

WHAT IS PETROCHEMISTRY

E. A. KARAKHANOV

All spheres of human activity are closely related to chemistry. Petrochemistry plays the key role in providing us with a wide range of necessary products – plastics, rubbers, detergents, solvents and raw materials for manufacturing of many chemicals. This lecture presents a short introduction into petrochemistry and reflects modern status of this science.

Все сферы жизни и деятельности человека непосредственно связаны с химической продукцией. Нефтехимии принадлежит одна из ключевых ролей в создании полимеров, синтетических каучуков, смазочных масел, растворителей, красителей, присадок, моющих средств, а также сырья для производства большинства органических соединений. В статье дано краткое введение в предмет нефтехимии, отражено современное состояние этой науки и ее роль в обеспечении нас химическими продуктами.

© Караканов Э.А., 1996

ЧТО ТАКОЕ НЕФТЕХИМИЯ

Э. А. КАРАХАНОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень цивилизации немыслим без внедрения в жизнь достижений химии, которая стала могущественной производительной силой. Огромная роль химии в обеспечении нас питанием, энергией, здоровьем, одеждой, жилищем и т.д. несомненна. Следует подчеркнуть, что основой большей части необходимых человечеству химических продуктов являются соединения углерода. Как обстоит дело с его распространностью в природе? В ряду элементов углероду принадлежит весьма почетное 13-е место, но необходимо иметь в виду, что почти весь углерод в земной коре (99,5%) связан в виде карбонатов Ca, Mg, и др. и только 0,02% приходится на горючие ископаемые – уголь, нефть и газ. Возникает достаточно тревожная картина – ведь человечество расходует на нужды энергетики и химии именно эти 0,02% запасов углерода. Более 95% производимых в мире органических продуктов основаны на использовании нефти и природного газа, и сожалением приходится констатировать, что более 90% этого ценнейшего углеводородного сырья расходуется пока как топливо, только оставшиеся 8 – 10% тратятся на химическую переработку. Какая расточительность!

Так что же такое нефтехимия? Это наука, главной задачей которой является изучение и разработка путей и методов переработки углеводородов и других компонентов нефти и природного газа, создание оптимальных процессов получения крупнотоннажных органических соединений, используемых как сырье для выпуска огромного ассортимента товарных химических продуктов (полимеры, пленки, синтетические каучуки, детергенты, смазочные масла, растворители, красители, присадки и др.). Большинство органических соединений являются “нефтехимическими”, но обычно этот термин относится к продуктам, которые производятся в относительно больших масштабах. Настоящая статья посвящена соединениям, годовой выпуск которых превышает десятки тысяч тонн в год.

Коротко остановимся на истории развития нефтехимии. Началом нефтехимической промышленности можно считать 1920 год, когда американская компания “Стандарт Ойл” начала производить изопропиловый спирт из пропилена. Первое нефтехимическое производство, основанное на этилене, относится к 1923 году, когда другая американская компания “Юнион Карбайд” стала производить этиленхлоридрин, этиленгликоль и дихлорэтан.

С тех пор шло стабильное развитие нефтехимии, дополнительный стимул которому был дан второй мировой войной. Переход промышленности органического синтеза с угольного сырья на нефтегазовое в 1950 – 1960 годы способствовал широкому распространению нефтехимии во всем мире, и она выделилась в самостоятельное направление научных исследований.

НЕФТЬ И ЕЕ ПЕРЕРАБОТКА

Какова сегодня ситуация с нефтью и природным газом, ведь их запасы должны когда-то иссякнуть? С начала развития нефтяной промышленности (около 120 лет) по настоящее время израсходовано, по достаточно грубым подсчетам, более 60 млрд. тонн нефти. Потенциальные запасы нефти, согласно различным прогнозам, колеблются в пределах 550 – 600 млрд. тонн, и при существующих темпах потребления нефти ее должно хватить до конца XXI столетия. Интересно, что в свое время были опубликованы данные ООН, согласно которым так называемые пессимистические сроки истощения запасов нефти приходились на середину 90-х годов нашего столетия. Запасы природного газа оцениваются в настоящее время в пределах 120 000 млрд. м³, и можно прогнозировать, что этих запасов хватит на 70 – 80 лет (пессимистический прогноз предсказывал истощение мировых запасов природного газа к концу 20 века).

Мировая добыча нефти удваивалась примерно за каждые 10 лет, сейчас же произошла ее стабилизация (и даже некоторое снижение) до уровня примерно 3 млрд. тонн в год.

