

**Дәріс 14.** Мұнай көмірсутектерінің және туындыларының тотығуы. Алкандардың тотығуы. Бутанды және бензиндерді тотықтыру. Жоғарғы алкандарды спирттерге дейін тотықтыру. Қатты парафиндерді карбон қышқылдарына тотықтыру. Циклоалкандардың тотығуы. Алкендердің тотығуы. Арендердің тотығуы

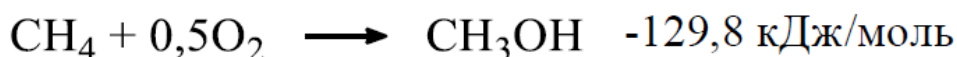
### Алкандардың тотығуы

Өндірісте негізінен метанды, пропанды және бутанды тотықтырады. Тотығу жылдамдығы метаннан бутанға қарай өседі. Түзілген тотығу өнімдері (спирттер қышқылдарына тотықтыру. Циклоалкандардың тотығуы. Алкендердің тотығуы. Арендердің тотығуы.

, альдегидтер мен кетондар) бастапқы алкандардан оңай тотығады, осыған байланысты тотығу процесін реттеп отыру керек.

Жеңіл көмірсутектерді тотықтыру процесін төмен температуралы (150-250 °С) және жоғары температуралы (400-600 °С) режимде жүргізуге болады. Осындай жағдайларда көмірсутектің артық мөлшерін қолданып және өнімді реакциялық зонадан тез жөнелтіп процесті бағыттауға болады.

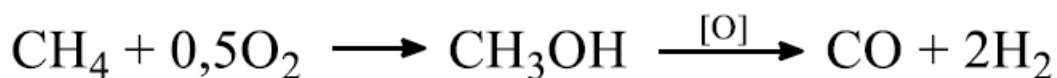
Формальдегид алу үшін катализатор есебінде марганец немесе мыс қосылыстарын пайдаланады:



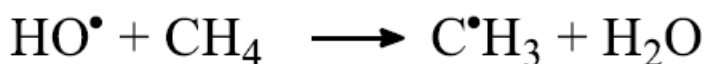
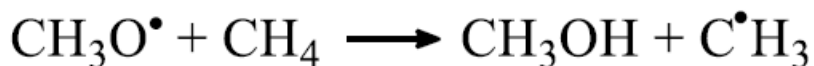
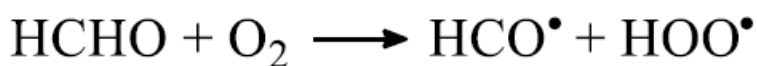
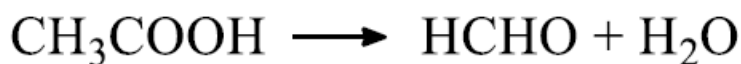
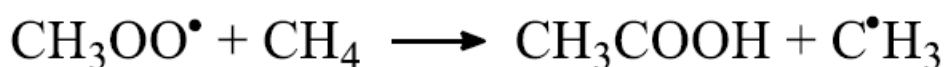
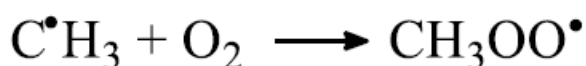
Метанды Pt немесе Pd қатысында тотықтырғанда негізгі өнім құмырсқа қышқылы болады:



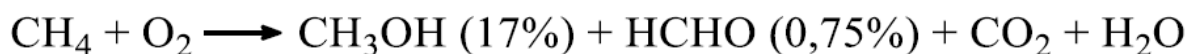
Метанды катализатордың қатысынсыз атмосфералық қысымда тотықтырғанда негізінен СО түзіледі:



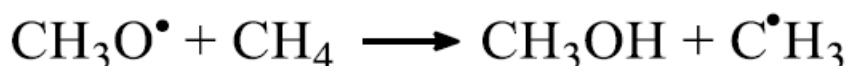
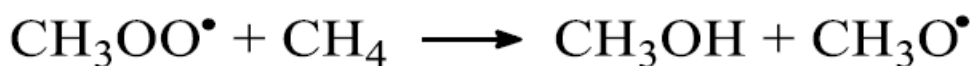
400 оС және атмосфералық қысымда метанның жартылай тотығуының механизмі мынадай реакциялармен сипатталады:



Формальдегидтің оттегімен 425 оС кезіндегі реакциясы негізінде тізбектің түзілу жылдамдығы метанның оттегімен реакциясы кезіндегі жылдамдықпен салыстырғанда бес қатарға дейін жоғары болады. 340 °С температурада, 10,6 МПа қысымда және  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 9:1$  қатынасында метанның конверсиясы 22% тең болды:



Метил спиртінің көбірек түзілу себебін мынадай бимолекулалы реакциялардың жүруімен түсіндіруге болады:

