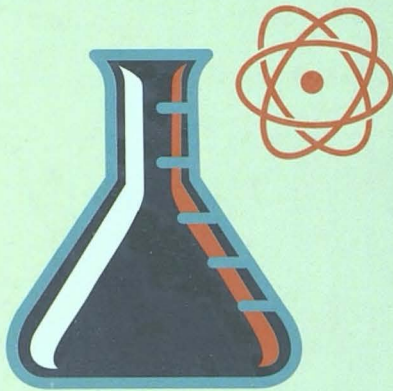


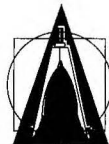
P2017
353
K

Х. Суербаев

ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА



FOLIANT



ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

Х. Суербаев

Технология нефтехимического синтеза

Учебник

2-е исправленное и дополненное издание

*Рекомендован Министерством образования и науки
Республики Казахстан для организаций технического
и профессионального образования*

ИЗДАТЕЛЬСТВО
FOLIANT

Астана-2017

УДК 665.6/7
ББК 35.514
С 893 ✓

Рецензенты:

Джиембаев Б.Ж. – доктор химических наук, профессор
Конуспаев С.Р. – доктор химических наук, профессор

С 89 Суербаев Х.
Технология нефтехимического синтеза: Учебник / Х. Суербаев. –
2-е издание, испр. и доп. – Астана: Фолиант, 2017. – 216 с.

ISBN 978-601-302-398-4

В учебнике изложены основы технологии нефтехимического синтеза. Приведены сведения о видах сырья нефтехимических производств, процессах выделения и разделения углеводородного сырья из нефти и газа и основах технологии наиболее важных нефтехимических синтезов. Большое внимание уделено химизму промышленных нефтехимических процессов.

Учебник предназначен для учащихся среднего профессионального образования (колледжей), обучающихся по специальности «Нефтегазовое дело».

УДК 665.6/7
ББК 35.514

ISBN 978-601-302-398-4

© Суербаев Х., 2011
© Издательство «Фолиант», 2011
© Суербаев Х., испр. и доп., 2017
© Издательство «Фолиант», 2017

Содержание

Введение	5
Глава 1. Предмет нефтехимии	
1.1. Нефтехимическая промышленность.....	6
1.2. История развития нефтехимической промышленности.....	7
1.3. Характеристика основных процессов нефтехимической промышленности....	9
Глава 2. Виды сырья	
2.1. Виды углеводородного сырья нефтехимической промышленности	20
2.2. Основные направления химической переработки углеводородного сырья нефти и газа	22
2.3. Выделение и разделение углеводородного сырья из нефти	35
2.4. Выделение и разделение углеводородного сырья из нефтяных газов	52
2.5. Требования к качеству углеводородного сырья нефти и газа.....	61
Глава 3. Основные нефтехимические процессы	
3.1. Термическое и термокаталитическое разложение углеводородов	63
3.1.1. Каталитический крекинг.....	63
3.1.2. Каталитический риформинг.....	83
3.1.3. Пиролиз.....	91
3.2. Окислительная конверсия углеводородов в синтез-газ.....	117
3.2.1. Окислительная конверсия метана в синтез-газ.....	118
3.2.2. Применение синтез-газа в нефтехимической промышленности.....	121
3.3. Гидродеалкилирование и гидрирование.....	132
3.3.1. Получение ароматических углеводородов гидродеалкилированием.....	132
3.3.2. Гидрирование ароматических углеводородов.....	135
3.4. Окисление.....	137
3.4.1. Окисление парафинов.....	138
3.4.2. Окисление циклоалканов.....	147
3.4.3. Окисление алкенов.....	149
3.4.4. Окисление ароматических углеводородов.....	153
3.5. Гидратация олефинов.....	161
3.5.1. Серноокислотная гидратация олефинов.....	161
3.5.2. Прямая гидратация олефинов.....	168
3.6. Производство изобутана и изомербензина изомеризацией алканов $C_4 - C_5$	171
3.7. Алкилирование	174
3.7.1. Производство алкилбензина алкилированием разветвленных алканов алкенами.....	174

3.7.2. Производство полимербензина олигомеризацией пропилена и бутилена.....	177
3.8. Галоидирование.....	179
3.8.1. Хлорирование и фторирование алканов.....	183
3.8.2. Хлорирование ненасыщенных углеводородов.....	187
3.8.3. Хлорирование ароматических углеводородов.....	190
3.9. Нитрование	192
3.9.1. Нитрование парафиновых углеводородов.....	193
3.9.2. Нитрование ароматических углеводородов.....	194
3.10. Сульфирование	195
3.10.1. Сульфохлорирование парафинов.....	195
3.10.2. Сульфирование ароматических углеводородов.....	196
3.10.3. Промышленные процессы сульфирования.....	197
3.11. Производство серы и серной кислоты из нефтяного сероводорода	207
3.11.1. Производство серы.....	207
3.11.2. Производство серной кислоты.....	209
Литература.....	214

Введение

Нефтехимия – область химии, изучающая научные основы получения полезных химических продуктов из углеводородного сырья нефти и природного газа. При этом следует отметить, что в этот перечень добываемых из нефти и газа продуктов не входят производимые из нефти в громадных количествах моторные топлива и смазочные масла. Последние традиционно считаются продуктами нефтеперерабатывающей промышленности. Такое разделение, безусловно, носит условный характер, тем не менее оно общепринято в химии и химической технологии.

Широкое применение термина «нефтехимия» объясняется также и тем, что он объединяет (условно) в одном слове понятия, связанные как

с нефтяной, так и с химической промышленностью.

Достижения нефтехимии на практике реализуются в нефтехимической промышленности, которая является важным разделом промышленной химии. Кроме того, в настоящее время нефтехимическая промышленность развивается так быстро, что во многих промышленно развитых странах продукция ее составляет значительную, а иногда и большую часть общего химического производства.

В настоящее время нефтехимическая промышленность в Казахстане развита очень слабо. Становление и развитие нефтехимической промышленности для Казахстана, обладающего богатейшими запасами нефти и газа, является весьма актуальной и неотложной задачей.

Глава I. Предмет нефтехимии

1.1. Нефтехимическая промышленность

Как известно, тремя основными источниками сырья для производства синтетических органических продуктов являются растительные вещества, каменный уголь и нефть. Каждый из этих трех исходных материалов имеет свои преимущества, однако опыт (прежде всего с экономической точки зрения) показывает, что в странах, обеспеченных нефтью (к которым относится и Республика Казахстан), значение последней как источника сырья для химической промышленности велико, и оно непрерывно возрастает. По сравнению с каменным углем преимущества нефти состоят в том, что в ней значительно больше связанного водорода, являющегося важной составной частью органических веществ. По сравнению с растительными веществами нефть легче транспортировать и выход синтетических продуктов из нее больше, чем из такого же количества растительных веществ.

Следует, однако, отметить, что в некоторых случаях наряду с нефтью целесообразно использовать также каменный уголь или растительное сырье. Так, например, этиловый спирт производят как из этилена нефтяного происхождения, так и методом брожения растительного сырья; ацетилен получают как неполным окислением природного газа (метана), так и из угля, через карбид кальция.

В настоящее время из углеводородов нефти производится несколько тысяч видов (более 5 тысяч) органических продуктов. Виды и количество этих продуктов непрерывно растут, и доля их, по самым скромным подсчетам, составляет 25-30% общего производства продуктов химической промышленности. Если принять во внимание то, что по сумме капиталовложения химическая промышленность находится в одном ряду с такими отраслями, как металлургия и текстильная промышленность, следует признать громадность масштаба современной нефтехимической промышленности.

Несмотря на большие масштабы развития нефтехимической промышленности, с точки зрения объема потребляемого сырья они все же малы по сравнению с общими масштабами промышленной переработки нефти (нефтеперерабатывающая промышленность), которая, к сожалению, имеет топливное направление (моторные топлива, котельное топливо). Поразительно, но факт: в настоящее время в нефтехимической промышленности задействовано всего лишь около 8% суммарной мировой добычи нефти.

В общем виде современную промышленную переработку нефти и природного газа можно представить в виде следующей упрощенной схемы:



1.2. История развития нефтехимической промышленности

Промышленность химической переработки нефти зародилась в США в 1919-1920 гг. В 20-30-х годах в этой стране были разработаны промышленные методы производства и использования простейших олефинов – этилена, пропилена и бутиленов. Последние получали крекингом жидких нефтяных фракций.

Основным из разработанных промышленных процессов химической переработки олефинов в этот период была сернокислотная гидратация, приводившая к получению спиртов (которые затем дегидрировались в альдегиды и кетоны) и получению из олефинов их окисей с помощью реакции гипохлорирования. Доступность в промышлен-

ном масштабе окиси этилена и окиси пропилена привела к получению таких ценных химических продуктов, получаемых на их основе, как гликоли, сложные и простые эфиры гликолей и алканоламинов. Все эти соединения нашли широкое применение в автомобильной промышленности (антифризы, нанесение лакокрасочных покрытий и т. д.). В этот же период интенсивно проводились исследовательские работы в направлении дальнейшего нефтехимического использования нефти и газа, которые позже легли в основу многих новых технологических процессов.

После Второй мировой войны, в 40-е и 50-е годы, промышленность химической переработки нефти получи-

ла дальнейшее широкое развитие не только в США, но и в странах Европы. Была улучшена технология получения и разделения углеводородов. Появление новых конструкционных материалов привело к тому, что крекингпроцессы стали проводить в более жестких условиях, это вызвало увеличение количества и ассортимента производимых олефинов. Наладилось промышленное производство ароматических углеводородов, диолефинов и ацетилена из нефтяного сырья.

Если первоначально основным исходным сырьем для нефтехимической промышленности были олефины, то в этот период начинается широкое использование парафинов, диолефинов, ацетилена и ароматических углеводородов, производимых из нефти. Была освоена промышленная конверсия метана с водяным паром для получения синтезгаза, из которого далее стали получать синтетический метиловый спирт.

В 40-е годы было освоено промышленное производство из нефтяного сырья бензола, толуола и ксилолов, поскольку обычный источник этих ароматических углеводородов – каменноугольная смола – не мог удовлетворять растущие потребности химической промышленности.

Одновременно с увеличением ассортимента углеводородов, получаемых из нефти и подвергающихся дальнейшей химической переработке, создавались новые химические производства, для которых нефть служила потенциальным источником большинства исходных продуктов. Среди этих новых производств следует назвать

производство синтетических каучуков, синтетических волокон, пластмасс и моющих средств.

Потребность в синтетических каучуках привела к разработке нефтехимических процессов производства дивинила (из *n*-бутана и *n*-бутиленов) и стирола (из бензола и этилена).

Спрос на нейлон потребовал производства циклогексана гидрированием бензола, получаемого из нефти. Потребность в ацетатах целлюлозы вызвала организацию производства искусственного ангидрида, исходным сырьем для которого служили синтетический этиловый спирт из этилена и ацетон из пропилена. Для удовлетворения растущего спроса на искусственные смолы было освоено производство стирола, хлористого винила, формальдегида из синтетического метанола нефтехимического происхождения и мочевины из аммиака, в синтезе которого используется водород, получаемый конверсией нефтяных углеводородов с водяным паром.