Совершенно очевидно, что структура потребления нефти должна меняться, и очень важно увеличить ее долю в нефтехимии за счет снижения использования в качестве топлива. Коротко остановимся на добыве нефти, ее составе и переработке. Интересно, что в отличие от месторождений каменного угля нефть распределена неравномерно в весьма ограниченном числе регионов мира, при этом более половины запасов сосредоточено на Ближнем и Среднем Востоке, многие развитые страны имеют весьма ограниченные запасы нефти.

Нефть обычно встречается в виде скоплений в пористых породах – известняках, песчаниках. К сожалению, полностью извлечь нефть из месторождений не удается. Так называемая первичная добыча осуществляется при естественном давлении и позволяет извлечь до 25 – 30% нефти, вторичная добыча несколько увеличивает эффективность освоения месторождения (до 35%) и проводится накачкой воды (иногда пара). Сейчас во всем мире интенсивно проводятся исследования по повышению нефтеотдачи пластов. Третичная добыча предполагает дополнительное извлечение нефти с помощью новых методов, из которых следует упомянуть такие, как использование поверхностно-активных веществ,

полимерных растворителей, подачу СО₂, термические способы (так называемое внутривластовое горение). Ясно, что осуществление третичной добычи имеет огромное экономическое значение.

Сырая нефть – это маслянистая жидкость, представляющая собой в основном (до 70% и выше) смесь углеводородов трех типов – алканов, циклоалканов и ароматических углеводородов. Различие в характере нефти определяется различным соотношением этих углеводородов и различием природы и качества неуглеводородных компонентов. Алканы, часто называемые парафинами, представлены линейными и разветвленными структурами. Циклоалканы нефти, называемые также нафтенами, представлены только пяти- и шестичленными циклами (моно- и полициклами). Ароматические углеводороды по сравнению с парафинами и наftenами представлены в нефтях значительно скромнее. В нефтях содержатся также органические соединения серы, азота и кислорода и в следовых количествах металлы содержащие соединения, главным образом соединения никеля и ванадия.

Сырая нефть не используется ни в качестве топлива, ни в качестве сырья для химии. Она должна быть переработана. Переработка делится на первичную – атмосферно-вакуумную перегонку, и вторичную – пиролиз, крекинг и др. Одной из главных операций в переработке нефти (первая переработка) является ее перегонка, которая позволяет разделить нефть на фракции в соответствии с их температурами кипения:

Фракция	Температура кипения, °C
Бензин	40 – 200
Лигроин (нафта)	150 – 230
Керосин	180 – 300
Газойль	250 – 350
Мазут	>350

Мазут далее подвергается вакуумной перегонке для получения смазочных масел с разной вязкостью (соляровое, веретенное, трансформаторное и др.), а также вакуумного газойля. Для чего нужна вторичная переработка?

Бензиновая фракция, полученная при перегонке сырой нефти (прямогонный бензин), не пригодна для использования в качестве топлива для карбюраторных двигателей внутреннего сгорания, поскольку обладает невысокими антидетонационными свойствами (октановое число¹ не превышает 50). Для получения бензинов с хорошими характеристиками (октановое число 80 – 95) нужна дополнительная (вторичная) переработка нефтяных фракций.

¹ Октановое число – показатель, характеризующий детонационную стойкость, то есть способность топлива противостоять при сжатии в двигателе.

Эта переработка необходима для расщепления больших молекул в более мелкие. К деструктивной переработке относятся крекинг, реформинг и пиролиз. Следует подчеркнуть, что ключевую роль в нефтепереработке играет катализ.

Пиролиз, или термический крекинг, используется для получения главным образом этилена, а также пропилена, бутенов и ароматических углеводородов. При пиролизе сырье (бензиновая фракция, лигроин) нагревается в трубчатых реакторах до 750 – 900°C и моментально охлаждается (менее чем за 1 с). В результате пиролиза углеводороды с высокой молекулярной массой расщепляются в более легкие углеводороды.

Каталитический крекинг – один из основных процессов нефтепереработки. В качестве сырья в настоящее время используют так называемый вакуумный газойль (т.кип. до 500°C), который получается в результате вакуумной перегонки мазута. Сырец при температуре 500°C контактирует с катализатором, в качестве которого используются синтетические алюмосиликаты – цеолиты. Бензин, получаемый в результате каталитического крекинга, обладает высоким октановым числом, поскольку в нем содержится больше разветвленных парафинов и ароматических углеводородов, то есть структур, которые по сравнению с *n*-парафинами обладают гораздо лучшими антидetonационными свойствами.

