

## Другие Спирты

Наряду с метанолом, промышленность производит множество других спиртов. Эта глава посвящена тем из них, которые поступают на рынок в больших количествах: этиловому спирту (или этанолу), изопропиловому спирту (ИПС), бутиловому спирту (БС) и 2-этилгексанолу (2-ЭГ). Кроме того, кратко описана группа спиртов с большим числом атомов углерода в цепи (от C<sub>6</sub> до C<sub>16</sub>), используемых как пластификаторы и детергенты.

Для того чтобы понять, как устроены молекулы спиртов, следует представить себе воду (H<sub>2</sub>O) в виде H—OH. При замещении атома водорода (H) органической группой образуется спирт. Вспомним, что химики обозначают любую органическую группу, цепь или цикл буквой R. Поэтому все спирты можно представить в общем виде как **R—OH**.

Довольно часто, хотя и не всегда, названия спиртов происходят от названия органической группы R: например, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—OH — это этиловый спирт, CH<sub>2</sub>=CH—OH — виниловый спирт, однако C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—OH, т.е. бензольное кольцо с присоединенной к нему гидроксильной группой, называется фенолом (рис. 13.1).

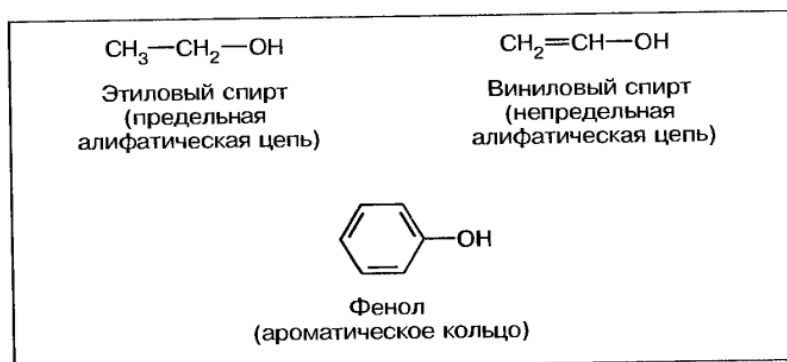
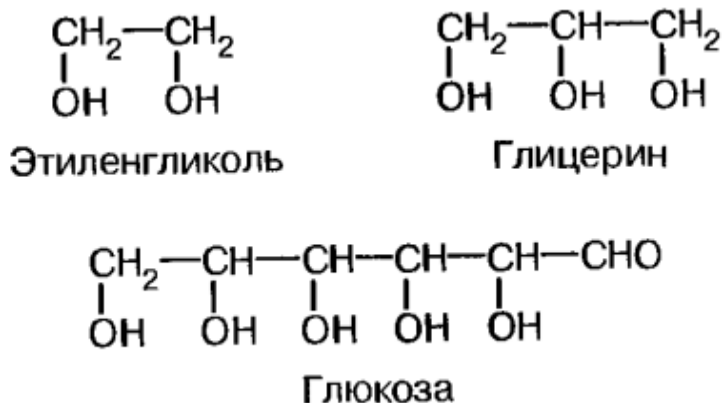


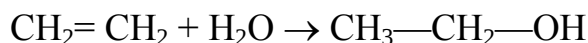
Рис. 13.1. Спирты

Кстати, если в молекуле имеется несколько гидроксильных групп, такое соединение все равно остается спиртом. Например, этиленгликоль — это многоатомный спирт, так же как и глицерин или глюкоза.

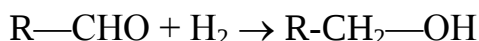
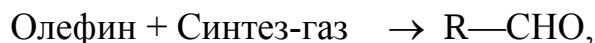


Подобно Галлии времен Цезаря (*est divida in tres partes*), нефтехимические процессы, используемые для производства спиртов в наши дни, разделены на три группы.

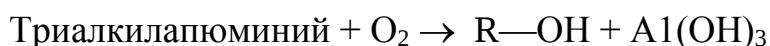
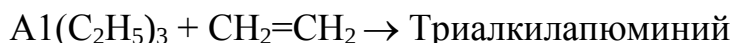
- *Гидратация* — присоединение воды к олефину:



- *Оксосинтез* — реакция олефина с синтез-газом (CO и H<sub>2</sub>) и последующее гидрирование (присоединение водорода); в результате образуется спирт, содержащий на один атом углерода больше, чем исходный олефин:



*Реакция Циглера.* Этим методом получают спирты с неразветвленной цепью и четным числом атомов углерода — от C<sub>8</sub> до C<sub>18</sub>. Сначала углеродная цепь этилена наращивается за счет алюминийорганического соединения, затем прибавляется OH-группа из воды, после чего молекула спирта отщепляется:



где R — алкильная группа от C<sub>8</sub> до C<sub>18</sub>.

Рассмотрим подробнее эти три процесса на примере конкретных спиртов.

## Этиловый спирт

Способ получения этилового спирта в виде вина брожением сахара в присутствии дрожжей уходит корнями вглубь веков. Сначала источником сахара служил виноград. Позже стали использовать также крахмал из зерна, картофеля и обмолоченного зерна. Дрожжи брали из живых организмов — плесени и других грибков. В дрожжах содержится фермент зимаза, катализирующий брожение сахара. Если смешать сахар (в виноградном соке) с дрожжами, они будут медленно взаимодействовать в течение многих недель, месяцев и, возможно, даже лет, образуя этанол и диоксид углерода, а также небольшое количество альдегидов. При необходимости некоторые неспиртовые компоненты могут быть отделены перегонкой.