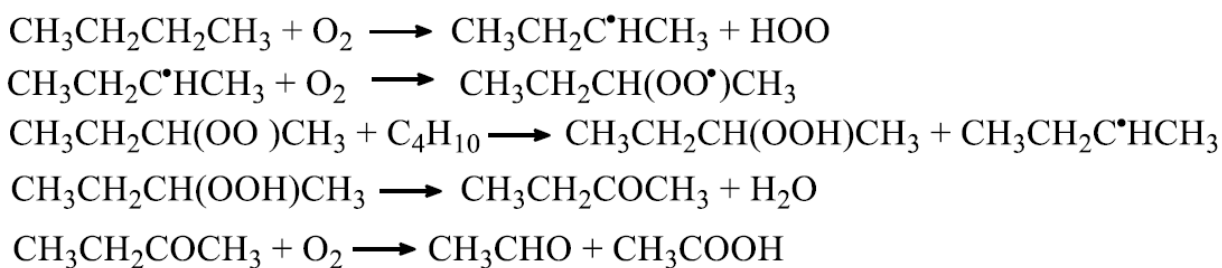


Төменгі қысымда процесс негізінен реакциялық ыдыстың бетінде жүреді және формальдегид түзіледі:

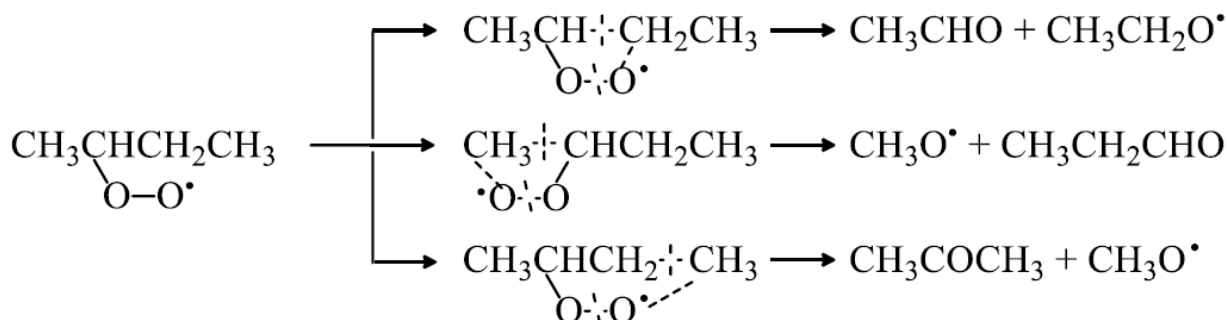


### **Бутанды және бензиндерді тотықтыру**

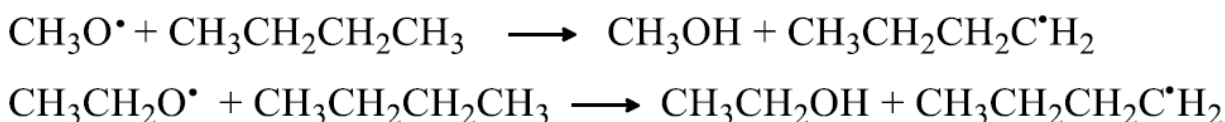
Өндірістік жағдайда бутанды тотықтыру сірке қышқылдық ерітіндіде Со немесе Мп тұздарының қатысында 165-200 оС және 6-8 МПа қысымда жүргізеді. Негізгі өнімдер – сірке қышқылы, метилацетат, этилацетат, метилэтилкетон және аз мөлшерде ацетон, ацетальдегид, метил спирті, этил спирті, бутил спирті және бифункционалды қосылыстар:



Пероксирадикал ацетальдегидке, ацетонға, метил және этил спиртiне ыдырауы мүмкiн. Метил және этил ацетаттары сәйкес спирттердiң сiрке қышқылымен әрекеттесуi нәтижесiнде түзiледi:



$\text{CH}_3\text{O}^\bullet$  және  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet$  радикалдары бастапқы бутанмен әрекеттесiп, тiзбектi жалғастырады:



### Жоғарғы алкандарды спирттерге дейiн тотықтыру

Дизельдi фракциядан мочеви́на көмегiмен депарафиндеу арқылы бөли́нiп алынған сұйық қалыпты алкандардың қоспасын құрамында 3-4,5% оттегi бар азотты-оттектi қоспамен 4-5% бор қышқылының қатысында тотықтырады. Бор қышқылы түзiлген спирттермен әрекеттесiп, эфир түзiледi, бұл әрi қарай тотығудан қорғайды:



Синтин фракциясын ( $\text{C}_{15}$  –  $\text{C}_{18}$ ) тотықтырғанда 87% екiншiлiк және 13% бiрiншiлiк изомерлi спирттердiң қоспасы түзiледi.

