

Министерство образования и науки России  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

С.В. Бухаров, Г.Н. Нугуманова

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Учебное пособие

Казань  
Издательство КНИТУ  
2013

УДК 661.7

**Бухаров С.В.**

Химия и технология продуктов тонкого органического синтеза : учебное пособие / С.В. Бухаров, Г.Н. Нугуманова; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2013. – 268 с.

ISBN 978-5-7882-1436-8

Рассмотрены физико-химические свойства, сырьевая база, химические закономерности протекания основных и побочных процессов получения, технологические схемы производства, области применения стабилизаторов полимеров, присадок к смазочным маслам и топливам, поверхностно-активных веществ, кремний-, фосфор- и металлоорганических соединений. Изложены теоретические основы процесса старения полимеров и механизмов действия стабилизаторов и присадок к смазочным маслам и топливам, дана классификация поверхностно-активных веществ, показано важное значение элементоорганических соединений в технологии современного тонкого органического синтеза.

Предназначено для магистров, обучающихся по направлению 240100.68 «Химическая технология» по программе «Химия и технология продуктов тонкого органического синтеза», изучающих дисциплины «Химия тонкого органического синтеза», «Технология тонкого органического синтеза».

Подготовлено на кафедре технологии основного органического и нефтехимического синтеза.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета.

Рецензенты: вед. науч. сотр. ИОФХ им. А.Е.Арбузова КНЦ РАН,

д-р хим. наук, проф. *А.Р. Бурилов*

канд. хим. наук, доцент каф. физической химии

Казанского (Приволжского) федерального университета,

*С.Р. Егорова*

ISBN 978-5-7882-1436-8

© Бухаров С.В., Нугуманова Г.Н., 2013

© Казанский национальный  
исследовательский технологический  
университет, 2013

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b> .....	6
<b>1. Химические добавки к полимерам, смазочным маслам и топливам</b> .....	7
<b>1.1. Старение полимеров и механизмы действия стабилизаторов</b> .....	7
<b>1.2. Аминные стабилизаторы</b> .....	14
1.2.1. Сырьевая база аминных стабилизаторов .....	15
1.2.2. Реакции, лежащие в основе получения аминных стабилизаторов.....	15
1.2.3. Производство аминных стабилизаторов.....	20
<b>1.3. Фенольные стабилизаторы</b> .....	32
1.3.1. Сырьевая база и классификация фенольных стабилизаторов.....	34
1.3.2. Реакции, лежащие в основе получения фенольных стабилизаторов.....	35
1.3.3. Производство фенольных стабилизаторов.....	43
<b>1.4. Фосфор-, серу- и металлсодержащие стабилизаторы</b> .....	48
1.4.1. Эфиры фосфористой кислоты.....	48
1.4.2. Эфиры тио(дипропионовой) кислоты.....	50
1.4.3. Производство тио(диалкилпропионатов).....	51
1.4.4. Металлсодержащие стабилизаторы.....	51
<b>1.5. Присадки к смазочным маслам</b> .....	55
1.5.1. Антиокислительные присадки (антиоксиданты, дезактиваторы металлов).....	55
1.5.2. Моющие и диспергирующие присадки.....	57
1.5.3. Противозадирные присадки.....	64
1.5.4. Вязкостные присадки.....	65
1.5.5. Депрессорные присадки.....	66
<b>1.6. Присадки к топливам</b> .....	66
1.6.1. Антидетонационные и протодетонационные присадки.....	67
1.6.2. Антиокислительные и диспергирующие присадки.....	71
1.6.3. Противокоррозионные, противонагарные и противодымные присадки.....	71
<b>2. Поверхностно-активные вещества</b> .....	73
<b>2.1. Классификация ПАВ</b> .....	73
	78

<b>2.2. Физико-химические свойства ПАВ и их растворов...</b>	
2.2.1. Адсорбционные свойства ПАВ.....	78
2.2.2. Объемные свойства ПАВ.....	82
2.2.3. Промышленное применение ПАВ.....	84
<b>2.3. Анионоактивные ПАВ.....</b>	<b>86</b>
2.3.1. Алкилсульфаты.....	86
2.3.1.1. Сырьевая база первичных алкилсульфатов.....	87
2.3.1.2. Стадия сульфатирования алканолов .....	89
2.3.1.3. Стадия нейтрализации алкилсерных кислот.....	92
2.3.1.4.Технология и аппаратурное оформление произ- водства алкилсульфатов .....	93
2.3.1.5. Получение вторичных алкилсульфатов .....	98
2.3.2. Алкиларенсульфонаты .....	101
2.3.2.1. Сырьевая база и биоразлагаемость сульфонолов НП- 1, НП-2, НП-3 .....	102
2.3.2.2. Стадия хлорирования углеводов .....	104
2.3.2.3. Стадии алкилирования бензола и сульфирования алкилбензолов .....	105
2.3.2.4. Технология производства алкилбензолсульфонатов ..	108
2.3.3. Алкилсульфонаты .....	112
2.3.3.1. Процесс сульфохлорирования .....	112
2.3.3.2. Процесс сульфоокисления .....	114
2.3.3.3. Первичные алкилсульфонаты .....	117
2.3.4. Олефинсульфонаты .....	118
<b>2.4. Катионактивные ПАВ .....</b>	<b>122</b>
2.4.1. Моноалкилдиметиламины .....	123
2.4.2. Четвертичные аммонийные основания .....	126
<b>2.5. Амфолитные ПАВ .....</b>	<b>127</b>
<b>2.6. Неионогенные ПАВ .....</b>	<b>131</b>
2.6.1. Методы получения неионогенных ПАВ .....	131
2.6.2. Технология производства неионогенных ПАВ .....	136
2.6.2.1. Непрерывный процесс оксиэтилирования .....	137
2.6.2.2. Полимерные неионогенные ПАВ .....	137
<b>2.7. Кремний- и фторсодержащие ПАВ .....</b>	<b>142</b>
<b>3. Элементоорганические соединения .....</b>	<b>145</b>
<b>3.1. Особенности химии и технологии элементо- органических соединений .....</b>	<b>147</b>
	151

<b>3.2. Кремнийорганические соединения</b> .....	151
3.2.1. Номенклатура кремнийорганических соединений .....	151
3.2.2. Кремнийорганические мономеры .....	153
3.2.2.1. Органохлорсиланы .....	153
3.2.2.2. Эфиры ортокремниевой кислоты и их производные ..	160
3.2.2.3. Гидроксиорганосиланы .....	167
3.2.3. Высокмолекулярные кремнийорганические соединения .....	168
3.2.3.1. Полиорганосилоксаны .....	168
3.2.3.2. Полиорганосилазаны .....	177
3.2.3.3. Полиэлементоорганосилоксаны .....	178
<b>3.3. Фосфорорганические соединения</b> .....	183
3.3.1. Производство метилмеркаптофоса .....	185
3.3.2. Производство N-фосфонометилглицина (глифосата) ..	188
3.3.3. Фосфорорганические антипирены .....	191
<b>3.4. Металлоорганические соединения</b> .....	193
3.4.1. Металлоорганические соединения с $\sigma$ -связями металл – углерод .....	194
3.4.1.1. Алюминийорганические соединения .....	195
3.4.1.2. Магнийорганические соединения .....	200
3.4.2. Металлоорганические комплексы и метало-комплексный катализ .....	204
3.4.2.1. Реакции кросс-сочетания .....	207
3.4.2.2. Реакции гидрирования .....	210
3.4.2.3. Реакции гидроформилирования .....	213
3.4.2.4. Активация алканов .....	217
<b>Библиографический список</b> .....	221
<b>Приложение 1</b> .....	225
<b>Приложение 2</b> .....	233

