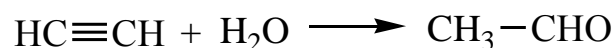
2 Прямая гидратация ненасыщенных соединений (олефинов):



а) гидратация на фосфорнокислотном катализаторе ($280-300^\circ\text{C}$, $7,0-8,0$ МПа при гидратации этилена; $T = 80-200^\circ\text{C}$, $P = 1,2-1,8$ МПа при гидратации пропилена). Выход спирта до 95%;

б) гидратация на катионитах ($T = 130-150^\circ\text{C}$, $P = 6,0-10,0$ МПа при гидратации н-олефинов; $T = 90-100^\circ\text{C}$, $P = 1,0-1,5$ МПа при гидратации изобутилена). Выход спирта до 90-94%.

3 Гидратация ацетилена:



Условия: Катализатор – ртутные соли (HgSO_4) в кислой среде; $T = 75-95^\circ\text{C}$. Парофазная гидратация с нертутными катализаторами проводится при $T = 350-400^\circ\text{C}$.

Побочные продукты: простой эфир, полимер, ацетальдегид, кротоновый альдегид, смолистые вещества и др.

Процессы гидролиза и гидратации используются для производства спиртов C_2-C_5 , фенолов, ацетальдегида, простых эфиров, α -окисей, ненасыщенных соединений, карбоновых кислот и их производных (сложных эфиров, ангидридов, нитрилов, амидов). Гидролизом жиров, целлюлозы и углеводов получают мыло, глицерин, этиловый спирт и другие ценные продукты.

2.6 ОКИСЛЕНИЕ

Окисление – необратимые и сильно экзотермичные превращения органических веществ под влиянием окисляющих агентов с целью синтеза спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их ангидридов, α -окисей, нитрилов, фенолов, окиси олефинов, аллилового спирта, глицерина, акрилонитрила, ацетальдегида и других ценных веществ.

Окисление может быть полным (процесс сгорания органических веществ с образованием CO_2 , H_2O , окислов N и S) и неполным (частичным).

Окислительные агенты:

- 1) Молекулярный кислород (в виде воздуха, технического кислорода или даже азотокислородных смесей с небольшим содержанием O_2);
- 2) Азотная кислота (реже – окислы азота);
- 3) Перекисные соединения, надуксусная кислота, гидроперекиси и т. д.

Реакции неполного окисления делятся на три основные группы:

- окисление без разрыва углеродной цепи;
- деструктивное окисление;
- окислительная конденсация.

Основные процессы в промышленности

I Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода

1 Окисление парафиновых углеводородов и их производных:

Используется для синтеза формальдегида, метилового спирта, ацетальдегида, уксусной кислоты, спиртов, высших жирных кислот и др.

2 Окисление нафтеновых углеводородов (циклопарафинов) и их производных:

Используется для синтеза циклических кетонов и насыщенных дикарбоновых кислот.

3 Жидкофазное окисление боковых цепей алкилароматических углеводородов:

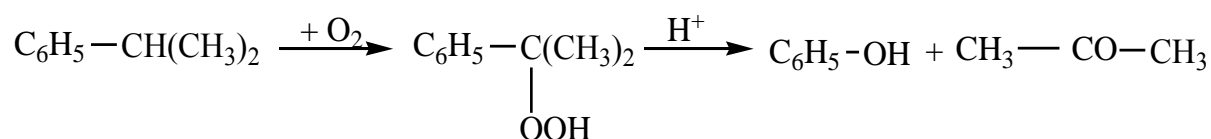
Используется для синтеза бензойной, терефталевой, изофталевой, п-трет-бутилбензойной, тримеллитовой и других кислот и диангидридов.

4 Окисление насыщенных альдегидов:

Способ производства уксусной кислоты (CH_3COOH), уксусного ангидрида ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$), пропионовой кислоты ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) и других насыщенных кислот.

5 Окисление углеводородов в гидроперекиси:

Кумольный метод получения фенола и ацетона:



Основные продукты, получаемые из гидроперекисей: фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), крезолы (пара- и мета-изомеры), гидрохинон и резорцин, β -нафтол, ацетон.