Синтетические моющие средства, потребность в которых в настоящее время намного превышает потребность в жировом мыле, стали получать из нефти. Для их производства был освоен ряд интересных нефтехимических синтезов: 1) алкиларилсульфонатов алкилированием бензола либо хлорированным керосином (керилхлорид), либо олефином с разветвленной цепью, получаемым полимеризацией пропилена; 2) олефинов с длинной цепью, необходимых для производства вторичных алкилсульфатов из твердого парафина.

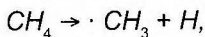
1.3. Характеристика основных процессов нефтехимической промышленности

Любая нефтехимическая технология кроме чисто химических процессов включает гидро- и аэродинамические физические процессы при транспортировании, смешении жидкостей и газов, процессы передачи тепла, диффузионные процессы. К ним относятся фракционирование, абсорбция, адсорбция, экстракция.

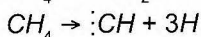
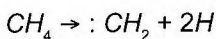
Для проектирования и эффективной эксплуатации химических реакторов и промышленных установок в целом важны данные о фазовом состоянии исходных реагентов и продуктов в условиях реакции, характере реакции (экзотермический, эндотермический), оптимальном типе системы, в которой проводится процесс (статическая, динамическая, непрерывная, периодическая, полунепрерывная), текучести и эффективности контактирования исходных реагентов, оптимальных параметрах процесса (температура, продолжительность, давление) и т. д.

Условия реакции могут решительным образом повлиять на ход реакции, механизм протекания процесса.

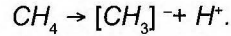
Так, в зависимости от условий реакции метан может образовывать, например, свободные метильные радикалы:



свободные метиленовые и метинные радикалы:



или гидридные ионы:



Эти частицы могут участвовать во многих последующих реакциях с образованием разных продуктов.

При оценке возможности осуществления нефтехимического процесса важны его термодинамические данные. Основным критерием при такой оценке является изменение свободной энергии (изобарного потенциала) ΔG или стандартной свободной энергии $\Delta G^\circ_{298 K}$ (ΔG°).

Для оценки возможного осуществления какой-либо реакции с точки зрения термодинамики изучается зависимость изменения стандартной свободной энергии G° от температуры. На рис. 1.1 представлена зависимость ΔG° от температуры для эндотермической реакции метана с парами воды и для экзотермической реакции образования метана из углерода и водорода.

По характеристике $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ можно определить температурную зависимость константы равновесия, так как

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

Это соотношение верно только в том случае, если концентрации (парциальные давления) компонентов в исходной смеси равны единице.

Зная зависимость стандартной свободной энергии реакции от температуры (например, эмпирическое уравнение типа $\Delta G^\circ = a + bT$), можно определить температуру, для которой $\Delta G^\circ = 0$, т.е. границу, от которой реакция может протекать самопроизвольно.

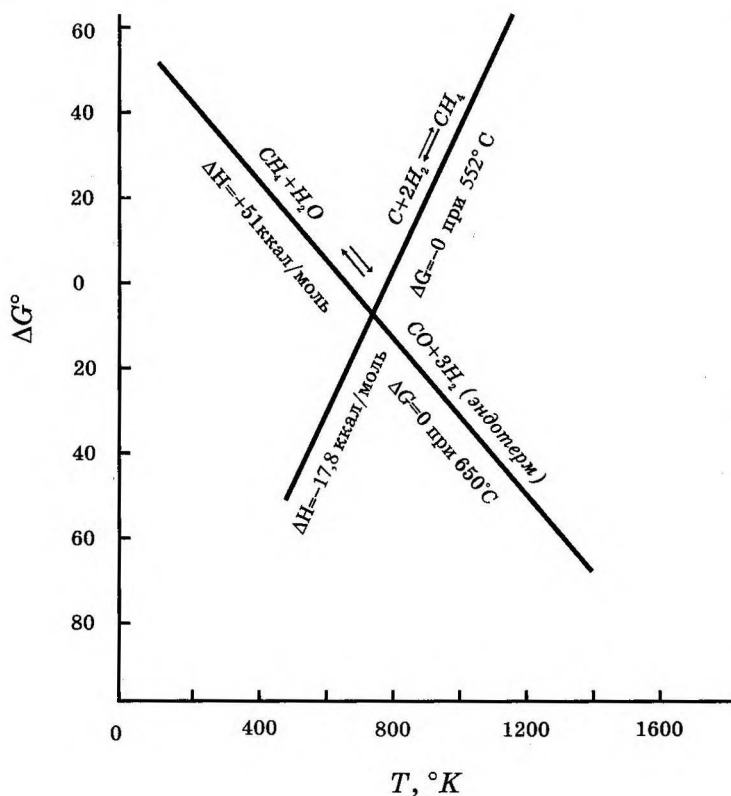
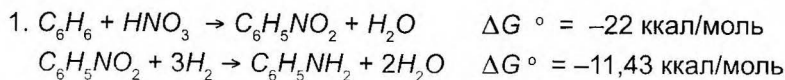
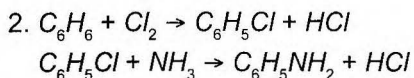


Рис. 1.1. Зависимость свободной энергии образования метана из углерода и водорода и взаимодействия метана с парами воды от температуры

Температура, при которой $\Delta G^\circ = 0$, т. е. когда реакция может протекать с одинаковой легкостью в обоих направлениях, является удобной характеристикой, которой часто пользуются в химической технологии. Эта температура, а также степень конверсии являются показателями возможности промышленного применения процесса.

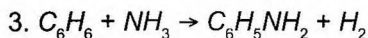
Сравнивая абсолютные величины отрицательного значения ΔG , можно сравнить вероятности протекания нескольких одновременных реакций или выяснить их определенную последовательность. Приведем значения ΔG° для нескольких различных схем реакции получения анилина:





$$\Delta G^\circ = -24 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta G^\circ = -11,2 \text{ ккал/моль}$$



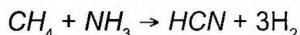
$$\Delta G^\circ = +10,28 \text{ ккал/моль}$$

Очевидно, схема (3) непригодна ($\Delta G^\circ > 0$) для получения анилина.

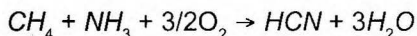
Еще один пример. Процесс $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{COOH}$ очень заманчив с экономической точки зрения, однако он неосуществим, так как $\Delta G^\circ = +85,97$ ккал/моль.

Реакции, для которых ΔG° положительно, можно все же осуществить,

если они протекают одновременно с реакциями, для которых $\Delta G^\circ < 0$. Снижение изобарного потенциала в одних реакциях перекрывает увеличение его в других, и процесс в целом протекает с уменьшением ΔG . Приведем примеры реакций такого типа:



$$\Delta G^\circ = +34 \text{ ккал/моль}$$



$$\Delta G^\circ = -130 \text{ ккал/моль.}$$

Определение всех вышеуказанных характеристик играет важнейшую роль в химической технологии. Для оценки экономической целесообразности нефтехимического производства важны данные о выходе целевого продукта, удельной производительности и степени конверсии.

Промышленные химические реакторы с точки зрения их эксплуатации можно разделить на следующие группы: периодического (котлы и автоклавы цилиндрической формы), полупериодического (такой же формы) и непрерывного действия (обычно трубчатые или колонны).

Реакторы можно классифицировать также в зависимости от других параметров, например, природы и числа реагентов, метода их контактирования, характера процесса (адиабатический или изотермический), способа передачи тепла и т. д.

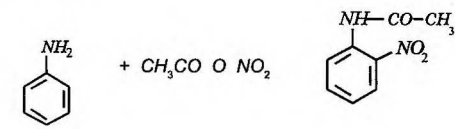
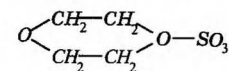
Для гетерогенных систем скорость переноса вещества между фазами (и на поверхностях раздела фаз) во многих случаях определяет величину суммарной скорости реакции и, следовательно, условия контактирования реагентов, находящихся в разных фазах.

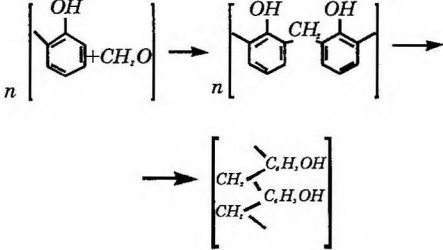
Условия перемешивания (если оно есть) имеют важное значение и для гомогенных процессов, так как перемешивание способствует гомогенизации системы и созданию одинаковой температуры во всей реакционной массе. Это особенно важно для трубчатых реакторов.

В табл. 1.1 представлены некоторые физические, гидродинамические и термохимические характеристики некоторых основных процессов, применяемых в нефтехимической промышленности.

Характеристики некоторых основных процессов нефтехимической промышленности

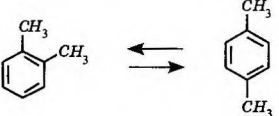
Фазовое состояние исходной смеси реагентов	Система, в которой проводится процесс	Характер реакции	Процесс	Тип реактора	Примечание
1	2	3	4	5	6
Газ (гомогенное)	Статическая (периодическая)	Экзотермическая	Полимеризация этилена при высоком давлении (1000-2000 атм) в присутствии кислорода	Цилиндрические автоклавы	—
Газ (гомогенное), включая каталитические процессы	Динамическая (непрерывная)	"	Здесь часто одновременно протекают экзотермические и эндотермические реакции, однако общий тепловой эффект соответствует экзотермическому процессу	Печи	Состав продуктов реакции зависит от соотношения реагентов, гидродинамических характеристик процесса и т. д.
"	"	"		"	—
"	"	"		Многотрубчатые реакторы	Роль вводимых в систему окислов азота до сих пор точно неизвестна

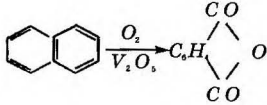
1	2	3	4	5	6
Газ (гомогенное), включая каталитические процессы	Динамическая (непрерывная)	Экзотермическая	<p>Автотермический крекинг; дегидрирование этана и пропана в соответствующие олефины</p> $2C_2H_6 + \frac{5}{2} O_2 \rightarrow C_2H_4 + 2CO + 3H_2O + H_2$	Многозубчатые печи или реакционные колонны с твердым теплоносителем	—
"	"	"	<p>Нитрование парафинов $C_1 - C_4$</p> $CH_3 - CH_2 - CH_3 + HONO_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - NO_2 + (CH_3)_2CH - NO_2 + CH_3 - CH_2 - NO_2 + CH_3 - NO_2$ <p>Галогенирование углеводородов $C_1 - C_3$</p> $C_3H_8 \xrightarrow{Cl_2} C_3H_7Cl + C_3H_6Cl_2 + HCl$ $CH_3 - CH = CH_2 \rightarrow CH_2 = CH - CH_2Cl + HCl$	Трубчатые реакторы	—
Жидкость (гомогенное)	Статическая	Экзотермическая	<p>Этерификация взаиморастворимых реагентов</p> $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$	Цилиндрический реактор	—
"	"	"	<p>Нитрование сложными эфирами азотной кислоты (нитрат амила, ацетила и т.д.)</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Сульфирование растворимыми комплексами SO3</p> <div style="text-align: center;">  </div>	"	—