## ВВЕДЕНИЕ

Тонкий органический синтез (ТОС) развился в недрах органической химии и стал неотъемлемой частью химической технологии. Основными отличительными чертами ТОС по сравнению с основным органическим синтезом являются сложность объектов синтеза, многостадийность получения целевых продуктов, необходимость тщательной очистки исходных и конечных веществ, сравнительно небольшие объемы производства и большой ассортимент выпускаемой продукции, трудности при масштабировании, сравнительно высокие удельные энерго- и трудозатраты, значительное количество отходов, сложность решения экологических вопросов. Так если экологический фактор (количество отходов в килограммах, образующихся при производстве 1 кг целевого продукта) в производствах основного органического синтеза составляет 0,1–5, то в малой химии (красители, вспомогательные и душистые вещества, средства защиты растений и др.) этот показатель возрастает до 5–50, а в производстве лекарственных препаратов может достигать 100.

К ТОС относятся производства синтетических органических красителей, химических добавок к полимерам, катализаторов, химических реактивов, химикатов для сельского хозяйства и кинофотоматериалов, душистых веществ, лекарственных препаратов и витаминов, пищевых добавок, моющих средств, дезодорантов, и др. Этот список постоянно удлиняется по мере расширения областей применения продуктов органической химии в хозяйственной деятельности и жизни людей.

ТОС во многом определяет развитие таких отраслей, как лакокрасочная промышленность, пищевая промышленность, фармацевтика, отдельные области медицины, производство современных материалов, бытовая химия, сельское хозяйство, производство кинофотоматериалов, химия полимеров.

Из сказанного следует, что ввиду очень большого многообразия объектов исследования ни один курс по химии и технологии тонкого органического синтеза не может быть исчерпывающим. Настоящее учебное пособие составлено на основе курса лекций, который один из авторов читает на кафедре ТООНС Казанского национального исследовательского технологического университета. В пособии рассмотрена химия и технология химических добавок к полимерам,

смазочным маслам и топливам, поверхностно активных веществ, а также элементоорганических соединений, области практического применения которых чрезвычайно многообразны. Выбор объектов рассмотрения обусловлен их важностью для развития нефтехимической промышленности Татарстана, в частности производства полимерных и горюче-смазочных материалов, моющих средств, а также современных материалов с особым комплексом эксплуатационных свойств, фармацевтических препаратов, строительных материалов и других продуктов тонкого органического синтеза.

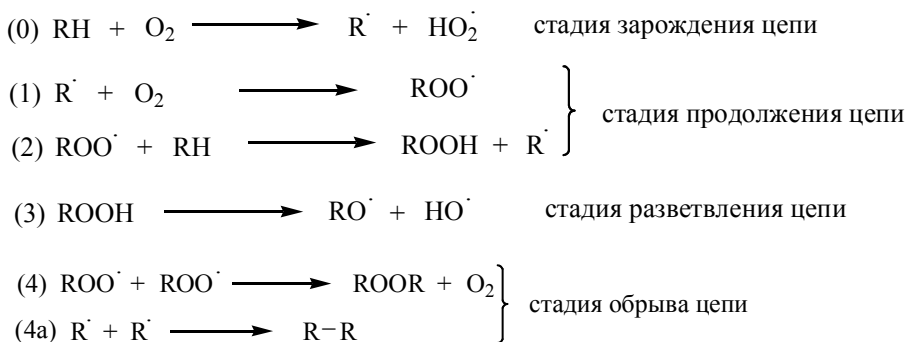
Отдельные разделы данного пособия предназначены также для магистров, изучающих дисциплины «Химия основного органического синтеза», «Технология основного органического синтеза» и «Технология поверхностно-активных веществ и синтетических моющих средств».

# 1. ХИМИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ К ПОЛИМЕРАМ, СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ И ТОПЛИВАМ

## 1.1. Старение полимеров и механизмы действия стабилизаторов

Под старением полимеров понимают ухудшение их эксплуатационных свойств под действием внешних условий, таких как повышенная температура, действие кислорода воздуха и озона, механические нагрузки, свет, радиация и др. Под влиянием этих факторов необратимо снижаются физико-механические показатели полимеров, изменяется их цвет, ухудшаются электроизоляционные и другие свойства, что приводит к сокращению срока службы полимерных изделий.

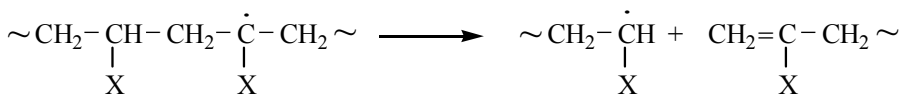
В основе современных представлений о старении полимеров и механизмах действия стабилизаторов лежит теория цепных разветвленных реакций Н.Н. Семенова, нашедшая дальнейшее развитие в трудах Н.М. Эмануэля и Е.Т. Денисова. Поскольку эксплуатация большинства полимерных материалов происходит в окислительной среде, т.е. в присутствии кислорода воздуха, реакции, протекающие при их старении, носят характер окислительной деструкции и представляют собой радикально-цепной окислительный процесс. Механизм окислительной деструкции полимеров имеет много общего с механизмом свободно-радикального окисления углеводов и может быть представлен следующей упрощенной схемой:



В результате этого процесса происходит лавинообразное образование макрорадикалов, для которых, в зависимости от природы

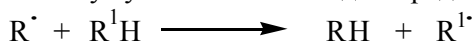


полимера, характерны реакции сшивания (см. стадию обрыва цепи) и деструкции, например по схеме:



В обоих случаях происходит изменение молекулярной массы полимера, приводящее к ухудшению его физико-механических показателей.

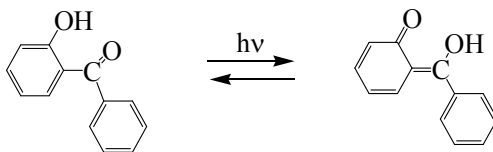
В то же время процесс окислительной деструкции полимеров имеет ряд существенных отличий от процесса радикально-цепного окисления углеводов. Так, вследствие низкой энергии активации и высокой скорости реакции алкильных радикалов ( $\text{R}^\bullet$ ) с кислородом воздуха (реакция 1), кинетические цепи окисления углеводов ведут исключительно пероксидные радикалы ( $\text{ROO}^\bullet$ ). При окислении полимеров могут создаваться условия, в которых диффузия кислорода затруднена (в расплаве полимера, в массивных изделиях). В этом случае алкильные радикалы могут участвовать в стадии продолжения цепи:



В отличие от углеводов стадия инициирования процесса окислительной деструкции может протекать под действием механической нагрузки (механодеструкция). Наконец, стадия рекомбинации в случае окисления полимеров может быть затруднена вследствие малой подвижности макрорадикалов. Перечисленные особенности окислительной деструкции полимеров учитываются при разработке методов их стабилизации.