Каталитический реформинг – в настоящее время это основной процесс нефтепереработки для получения ароматических углеводородов – бензола, толуола и ксиолов. В первоначальном варианте он использовался для превращения низкооктановых бензинов в высокооктановые. Сырец для реформинга служат прямогонные фракции с температурой кипения 75 – 200°C (нафта), бензиновые фракции деструктивных методов переработки нефти. В качестве катализаторов используются платина, палладий и родий. Наибольшее применение нашли платиновые катализаторы, в них плата в количестве 0,3 – 0,7% наносится на оксид алюминия. Процесс каталитического реформинга проводится в токе водорода в температурном интервале 450 – 550°C и при давлении от 10 до 35 атм.

ОСНОВНЫЕ ПРОДУКТЫ НЕФТЕХИМИИ

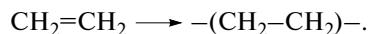
Коротко ознакомившись с основными процессами нефтепереработки, вернемся к нефтехимии.

Этилен

Одним из главных продуктов нефтепереработки является этилен. Для чего нужен этилен? Вы уже знаете, что в промышленности этилен получают пиролизом нефтяного сырья, хотя когда-то его получали дегидратацией этилового спирта. В 50 – 60 годы нефтехимический этилен стал широко доступным и его производство возрастало с удивительной скоро-

стью. Этому способствовали две основные причины. Первая причина связана с получением из этилена таких крупнотоннажных продуктов, как полиэтилен, оксид этилена и стирол; вторая основана на разработке современных методов получения из этилена хлористого винила, винилацетата, ацетальдегида – продуктов, которые ранее получали из другого сырья. С середины 60-х годов производство ценных продуктов на основе этилена стало впечатляющим. Несколько подробнее остановимся на получении важнейших продуктов из этилена – основного строительного блока нефтехимии.

Полиэтилен. Около 50% производимого в мире этилена используется для получения полиэтилена. Полиэтилен – самый крупнотоннажный полимер – является термопластом, то есть может обратимо размягчаться при нагревании и снова затвердевать при охлаждении, и поэтому он легко обрабатывается. Полиэтилен получается при полимеризации этилена:



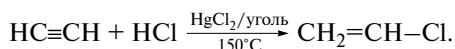
Существуют различные типы полиэтилена. Полиэтилен низкой плотности впервые произведен в промышленности в 1938 году. Это мягкий, эластичный пластик, хорошо знакомый нам как прозрачная пленка. Полиэтилен высокой плотности, более твердый, жесткий, был внедрен в середине 50-х годов. Он ассоциируется у нас с такими бытовыми товарами, как ведра, канистры, ванны и др. Полиэтилен низкой плотности получают радикальной полимеризацией этилена при температурах от 150 до 200°C и давлении от 1000 до 2500 атм. Такой полиэтилен не является линейным, а состоит из длинных цепей (одна или две) и большого числа коротких цепей (до 5 атомов углерода). Мы увидим, что такое разветвление существенно сказывается на свойствах полимера.

Полиэтилен высокой плотности получают при помощи так называемой координационной полимеризации, которая была открыта Циглером в 1953 году. В качестве катализаторов используют хлорид титана и триэтилалюминий, в их присутствии этилен полимеризуется при температуре 100°C и весьма умеренных давлениях (до 10 атм). В отличие от полиэтилена низкой плотности полиэтилен высокой плотности является линейным.

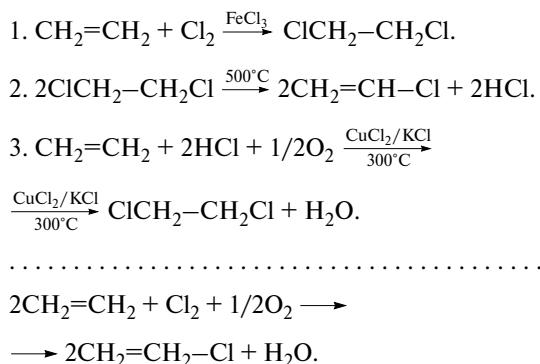
В полиэтилене высокой плотности линейная структура обеспечивает более плотную упаковку молекул по сравнению с полиэтиленом низкой плотности, в котором боковые цепи препятствуют такой упаковке, и, как результат, полиэтилен низкой плотности относительно более мягок и переходит в эластичное состояние при более низких температурах. Значительная прочность полиэтилена, хорошие технологические свойства определяют его широкое применение – из него можно изготавливать

различные детали, крупномасштабную арматуру, его применяют в антикоррозийных целях и т.д.