1	2	3	4	5	6
Жидкость (гомогенное)	Статическая	Экзотермическая	<p>Полимеризация в растворе с promotорами (полистирол) в присутствии органических перекисей</p> $\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \rightarrow \left[-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}- \right]_n$	Цилиндрические автоклавы	-
"	Динамическая	"	<p>Поликонденсация</p> 	Цилиндрические реакторы	-
Газ – жидкость (гетерогенное)	Статистическая (периодическая)	"	<p>Присоединение серной кислоты к олефинам</p> $\text{R} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HOSO}_3\text{H} \rightarrow \text{R}-\underset{\text{OSO}_3\text{H}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Реакционные колонны или автоклавы с перемешиванием	-
			<p>Окисление уксусного альдегида для получения уксусной кислоты</p> $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	Цилиндрические реакторы	
Жидкость – газ	Статическая	"	<p>Гидрирование ароматических углеводородов</p> $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$	Цилиндрические автоклавы	-

1	2	3	4	5	6
Жидкость – газ	Динамическая (полупериодическая)	Экзотермическая	Окисление п-ксилола до терефталевой кислоты $ \begin{array}{ccc} & \text{CH}_3 & \\ & / \quad \backslash & \\ p\text{-C}_6\text{H}_4 & & \\ & \backslash \quad / & \\ & \text{CH}_3 & \\ & & \xrightarrow[20 \text{ атм.}]{\text{O}_2} \\ & & \begin{array}{ccc} & \text{COOH} & \\ & / \quad \backslash & \\ \text{C}_6\text{H}_4 & & \\ & \backslash \quad / & \\ & \text{COOH} & \end{array} \end{array} $	Цилиндрические автоклавы	–
"	"	"	Присоединение хлора к этилену для получения дихлорэтана $ \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{Растворитель}} \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 $	Цилиндрический реактор или реакционная колонна	–
"	"	"	Присоединение хлора к ацетилену для получения тетрахлорэтана $ \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{Растворитель}} \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 $	"	
"	"	"	Хлорирование бензола $ \text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 \text{ и т. д.} $	Цилиндрический реактор	–
Газ – жидкость	Динамическая (непрерывная)	"	Присоединение HCl к этилену при низких температурах для получения хлористого этила $ \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl} (\text{растворитель}) \xrightarrow[-60 \text{ }^\circ\text{C}]{\text{AlCl}_3} \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} $ Присоединение серной кислоты к олефинам $ \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HOSO}_3\text{H} \xrightarrow{14-20 \text{ атм.}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H} $	Цилиндрический реактор или колонна	–
Газ – жидкость – твердое тело (обычно гетерогенный катализ)	Статическая (периодическая)	"	Гидрирование углей	Автоклавы Реакционная колонна	–

1	2	3	4	5	6
Газ – жидкость – твердое тело	Динамическая (полунепрерывная)	Экзотермическая	Прямая гидратация олефинов (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8) $C_2H_4 + H_2O \xrightarrow{WO_3} C_2H_5OH$	Автоклавы. Реакционная колонна	–
"	"	"	Гидрирование фенола $C_6H_5OH + 3H_2 \xrightarrow[Ni]{CuO, Cr_2O_3} C_6H_{11}OH$	"	–
"	"	"	Алкилирование ароматических углеводородов низшими олефинами в присутствии $AlCl_3$ $C_6H_6 + C_2H_4 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5 - C_2H_5$	Реакционная колонна	–
"	"	"	Полимеризация (при средних давлениях) олефинов в присутствии $AlCl_3$, Na , P_2O_5 $C_2H_4 \text{ (раств.)} \xrightarrow{AlCl_3} \text{смазки}$	Цилиндрические автоклавы	–
"	"	"	$C_2H_4 \xrightarrow{Al(C_2H_5)_2, TiCl_4}$ высшие полимеры Окисление жидких и твердых парафинов $R - (CH_2)_n - CH_3 + \frac{3}{2} O_2 \xrightarrow{KMnO_4} R - (CH_2)_n - COOH + H_2O$	Реакционная колонна или реакторы с соотношением высоты и диаметра, равным 1	–
"	Динамическая (непрерывная)	"	Гетерогенный катализ: Получение бензина из окиси углерода и водорода Оксосинтез Полупериодические реакторы – изотермические или адиабатические – для реакции $C_7H_{14} + CO + H_2 \xrightarrow[175^\circ C]{200 \text{ атм}} C_7H_{15}C(O)H$ Производительность – 0,4 объема превращенного олефина на один объем реактора в 2,5 ч.	Реакционные колонны высокого давления; реакторы с псевдоожженным слоем катализатора. Цилиндрические автоклавы	–

1	2	3	4	5	6
Газ – жидкость – твердое тело	Динамическая (непрерывная)	Экзотермическая	Гетерогенный катализ: Получение метанола из синтез-газа $\text{CO} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{ZnO}} \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{CO} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Cr}_2\text{O}_3} \text{CH}_3\text{OH}$ Восстановление нитропроизводных $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Cu, Ni}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Многотрубчатые реакторы	–
Газ – жидкость – твердое тело	Динамическая (полупрерывная)	Эндотермическая	Каталитический крекинг	Многотрубчатые реакторы или реакторы с псевдожидким слоем катализатора	–
Газ – твердое тело	"	Экзотермическая	Взаимодействие олефинов с H_2S , в присутствии ThO_2 для получения меркаптанов $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{\text{ThO}_2} \text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	–	–
"	"	"	Изомеризация в присутствии катализаторов ($\text{SiO}_2, \text{FeCl}_3$) 	Трубчатые реакторы	–
"	Динамическая (непрерывная)	"	Получение цианистоводородной кислоты $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{HCN}$	Реакторы небольшого объема с катализатором в виде сит	Выход по метану 65-70%; содержание HCN в газах 6-7%. В современных процессах, проводимых в отсутствие воздуха, реакция эндотермична

1	2	3	4	5	6
Газ – твердое тело	Динамическая (непрерывная)	Экзотермическая	Получение фталевого ангидрида 	Многотрубчатые реакторы	Катализатор – окись ванадия на силикагелеб 350-380 °С. Производительность – 35 кг фталевого ангидрида на 1 м ³ катализатора в 1 ч
"	"	"	Дегидрирование циклогексана $C_6H_{12} \xrightarrow[\text{(Pt)}]{Ni} C_6H_6 + 3H_2$	То же или реакторы с псевдооживленным слоем катализатора	При 427 °С и 7 атм на катализаторах с Cr_2O_3 производительность равна 0,5 моль C_6H_6 на 1 г катализатора в 1 с; на катализаторах с 0,5% Pt производительность – 1400 моль C_6H_6 на 1 г катализатора в 1 с
Газ – жидкость – твердое тело	Динамическая (полупрерывная)	Эндотермическая	Получение водяного газа $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$	Газогенераторы	–
"	"	Экзотермическая	Гидрирование углей	Реакционные колонны	–
"	"	"	Прямая гидратация олефинов $C_2H_4 + H_2O \text{ (газ)} \longrightarrow C_2H_5OH$	Трубчатые реакторы	При 280-300 °С 70-80 атм, на катализаторе H_3PO_4 , производительность равна 200 г спирта на 1 л катализатора в 1 ч
"	"	"	Гидрирование бензола $C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{Pt} C_6H_{12}$	Цилиндрические автоклавы	

1	2	3	4	5	6
Жидкость – жидкость (гетерогенная)	Статическая	Экзотермическая	Получение нейлона $HOOC-(CH_2)_4COOH + H_2N-(CH_2)_6NH_2 \rightarrow$ $\rightarrow [C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{(CH_2)_4}-C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{NH(CH_2)_6}-N-]$ нейлон	Цилиндрические реакторы	–
"	"	"	Полимеризация в эмульсии $nCH_2=CHCl \rightarrow \left[\begin{array}{c} CH_2-CH \\ \\ Cl \end{array} \right]_n$	Цилиндрические автоклавы	–
"	Статическая	Экзотермическая	Этерификация (несмешивающиеся реагенты) $3CH_3C_6H_4OH + H_3PO_4 \xrightarrow{-3H_2O} (CH_3-C_6H_4-O)_3PO$	Цилиндрические реакторы	–
"	"	"	Нитрование $C_6H_6 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$	"	–
"	"	"	Сульфирование $C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5-SO_3H + H_2O$	"	–
"	Динамическая (динамическая)	"	Сульфирование $C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5-SO_2H + H_2O$	"	–

Глава II. Виды сырья

2.1. Виды углеводородного сырья нефтехимической промышленности

Важнейшими видами сырья нефтехимической промышленности являются низшие предельные и непредельные углеводороды, ароматические и нафтеновые углеводороды.

В нефтехимической технологии сравнительно немного процессов синтеза с получением целевых продуктов (продуктов потребления), использующих в качестве сырья газовые или нефтяные фракции (смеси углеводородов). Среди них можно отметить: некоторые процессы производства моющих средств типа алкиларилсульфонаты из крекинговых бензинов, эмульгаторы из керосина и газойля, жирные кислоты окислением смеси твердых и жидких парафинов, нафтеновых мыл (мылонафт) из керосиновых и масляных фракций, крезолы из бензиновых фракций крекинга.

В большинстве нефтехимических процессов используют практически чистые соединения – углеводороды сравнительно небольшой молекулярной массы.

Главным углеводородным сырьем для нефтехимической промышленности являются смеси газообразных, жидких и твердых углеводородов.

Природные газы состоят в основном из метана и других насыщенных углеводородов, в них также присутствуют инертные (азот, диоксид углерода) и редкие газы (аргон, ксенон). Природные газы добывают при разработке газовых и газоконденсатных (глубоко залегающих газовых, с высоким пластовым давлением) месторождений.

Попутные нефтяные газы получают как побочный продукт при добыче нефти. Эти газы растворены в пластовой нефти и при ее добыче выделяются вследствие снижения давления. Состав газов колеблется в значительных пределах (32-90% (об.) CH_4) и зависит от типа месторождения и условий добычи нефти.

Газы нефтепереработки образуются в процессах крекинга, коксования, риформинга, их также отбирают на установках стабилизации и прямой перегонки нефти. В зависимости от характера этих процессов состав получаемых газов меняется в широких пределах. Например, газ каталитического риформинга содержит до 60% водорода, остальное – насыщенные углеводороды. Газы крекинга и коксования состоят из насыщенных и ненасыщенных углеводородов.

Получение различных видов углеводородного сырья из нефти и газа

Виды сырья*

		Соединения, используемые в нефтехимической промышленности
Газы	Газы газовых месторождений (природные газы)	Насыщенные углеводороды $C_1 - C_3$
	Газы нефтяных месторождений (попутные газы)	Насыщенные углеводороды $C_1 - C_4$ и изопентан, H_2S (редко – гелий)
	Газы нефтепереработки (нефтезаводские газы)	Насыщенные углеводороды $C_1 - C_4$ и изопентан
	<ul style="list-style-type: none"> Газы первичной перегонки нефти Газы стабилизации бензинов Газы термического и каталитического крекингов (деструктивной переработки) 	Насыщенные и олефиновые углеводороды $C_1 - C_5$, H_2S , меркаптаны
Нефть	Жидкие фракции	<ul style="list-style-type: none"> Бензин стабилизации Бензин первичной перегонки и бензины термокаталитических процессов
	Твердые фракции (парафин)	<ul style="list-style-type: none"> Керосин, газойль
		<ul style="list-style-type: none"> Парафиновые фракции для сульфохлорирования, ароматические фракции для деалкилирования в нафталины, экстрагенты нафтенных кислот
		<ul style="list-style-type: none"> Жирные кислоты и высшие спирты Хлорированный парафин

Газы стабилизации нефти отличаются высоким содержанием пропана, бутана, пентана и изопентана, что делает их ценным сырьем для получения бутадиена и изопрена.