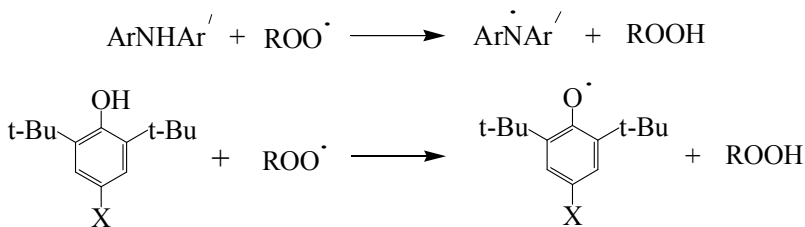
Характерной особенностью радикально-цепных окислительных процессов является возможность их резкого замедления путем введения небольших количеств стабилизаторов, действующих на разных стадиях этого процесса по различным механизмам.

**Светостабилизаторы.** При фотостарении полимеров стадия зарождения цепи (реакция 0) протекает под действием света. Светостабилизаторы (УФ-абсорберы) поглощают световую энергию, переходя в устойчивое возбужденное состояние, которое постепенно рассеивает поглощенную энергию в виде более длинноволнового излучения, и возвращаются в исходное состояние, например:

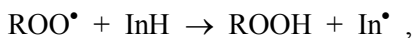


Таким образом, УФ-абсорберы действуют на стадии зарождения цепи, трансформируя световую энергию в безопасную для полимера форму.

**Ловушки пероксидных радикалов.** Соединения, способные превращать пероксидные радикалы ( $\text{ROO}^\bullet$ ) в нерадикальные продукты, называют ловушками пероксидных радикалов. Наиболее важными классами стабилизаторов этого типа являются ароматические амины и пространственно-затрудненные фенолы. В реакциях этих соединений с пероксидными радикалами образуются гидропероксиды и устойчивые ароматические аминные и пространственно-затрудненные феноксильные радикалы, инертные в реакции продолжения цепи окисления:

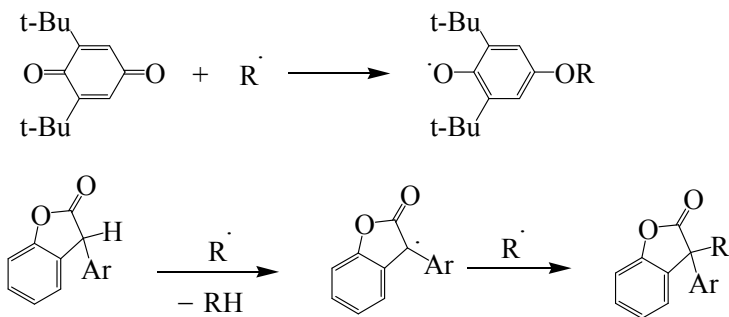


Таким образом, ловушки пероксидных радикалов обрывают кинетические цепи окисления за счет реакции:

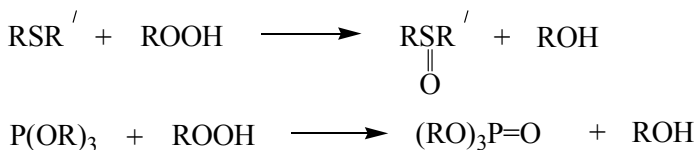


где  $\text{InH}$  - стабилизатор (ингибитор),  $\text{In}^\bullet$  - устойчивый радикал стабилизатора.

**Ловушки алкильных радикалов.** Поскольку, как отмечено выше, алкильные радикалы могут играть важную роль в процессе окислительной деструкции полимеров, в качестве стабилизаторов в ряде случаев используют ловушки алкильных радикалов, например, хиноны и лактоны:



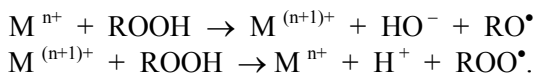
**Безрадикальные разрушители гидропероксидов.** Стабилизаторы этого типа предотвращают радикальный распад гидропероксидов с лавинообразным образованием свободных радикалов, т.е. они ингибируют стадию разветвления цепи (реакцию 3). Наиболее важными стабилизаторами этого типа являются сульфиды и фосфиты, реагирующие с гидропероксидами с образованием спиртов и соответственно сульфоксидов и фосфатов, по следующей схеме:



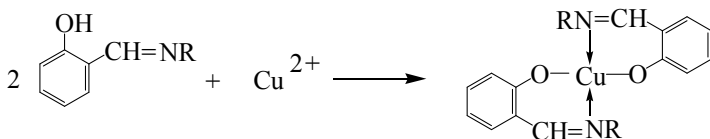
**Пассиваторы металлов переменной валентности.** Ионы металлов переменной валентности, попадающие в полимеры как остатки каталитических систем со стадии синтеза полимеров либо из трубопроводов (ионы железа), инициируют образование первичных радикалов по схеме



и катализируют радикальный распад полимерных гидропероксидов:

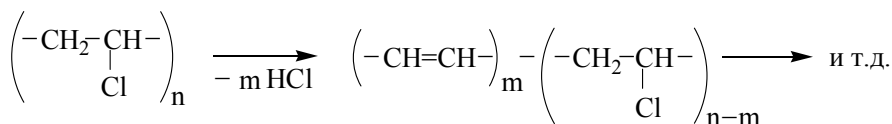


Для нейтрализации вредного действия таких ионов применяют комплексоны, образующие с ними хелатные комплексы, в которых все координационные положения катиона металла заняты, и он не может участвовать в окислительно-восстановительных превращениях, например:

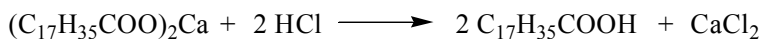


**Антиозонанты.** Для защиты резин от озонного старения применяют антиозонанты (в основном производные *para*-фенилендиамин), механизм действия которых основан на том, что эти соединения вместе с продуктами озоннолиза резин образуют на поверхности резины пленку, выполняющую защитную функцию. Существуют и другие объяснения антиозонантного действия производных *para*-фенилендиамин.

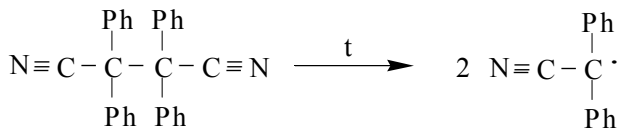
**Акцепторы хлористого водорода.** Деструкция хлорсодержащих полимеров, например поливинилхлорида, начинается с отщепления хлористого водорода, который катализирует этот процесс.



Поэтому в стабилизации таких полимеров важная роль отводится акцепторам хлористого водорода, например солям высших карбоновых кислот.