В США алкогольные напитки производят путем брожения, а не нефтехимическими способами. Причина этого не имеет отношения к химии. Закон, предписывающий поступать именно так, направлен на защиту фермеров, выращивающих зерно, а не потребителей.

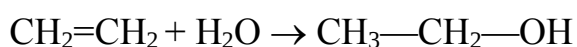
Для характеристики содержания спирта в напитках установлен стандарт крепости proof. Величина proof равная 100, означает, что продукт содержит 50% этилового спирта. Например, шотландский виски крепостью 86 proof содержит 43% этанола (т.е. эту величину нужно делить на два). Таким образом, чистый этиловый спирт имеет крепость 200 proof.

До начала Первой мировой войны весь спирт в США производили брожением. В 1919 г. был разработан и внедрен в промышленность нефтехимический процесс, названный косвенной гидратацией и основанный на использовании этилена, серной кислоты и воды. Однако в 1935 г. таким способом производилось только 10% всего этилового спирта, прежде всего, вследствие слишком высокой стоимости этилена на ранней стадии развития промышленности. В связи с быстрым прогрессом технологии производства этилена эта доля стала повышаться и к 1960-м годам составила 90%. В то же время был разработан новый метод — прямая гидратация, который не требовал использования серной кислоты и поэтому позволил исключить одну

из стадий процесса. К 1970-м годам прямая гидратация фактически вытеснила косвенную. Ее преимуществами были более высокие выходы, меньшее загрязнение окружающей среды и меньшие затраты на эксплуатацию установки вследствие низкой коррозионной агрессивности компонентов процесса — все это улучшало его экономические показатели. На сегодняшний день около 95% этилового спирта в США производится прямой каталитической гидратацией этилена.

#### *Технологическая схема*

Химическая реакция:



протекает в одном реакторе, как показано на рис. 13.2. Остальные части установки предназначены для очистки и обработки веществ.

Этилен сжимают до давления 1000 psi (70 атм), смешивают с водой и нагревают до 600°F (315°C). Реагенты, оба в газообразном состоянии, проходят сверху вниз через реактор, заполненный катализатором. В качестве катализатора можно использовать фосфорную кислоту на неактивном пористом носителе (обычно это диатомитовая земля или силикагель).

Степень превращения этилена в этиловый спирт после однократного прохода через реактор составляет всего 4—6%, и, следовательно, значительная часть этилена должна быть возвращена в процесс. Но сначала поток из реактора охлаждают и промывают едкой щелочью (гидроксидом натрия). При охлаждении этанол превращается в жидкость, поэтому этилен можно легко отделить. Затем этилен поступает в специальную колонну (скруббер), где его промывают водой, и после этого возвращается в процесс.

Жидкость, выходящая из нижней части сепаратора и скруббера, и есть сырой (неочищенный) этиловый спирт. Он содержит этанол, воду и все побочные продукты. При последующей перегонке выделяют водно-спиртовую смесь (95% этанола и 5% воды), которая кипит при одной постоянной температуре и называется азеотропной смесью. Далее возникает особенно сложная проблема. Дело в том, что температура кипения этой

смеси ниже температуры кипения чистого этанола. Так как же отделить спирт от воды? Обычная перегонка здесь не подходит.

Для решения этой проблемы «выбивают клин клином»: получают еще одну азеотропную смесь. Когда к смеси этилового спирта с водой прибавляют бензол, образуется тройной азеотроп — смесь трех веществ, кипящая при единой температуре. Такая тройная азеотропная смесь содержит 68% бензола, 24% этилового спирта и 6% воды и имеет более низкую температуру кипения, чем двойной азеотроп, состоящий из спирта и воды. Поэтому к смеси спирта и воды добавляют немного бензола, а затем все это направляют в перегонную колонну для фракционирования. Тройной азеотроп в упомянутом выше соотношении выходит из верхней части колонны как более легкокипящая фракция, прихватив с собой весь бензол, всю воду и только небольшую часть этанола. Остаток, выходящий из нижней части колонны, содержит большую часть этанола почти в чистом виде. Вот и порядок.

Тройной азеотроп затем сжижают, бензол и этиловый спирт выделяют для повторного использования, а воду отбрасывают.

Побочными продуктами при получении этилового спирта обычно являются диэтиловый эфир (средство для наркоза) и ацетальдегид; они оба могут быть легко превращены в этиловый спирт гидрированием.