Газовые бензины обычно выкипают в интервале 30-120 °С; они содержат бутан, пентан, изопентан, а также угле-

водороды C_6 и C_7 нормального и строения.

Газовые конденсаты выкипают в интервале 40-360 °С. В них содержится 15-30% ароматических углеводородов, 25-40% нафтенных и 20-60% парафиновых (в зависимости от месторождения).

* Здесь не сказано о газообразных, жидких и твердых фракциях, получаемых при производстве синтетических бензинов (например, по реакции Фишера – Тропша), так как это процессы синтеза, хотя и служат одновременно источниками сырья.

Жидкие дистилляты и нефтепродукты, образующиеся при различных процессах переработки нефти, тоже используют как исходное сырье в нефтехимических процессах, точнее, как источник для выделения тех или иных групп углеводородов.

Так, из продуктов каталитического риформинга выделяют ароматические углеводороды, из продуктов термического и каталитического крекинга – олефины, из продуктов депарафинизации

дизельного топлива – парафины. При этом производство сырья для нефтехимического синтеза тесно переплетается с выпуском топливных нефтепродуктов. Вместе с тем выработка химического сырья в общем объеме нефтепереработки постоянно повышается.

В вышеприведенной схеме (стр. 21) приведено получение различных видов углеводородного сырья из нефти и газа.

2.2. Основные направления химической переработки углеводородного сырья нефти и газа

Парафиновые углеводороды.

В качестве исходного сырья для нефтехимической промышленности важными являются метан, этан, пропан, бутан и пентан. Важнейшим направлением применения парафиновых углеводородов является производство олефинового сырья методами пиролиза и дегидрогенизации. Парафины $C_{10} - C_{20}$ используют в производстве моющих средств, смазочных масел, эмульгаторов для синтетических каучуков и др. Чрезвычайно ценным сырьем являются парафины, состоящие из углеводородов с 18-44 атомами углерода.

Метан в настоящее время используется в основном для производства хлор- и нитропроизводных – метилхлорида, метилхлорида, хлороформа, четыреххлористого углерода, нитрометана, применяемых в качестве растворителей в различных областях техники. При пиролизе метана образуются ацетилен, сажа и водород, имеющие

важное самостоятельное значение. Перспективно использовать метан в процессах окисления для производства формальдегида, метанола и ацетальдегида (рис. 2.1), а также как сырье при микробиологическом синтезе.

Этан по направлениям переработки во многом сходен с метаном. На основе этана получают аналогичные продукты (рис. 2.2): этилхлорид и нитроэтан. Важным направлением использования этана является его пиролиз с получением этилена, одного из главных углеводородов для нефтехимического синтеза.

Пропан. При окислении пропана получают ацетальдегид, формальдегид, уксусную кислоту, ацетон. При пиролизе пропана образуются этилен и пропилен. Пропан наряду с метаном и этаном можно использовать и для получения ацетилен. Нитрованием пропана получают нитрометан, нитроэтан и нитропропан (рис. 2.1).

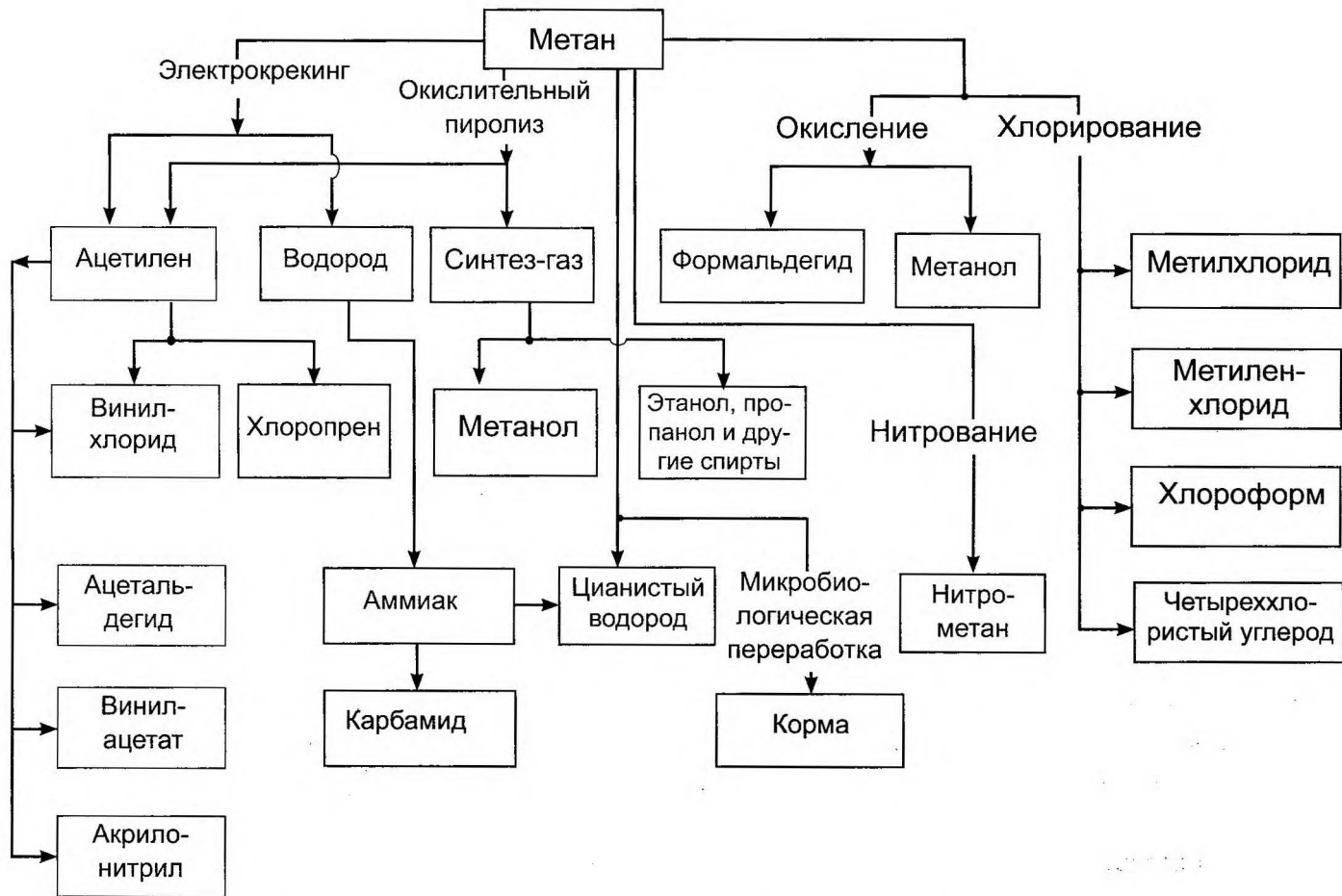


Рис. 2.1. Химическая переработка метана

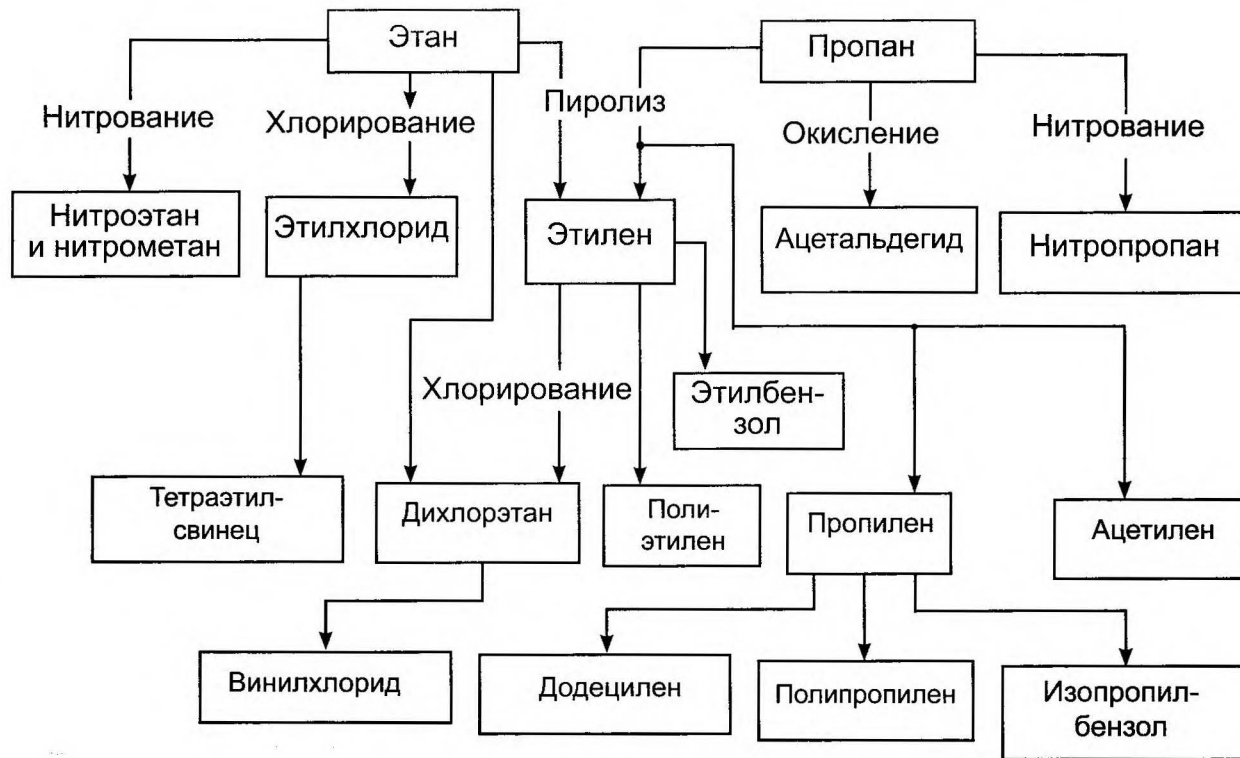


Рис. 2.2. Химическая переработка этана и пропана

n-Бутан используют в качестве сырья для производства олефинов – этилена, пропилена, бутиленов, а также ацетилена и бутадиена (рис. 2.3). При окислении бутана образуются ацетальдегид, уксусная кислота, ацетон и другие продукты. При нитровании получают 1- и 2-нитробутаны. При изомеризации *n*-бутан превращается в изобутан.

Изобутан применяют в процессах алкилирования для получения высокооктановых компонентов моторных топлив. При дегидрировании изобутана образуется изобутилен – сырье для получения бутилкаучука, полиизобутилена, полимербензина; кроме того, изобутилен является широко распространенным алкилирующим агентом.

Изопентан практически полностью перерабатывают (дегидрированием) в амилены, которые изомеризуют, дегидрируют и используют для получения изопренового каучука.

Высшие парафины ($C_{10}H_{22} - C_{40}H_{82}$) по агрегатному состоянию подразделяют на жидкие (т. пл. ≈ 25 °С) и твердые

(т. пл. $\approx 52-55$ °С). Области применения жидких и твердых парафинов различны (рис. 2.4).

Жидкие парафины ($C_{10}H_{22} - C_{20}H_{42}$) подвергают окислению для производства высших жирных кислот и спиртов, применяемых для получения синтетических моющих веществ. Для той же цели используют продукты хлорирования жидких парафинов – хлорпарафины. Кроме того, жидкие парафины являются сырьем для микробиологической промышленности, производящей белкововитаминные концентраты (БВК) – ценную добавку к кормам.