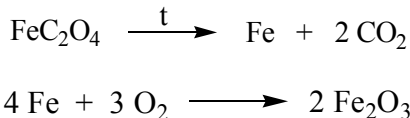
**Стабильные радикалы.** Для стабилизации ряда полимеров могут быть использованы источники стабильных алкильных радикалов:



Эти радикалы рекомбинируют с макроцепными радикалами, интенсифицируя стадию обрыва цепи (реакция 4).

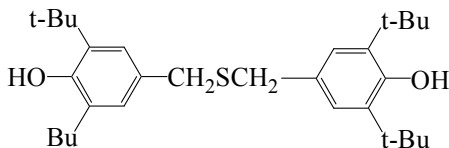
**Акцепторы кислорода.** Для стабилизации термостойких полимеров, которые эксплуатируются при температуре выше 500°C, применяют акцепторы кислорода. При таких температурах окисление полимера протекает так быстро, что скорость этого процесса

лимитируется диффузией кислорода, поэтому акцепторы кислорода могут быть эффективными стабилизаторами. В способе Гладышева в полимер вводится соединение металла, инертное к кислороду, но распадающееся при нагревании с выделением дисперсного металла, активно реагирующего с кислородом. Так, оксалаты металлов (Fe, Co, Mn, Cu) распадаются с образованием мелкодисперсных металлов при температуре 500 – 650°C.

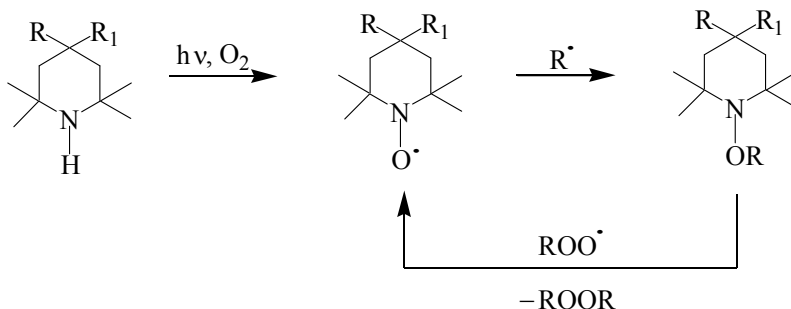


Современные стабилизирующие системы, как правило, включают в себя 2-3 стабилизатора, действующих по различным механизмам. Так, например, двух- и трехкомпонентные стабилизирующие системы для полиолефинов состоят соответственно из пространственно-затрудненного фенола и фосфита или фенола, фосфита и лактона. Применение многокомпонентных стабилизирующих смесей приводит к «сверхаддитивному» увеличению антиокислительной активности за счет достижения эффекта синергизма. Суть этого эффекта заключается в том, что защитное действие смеси двух или более стабилизаторов может превышать простую сумму защитного действия индивидуальных компонентов в той же концентрации. Высокий синергический эффект достигается, как правило, при совместном применении ловушек пероксидных радикалов (ароматические амины, пространственно-затрудненные фенолы) и безрадикальных разрушителей гидропероксидов (сульфиды и фосфиты). Их совместное присутствие обеспечивает малое число и малую длину кинетических цепей окисления.

Другим современным направлением в стабилизации полимеров является применение полифункциональных стабилизаторов, способных к проявлению эффекта внутримолекулярного синергизма, например, сульфидов пространственно-затрудненных фенолов:



Наиболее важное промышленное значение среди полифункциональных стабилизаторов имеют сравнительно недавно используемые пространственно-затрудненные амины (HALS). Такие стабилизаторы могут одновременно выполнять функции светостабилизаторов (УФ-абсорберов), ловушек алкильных и пероксидных радикалов, например:



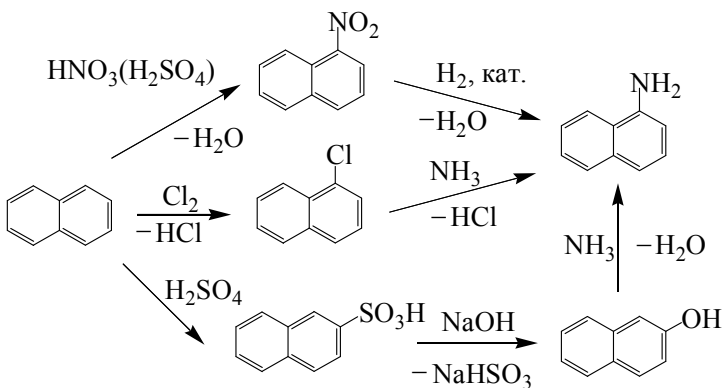
Кроме того, как видно из приведенной выше схемы, пространственно-затрудненные амины способны к регенерации и, следовательно, к многократному действию.

## 1.2. Аминные стабилизаторы

Ароматические амины являются наиболее активными ловушками пероксидных радикалов и могут эффективно стабилизировать различные полимерные материалы. Существенным ограничением к их применению являются окрашивающие свойства этих соединений и достаточно высокая токсичность. Поэтому во многих случаях их заменяют менее активными, но и менее токсичными стабилизаторами. Основная область применения аминных стабилизаторов, где им нет замены, – резинотехнические изделия и особенно шинные марки резин.

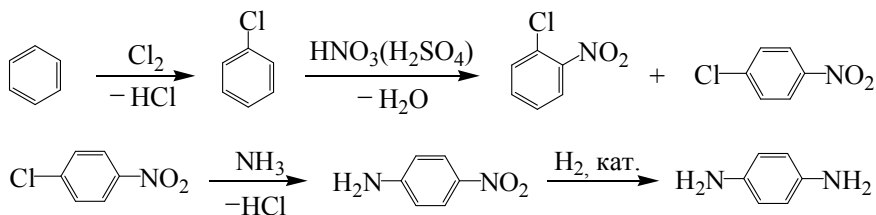
### 1.2.1. Сырьевая база аминных стабилизаторов

Сырьем для получения основных аминных стабилизаторов служит анилин,  $\alpha$ -нафтиламин и *para*-фенилендиамин.  $\alpha$ -Нафтиламин, в свою очередь, может быть получен из нафталина различными способами:



Последний вариант (через сульфонафталин и  $\beta$ -нафтол) является наиболее приемлемым, поскольку обеспечивает отсутствие в продукте примеси канцерогенного  $\beta$ -нафтиламина.

Одна из схем промышленного получения *para*-фенилендиамина приведена ниже:



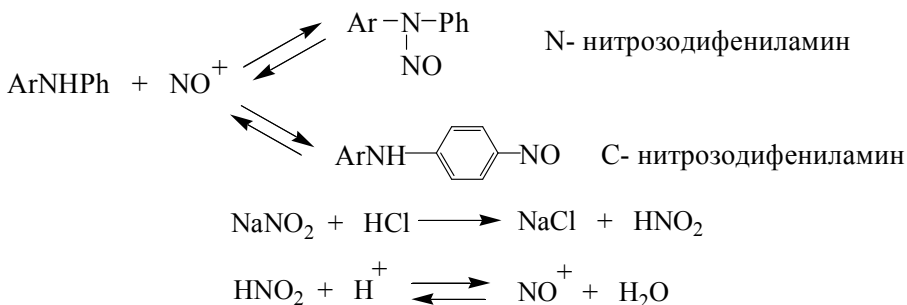
### 1.2.2. Реакции, лежащие в основе получения аминных стабилизаторов

**Реакция араминирования** лежит в основе получения большой группы стабилизаторов: замещенных нафтиламинов (Неозоны), дифениламинов и некоторых производных *para*-фенилендиамина (Диафены).