### **Материальный баланс**

| <b>Сырье</b>      | <b>Масса, фунты</b>  |
|-------------------|----------------------|
| Этилен            | 640                  |
| Вода              | 412                  |
| Катализатор       | Небольшое количество |
| <b>Продукты</b>   |                      |
| Этиловый спирт    | 1000                 |
| Побочные продукты | 52                   |

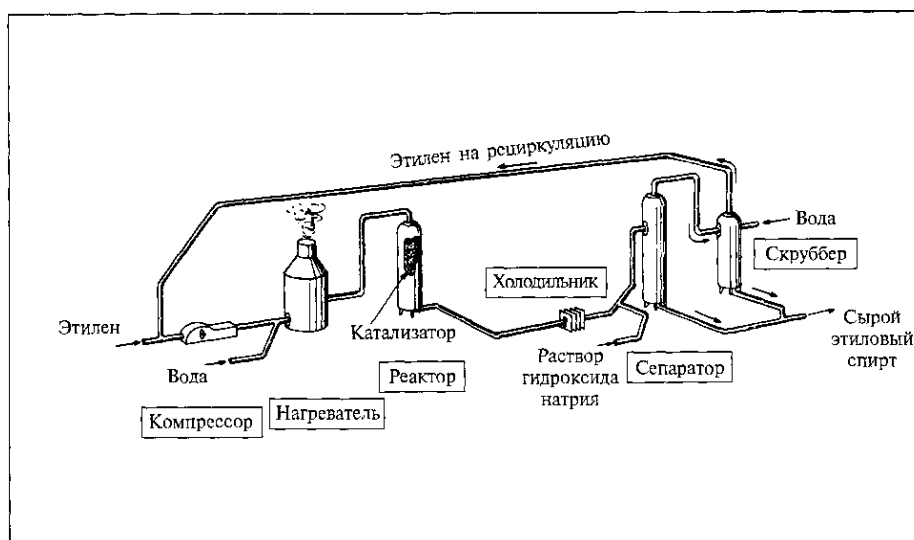


Рис. 13.2 Производство этанола

### *Технические аспекты*

**Области применения.** Этиловый спирт долгое время использовался как полупродуктов производстве ацетальдегида и уксусной кислоты. Однако вследствие недавних достижений в области прямого окисления этилена (на сегодняшний день более 80% ацетальдегида производится прямым окислением) это направление быстро сходит на нет.

Этиловый спирт до сих пор пользуется спросом как растворитель для средств личной гигиены (лосьон после бритья, средство для полоскания рта), косметики, фармацевтических препаратов и даже для покрытий. Этанол является предшественником этилхлорида, который применяется в производстве тетраэтилсвинца, диэтилового эфира и этилацетата — растворителя, используемого в производстве покрытий и пластмасс (когда вы нюхаете жидкость для снятия лака с ногтей, вы вдыхаете именно этилацетат).

В США этанол также широко используют в качестве автомобильного топлива под названием «бензоспирт». Надо сказать, что в данном случае источником этилового спирта является не нефтехимическая, а пищевая промышленность. Налоговые льготы, предоставляемые производителям этилового спирта из зерна, позволили этому виду автомобильного топлива конкурировать с бензином, производимым из нефти. Однако указанные

льготы не распространяются на нефтехимические источники этилового спирта, так что последний способ остается за бортом. Даже если цены на нефть поднимутся, затраты на сырье для получения этилового спирта, скорее всего, возрастут пропорционально, и бензиновый рынок останется экономически закрытым для этанола из нефтехимических источников.

**Свойства и работа с веществом.** Этиловый спирт — это бесцветная горючая жидкость (хорошо подходит для факелов), имеющая характерный запах, который ни с чем не спутаешь. Он растворим в воде (в том числе и в содовой) в любых соотношениях. Промышленность выпускает спирт крепости 190 proof (95-процентная водно-спиртовая азеотропная смесь) и «абсолютный» (крепость 200 proof). Часто этиловый спирт денатурируют, чтобы избежать уплаты высокого налога, связанного с производством спирта крепостью 190 и 200 proof. Для того чтобы спирт не употребляли в качестве алкогольного напитка, в него обычно добавляют метанол и/или формальдегид.

Из-за горючести этанол перевозят в соответствии с правилами, принятыми для опасных грузов.

### **Свойства этанола**

|                         |                     |
|-------------------------|---------------------|
| Температура замерзания  | −137,9°F (−114,1°C) |
| Температура кипения     | 179,2°F (78,3°C)    |
| Относительная плотность | 0,789 (легче воды)  |
| Удельный вес            | 6,58 фунт/гал       |

### **Изопропиловый спирт**

В принципе изопропиловый спирт (ИПС) может быть получен прямой гидратацией, но из-за жестких условий, которые требуются для осуществления такого процесса, он является энергоемким, «вот в чем трудность». Поэтому более предпочтительным способом получения ИПС считается косвенная гидратация. Благодаря более низкой температуре и

давлению, этот метод оказывается более экономически выгодным (этилен не вступает в такую реакцию при низких температурах, поэтому для получения этилового спирта данный способ непригоден).

Требования к сырью для производства ИПС не являются строгими. Можно использовать пропилен нефтепереработки, даже с небольшой примесью этана и этилена, так как  $C_2$ -углеводороды и пропан не вступают в реакцию, а просто проходят через реактор. Собственно говоря, в процессе косвенной гидратации осуществляется как бы разделение  $C_3$ -углеводородов, потому что при каждом проходе через реактор около 50% пропилена превращается в ИПС, что, в конце концов, дает пропан высокой степени чистоты.

#### *Технологическая схема*

Пропилен поглощается концентрированной серной кислотой с образованием моноизопропилсульфата, который после гидролиза водой дает ИПС и разбавленную серную кислоту. Пропилен подают в нижнюю часть колонны-реактора (рис. 13.3), снабженной перегородками, обеспечивающими тесный контакт реагентов. В верхнюю часть реактора поступает концентрированная (85-процентная) серная кислота.