Твердые парафины ($C_{20}H_{42} - C_{40}H_{82}$) при окислении также дают высшие жирные кислоты. При термическом крекинге твердых парафинов образуются высшие α -олефины – важное сырье для производства синтетических моющих веществ (вторичных алкилсульфатов), а также алкилбензолов и алкилфенолов для производства различных водо- и маслорастворимых поверхностно-активных веществ, в том числе присадок к смазочным маслам.

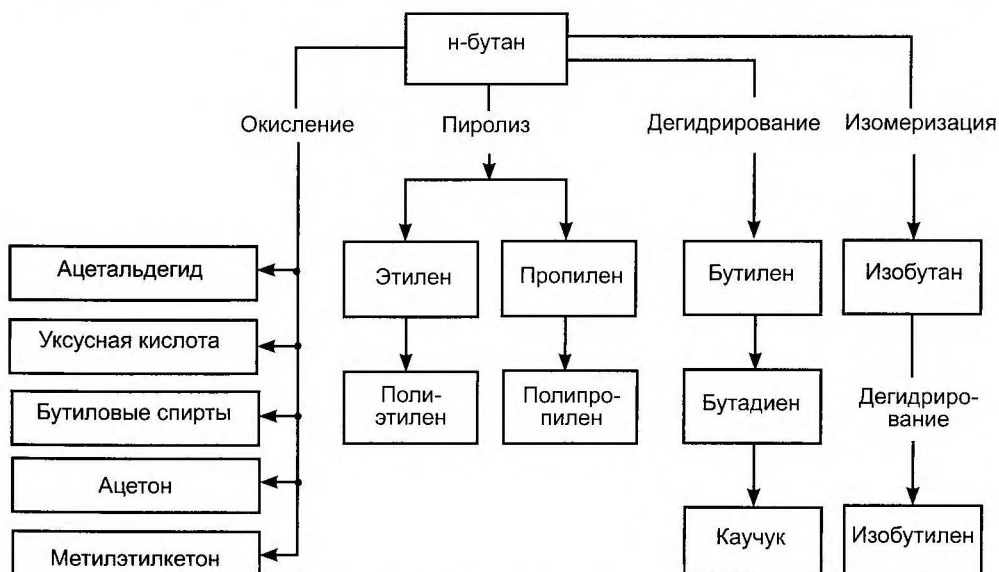


Рис. 2.3. Химическая переработка *n*-бутана

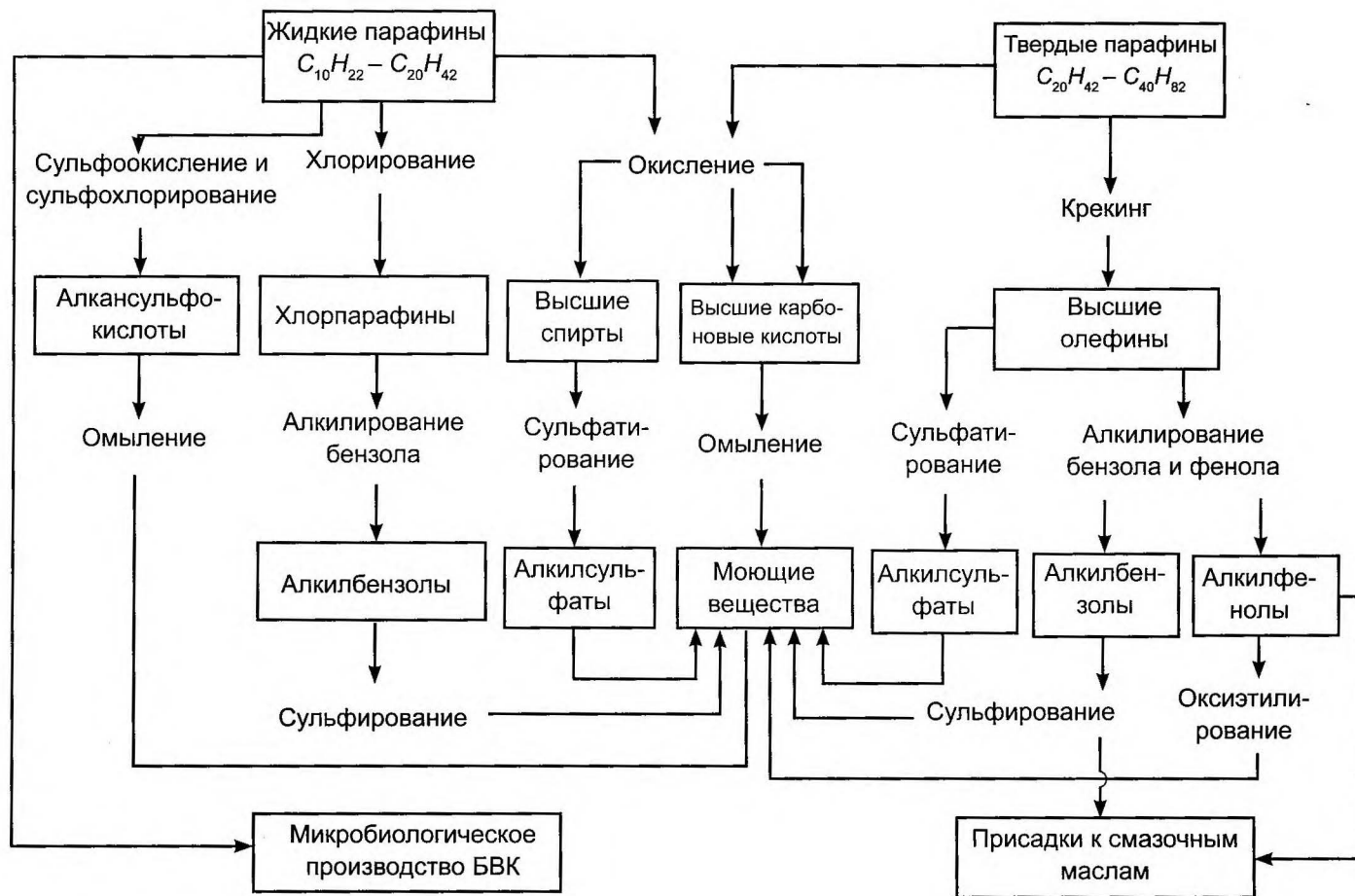


Рис. 2.4. Химическая переработка жидких и твердых парафинов

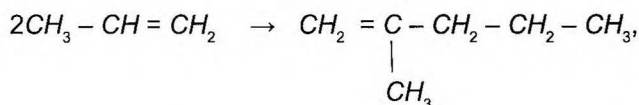
Непредельные углеводороды.

В качестве исходного сырья важными являются этилен, ацетилен, пропилен, бутилены и пентены. Из диенов наиболее ценными являются бутадиен и изопрен.

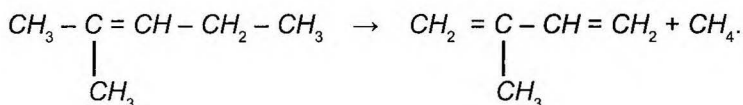
Этилен является наиболее универсальным нефтехимическим сырьем: из него получают этиловый спирт, этиленоксид, этиленгликоль, стирол, дихлорэтан и многие другие химические продукты (рис. 2.5). Однако в наибольшем количестве этилен используется для производства полиэтилена. Перспективен процесс олигомеризации этилена до высших олефинов, применяемых в качестве алкилирующих агентов в производстве различных продуктов.

Пропилен служит сырьем для синтеза изопропилового спирта, глицерина и эпихлоргидрина, пропиленоксида, α -метилстирола, изопропилбензола (кумол), акролеина и других веществ (рис. 2.6). Возрастает роль олигомеров пропилена, а также полипропилена, в ряде областей применения обладающего лучшими свойствами по сравнению с полиэтиленом. Получают распространение в качестве эластомеров и сополимеры этилена с пропиленом.

Перспективно направление использования пропилена в синтезе изопрена. Сначала получают димер пропилена (в основном 2-метилпентен-1):



который затем изомеризуют в 2-метилпентен-2 и подвергают крекингу в изопрен с отщеплением метана:



Бутилены играют весьма важную роль в нефтехимической промышленности, в основном они используются для синтеза каучуков. Наиболее массовым сырьем для производства синтетических каучуков являются бутен-1 и бутен-2 – промежуточные продукты, образующиеся при производстве бутадиена-1, 3. Сополимеризацией изопрена и изобутилена получают специальный сорт синтетического каучука – бутил-

каучук. На основе бутиленов, содержащихся в бутанбутиленовой фракции крекинг-газов, осуществляют промышленное производство алкилата – высокооктановой добавки к моторному топливу. В промышленном масштабе выпускают низко- и высокомолекулярные полиизобутилены, применяемые как загустители нефтяных смазочных масел и для других целей. Бутилены используют также для промышленного