Хлористый винил. Он необходим для получения поливинилхлорида – второго по тоннажности промышленного полимера. Примерно 15% производимого полиэтилена расходуется на получение винилхлорида. Производство хлористого винила первоначально базировалось на ацетилене:

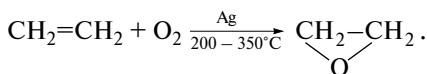


Этот метод сейчас не применяется вследствие дорогоизны ацетилена и высокой токсичности сургумы. Этилен в качестве сырья полностью вытеснил ацетилен, и современный способ получения винилхлорида включает в себя комбинацию трех реакций: хлорирования этилена, термического дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана в хлористый винил и окислительного хлорирования этилена в 1,2-дихлорэтан хлористым водородом:

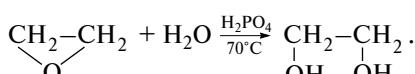


Мы видим, что в результате суммарной реакции из этилена, хлора и кислорода получается хлористый винил, при этом хлор полностью расходуется и не образуется хлористый водород. Винилхлорид в основном используется для получения поливинилхлорида, который находит широкое применение в качестве прекрасных электроизоляционных материалов, производства искусственной кожи, листов, труб, волокна и др.

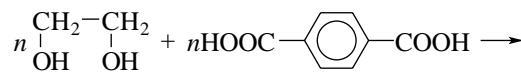
Оксид этилена. Производство оксида этилена — один из старейших нефтехимических процессов; он известен с 1925 года. Примерно 15% производимого этилена идет на получение оксида этилена. В 30-е годы был разработан способ прямого окисления этилена кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора:



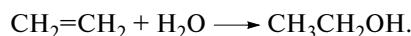
Оксид этилена используется для производства этиленгликоля:



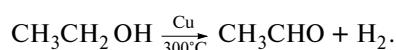
Этиленгликоль – прекрасный антифриз; кроме того, он служит сырьем для получения полиэтилентерефталата, применяемого для производства волокна (лавсан, терилен):



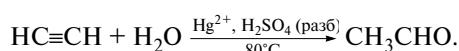
Этиловый спирт. Один из наиболее крупнотоннажных и широко используемых продуктов нефтехимического синтеза. Этиловый спирт – прекрасный растворитель, используется в пищевой и медицинской промышленности, для синтеза сложных эфиров, хлороформа, диэтилового эфира, ацетальдегида и уксусной кислоты. В течение многих тысяч лет этанол получали ферментативным сбраживанием углеводов. Этот метод используют и в настоящее время, но сейчас основное количество синтетического этанола получают в результате прямой гидратации этилена:



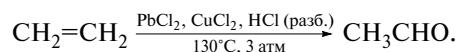
В качестве катализатора используют главным образом фосфорную кислоту на твердом носителе — алюмосиликате или силикагеле, реакцию ведут при температуре около 300°C и давлении 70 атм. До 60-х годов этанол широко использовали для синтеза ацетальдегида дегидрированием на медных катализаторах:



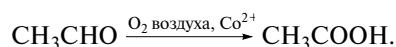
Ацетальдегид получали также гидратацией ацетилена (реакция Кучерова):



Однако к 1970 году картина резко изменилась, и ацетальдегид стали получать напрямую окислением этилена воздухом в результате так называемого уокер-процесса. Этот изящный и весьма экономичный процесс проводится в сравнительно мягких условиях в присутствии каталитической системы, состоящей из $PdCl_2$ и $CuCl_2$:



Основное применение ацетальдегида – это получение уксусной кислоты жидкофазным окислением воздухом в присутствии марганцевых и кобальтовых катализаторов:



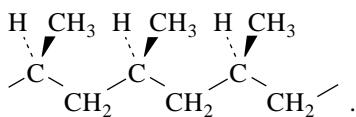
Уксусная кислота широко применяется в пищевой промышленности, в качестве растворителя, исходного соединения для синтеза широкого спектра

ценных веществ — сложных эфиров, мономеров (винилацетат), растворителей и др.

Пропилен

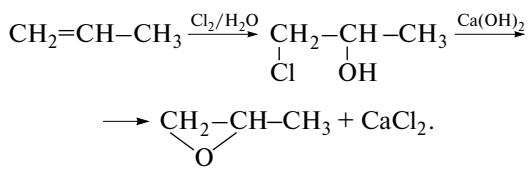
Пропилен — один из важнейших продуктов нефтехимии, получается наряду с этиленом пиролизом бензиновых фракций. Превращения пропилена, в отличие от этилена, базируются на реакциях не только двойной связи, но и метильной группы. Какие же основные продукты дает нам пропилен?