Потоки кислоты и пропилена движутся навстречу друг ДРУГУ, при этом около 50% пропилена взаимодействует с серной кислотой с образованием моноизопропилсульфата. Реакция является экзотермической, поэтому для поддержания температуры на уровне 70—80°F (20—25°C) содержимое колонны нужно непрерывно охлаждать. Это необходимо, чтобы свести к минимуму образование побочных продуктов, прежде всего полимеров пропилена. Прочие олефины (обычно состава  $C_4$  и  $C_5$ ), содержащиеся в пропиленовом сырье, будут поглощаться серной кислотой с образованием сульфатов и бисульфатов; их необходимо отделить в колонне очистки. Выход ИПС (т.е. доля пропилена, превратившегося в ИПС) составляет 70%.

Пропилен, выходящий из верхней части реактора, может быть возвращен в процесс (хотя это и не показано на рис. 13.3). Иногда сырье необходимо разделить или прибавить к нему некоторое количество пропилена химического сорта для установления необходимой концентрации пропилена. Эфлюент из нижней части реактора поступает в емкость, облицованную свинцом, где его разбавляют водой и перегретым паром, за счет чего концентрация непрореагировавшей серной кислоты резко снижается до 20%. При смешении серной кислоты с водой выделяется тепло, и этого тепла в сочетании с небольшим количеством перегретого пара достаточно для гидролиза моноизопропилсульфата с образованием ИПС. При добавлении дополнительной порции пара сырой ИПС мгновенно испаряется из емкости для разбавления и поступает в ректификационную колонну. Поток разбавленной  $H_2SO_4$  направляют на очистку и концентрирование для повторного использования.

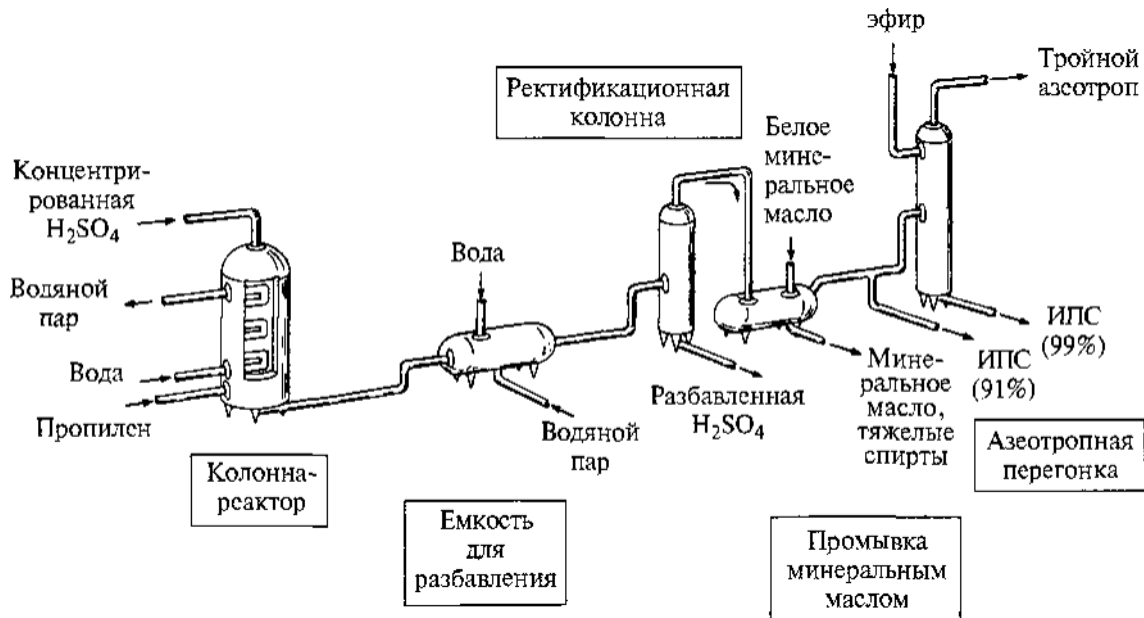


Рис. 13.3. Производство изопропилового спирта

В ректификационной колонне отгоняется азеотропная смесь ИПС с водой, содержащая 91% спирта. Большая часть прочих органических веществ выходит вместе с этой фракцией. Смесь промывают минеральным маслом

для удаления  $C_4$ -,  $C_5$ -спиртов и высших спиртов, затем обрабатывают гипохлоритом натрия и получают бесцветный (как вода) технический изопропиловый спирт, все еще являющийся азеотропной смесью с водой (содержание ИПС - 91%).

Как и в случае этилового спирта, для получения «абсолютного» ИПС (содержащего не менее 99% спирта) готовят тройной азеотроп. С этой целью прибавляют диизопропиловый эфир, который образует тройную азеотропную смесь с водой и ИПС. В целом идея аналогична описанной выше.

### Материальный баланс

| Сырье                          | Масса, фунты |
|--------------------------------|--------------|
| Пропилен                       | 900          |
| Вода                           | 385          |
| Серная кислота (85-процентная) | 1235         |
| <b>Продукты</b>                |              |
| Изопропиловый спирт            | 1000         |
| Серная кислота                 | 1235         |
| Побочные продукты              | 285          |

Возможно, вы задаете себе вопрос, почему же в этом процессе образуется *изопропиловый* спирт, а не нормальный — *н-пропиловый*. В результате прямой или косвенной гидратации любого алифатического олефина, за исключением этилена, всегда получается спирт, в молекуле которого гидроксильная группа находится у того атома углерода при двойной связи, где меньше атомов водорода.