II Гетерогеннокаталитическое окисление углеводородов и их производных

1 Окисление олефинов по насыщенному атому углерода с сохранением двойной связи: производство акролеина, акриловой кислоты, метакролеин и метакриловая кислота, малеиновый ангидрид и др.

2 Окислительный аммонолиз олефинов и других углеводородов: получение нитрилов (акрилонитрил).

3 Окисление ароматических и других углеводородов: производство внутренних ангидридов ди- или тетракарбоновых кислот (фталевый, малеиновый, нафталевый и другие циклические ангидриды и диангидриды).

4 Эпоксидирование олефинов по двойной связи: производство окиси этилена и др.

III Окисление по двойной связи в присутствии металло-комплексных катализаторов.

2.7 ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ, ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ И ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризация – процесс образования высокомолекулярного соединения (полимера), заключающийся в последовательном присоединении молекул низкомолекулярного вещества (мономера или олигомера) к активным центрам растущей молекулярной цепи.

Полимер – молекулярная цепь, состоящая из *неограниченного* числа одинаковых звеньев.

Механизмы процесса полимеризации:

- *радикальный;*
- *ионный (катионный или анионный);*
- *координационный;*
- *координационно-ионный.*

Механизм радикальной полимеризации включает в себя стадии:

- инициирование – зарождение активных центров полимеризации;
- рост цепи – последовательное присоединение молекул мономера к активным центрам;
- обрыв цепи.

Виды полимеризации по типу реагирующих молекул мономеров:

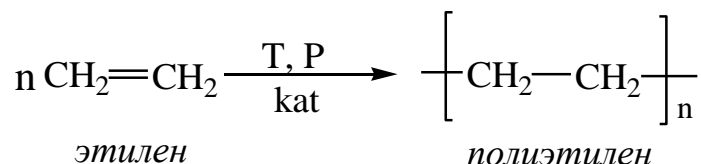
- *гомополимеризация* – полимеризация одинаковых мономеров;
- *сополимеризация* – полимеризация двух и более различных мономеров.

Промышленные способы реализации процесса полимеризации:

- в растворе;
- массе (в блоке);
- суспензии;
- эмульсии.

Основными продуктами полимеризации являются полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поливинилхлорид (ПВХ), синтетические каучуки (СК) и др.

Полиэтилен (ПЭ) – термопластичный полимер этилена:



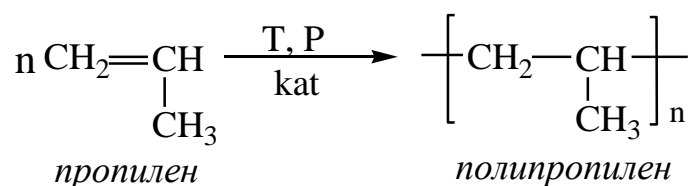
В настоящее время полиэтилен производят двух основных видов:

- *полиэтилен высокой плотности (низкого давления)* имеет общепринятое сокращение ПЭВП (ПЭНД), в иностранной аббревиатуре HDPE (High Density Polyethylene). Условия: Катализатор – Циглера-Натта (например, $\text{AlAlk}_3 \cdot \text{TiCl}_4$); $T = 60-120^\circ\text{C}$; $P = 0,1-2,0$ МПа;

- *полиэтилен низкой плотности (высокого давления)* соответственно ПЭНП (ПЭВД) или LDPE (Low Density Polyethylene). Условия: Инициатор – кислород или перекиси; $T = 180-260^\circ\text{C}$; $P = 150-200$ МПа.

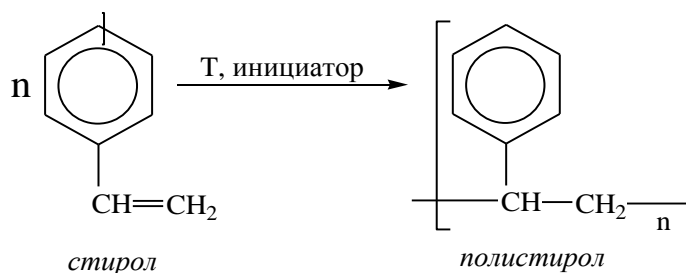
Кроме того, получают *полиэтилен среднего давления* (ПЭСД) и *линейный полиэтилен низкой плотности* (ЛПЭНП).