Полипропилен. Производство полипропилена в промышленности началось в 1954 году благодаря работам Натты, который использовал для полимеризации пропилена каталитическую систему Циглера. Натта впервые получил стереорегулярный полимер, названный им изотактическим; в нем все метильные группы расположены по одну сторону цепи, что способствует благоприятной “упаковке” полимерных молекул и определяет хорошие механические свойства полипропилена:

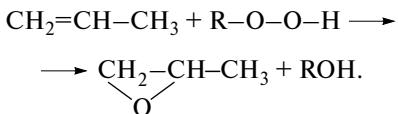


Полипропилен находит аналогичное полиэтилену применение — как пластик, для производства волокна и др.

Оксид пропилена. Около 10% нефтехимического пропилена расходуется на производство оксида пропилена. До 1968 года оксид пропилена производился только хлоргидринным методом (промежуточно образовывался пропиленхлоргидрин):



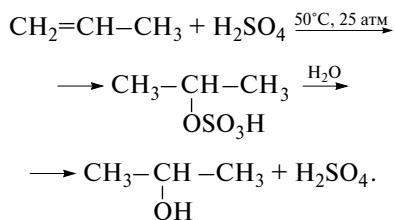
Этот метод имеет недостатки, связанные с использованием дорогостоящих хлора и гидроксида кальция. Начиная с 1968 года появился альтернативный вариант, так называемый халкон-процесс, основанный на взаимодействии пропилена с гидропероксидами (например, третичным бутилпероксидом):



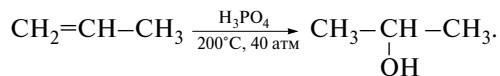
Вполне вероятно, что этот метод со временем полностью заменит хлоргидринный процесс. Оксид пропилена используется для синтеза пропиленгликоля, из которого далее получают взаимодействием с многоатомными спиртами (например, глицерином) пенополиуретаны, находящие применение в качестве амортизирующих материалов (ко-

врики, мебель, упаковка), теплоизоляторов в строительстве, фильтрующих и сорбирующих жидкости материалов.

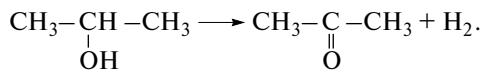
Изопропиловый спирт и ацетон. Важнейшее применение пропилена связано с синтезом изопропилового спирта и ацетона. Как уже упоминалось, изопропиловый спирт, который используется как ценный растворитель, можно считать первым продуктом нефтехимии. Интересно, что большие количества его все еще получают, как в 1920 году, сернокислотным процессом:



Изопропиловый спирт также получают прямой гидратацией пропилена в присутствии кислых катализаторов:

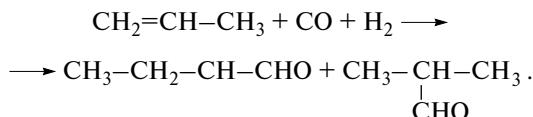


Почти 50% производимого изопропилового спирта расходуется на получение ацетона дегидрированием на медно-цинковом катализаторе или оксиде цинка при 380°C:



Гидроформилирование. Особо хотелось обратить внимание на использование пропилена для синтеза альдегидов с помощью замечательной реакции гидроформилирования, или оккосинтеза, которая была открыта в 1938 году и стала одной из важнейших в нефтехимии.

При взаимодействии пропилена (и других алканов) с монооксидом углерода и водородом (такая смесь называется синтез-газом) в присутствии карбонилов кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ при температуре 150–180°C и давлении 200–250 атм образуются два альдегида — нормального и изостроения:

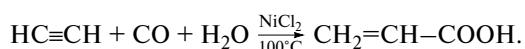


С момента открытия эта реакция являлась предметом интенсивных исследований ученых: необходимо было смягчить условия реакции, по возможности уменьшить долю менее ценных разветвленных альдегидов и избежать возможной реакции гидрирования двойной связи. Были разработаны более экономичные процессы, например, с использованием родиевых катализаторов, стабилизованных

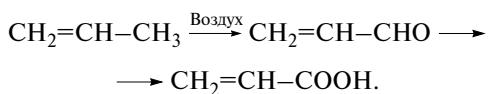
трифенилfosфином . В последнем случае удалось снизить температуру до 100°C, давление – до 20 атм и повысить выходы альдегидов нормального строения.

Акриловая кислота и акрилонитрил. Теперь перейдем к продуктам, получаемым в результате реакций метильной группы пропилена. В этом ряду основное место без сомнения занимают процессы получения акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ и акрилонитрила $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$.