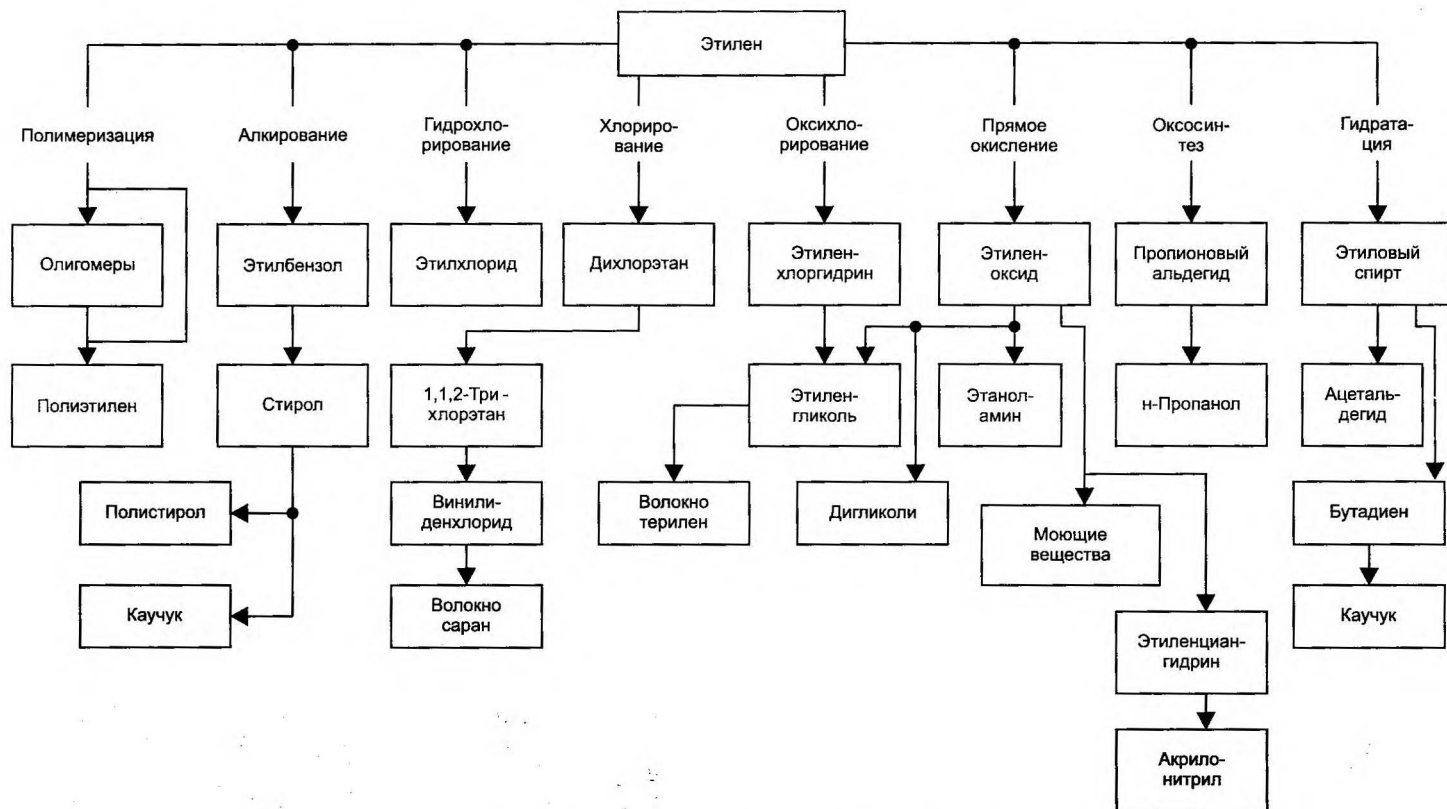


Рис. 2.5. Химическая переработка этилена

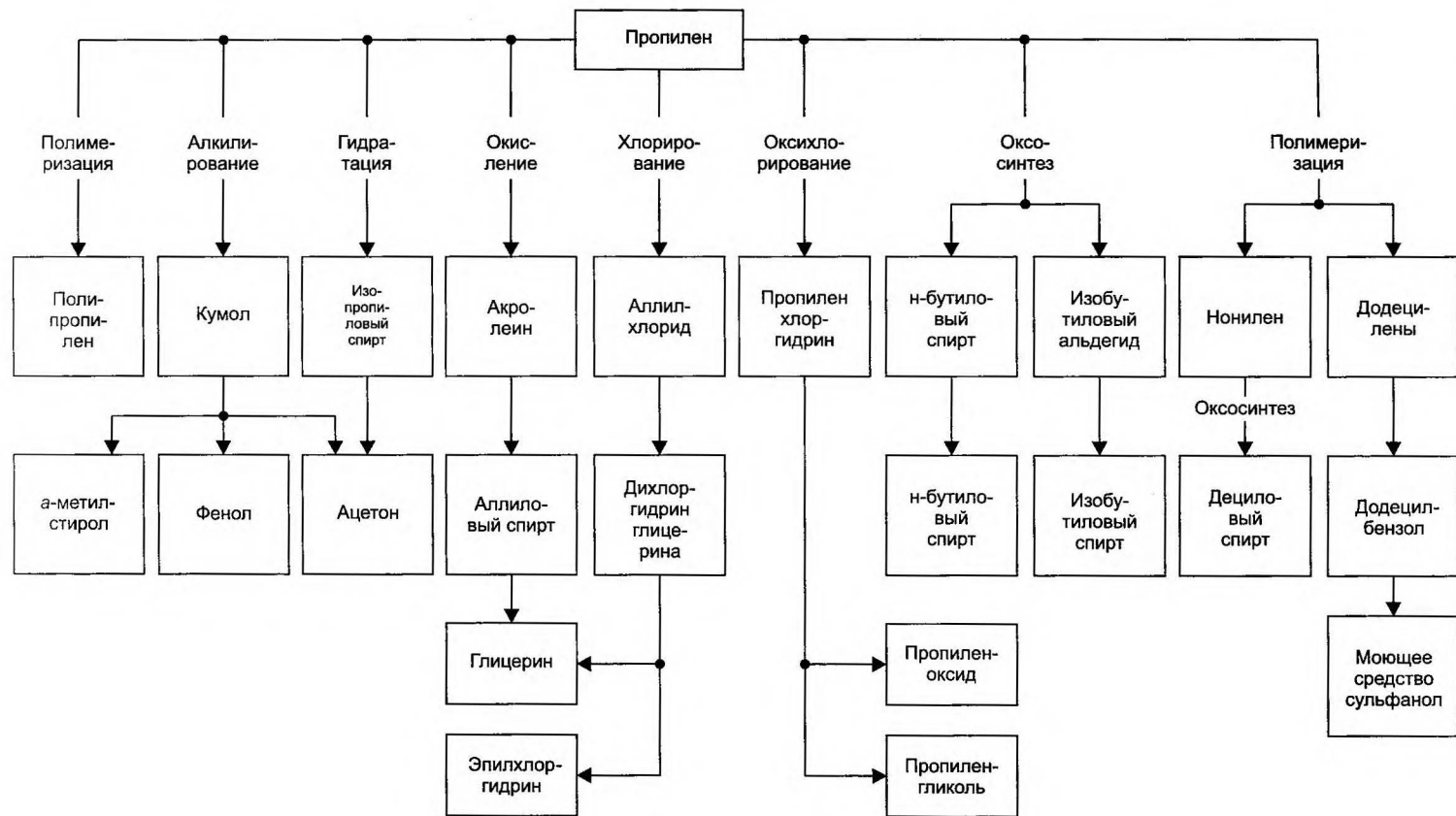


Рис. 2.6. Химическая переработка пропилена

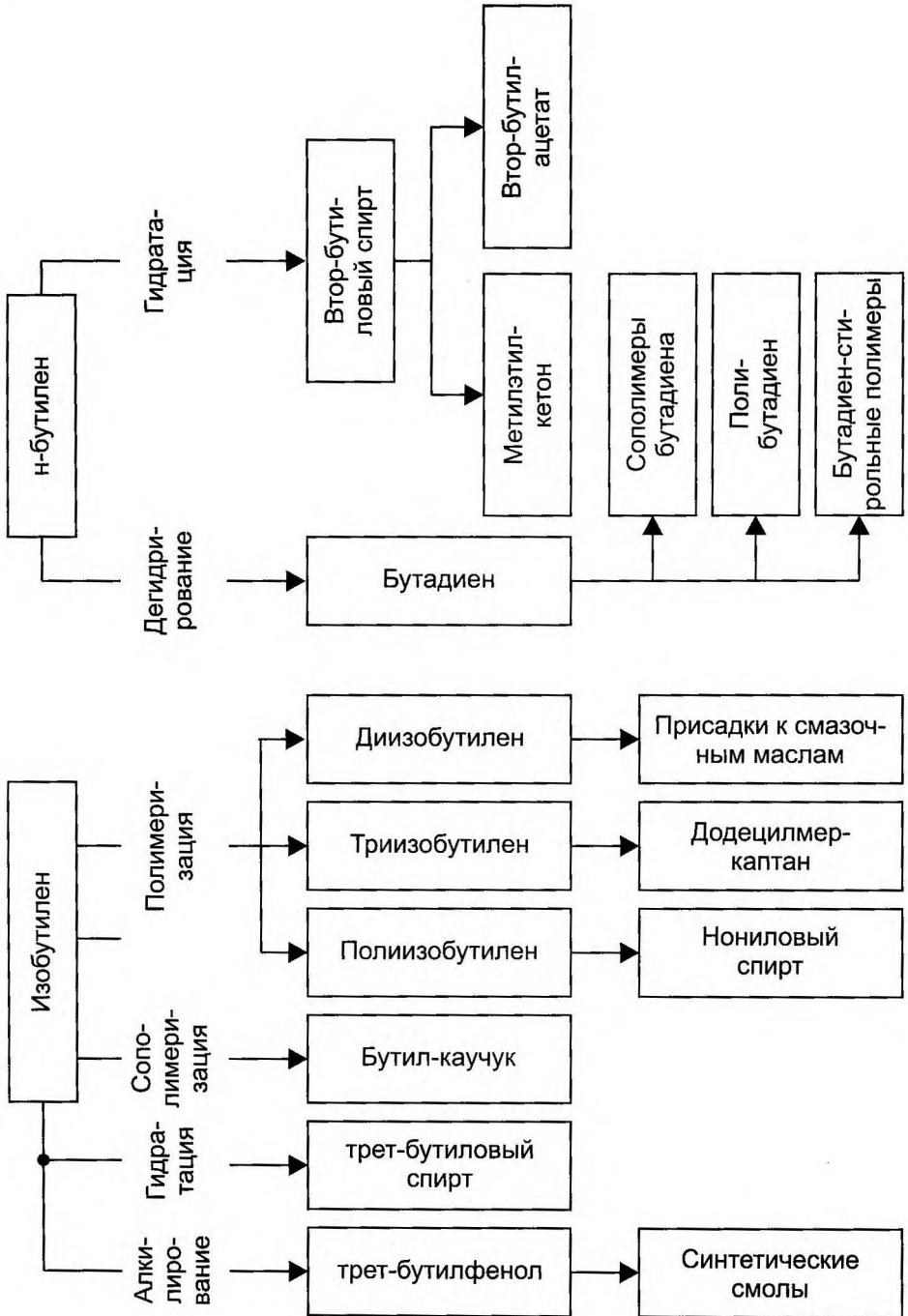


Рис. 2.7. Химическая переработка изобутилена и н-бутилена

производства вторичных и третичных бутиловых спиртов и других продуктов (рис. 2.7).

Пентены в настоящее время применяют главным образом для производства изопренового каучука. В некоторых случаях пентены олигомеризуют с получением олигомеров, используемых в качестве алкилирующих агентов.

Бутадиен-1, 3 также относится к числу важнейших нефтехимических продуктов. Он служит сырьем для синтеза различных каучуков: бутадиенового, бутадиен-стирольного, бутадиен-ме-

тилстирольного, бутадиен-нитрильного, хлоропренового. Известен ряд синтезов на основе бутадиена – получение адипиновой кислоты, циклооктана и циклодекана.

Изопрен полимеризуют с получением изопренового каучука. Кроме того, в промышленности изопрен сополимеризуют с изобутиленом, получая бутилкаучук.

Ацетилен применяется для синтеза винилхлорида, ацетальдегида, винилацетата, акрилонитрила, хлорэтиленов и др. (рис. 2.8).