Полипропилен (ПП) – термопластичный полимер пропилена:



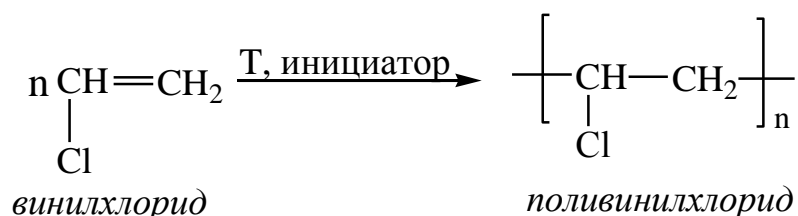
Условия: Катализатор – Циглера-Натта (например, $\text{AlAlk}_3 \cdot \text{TiCl}_4$); $T = 70-80^\circ\text{C}$; $P = 3,0-4,0$ МПа.

Полистирол – термопластичный линейный полимер стирола:



Условия: Инициатор – перекиси; $T = 70 \div 200^{\circ}\text{C}$ для разных способов полимеризации.

Поливинилхлорид (ПВХ) – термопластичный полимер винилхлорида (международное обозначение PVC).



Условия: Инициатор – перекиси; $T = 50-70^{\circ}\text{C}$.

Сополимер – полимер, молекулярная цепь которого состоит из двух или более различных структурных звеньев (мономеров).

Блок-сополимер – полимер, состоящий из нескольких (гомо) полимерных блоков. Сополимеры получаются в результате реакции сополимеризации. Основными продуктами сополимеризации являются каучуки.

Каучук – натуральный или синтетический эластомер, характеризующийся эластичностью, водонепроницаемостью и электроизоляционными свойствами. Каучуки обладают уникальным свойством – нагревание (или сжатие) при растяжении и охлаждение (или расширение) при сжатии.

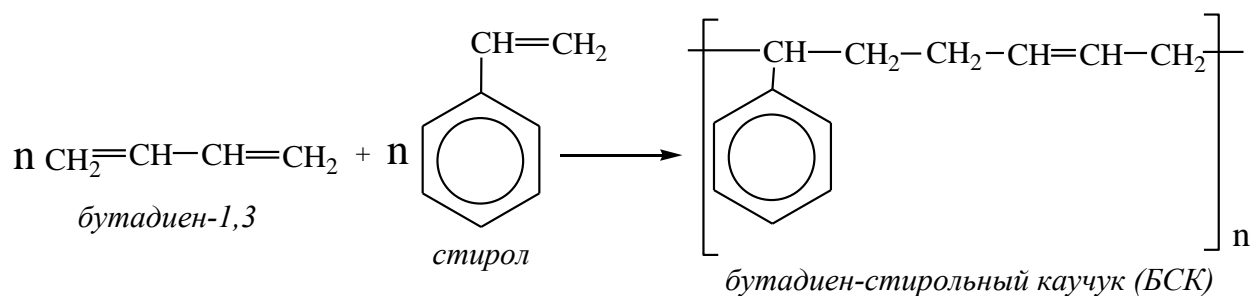
Резина – продукт вулканизации композиций на основе каучука.

Основные типы синтетических каучуков (СК):

- бутадиеновые ;
- бутадиен-стирольные;
- бутилкаучуки;
- изопреновые;
- этилен-пропиленовые;
- бутадиен-нитрильные;
- хлоропреновые;
- силоксановые;

- фторкаучуки;
- пролисульфидные.

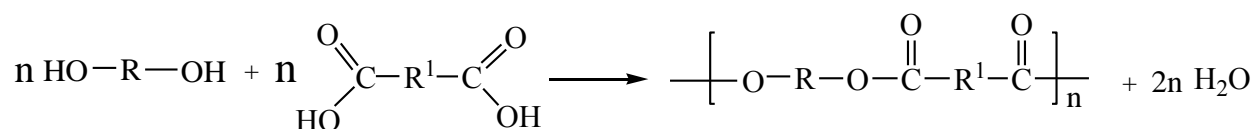
Наиболее широко используемым СК является бутадиен-стирольный каучук (БСК), который представляет собой продукт сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола (или метилстирола):



Разновидностью бутадиен-стирольных каучуков являются бутадиен- α -метилстирольные каучуки (СКМС).