В 50-е годы эфиры акриловой кислоты стали широко использовать в промышленности в качестве ценных сополимеров. Первоначально производство акриловой кислоты базировалось на реакции ацетилена иmonoоксида углерода:



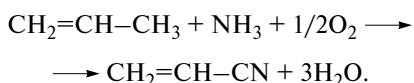
К началу 70-х годов в качестве сырья стал использоваться дешевый пропилен, который окисляли до акролеина и далее до акриловой кислоты. В качестве катализаторов используется смесь оксидов меди, ванадия, молибдена, висмута:



Примерно 15% нефтехимического пропилена используется в качестве исходного продукта для производства акрилонитрила, из которого получают ценное волокно (нитрон), пластические массы (сополимер со стиролом), синтетические каучуки (сополимер с бутадиеном). Первоначально акрилонитрил также производили из ацетилена:



Но в конце 50-х годов был разработан гораздо более дешевый способ – окислительный аммонолиз пропилена. Суть реакции заключается в окислении пропилена в присутствии амиака:

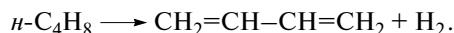
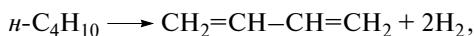


И в этой реакции, проводимой при 400 – 500°C и давлении до 20 атм, используются многокомпонентные катализаторы, например, содержащие висмут–фосфор–молибден.

Бутадиен

Мы уже отмечали, что при проведении пиролиза жидких фракций нефти, помимо основных продуктов – этилена и пропилена, образуются значительные количества (до 30 – 40%) ценных непредельных углеводородов состава C_4 – бутены и бутадиен (динвинил). Значительные количества предельных и непредельных углеводородов состава C_4 получаются также при каталитическом крекинге (так называемые газы крекинга).

Бутадиен получают также при дегидрировании n -бутана и n -бутилов:



Реакция проводится при 650°C в присутствии оксидов хрома, алюминия.

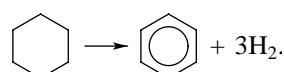
Бутадиен является основным мономером для производства синтетических каучуков, которые широко используются для изготовления автомобильных покрышек, камер, обуви и множества других изделий. Сополимер бутадиена и акрилонитрила, так называемый бутадиен–нитрильный каучук, обладает высокой стойкостью к органическим растворителям.

Ароматические углеводороды

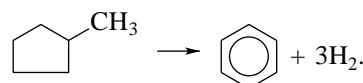
Ароматические углеводороды находят широкое применение в органическом синтезе благодаря высокой реакционной способности бензольного кольца. По своей ценности они приближаются к олефинам, на их основе получают огромный ассортимент самых необходимых продуктов.

До 1950 года основным источником ароматических углеводородов служил метод коксования углей – нагревание углей без доступа воздуха до 1000°C. В последние 40 лет в связи с огромной потребностью в ароматических углеводородах были внедрены методы каталитического реформинга и пиролиза нефтяных фракций. При реформинге ароматические углеводороды образуются в результате трех основных реакций.

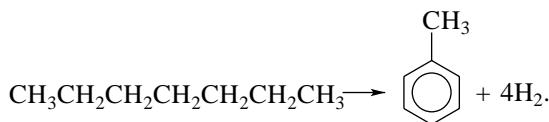
1. Дегидрогенизация циклогексана и его гомологов:



2. Дегидроизомеризация гомологов циклопентана, в этом случае имеет место реакция расширения цикла:



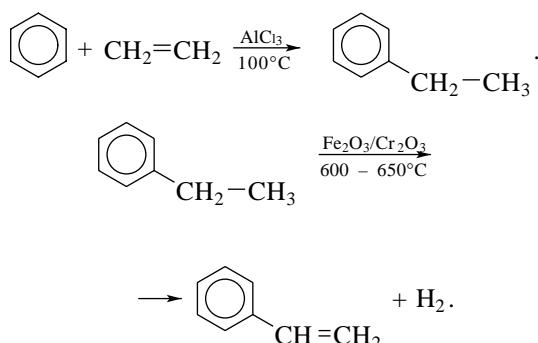
3. Дегидроциклизация алканов:



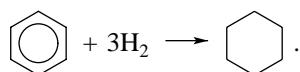
Бензол и продукты на его основе

Важнейшим из ароматических углеводородов является бензол, на его основе получают многие ценные продукты. Рассмотрим главные из них.