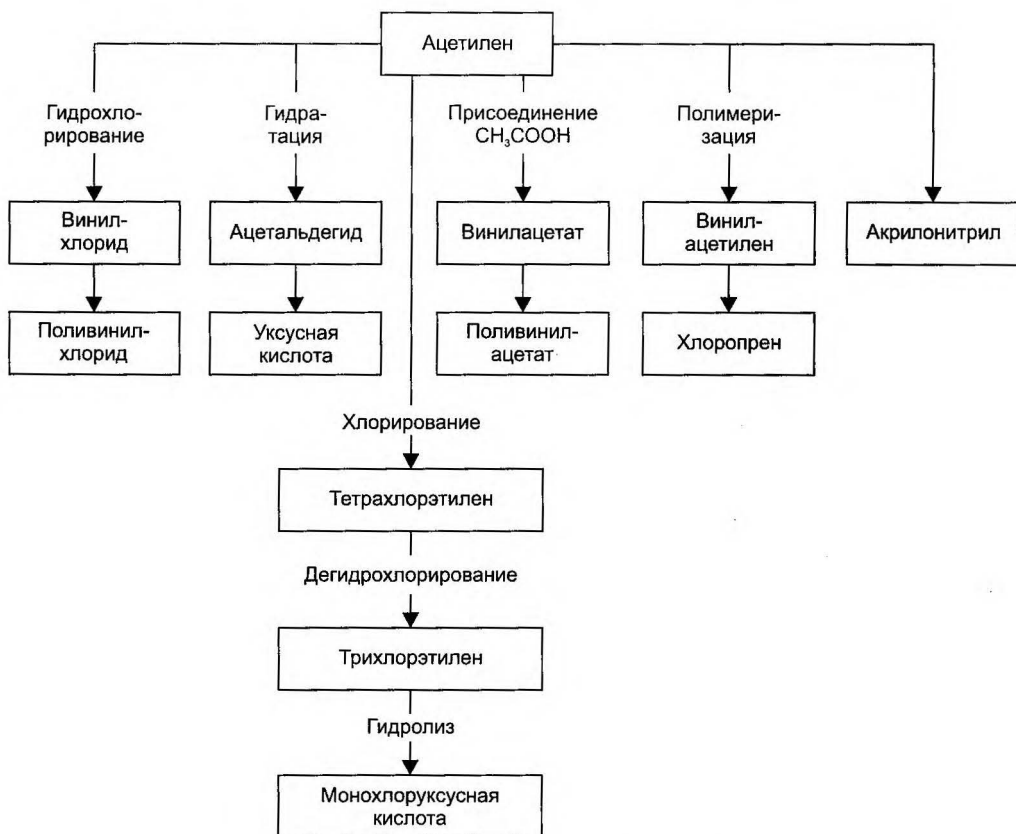


Рис. 2.8. Химическая переработка ацетилена

Додецен является полупродуктом в производстве наиболее широко применяющегося синтетического моющего средства – натриевой соли изододецилбензолсульфокислоты.

Ароматические углеводороды.

Ароматические углеводороды находят широкое применение в нефтехимической промышленности. Наибольшее значение имеет бензол, который по объему потребления сравним с этиленом. Бензол и его гомологи в наибольшем количестве получают из нефтяного сырья при каталитическом риформинге прямогонных бензинов, а также бензинов гидрокрекинга. Определенный интерес представляет получение бензола (наиболее крупнотоннажного ароматического сырья) каталитическим гидродеалкилированием толуола и ксилолов. На рис. 2.9 приведена схема получения ароматических углеводородов каталитическим риформингом.

Крупным источником ароматических углеводородов являются пиролизные смолы – побочные продукты производства олефинов. Масштабы производства пиролизных смол увеличиваются из-за общего увеличения мощностей по получению олефинов и полиолефинов, которые составляют в развитых промышленных странах несколько миллионов тонн в год. На рис. 2.10 приведена схема получения ароматических углеводородов пиролизом низкооктановых бензинов.

Сырьем для производства нафталина являются газойли каталитического крекинга, содержащие до 25% гомологов нафталина. На рис. 2.11 приведена схема получения нафталина. Еще одним источником нафталина может являться пиролизная смола, содержащая 45% нафталина.

Бензол служит сырьем для производства циклогексана, этилбензола, изопропилбензола, высших алкилбензолов и других ценных продуктов (рис. 2.12).

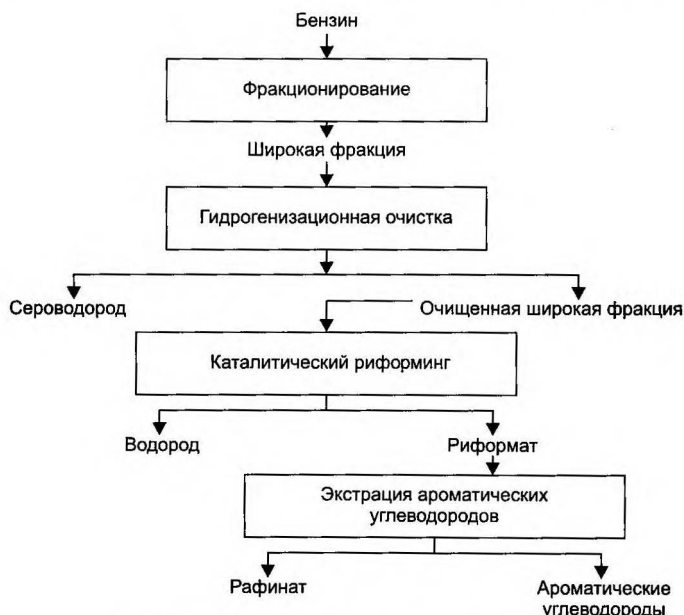


Рис. 2.9. Схема получения ароматических углеводородов каталитическим риформингом

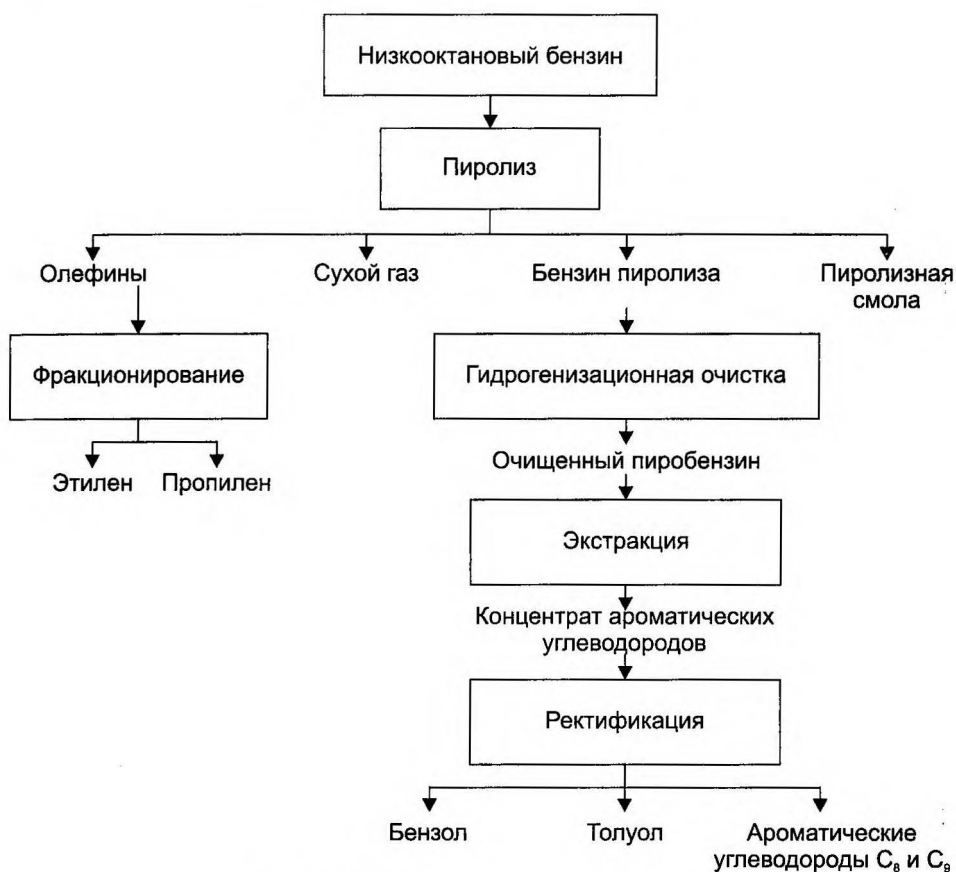


Рис. 2.10. Схема получения ароматических углеводородов при пиролизе низкооктановых бензинов

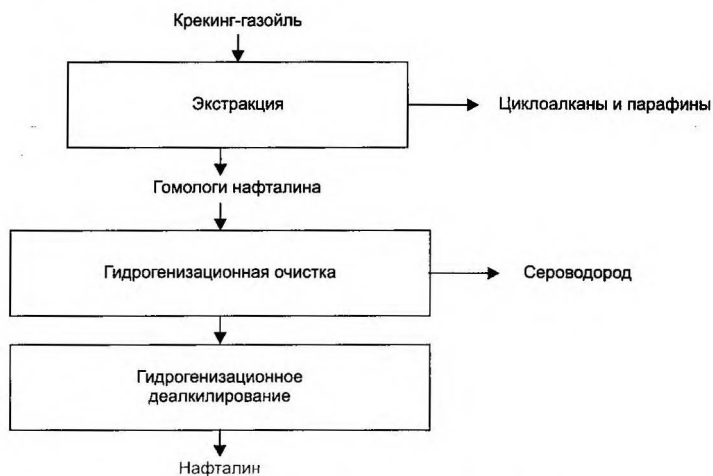


Рис. 2.11. Схема получения нафталина

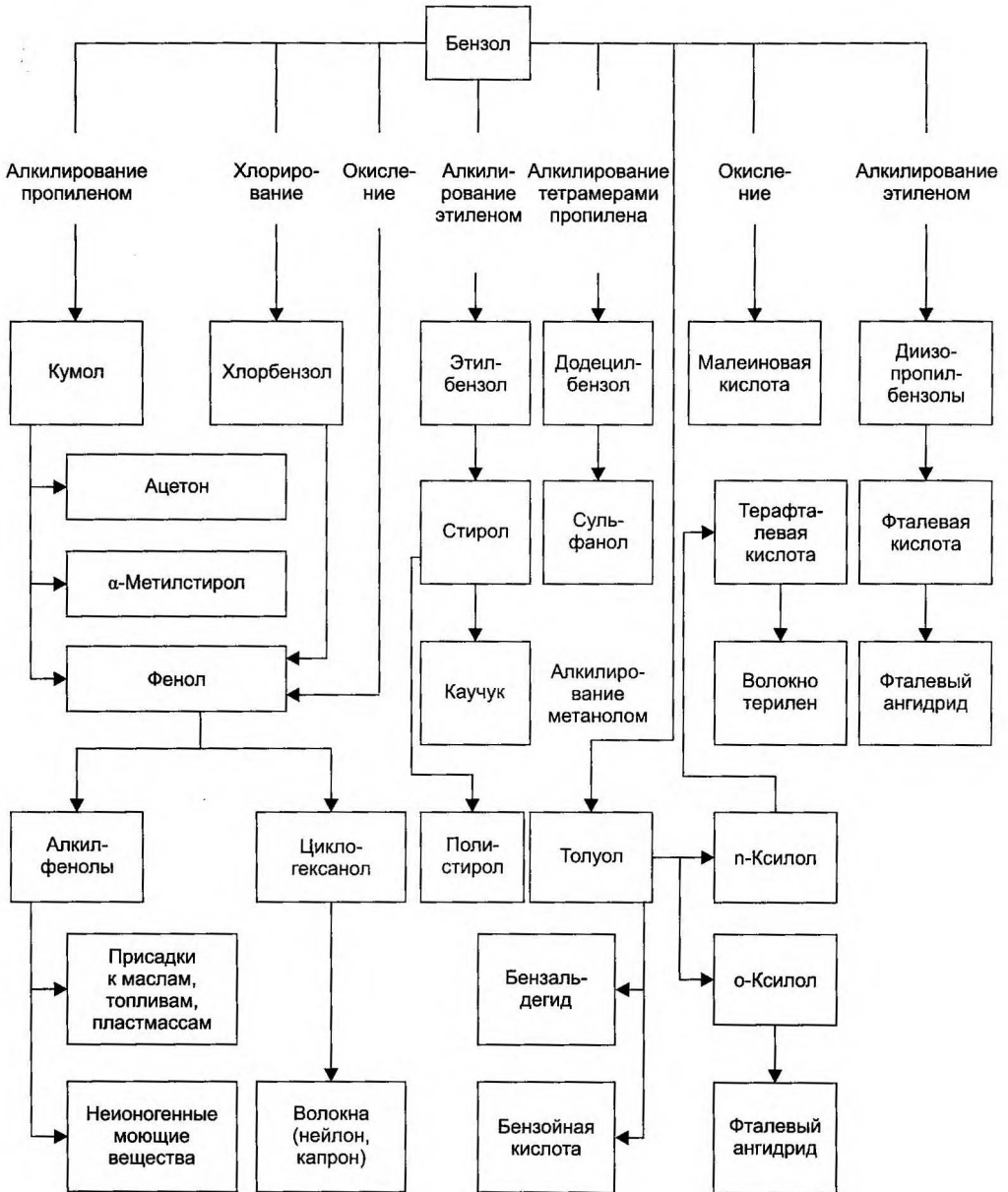


Рис. 2.12. Химическая переработка бензола

Толуол подвергают гидродеалкилированию с получением бензола. Также его применяют в производстве бензойной кислоты и бензальдегида.