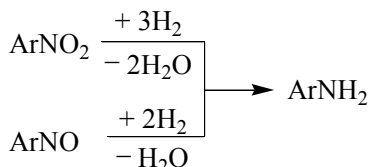
В качестве катализатора используют кислоты Бренстеда ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и кислоты Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ). Если  $\text{X} = \text{OH}$ , применяют дегидратирующие средства ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ).

**Реакция нитрозирования.** При взаимодействии ароматических аминов с нитрозирующей смесью ( $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ ) последовательно образуются их N- и C-нитрозопроизводные. Последние являются термодинамически более устойчивыми.



Реакция нитрозирования применяется для получения ряда добавок к полимерным материалам и полупродуктов в синтезе стабилизаторов.

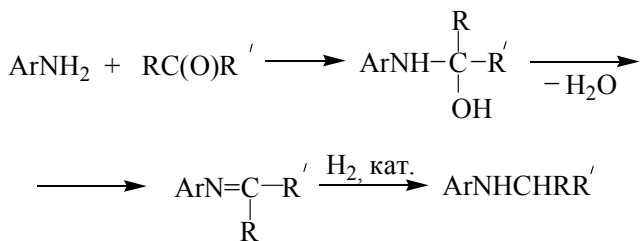
**Реакция каталитического гидрирования.** Каталитическое восстановление водородом (гидрирование) ароматических нитро- и нитрозосоединений проходит по схеме



В химии и технологии стабилизаторов большое значение имеет также реакция гидрирования ароматических аминов в ядро на кобальтовых и рутениевых катализаторах. Так, стабилизатор диаминодициклогексилметан получают гидрированием диаминодифенилметана.

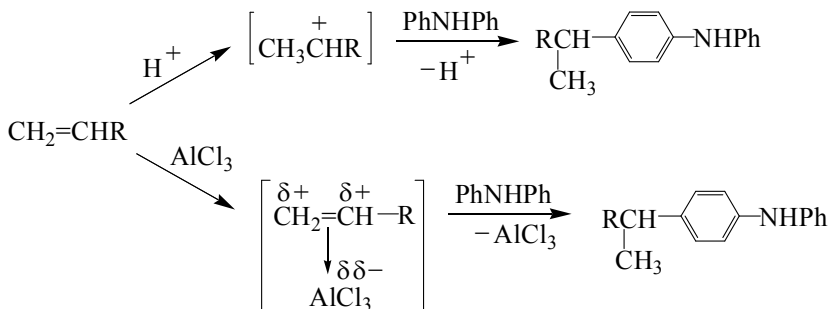
**Реакция каталитического восстановительного алкилирования.** Это реакция введения алкильной группы в молекулу амина, нитро- или нитрозосоединения при их взаимодействии с альдегидом или кетоном в присутствии восстановителя ( $\text{H}_2$ , катализатор).





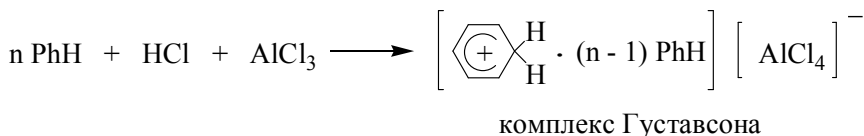
Реакция имеет важное значение для промышленного получения аминных стабилизаторов, в частности, N-изопропил-N'-фенил-*пара*-фенилендиамин (Диафен ФП).

**Реакция алкилирования.** Реакция C-алкилирования ароматических аминов позволяет получать аминные стабилизаторы с большей молекулярной массой. В качестве алкилирующих агентов в промышленности применяют смесь олефинов (C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>), стирол, α-метилстирол, спирты.

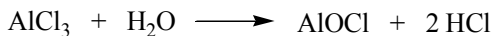


Реакцию проводят при температуре 140-200°C. Катализ осуществляют протонными и апротонными кислотами, обычно хлористым алюминием.

Следует отметить, что во многих случаях, как, например, при алкилировании бензола, используют не твердый хлористый алюминий, практически нерастворимый в углеводородах, а его каталитический комплекс. Промотором образования комплекса Густавсона служит хлористый водород:

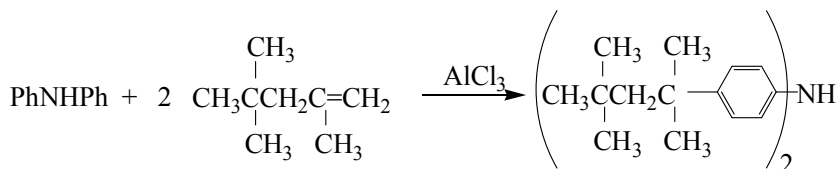


Комплекс Густавсона протонирует молекулу олефина с образованием карбокатиона, который атакует ароматическое кольцо. Для генерирования хлористого водорода к хлористому алюминию добавляют небольшое количество воды:



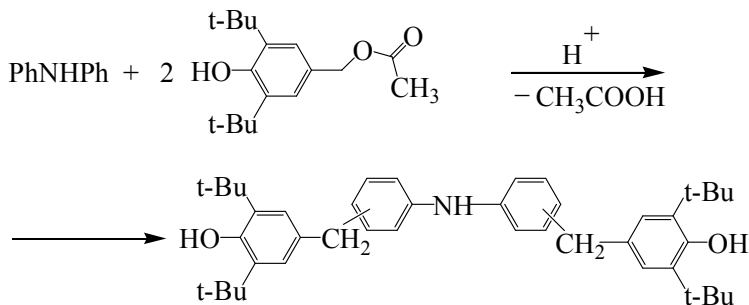
Продукт реакции алкилирования, как правило, не является индивидуальным соединением и представляет собой смесь продуктов разной степени замещения и изомеров положения (*орто*- и *пара*-изомеров). При использовании спиртов в качестве алкилирующих агентов изомеризация углеводородного радикала не происходит.

Для получения индивидуальных продуктов в качестве алкилирующих агентов используют олефины разветвленного строения, в частности, диизобутилен:



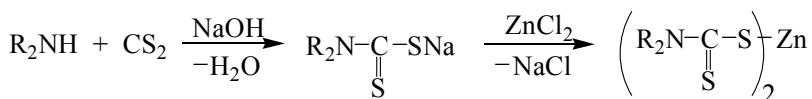
Благодаря стерическим затруднениям, создаваемым диизобутиленом, удается получить индивидуальный 4,4'-ди-*трет*-октилдифениламин – белый кристаллический порошок, стабилизатор полиолефинов и смазочных масел.