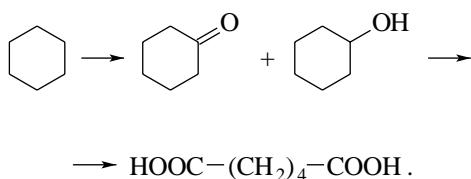
Стирол. Масштабы использования стирола, главным образом для производства синтетических каучуков, непрерывно растут. Более 50% производимого в мире бензола расходуется на получение стирола. Главный путь получения стирола – катализическое дегидрирование этилбензола, который, в свою очередь, получается каталитическим алкилированием бензола этиленом:



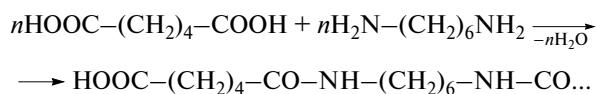
Циклогексан. Ценность циклогексана определяется прежде всего его превращением в адипиновую кислоту $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ и гексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$, из которых получают найлон. Циклогексан получается катализитическим гидрированием бензола на никелевых или платиновых катализаторах при 200°C и давлении до 15 атм:



Окислением циклогексана кислородом воздуха при 150°C на кобальтовом катализаторе получают смесь циклогексанола и циклогексанона, которая далее окисляется при 80°C 50%-ной азотной кислотой в присутствии медно-ванадиевого катализатора в адипиновую кислоту:



Из адипиновой кислоты получают гексаметилендиамин. Найлон (называется также найлон 66) является продуктом поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:

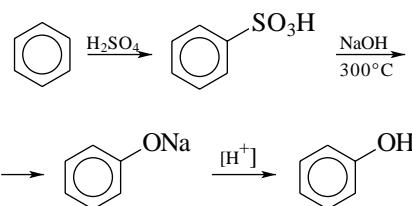


и т.д.

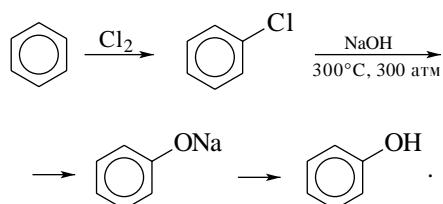
Фенол. Это вещество еще в середине 19 века выделяли из каменноугольной смолы. Его применение весьма разнообразно – в производстве красителей, взрывчатых веществ, лекарственных и бактерицидных препаратов, поверхностно-актив-

ных веществ и т.д. Наибольшие количества фенола расходуются на производство фенол-формальдегидных смол, эпоксидных полимеров, синтетических волокон. На производство фенола расходуется примерно 15% бензола.

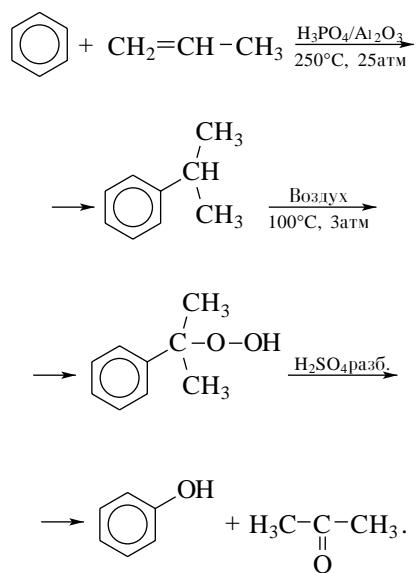
Первым синтетическим процессом получения фенола из бензола был сульфонатный способ, который используется и в настоящее время. Сначала сульфируют бензол, далее бензолсульфокислоту сплавляют со щелочью и из фенолята выделяют свободный фенол сернистым ангидридом:



Другой путь получения фенола может быть представлен схемой

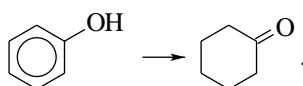


Сейчас эти способы почти полностью вытеснены так называемым кумольным процессом. Этот замечательный способ приводит к получению двух ценных продуктов – фенола и ацетона. Несмотря на то что процесс состоит из трех стадий, он является наиболее экономичным:

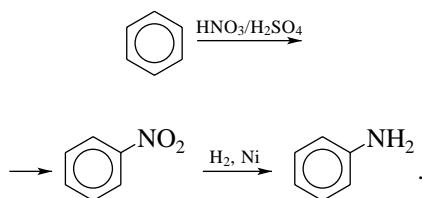


Примерно 50% производимого фенола расходуется на получение фенол-формальдегидных смол реакцией фенола с формальдегидом как в кислой, так и в щелочной среде. Впервые эти смолы в 1910 году получил Лео Бакеланд, отсюда и название смол — бакелиты. В отличие от термопластов бакелиты не размягчаются при нагревании, такие пластмассы называются термореактивными.