### Технические аспекты

**Области применения.** В 1980 г. более 50% производимого ИПС использовали для получения ацетона (диметилкетона). К концу 1980-х годов эта величина снизилась до менее чем 10%. Установки, выдающие одновременно фенол и ацетон, почти полностью вытеснили технологию получения ацетона из ИПС.

В наши дни ИПС применяется в первую очередь как растворитель для красок, синтетических смол, средств личной гигиены и косметики и при производстве электронной техники. Он используется также как полупродукт на пути к изопропиловым сложным эфирам и для производства пероксида водорода.

Некоторое время ИПС применяли в качестве присадки к бензину для предотвращения перебоев в работе двигателя в холодную погоду, однако позднее он был в значительной степени заменен диизопропиловым эфиром.

Естественно, ИПС используется как спирт для растираний, благодаря нетоксичности его паров, низкой температуре кипения (испарения) и умеренной теплоте испарения. Изопропиловый спирт быстро «высыхает», но в отличие от, например, жидкого бутана при этом не заморозит вас.

**Свойства и работа с веществом.** Изопропиловый спирт — бесцветная горючая жидкость с характерным запахом спирта для растираний. Он смешивается с водой в любых соотношениях, как и большая часть органических растворителей. Промышленность выпускает следующие марки ИПС: технический (91% основного вещества), химический (98%) и «абсолютный» (более 99%). Изопропиловый спирт транспортируют в цистернах по железной дороге, в металлических бочках на грузовиках и прочими обычными видами транспорта, но поскольку это вещество может воспламеняться, оно считается опасным грузом и требует соответствующей маркировки.

#### **Свойства изопропилового спирта**

|                         |                    |
|-------------------------|--------------------|
| Температур замерзания   | -129,1°F (—89,5°C) |
| Температура кипения     | 180,5°F (82,5°C)   |
| Относительная плотность | 0,785 (легче воды) |
| Удельный вес            | 6,55 фунт/гал      |

## Бутиловый спирт и 2-этилгексанол

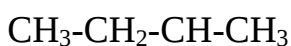
При описании спиртов существует некая договоренность, касающаяся расположения гидроксильной (ОН) группы в молекуле. В зависимости от того, у какого атома углерода — первичного, вторичного или третичного — находится гидроксильная группа, различают первичные, вторичные и третичные спирты соответственно. Например, в С<sub>4</sub>-спиртах гидроксильная группа может быть присоединена следующим образом:

1. к первичному атому углерода, т.е. к атому, связанному лишь с еще одним атомом углерода;
2. к вторичному атому углерода, т.е. к атому, связанному с двумя другими атомами углерода;
3. к третичному атому углерода, т.е. к атому, связанному с тремя другими атомами углерода.

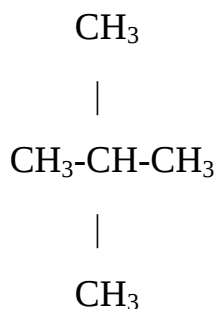
Другими словами, С<sub>4</sub>-спирты могут быть такими:



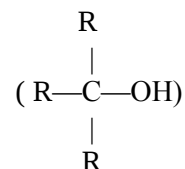
нормальный бутиловый спирт,  
н-бутиловый спирт (н-БС),  
первичный спирт (R-CH<sub>2</sub>-OH)



*втор*-Бутиловый спирт (*втор*-БС),  
вторичный спирт (R-CH-OH)



*трет*-бутиловый спирт (ТБС)  
третичный спирт



**н-Бутиловый спирт (н-БС)** был впервые выделен в 1920-е годы как побочный продукт при производстве ацетона брожением кукурузного

крахмала. В настоящее время этот способ практически не используется. Небольшое количество *n*-БС до сих пор получают из ацетальдегида, однако основным источником *n*-БС является оксосинтез.

Эта реакция используется в разных процессах для наращивания длины олефиновой цепи на один атом углерода. Взаимодействие олефина с синтез-газом (смесью монооксида углерода и водорода, описанной как раз в предыдущей главе) проходит в присутствии кобальтового катализатора. В результате получается смесь альдегидов (молекул, содержащих группу СНО), которые можно гидрировать до спиртов. Важным свойством этого процесса является образование в нем только первичных спиртов, в то время как в большей части соответствующих нефтехимических процессов получают вторичные спирты.

Попилен      Синтез-газ

$\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \textit{n}\text{-Масляный альдегид} + \text{Изомасляный альдегид} \rightarrow$   
 $\textit{n}\text{-Бутиловый спирт} + \text{Изобутиловый спирт (ИБС)}$

