



ОСНОВНОЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Авторы: В. Ф. Швец

ОСНОВНОЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ (тяжёлый органический синтез), промышленное многотоннажное производство органич. веществ на основе углеродсодержащего сырья из природных ископаемых и из возобновляемых источников. К ископаемым источникам относятся нефть, уголь, сланцы, природные битумы, природный горючий газ и попутные газы нефтедобычи, к возобновляемым — целлюлоза, лигнин, крахмал, сахара, растит. масла, животные жиры и др. О. о. с. включает [нефтехимический синтез](#), использующий в качестве сырья нефть и природные источники газа для их первичной химич. переработки в промежуточные продукты для последующих пром. синтезов.

О. о. с. и нефтехимич. синтез отличают от [тонкого органического синтеза](#) масштабы отд. производств — от десятков тысяч до миллионов тонн в год, при этом мировой объём всей выпускаемой продукции исчисляется несколькими сотнями миллионов тонн. Продуктами О. о. с. являются: углеводороды, их галогенпроизводные, спирты и фенолы, оксиды олефинов, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты и их производные, нитросоединения, амины, нитрилы, сульфокислоты и др. По своему назначению это промежуточные вещества для синтеза др. товарных продуктов, мономеров для произ-ва полимеров, экстрагентов, пластификаторов, поверхностно-активных веществ, растворителей, пестицидов, синтетич. топлива, присадок и др.

О. о. с. зародился в кон. 19 в. на базе химич. переработки продуктов коксования каменного угля. Из жидких продуктов коксования выделяли для последующих синтезов ароматич. соединения (бензол, толуол, ксилолы, нафталин, антрацен и др.), из газообразных — этилен и водород. Кокс использовали для получения ацетилена через карбид кальция. Газификацией угля получали монооксид углерода или синтез-газ (смеси CO и H₂).

С нач. 20 в. начался бурный рост нефтедобычи и нефтепереработки для произ-ва моторных топлив и добычи природного газа для растущих потребностей энергетики. Это привело к появлению нового более дешёвого и разнообразного сырья для произ-ва продуктов органич. синтеза. Из природных газов, газового конденсата и попутных газов нефтедобычи выделяют и используют в качестве сырья парафиновые углеводороды C_1-C_5 . Др. источником углеводородного сырья являются побочные продукты переработки нефти в моторные топлива и масла. Во всех термич. и каталитич. процессах переработки нефти и нефтяных фракций образуются насыщенные и ненасыщенные углеводороды C_2-C_5 нормального и изостроения (метан, этан, пропан, бутан, изобутан, этилен, пропилен, бутены, пентены, бутадиен). Из нефти выделяют также парафиновые углеводороды $C_{15}-C_{40}$ с неразветвлённой цепью. Быстрый рост потребления нового сырья для синтеза органич. продуктов привёл к созданию не связанных с переработкой нефти в топлива производств этилена и пропилена большой единичной мощности (до 1 млн. т в год) путём пиролиза углеводородных газов и нефтяных фракций. Продукты пиролиза явились также дополнит. источником диенов и ароматич. углеводородов. Для восполнения растущих потребностей органич. синтеза в ароматич. углеводородах с сер. 20 в. используется процесс риформинга нефтяных фракций, состоящий в каталитич. ароматизации нафтеновых и парафиновых углеводородов.

Кроме углеводородов, монооксида углерода и синтез-газа, сырьевыми составляющими в процессах О. о. с. являются водород, кислород, минеральные кислоты (серная, азотная, фосфорная), щёлочи, аммиак, галогены, оксиды серы и др. неорганич. вещества. Вынужденное использование хлора в многотоннажном хлорорганич. синтезе связано с необходимостью переработки всего образующегося при электролизе NaCl хлора, масштабы произ-ва которого (св. 50 млн. т в год) определяются потребностями химич. пром-сти в др. сопутствующем продукте электролиза – щёлочи (NaOH). Номенклатура получаемых в настоящее время хлорорганич. веществ включает свыше сотни наименований. Наиболее многотоннажный из них – винилхлорид. Его получают из этилена и хлора и используют в качестве мономера при произ-ве в осн. поливинилхлорида. Др. хлорорганич. продукты – хлорметаны, хлоропрен, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен,

эпихлоргидрин, фосген (для последующего синтеза изоцианатов), хлорбензолы, хлоруксусная кислота и т. д. Эти вещества получают по реакциям хлорирования, гидрохлорирования, гипохлорирования и окислительного хлорирования.

Широкое распространение в пром-сти О. о. с. получили реакции окисления углеводородов и их производных, позволяющие получать широкий ассортимент продуктов с использованием доступного реагента – кислорода воздуха. Это процессы окисления этилена до ацетальдегида и до этиленоксида; ацетальдегида до уксусной кислоты; циклогексана до адипиновой кислоты;

n-ксилола до терефталевой кислоты; кумола до его гидропероксида для последующего разложения гидропероксида на фенол и ацетон; бензола или бутана до малеинового ангидрида; нафталина или

o-ксилола до фталевого ангидрида; пропилена до акролеина и акриловой кислоты; метанола до формальдегида. К окислительным процессам относятся также реакции окислительного аммонолиза, важнейшей из которых является окислительный аммонолиз пропилена с получением многотоннажного мономера – акрилонитрила.

Значительное количество продуктов О. о. с. получают по реакциям гидрирования, дегидрирования, окислительного дегидрирования. Дегидрированием этилбензола производят стирол (мономер для произ-ва полистирола), дегидрированием бутана и изопентана – бутадиен и изопрен (мономеры для произ-ва синтетич. каучуков).

Гидрированием бензола получают циклогексан и циклогексен, гидрированием фенола – циклогексанол, гидрированием высших кислот или их эфиров – высшие спирты, гидрированием нитробензола – анилин.

К реакциям, используемым в О. о. с., относятся также процессы алкилирования (напр., получение этил- и изопропилбензола алкилированием бензола этиленом и пропиленом, получение изооктана алкилированием изобутана изобутиленом), гидратации олефинов (изопропанол из пропилена), этерификации (синтез эфиров уксусной кислоты, диоктилфталата и др.), карбонилирования (уксусная кислота из метанола и СО), нитрования, сульфирования, сульфохлорирования и др. Синтез-газ, получаемый сейчас преим. паровой конверсией метана, используют для произ-ва метанола и в процессах гидроформилирования – оксосинтез альдегидов и первичных

спиртов из олефинов. Из-за повышения цен на нефть возрождается интерес к синтезу углеводородов для моторного топлива по реакции Фишера – Тропша из синтез-газа, получаемого как из природного газа, так и путём газификации каменного угля. По этой же причине начинает проявляться внимание к синтезам на основе метана и метанола (получение этилена из метана; этилена, пропилена и ароматич. соединений из метанола).

Др. альтернативой нефтяному сырью являются углеводы и жиры растит. происхождения. Развитие технологий произ-ва биотоплива (биоэтанола из углеводов и биодизельного топлива из растит. масел) создаёт основу для организации произ-ва др. органич. продуктов из растит. сырья. Функционируют многотоннажные произ-ва бутанола, молочной кислоты и её биоразлагаемого полимера (полилактата), использующие в качестве сырья полученную из зерна глюкозу. Создаются новые произ-ва, базирующиеся на побочном продукте синтеза биодизельного топлива – глицерине (получение эпихлоргидрина, пропиленгликоля). Построен завод по произ-ву этилена и полиэтилена из этанола, полученного из растит. сырья.

Литература

Лит.: Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд. М., 1988; Платэ Н. А., Сливинский Е. В. Основы химии и технологии мономеров. М., 2002.