На кафедре технологии синтетического каучука КНИТУ разработан метод низкотемпературного бензилирования дифениламина 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетатом по следующей схеме:

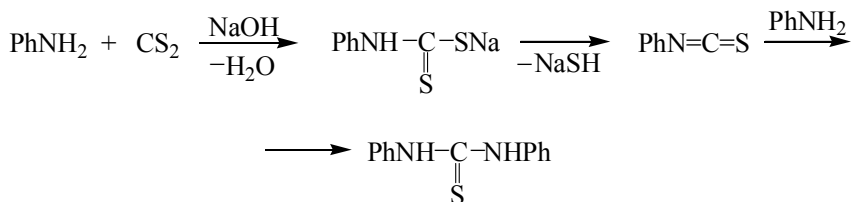


Реакция протекает при комнатной температуре с высоким выходом бензилированного дифениламина.

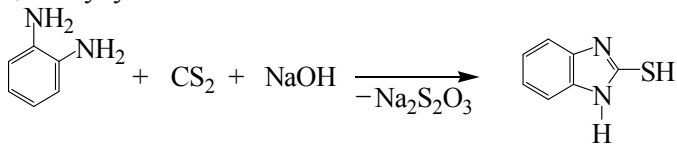
**Реакция тиоацилирования.** При взаимодействии аминов с сероуглеродом в зависимости от условий реакции и природы амина образуются различные соединения. В реакции вторичных алифатических аминов с  $CS_2$  в водных растворах гидроксида натрия образуются диалкилдитиокарбаматы натрия, из которых в результате солевого обмена получают диалкилдитиокарбаматы цинка, висмута и никеля – эффективные стабилизаторы каучуков и резин.



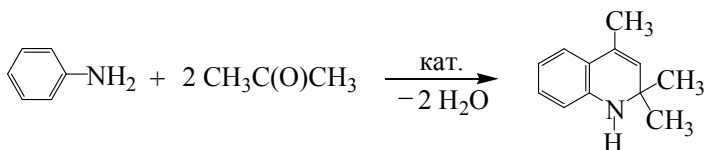
Реакция первичных ароматических аминов с сероуглеродом в присутствии щелочи приводит к образованию соответствующих тиокарбамидов, используемых в качестве стабилизаторов поливинилхлорида и его сополимеров, ускорителей вулканизации.



При взаимодействии *орто*-фенилендиамин с сероуглеродом в присутствии щелочи образуется 2-меркаптобензимидазол, используемый в качестве стабилизатора каучуков, резин и полиолефинов, ускорителей вулканизации каучуков:

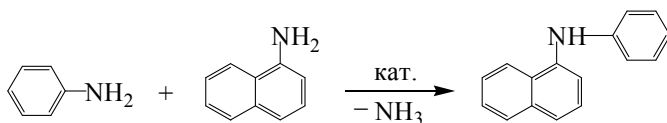


**Реакция конденсации ароматических аминов с карбонильными соединениями.** При конденсации анилина с ацетоном в присутствии кислотных катализаторов получают стабилизатор – 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин (Ацетонанил), находящий широкое промышленное применение.

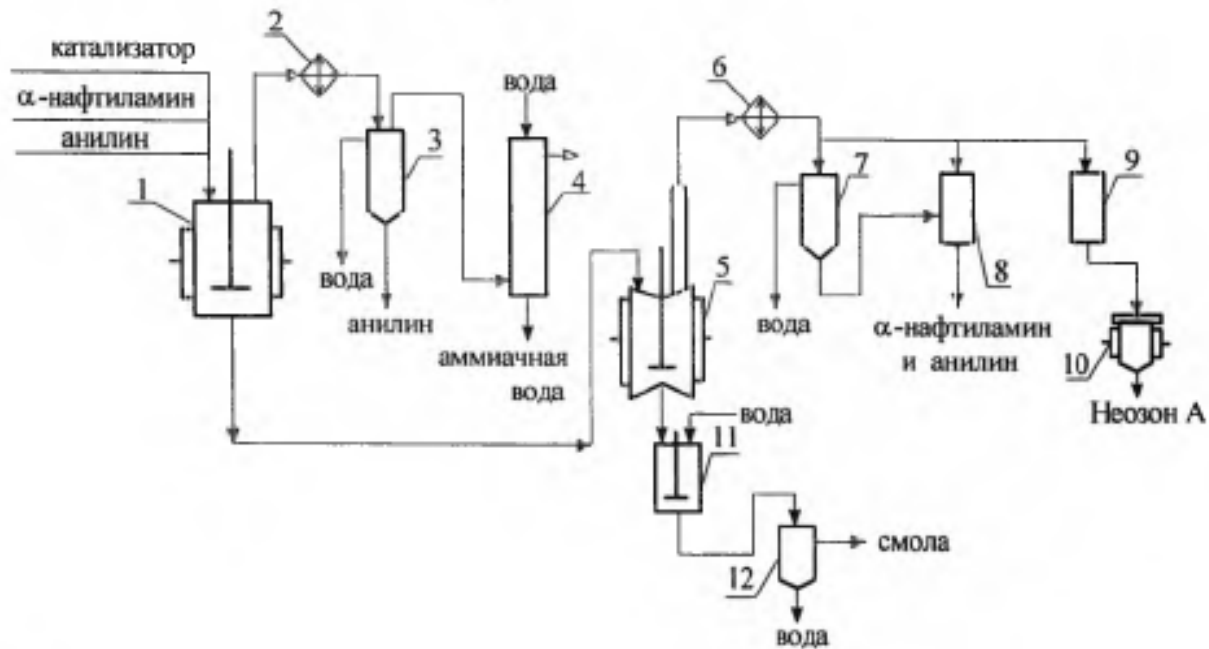


### 1.2.3. Производство аминных стабилизаторов

**Неозон А (фенил- $\alpha$ -нафтиламин)** – стабилизатор синтетических каучуков, полиэтилена, смазочных масел. Неозон А получают в реакции анилина с  $\alpha$ -нафтиламином по схеме



В реактор 1 (рис. 1) загружают анилин,  $\alpha$ -нафтиламин и катализатор (сульфаниловую кислоту). Реакционную смесь нагревают до 180°C и отгоняют содержащуюся в сырье воду, затем поднимают температуру до 240°C и нагревают при перемешивании в течение 2ч. Выделяющийся в ходе реакции аммиак поглощают водой в скруббере 4. По окончании реакции плав продукта подают в перегонный куб с насадочной колонной 5. При 250°C и остаточном давлении 96-98 кПа в сборник 8 отбирают первую фракцию, содержащую в основном непрореагировавший  $\alpha$ -нафтиламин. Затем с паром отгоняют остатки анилина, который в отстойнике 7 отделяют от воды, и направляют в сборник 8, откуда его вместе с  $\alpha$ -нафтиламином возвращают в произ-

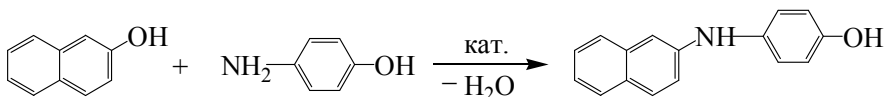


**Рис. 1.** Технологическая схема производства Неозона А:

1 – реактор; 2, 6 – холодильники; 3, 7 – отстойники; 4 – скруббер; 5 – отгонный куб с насадочной колонной; 8, 9 – емкости; 10 – барабан для чешуирования; 11 – смеситель; 12 - фильтр

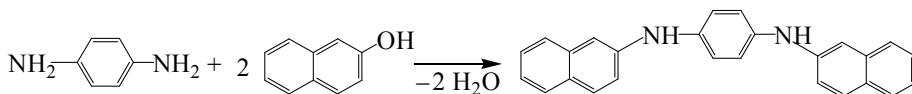
водство. В последнюю очередь при 310-350°C в сборник 9 отгоняют Неозон А, откуда его подают на чешуирование на охлаждаемый водой барабан 10. Неперегранный остаток из куба 5 сливают на воду при перемешивании в смеситель 11. Гранулы смолы отделяют на фильтре 12 и направляют на сжигание.