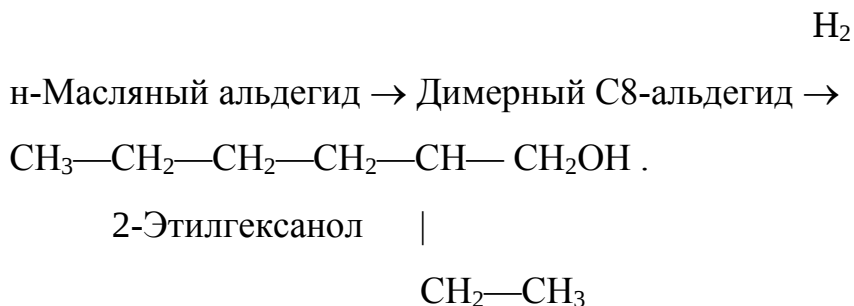
В результате образуются оба С4-альдегида и первичных С4-спирта, однако спрос на *n*-БС намного превышает спрос на его изомер (ИБС). За счет проведения процесса в мягких условиях можно повысить соотношение *n*-БС: ИБС, хотя общий выход продуктов при этом снижается. Кроме того, «обмануть» реакцию и понизить выход продуктов мзо-строения можно за счет рециркуляции изомасляного альдегида. В большинстве процессов общее соотношение выходов нормальных и изо-изомеров составляет 4: 1.

**2-Этилгексанол (2-ЭГ)**, который иногда называют 2-этилгексиловым спиртом, является одним из «старейших» алифатических спиртов с большой молекулярной массой. Что же у него общего с *n*-БС? Оба спирта получают из пропилена методом оксосинтеза, и в обоих случаях промежуточным продуктом является *n*-масляный альдегид.

В производстве 2-ЭГ альдегид димеризуется, т.е. реагирует сам с собой. (Вспомните: слово «димеризация» происходит от того же латинского корня -*meros* (часть), что и слова «изомер», «мономер», «полимер». Димер —

это две молекулы одного и того же вещества, химически связанные друг с другом.) Полученный димер состава  $C_8$  тоже представляет собой альдегид, и его можно гидрировать до 2-ЭГ.

*Димеризация:*



Название 2-этилгексанола станет понятным, если мы рассмотрим структуру молекулы: неразветвленная углеводородная цепь  $C_8$  называется гексил, а этильная группа  $CH_2-CH_3$  (этил) присоединяется ко второму справа атому углерода — т.е. находится в положении

### Технологическая схема производства н-БС

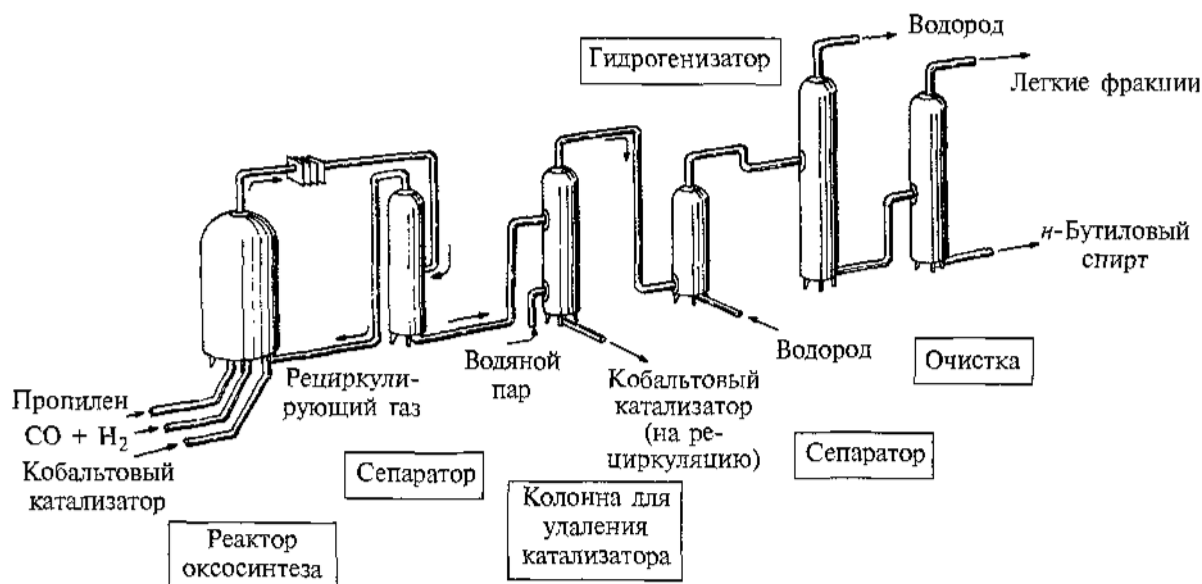


Рис. 13.4 Оксосинтез н-бутилового спирта

Сырье, поступающее на установку для производства н-БС (рис. 13.4), — это пропилен химического сорта, синтез-газ и маслорастворимая соль кобальта — нафтенат кобальта (в виде раствора в пропилене). Сырье подают

в реактор при постоянной температуре, равной 250—300°F (120—150°C), и давлении 3500—4000 psi (245—280 атм). На выходе из реактора поток содержит непрореагировавшие газы, катализатор и альдегиды. В сепараторе давление снижается, и непрореагировавшие газы направляются на рециркуляцию. Стадия гидрирования проходит обычным образом — в реакторе, заполненном катализатором, где альдегиды смешиваются с водородом при температуре 200—300°F (100—150°C) и давлении 600—1200 psi (42—84 атм). В качестве катализатора обычно применяют хромит никеля или меди на инертном носителе, на

пример кизельгуре, силикагеле или оксиде алюминия. По окончании реакции сырые бутиловые спирты разделяют и очищают перегонкой.