Широкое распространение СК со стирольными включениями объясняется доступностью мономеров, хорошими потребительскими свойствами резин на их основе и пригодностью для производства шин и других резиновых изделий высокого качества.

Поликонденсация – процесс образования высокомолекулярного соединения (сополимера) взаимодействием би- или полифункциональных мономеров и (или) олигомеров, обычно сопровождающийся выделением низкомолекулярных продуктов (H_2O , NH_3 , спирта, галогеноводорода и др.):

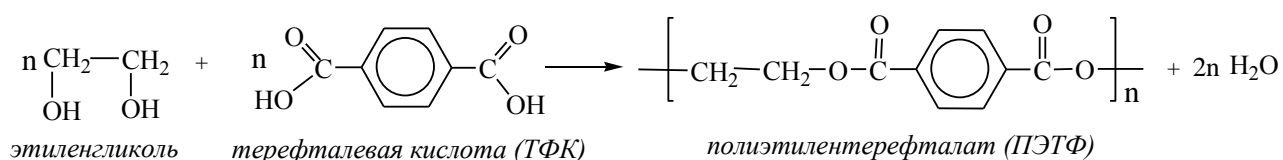


Основными продуктами поликонденсации являются:

- полиамиды;
- поликарбонаты;
- полиуретаны;
- полиэферы;

- полисилоксаны;
- алкидные смолы;
- меламина-альдегидные смолы;
- мочевино-альдегидные смолы;
- фенол-формальдегидные смолы;
- эпоксидные смолы.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ, ПЭТ) – термопластичный полиэфир, продукт поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой (или её диметиловым эфиром):



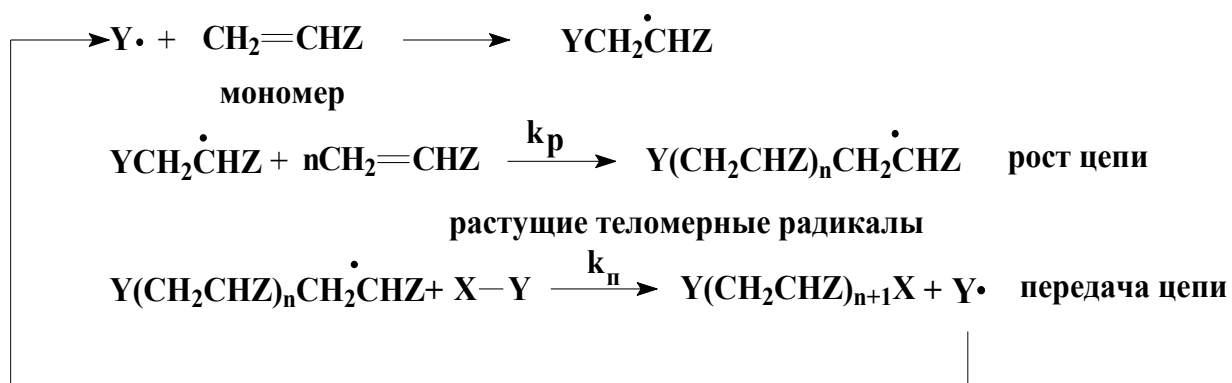
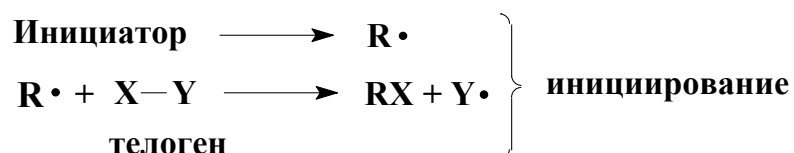
Олигомеризация – частный случай полимеризации, представляющий собой химический процесс формирования молекулярной цепи из мономеров, протекающий до достижения определенной степени полимеризации n ($20 \leq n \leq 100$).

Олигомер – молекулярная цепь, состоящая из *небольшого* числа одинаковых звеньев.