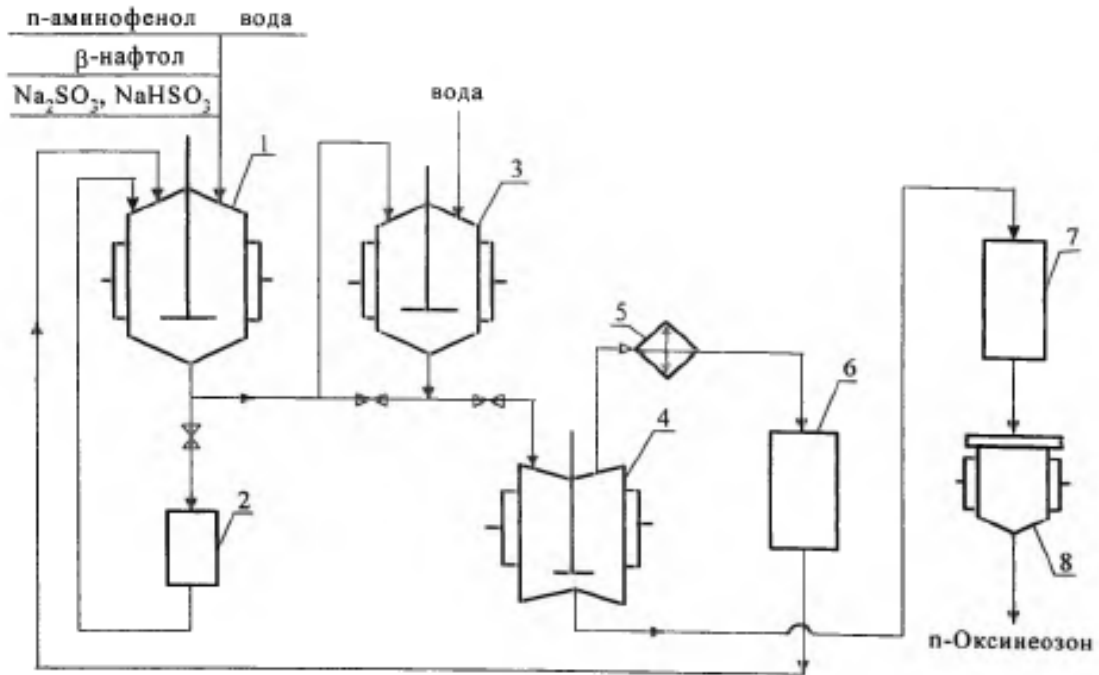
***пара-Оксинеозон (пара-оксифенил-β-нафтиламин)*** – стабилизатор синтетических каучуков, обладающий свойствами пассиватора металлов переменной валентности. *пара-Оксинеозон* получают конденсацией β-нафтола с *пара*-аминофенолом по схеме:



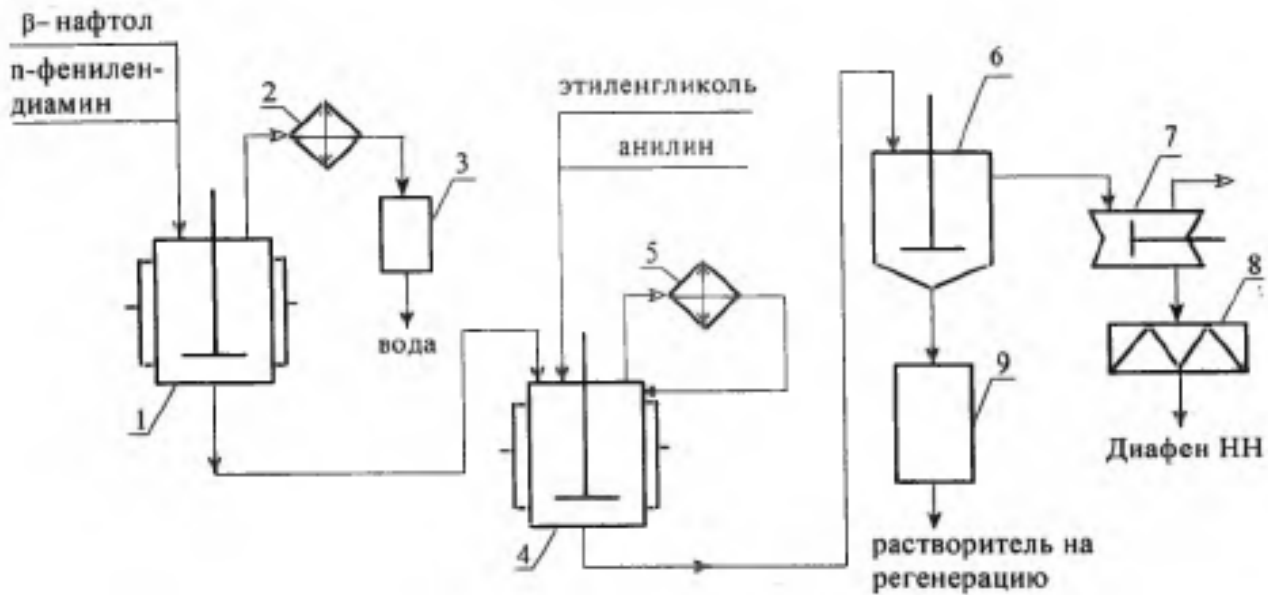
В реактор 1 (рис.2) загружают катализатор (растворы сульфита и бисульфита натрия), *пара*-аминофенол и β-нафтол. Реакцию проводят при температуре 135-140°C и давлении 0,25-0,35 МПа в течение 12-14 ч. Затем реакционную массу отстаивают. Нижний слой – маточный раствор солей – сливают в емкость 2. Верхний слой – плав *пара*-оксинеозона – подают в аппарат 3 на промывку водой. Плав промывают сначала при 50-60°C, затем при 135-140°C и 0,25-0,35 МПа. Промывные воды объединяют с маточным раствором в емкости 2. Промытый плав *пара*-оксинеозона подают в перегонный куб 4 на обезвоживание. Отгонку воды проводят вначале при атмосферном давлении, постепенно повышая температуру от 135 до 145°C. Остатки воды удаляют при остаточном давлении 40-80кПа. После обезвоживания плав *пара*-оксинеозона через емкость 7 подают на чешуирование на барабан 8.