### *Технологическая схема производства 2-ЭГ*

Первая стадия процесса, вплоть до получения «-масляного альдегида, идентична описанной выше для н-БС. Но затем масляный альдегид димеризуют, чтобы получить 2-ЭГ (эту реакцию иногда проводят в присутствии щелочного катализатора, и тогда она называется альдольной конденсацией). На некоторых заводах оксосинтез и альдольная конденсация комбинируются (эта технология называется процессом «альдокс»).

В альдольном методе масляные альдегиды и водород подают в реактор, заполненный никелевым катализатором, при температуре 300°F (150°C) и давлении 2500 psi (175 атм). Выход 2-ЭГ после перегонки эфлюента составляет 93%.

В ранних технологиях перед реакцией димеризации требовалось отделять изомасляный альдегид, но в дальнейшем разработка более эффективных катализаторов позволила осуществлять одновременное промышленное производство C<sub>4</sub>-спиртов и 2-ЭГ.

### *Технические аспекты*

Области применения. Первоначально, в 1920-е годы, основным стимулом для получения н-БС являлось его использование в качестве

растворителя для лаков. В наши дни эта область применения значительно расширилась. Пары *n*-БС, которые выделяются при сушке лака, нетоксичны и фактически не горючи. Другие быстро растущие области применения *n*-БС — пластификаторы и химические полупродукты, в основном для производства простых и сложных эфиров, используемых в покрытиях на водной основе и клеях.

Наиболее важным направлением применения 2-ЭГ является производство из него ди-2-этилгексилфталата (также известного как диоктилфталат) — попробуйте прочитать любое из этих названий в субботу вечером! — пластификатора, используемого для повышения гибкости поливинилхлорида. Около 65% 2-ЭГ идет на получение этого пластификатора. Кроме того, расширяется производство 2-этилгексилакрилата, который используют для изготовления строительного клея и покрытий. Остальные области применения 2-ЭГ — промышленные растворители, диспергирующие и смачивающие средства, а также полупродукты.

**Свойства и работа с веществами** *n*-Бутиловый спирт и 2-этилгексанол — это нелетучие бесцветные нетоксичные жидкости с относительно высокими температурами кипения; *n*-БС малорастворим в воде, а 2-ЭГ вообще нерастворим. Существует несложное правило, позволяющее предсказывать растворимость веществ: «подобное растворяет подобное». Метанол во многом схож с водой, потому что в обоих случаях ( $\text{CH}_3\text{-OH}$  и  $\text{H-OH}$ ) гидроксильная группа является важной составной частью молекулы. Это верно и для этилового спирта, и для ИПС. Но в *n*-БС и особенно в 2-ЭГ гидроксильная группа — это только малая часть молекулы, в то время как более существенной оказывается длинная углеводородная цепь. Эта аналогия между соединениями и растворителями, включая органические, обычно не нарушается, и всегда «подобное растворяется в подобном».

**Свойства н-БС**

|                         |                    |
|-------------------------|--------------------|
| Температура замерзания  | -129,1°F (-89,5°C) |
| Температура кипения     | 243,1°F (184,3°C)  |
| Относительная плотность | 0,811 (легче воды) |
| Удельный вес            | 6,75 фунт/гал      |

**Свойства 2-ЭГ**

|                         |                    |
|-------------------------|--------------------|
| Температура замерзания  | -94,0°F (-70,0°C)  |
| Температура кипения     | 363,7°F (184,3°C)  |
| Относительная плотность | 0,834 (легче воды) |
| Удельный вес            | 6,94 фунт/гал      |

Промышленность выпускает технические сорта н-БС и 2-ЭГ (от 98 до 99% основного вещества). Перевозка обоих спиртов может осуществляться обычными видами транспорта, при этом маркировка, соответствующая опасным грузам, не требуется.

*Вторичные и третичные бутиловые спирты*

Вторичные и третичные бутиловые спирты (*втор-БС* и *трет-БС*) производятся посредством поглощения бутена и изобутилена концентрированной серной кислотой. Этот процесс аналогичен методу косвенной гидратации, описанному выше для ИПС.

*втор-БС* — это бесцветная высококипящая жидкость (т.кип. 212°F (100°C)) с приятным запахом, а *трет-БС* — белое твердое вещество (т.пл. 78°F (25°C)) с камфорным запахом. Промышленность выпускает «технические» сорта обоих спиртов (99% основного вещества). При их перевозке требуется маркировка, соответствующая опасным (коррозионно агрессивным) материалам.

## Высшие спирты

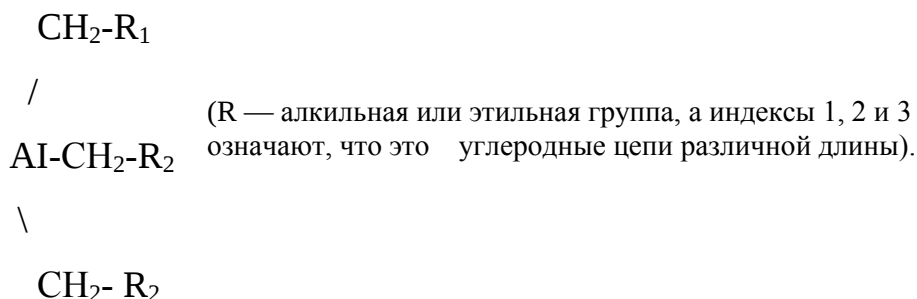
Спирты, молекулы которых содержат от 8 до 18 атомов углерода ( $C_8$ — $C_{18}$ ), в основном превращают в различные производные или используют как пластификаторы и де-тергенты. Поэтому их часто называют спиртами-пластифи-каторами (от  $C_8$  до  $C_{12}$ ) и спиртами-детергентами (от  $C_{12}$  до  $C_{18}$ ).