Значительное количество фенола расходуется на производство циклогексанона. Сейчас разработан одностадийный способ, позволяющий в присутствии палладированного угля при 150°C и 5 атм получить из фенола в токе водорода циклогексанон с выходом выше 90%:



Нитробензол, анилин. Промышленное производство этих продуктов началось в середине 19 века. В настоящее время 5% мирового бензола расходуется на это производство. Нитрованием бензола получают нитробензол, который далее в основном (95%) используется на производство анилина:

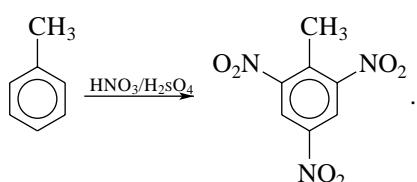


Восстановление нитросоединений в амины было открыто Н.К. Зинином еще в 1842 году.

Анилин широко используется в самых различных областях: от производства лекарств и красителей до получения пенополиуретанов и других пластмасс.

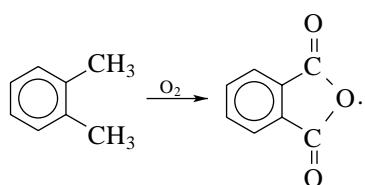
Толуол и ксиолы. Толуол и ксиолы являются важными полупродуктами в синтезе разнообразных соединений, однако их применение по сравнению с бензолом выглядит скромно.

Толуол используется для получения тринитротолуола — взрывчатого вещества, потребность в котором меняется в зависимости от ситуации в мире:

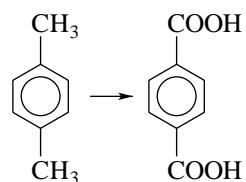


O-ксиол (диметилбензол) служит для получения фталевого ангидрида, из которого, в свою очередь, получают алкидные полимеры поликон-

денсацией с многоатомными спиртами, а также диалкилфталаты (эфиры фталевой кислоты), служащие в качестве пластификаторов для полимеров (добавление пластификаторов к твердым полимерам позволяет получать мягкие и эластичные материалы). Хорошо известно применение метиловых и этиловых эфиров фталевой кислоты для отпугивания кровососущих насекомых. Процесс получения фталевого ангидрида заключается в окислении *O*-ксиола воздухом при 400°C в присутствии пентаксида ванадия, нанесенного на силикагель:



Основное применение *p*-ксиола — это получение ценной терефталевой кислоты. Широкое распространение получил процесс окисления (амоко-процесс) *n*-ксиола воздухом в растворе уксусной кислоты при 200°C и 20 атм. В качестве катализатора используется смесь, содержащая ионы кобальта, марганца и брома в растворе:



Терефталевая кислота и ее диметиловый эфир применяются в производстве синтетического волокна лавсан (терилен).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В кратком обзоре современного состояния нефтехимии мы сознательно не остановились на использовании в качестве сырья природного газа и угля. Недалеко то время, когда нефтехимические продукты будут получать из так называемых одноуглеродных молекул (CO, CO₂, CH₄, CH₃OH и др.). Приведенный материал позволит читателю составить представление о нефтехимии как научной дисциплине и путях ее дальнейшего развития. Внешне складывается довольно благоприятная картина. Так ли это на самом деле?

Мы являемся свидетелями того, что интенсивный рост производства, в том числе химического, непосредственно оказывается на окружающей среде: происходит загрязнение атмосферного воздуха, рек, озер, Мирового океана, нарушение плодородия почв и т.д. Пользуясь благами химического прогресса, необходимо трезво оценивать нежелательные побочные процессы и свести причиняемый

вред к минимуму. Поэтому большое значение имеет совершенствование известных и разработка новых процессов, малоотходных и безотходных, создание эффективных катализаторов, позволяющих проводить химические превращения с меньшими затратами энергии, с использованием альтернативного сырья и реагентов, экологически более благоприятных (например, вместо соединений хрома и марганца применять в качестве окислителей воздух или кислород). В заключение необходимо еще раз подчеркнуть, что только грамотное, творческое использо-

зование достижений химии сделает ее одним из ключевых факторов благосостояния человечества.

* * *

Доктор химических наук, профессор, Эдуард Аветисович Карабанов – заведующий кафедрой химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Автор около 300 научных публикаций в области нефтехимии, гомогенного и гетерогенного катализа.