***Диафен НН (N,N'-ди-β-нафтил-пара-фенилендиамин)*** – стабилизатор каучуков общего назначения, резин, полипропилена, полиамидов. Обладает свойствами пассиватора металлов переменной валентности, является важным сырьем для получения красителей. *Диафен НН* получают конденсацией *пара*-фенилендиамина с β-нафтолом:





**Рис. 2.** Технологическая схема производства п-Оксинеозона:  
 1, 3 – реакторы; 2, 6, 7 – емкости; 4 – перегонный куб; 5 – холодильник;  
 8 – барабан для чешуирования



**Рис. 3.** Технологическая схема производства Диафена НН:

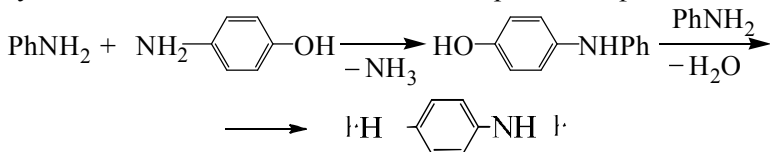
- 1 – реактор; 2, 5 – холодильники; 3, 9 – емкости; 4 – кристаллизатор; 6 – друк-фильтр;  
7 – вакуумгребковая сушилка; 8 – мельница



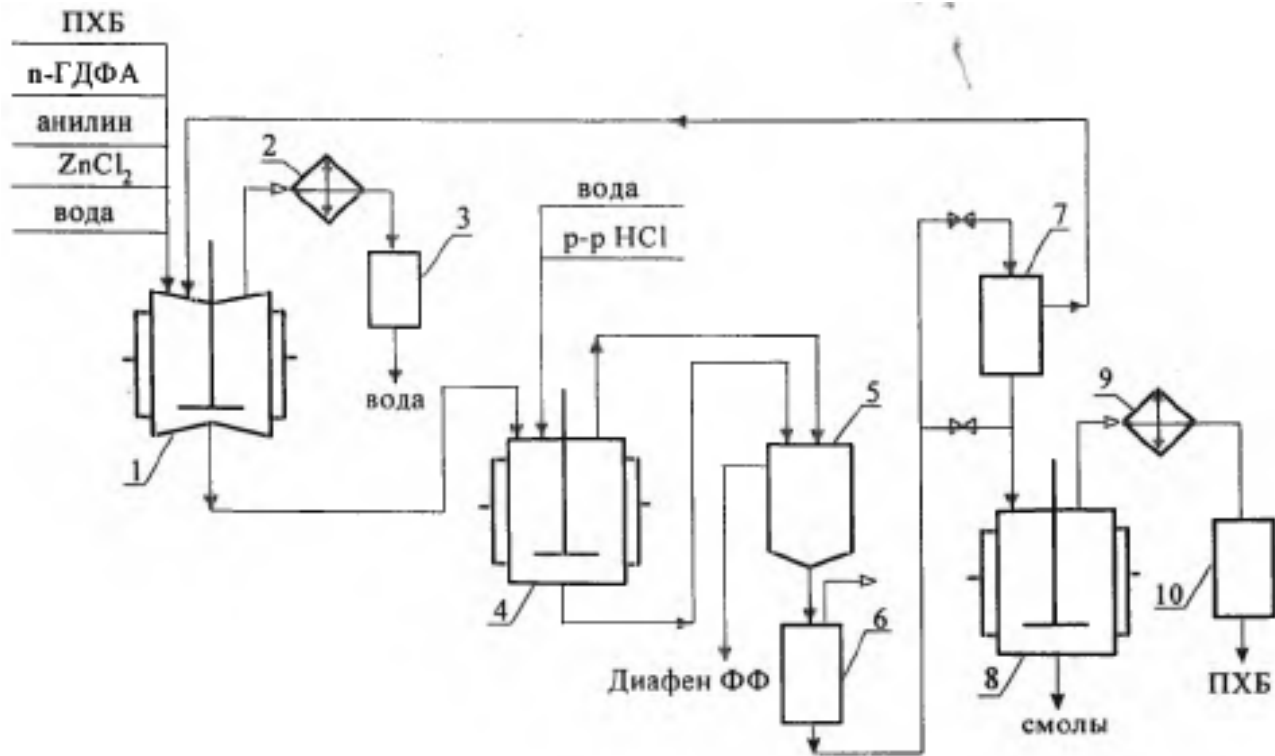
В реактор 1 (рис.3) загружают реагенты и при перемешивании нагревают реакцию смесь до 220°C. Выдерживают смесь в течен ие нескольких часов, постепенно поднимая температуру до 270°C. Затем массу нагревают до 300°C и снова выдерживают до прекращения выделения паров воды, которые конденсируются в холодильнике 2 и собираются в емкость 3. По окончании процесса расплав Диафена НН сливают в кристаллизатор 4 на нагретую до 120°C смесь анилина и этиленгликоля. При перемешивании нагревают массу до 150°C и после 30 мин выдерживания охлаждают до 30-40°C. Суспензию продукта фильтруют на друк-фильтре 6, пасту промывают нагретым до 40°C анилином и нагретым до 150°C этиленгликолем, затем горячей водой. Влажную пасту Диафена НН сушат в вакуумгребковой сушилке 7 и размалывают на мельнице 8.

Применение катализаторов (*para*-толуолсульфокислоты, хлористого цинка) увеличивает скорость реакции, несколько повышает выход продукта и снижает смолообразование.

**Диафен ФФ (N,N'-дифенил-*para*-фенилендиамин)** – стабилизатор каучуков общего назначения, полиэтилена и полиамидов, смазочных масел и ракетных топлив. Обладает свойствами противоугомителя и пассиватора металлов переменной валентности. Диафен ФФ получают двухступенчатой конденсацией анилина с *para*-аминофенолом по схеме



В реактор 1 (рис. 4) загружают 49% водный раствор хлористого цинка и полихлориды бензола и отгоняют воду при остаточном давлении 53 кПа до ее содержания не более 0,3%. Затем реакцию смесь охлаждают да 30-50°C и загружают в реактор 1 анилин и *para*-гидроксиdifениламин, продувают реактор азотом и при перемешивании нагревают до 100-120°C в течение 10-12 ч. Затем смесь охлаждают до 90-100°C, разбавляют водой и перекачивают в выделитель 4 на 7% раствор соляной кислоты, нагретый до 55-65°C. Суспензию в выделителе 4 нагревают до 80±5°C и перемешивают в течение 2 ч, затем отстаивают. Верхний (водный) слой сливают через фильтр 5.



**Рис. 4.** Технологическая схема производства Диафена ФФ:  
 1 – реактор; 2, 9 – холодильники; 3, 6, 7, 10 – емкости;  
 4 – выделитель; 5 – фильтр; 8 – перегонный куб