Существует три способа получения высших спиртов, два из них — чисто синтетические, а в третьем помогает Матушка Природа.

- *Оксосинтез*- превращение внутренних олефинов, или  $\alpha$ -олефинов. (Символ « $\alpha$ » означает, что двойная связь в молекуле олефина распоогаается между первым и вторым фтомоми углерода.)
- *Реакция Циглера* — олигомеризация этилена.
- *Гидрирование эфиров жирных кислот*, получаемых из ко-косового масла, пальмового масла или сала.

Оксосинтез проводят абсолютно так же, как описано несколькими абзацами выше: олефин и синтез-газ смешивают, образуется альдегид, который затем гидрируют в спирт. Процесс преимущественно используется для получения спиртов состава от  $C_8$  до  $C_{12}$  и реже — высших спиртов.

Спирты Циглера, названные так по имени выдающегося химика Карла Циглера, — это первичные спирты с неразветвленной цепью и с четным числом атомов углерода. Это определение выглядит весьма конкретным, та-ковым оно и является. Способ, которым спирты «выращиваются», не предполагает появления боковых цепей. Он основан на использовании триэтилалюминия,  $Al(C_2H_5)_3$ , в качестве источника молекул этилена (или способа их присоединения). В процессе роста молекулы, т.е. полимеризации, этильная группа просто присоединяется к «хвосту» предыдущей эгильной группы, поэтому образующаяся прямая цепь может содержать 2, 4, 6 и т.д. атомов угле-рода:



Алкильная цепь обычно состоит из 8—18 (или даже больше) атомов углерода, ее длина определяется условиями проведения процесса и свойствами катализатора.

Для получения самих спиртов углеводородная цепь должна быть отделена от алюминия. Это осуществляется за счет окисления алюминия воздухом. Гидролиз при обработке водой дает гидроксид алюминия, вода также является источником гидроксильной группы для спирта. Смесь сырых спиртов затем промывают и разделяют перегонкой.

Природные спирты получают из растительных масел. Растительные масла содержат триглицериды, аналогичные тем, которые в наши дни принято избегать при соблюдении диеты. По иронии судьбы, триглицерид по химическому строению - это сложный эфир, образованный глицерином и тремя молекулами жирной кислоты, что выглядит как специальный скрытый план для прибавки веса. Так или иначе, содержание природных триглицеридов в широко распространенных растительных маслах очень высоко; обработкой метиловым спиртом жирные кислоты можно отделить от глицерина, а гидрирование в мягких условиях превращает кислоты в спирты. Спирты, как обычно, разделяют перегонкой.

Кстати, термин жирные кислоты означает всего лишь то, что в природе эти кислоты присутствуют в животных и овощных жирах.

**Области применения.** Высшие спирты являются важным сырьем в производстве сложных эфиров с высокой молекулярной массой (фталаты, адипаты, сульфаты), которые применяют как пластификаторы и для переработки в анионные и неионогенные детергенты. Значительным

преимуществом детергентов с прямой (неразветвленной) углеводородной цепью является их биоразлагаемость. Поэтому такие вещества широко используют в качестве мягких жидких средств для мытья посуды, более жестких порошкообразных средств для стирки или обычного мыла в кусках.

Прочие, менее важные области применения высших спиртов - растворители для лаков, синтетические смазки, парфюмерные препараты, противопенные средства, гербициды и присадки к смазочным маслам.

### Резюме

Молекулы спиртов содержат характерную группу ОН. Существуют различные способы введения этой группы в молекулы углеводов: использование синтез-газа как источника кислорода и некоторых других фрагментов для получения метанола, *n*-бутилового спирта и 2-этилгексанола; прямая гидратация этилена в этанол (этиловый спирт) и двухступенчатая (косвенная) гидратация при получении изопропилового спирта из пропилена.

Спирты с высокой молекулярной массой производят из этилена методом оксосинтеза, олигомеризации и гидратации этилена или прямого гидрирования встречающихся в природе, а точнее, в кокосовом и пальмовом маслах и сале эфиров жирных кислот. Эти спирты используют в производстве пластификаторов и биоразлагаемых детергентов.

### Упражнение

1. Почему нельзя получить чистый этиловый спирт фракционированием смеси этилового спирта и воды? Что такое «смесь с постоянной температурой кипения»? Приведите четыре примера таких смесей из этой главы и один из гораздо более ранней (подсказка: используйте предметный указатель).

2. Почему *n*-гексильовый спирт намного хуже растворяется в воде, чем изопропиловый?

3. Из бушеля зерна (1 бушель равен 35,2 л) производится около 2,6 гал этилового спирта (95% спирта и 5% воды). Затраты на брожение составляют 50 центов на галлон спирта, а зерно продается по 2,50 дол. за бушель. Если эксплуатация установки по производству этанола требует 30 центов на галлон, какова максимальная цена, которую можно заплатить за этилен, чтобы синтетический этиловый спирт остался конкурентоспособным по сравнению с «природным»?