Парафиндердi тiкелей тотықтыру арқылы алынған спирттердiң кең фракциясы  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$  –  $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{OH}$  спирттерден тұрады, алайда негiзгi бөлігiн (70-80%)  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OH}$  –  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$  спирттер құрайды. Олардың iшiнде бiрiншiлiк спирттер 17-25% және екiншiлiк спирттер 75-83%.

### Қатты парафиндердi карбон қышқылдарына тотықтыру

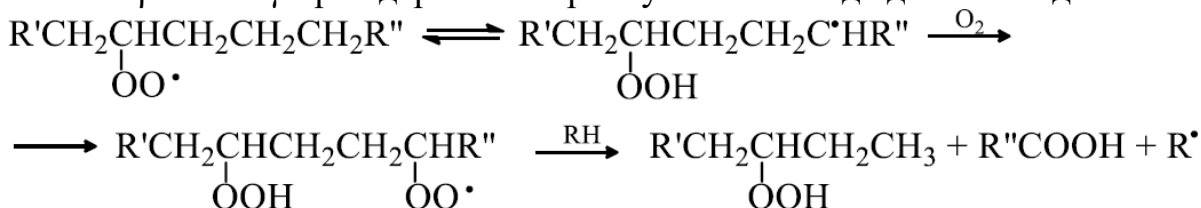
Қатты парафиндердi ауа оттегiсiмен катализатор қатысында 100-130 °C тотықтырады. Бұл кезде карбон қышқылдарымен бiрге гидропероксидтер, спирттер, кетондар, күрделi эфирлер және басқа полифункционалды өнiмдер

(гидрокси-, кето-, дикарбон қышқылдары, лактондар, кетоспирттер, дикетондар) түзіледі.

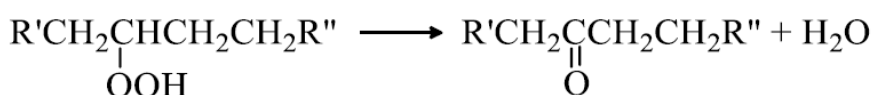
Қалыпты алкандар молекуласында тек қана екіншілік С-атомдары тотығады. Тотығу процесінің алғашқы молекулалық аралық өнімі екіншілік гидропероксид болып табылады:



RO<sub>2</sub>• радикалының бос валенттілігі көмірсутектің басқа молекуласынан Н-атомын бөліп алу арқылы қанығып қана қоймайды, сонымен бірге пероксид тобынан β- және γ-орындарға изомерленуі нәтижесінде де іске асады:

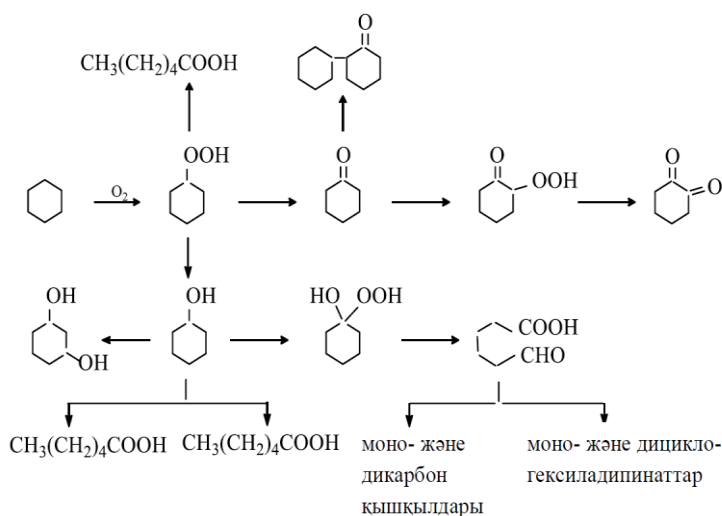


Екіншілік гидропероксидтердің ыдырауынан кетондар түзіледі:



### Циклоалкандардың тотығуы

Циклоалкандардың тотығу процесінің өнімі капролактамы өндірісінің шикізаты болып табылады. Капролактамы түгелдей дерлік синтетикалық талшықтар өндірісінде қолданылатын өте маңызды полиамидтердің бірі – найлон-6 алуға жұмсалады. Қазір циклогексаннан капролактамы алудың 9 өндірістік әдістері белгілі. Барлық әдістердің бірінші сатысында циклогексан оттегімен тотығып циклогексанол мен циклогексанонның қоспасын түзеді, ал екінші сатысында осы қоспаны тотықтырып адипин қышқылын алады:



Көрсетілген сызбанұсқада циклогександы тотықтыру кезінде жүретін барлық аралық реакциялар берілмеген. Процестің жүру жағдайына, катализатордың түрі мен концентрациясына және басқа факторларға байланысты түзілетін өнімдер арасындағы сандық қатынас едәуір өзгеруі мүмкін.