Теломеризация – частный случай полимеризации с образованием теломеров (теломергамологов), заключающийся в образовании менее длинных (по сравнению с полимерными) цепей из непереломного низкомолекулярного вещества (мономера) со степенью полимеризации $2 \leq n \leq 20$.

Телоген – соединение, в котором имеется связь между атомами или группами атомов способная разрываться гомолитически. Образующиеся радикалы инициируют процесс теломеризации, который обрывается по реакции растущих радикалов с телогеном.

В упрощенном виде радикальная теломеризация может быть представлена как цепная неразветвленная реакция. Чаще всего в качестве телогена используют соединения со слабыми связями углерод-галоген и углерод-водород (CCl_4 , CCl_3Br и др.), мономерами являются низшие олефины, галоидалкены и др.



Радикалы \longrightarrow Неактивные продукты обрыв кинетической цепи

В нефтехимической промышленности Республики Башкортостан радикальную теломеризацию использовали для получения из пропионовой кислоты ее α -разветвленных производных, являющихся ценным сырьем для производства лаков и красок.

Список рекомендуемых литературных источников

- 1 Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
- 2 Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1985. – 608 с.
- 3 Комиссаров Ю.А. и др. Химико-технологические процессы. Теория и эксперимент: учеб. пособие для вузов. - М.: Химия, 1999. – 358 с.
- 4 Бардик Доналд Л., Лефлер Уильям Л. Нефтехимия. – 3-е изд., перераб. и доп. / пер.с англ. – М.: ЗАО «Олимп – Бизнес», 2007. – 496 с.
- 5 Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки: справочник. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.
- 6 Соколов Р.С. Химическая технология: учеб. пособие для вузов в 2 т. - М.: ВЛАДОС, 2003. – Т.1. – 368 с.
- 7 Соколов Р.С. Химическая технология: учеб. пособие для вузов в 2 т.: - М.: ВЛАДОС, 2003. – Т.2. – 448 с.
- 8 Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Высш. шк., 2003. – 536 с.
- 9 Саммерс Дж., Уилки Ч., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. - СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.
- 10 Полимерные композиционные материалы, структура, свойства, технология: учеб. пособие / под ред. А.А. Берлина. - СПб.: Профессия, 2009. – 560 с.
- 11 Николаев А.Ф. и др. Технология полимерных материалов: учеб. пособие.- СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
- 12 Николаев А.Ф. Технология полимерных материалов: учеб. пособие под ред. В.К. Крыжановский. - СПб.: Профессия, 2011. – 536 с.
- 13 Крыжановский В.К. и др. Технические свойства полимерных материалов: учеб.-справ. пособие. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Профессия, 2007. – 240 с.
- 14 Гроссман Р.Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ – 2-е изд. – СПб.: Науч. основы и технологии, 2009. – 608 с.

15 Фрейдлина Р.Х., Величко Ф.К., Злотский С.С. и др. Радиальная теломеризация. – М.: Химия, 1988. – 288 с.

Список дополнительной литературы

- 1 Субочева М.Ю., Ликсутина А.П., Колмакова М.А., Дегтярев А.А. Химическая технология органических веществ. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2009. – Ч.3. – 80 с.
- 2 Дьячкова Т.П., Орехов В.С., Субочева М.Ю., Воякина Н.В. Химическая технология органических веществ.– Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2007. – Ч.1. – 172с.
- 3 Дьячкова Т.П., Орехов В.С., Брянкин К.В., Субочева М.Ю. Химическая технология органических веществ. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2008. – Ч.2.–100 с.
- 4 Рахманкулов Д.Л. и др. История создания и развития химической промышленности. Т.1. Основные процессы и продукты предприятий нефтехимического комплекса. – М.: Интер, 2007. – 298 с.

Учебное издание

Никитина Анна Петровна, Просочкина Татьяна Рудольфовна

Основы нефтехимии

Редактор Л.А. Маркешина

Подписано в печать . Бумага офсетная. Формат 60×84 1/8.
Гарнитура «Таймс». Печать трафаретная. Усл. печ. л. 2,38. Уч.-изд. л.
Тираж 200 экз. Заказ

Редакционно-издательский центр
Уфимского государственного нефтяного
технического университета

Адрес редакционно-издательского центра:
450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1