Ксилолы. *п*-Ксилол в основном перерабатывают в терефталевую кислоту, которая идет на производство синтетического волокна лавсан, окислением *о*-ксилола получают фталевый ангидрид, окислением *м*-ксилола – изофталевую кислоту, идущую на производство алкидных полимеров.

Этилбензол служит сырьем в производстве стирола, идущего на производство полистирола и синтетического каучука при сополимеризации стирола с бутадиеном.

Изопропилбензол (кумол) идет на производство метилстирола, являющегося, как и стирол, мономером для синтетического каучука, и на производство фенола и ацетона.

Высшие алкилбензолы с длиной алкильной цепи $C_{10} - H_{18}$ являются ис-

ходными веществами для получения алкилбензолсульфонатов – моющих веществ, а также сульфонатных присадок к смазочным маслам, обладающих мощными свойствами.

Нафтеновые углеводороды. Важнейшей областью промышленного использования нафтенных углеводородов является превращение их в ароматические углеводороды путем каталитического риформинга.

Циклогексан из всех нафтенных углеводородов используют в нефтехимическом синтезе наиболее широко. Он служит исходным сырьем для производства адипиновой кислоты, на основе которой осуществляется синтез полиамидного волокна нейлон. Из циклогексана получают циклогексанон, который используют в синтезе капролактама, применяемого для синтеза волокна капрон. Циклогексан получают гидрированием бензола или выделяют из нефтяных фракций.

2.3. Выделение и разделение углеводородного сырья из нефти

Сырье для нефтехимической промышленности получают из нефти двумя путями. Первый состоит в том, что необходимое вещество, уже присутствующее в сырой нефти, выделяют из нее или концентрируют различными физическими или химическими методами (перегонка, экстрагирование и др.). Второй путь заключается в проведении определенных химико-технологических операций (в основном – переработка деструктивного характера). Этот путь применяется для получения углеводородов, которые в сырой нефти

отсутствуют или присутствуют в малых количествах (олефины, стирол и др.).

Индивидуальные (чистые) углеводороды или более или менее широкие нефтяные фракции, используемые в качестве сырья в нефтехимии, выделяют из нефтепродуктов, получаемых при первичных и вторичных процессах переработки нефти.

При первичном процессе переработки нефти (первичная перегонка сырой нефти) осуществляется лишь очень грубое разделение. При этом получают следующие основные фракции:

Фракция	$T_{кип.}, ^\circ C$	
Бензин	20-200	
Керосин	175-275	
Газойль	200-400	
Смазочные масла		Выше 300 (могут перегоняться только в вакууме)
Мазут		–
Гудрон		–

Упрощенная схема первичной перегонки сырой нефти представлена на рис. 2.13.

Первая стадия перегонки называется стабилизацией. Она заключается в удалении части бутанов и всего количества пропана, этана и метана,

которые в противном случае могут придать бензину нежелательно высокое давление пара. Эту операцию обычно проводят под умеренным давлением (3-5 атм) и получают жидкий дистиллят, состоящий из пентанов и более легких углеводородов.

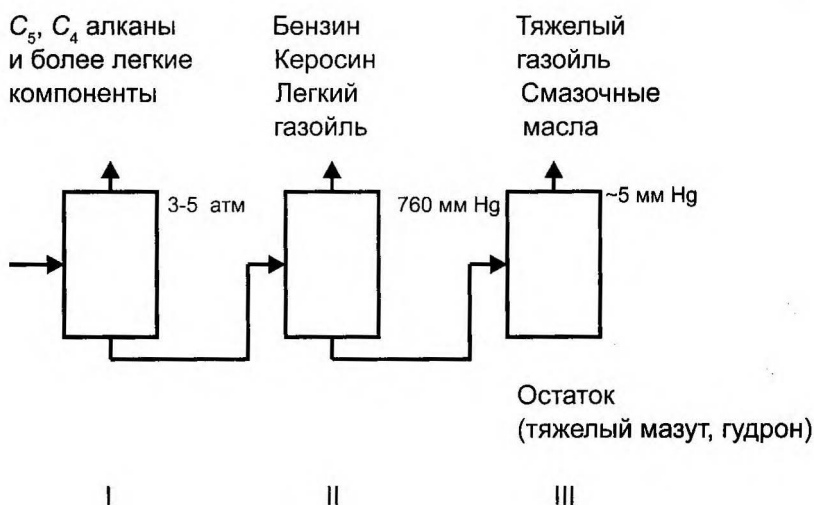


Рис. 2.13. Первичная перегонка нефти

Вторую стадию перегонки проводят при атмосферном давлении. Из колонны отбирают несколько фракций, а кубовые остатки разделяют затем на третьей стадии (колонна III) перегонкой в вакууме, иногда с водяным паром, на высококипящие фракции и неперегоняющиеся тяжелые остатки.

Продуктами простой фракционированной перегонки являются смеси углеводородов – различные фракции, из которых для нефтехимии наиболее ценными являются легкие фракции (жидкий дистиллят в стадии стабилизации и бензиновые фракции). Индивидуальные низшие углеводороды, присутствующие в этих фракциях, можно выделить лишь используя более усо-

вершенствованные методы разделения.

Все низшие парафины, до пентанов включительно, можно отделить друг от друга фракционированной разгонкой. В случае углеводородов с шестью или более атомами углерода число изомеров быстро увеличивается с увеличением молекулярного веса. Ввиду этого, а также в связи с присутствием среди углеводородов с шестью или более атомами углерода, помимо парафинов, также нафтеновых и ароматических углеводородов, простая перегонка становится неэффективной. Следует особо подчеркнуть, что выделение высших членов гомологических рядов углеводородов физическими методами

почти невозможно из-за большого числа изомеров. Таким образом, углеводороды сложного строения приходится синтезировать из более простых. Это одна из причин, определяющих важное значение низших парафинов и олефинов для нефтехимической промышленности.

Технологические схемы установок первичной перегонки нефти.

Типы установок. Атмосферные и вакуумные трубчатые установки существуют независимо друг от друга или комбинируются в составе одной установки.

Атмосферные трубчатые установки подразделяются в зависимости от их технологической схемы на установки с однократным и двукратным испарением нефти.

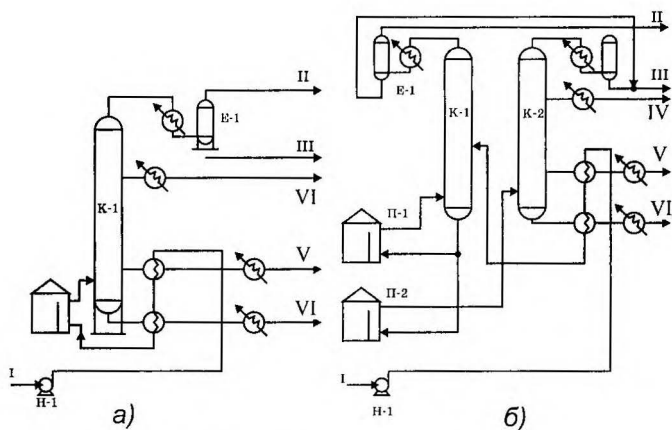


Рис. 2.14. Схема атмосферной перегонки с однократным (а) и двукратным (б) испарением нефти: I – нефть; II – газ;

III – бензин; IV – керосин; V – дизельная фракция; VI – мазут

Принципиальная схема установки с однократным испарением приводится на рис. 2.14, а. Нефть пропускается сырьевым насосом через теплообменники и трубчатую печь в ректификационную колонну. В эвапорационном пространстве происходит однократное испарение нефти. Пары нефти затем разделяют ректификацией на целевые фракции, а из жидкости также с применением процесса ректификации удаляют легкокипящие фракции.

Схема установки с двукратным испарением приводится на рис. 2.14, б.

Нагретая в теплообменнике нефть подается в так называемую *отбензинивающую* колонну. В эвапорационном пространстве этой колонны происходит испарение нефти. Поскольку нефть нагрета только до 200–240 °С, количество образующихся паров невелико, и в них в основном содержатся бензиновые фракции. На ректификационных тарелках концентрационной части колонны бензин отделяется от более тяжелых фракций и в виде паров уходит из колонны. Вместе с парами бензина удаляются пары воды, поступившей на

установку первичной перегонки с нефтью, и газы.

Полуотбензиненную нефть забирают насосом и через трубчатую печь подают в основную, *атмосферную* колонну, где происходит повторное испарение нефти и ректификация паров с выделением тяжелого бензина (смешиваемого затем с бензином, получаемым в отбензинивающей колонне), керосиновой и дизельной фракции. Остатком является мазут.

Достоинством схемы с однократным испарением является то, что легкие и тяжелые фракции испаряются совместно. Это способствует более глубокому отделению тяжелых компонентов при относительно низких (300-325 °С) температурах подогрева нефти. Установки однократного испарения компактны, имеют малую протяженность трубопроводов, требуют меньше топлива, чем другие установки.

Недостатки схемы с однократным испарением следующие:

1) при перегонке нефтей с повышенным (выше 15%) содержанием бензиновых фракций значительно увеличивается давление в теплообменниках и трубах печного змеевика, что приводит к необходимости применять более прочную и металлоемкую аппаратуру, увеличивать давление в линии нагнетания сырьевого насоса;

2) если на перегонку подается нефть, из которой плохо удалена вода, то это также приводит к повышению давления в печи и может вызвать повреждение фланцевых соединений печных труб;

3) если перегоняемая нефть недостаточно хорошо обессолена, то при ее нагреве в трубах печи будут отлагаться минеральные соли. Из-за этого происходят местные перегревы в змеевиках печей, что в конечном итоге может приводить к аварии – прогару труб.

При двукратном испарении газ, вода и значительная часть бензина удаляются из нефти до ее поступления в печь. Это обстоятельство облегчает условия работы как печи, так и основной ректификационной колонны и является основным преимуществом схемы с двукратным испарением. Схема с двукратным испарением особенно удобна в тех случаях, когда часто происходит изменение типа перерабатываемой нефти. На установках двукратного испарения устранены недостатки, характерные для установок однократного испарения.

Однако чтобы достичь такой же глубины отбора дистиллятов, как при однократном испарении, нефть на установках двукратного испарения приходится нагревать до более высокой температуры (360-370 °С). На установке с двукратным испарением удваивается количество ректификационных колонн, загрузочных насосов, растут размеры конденсационной аппаратуры.

На установках и блоках вакуумной перегонки также применяются схемы однократного и двукратного испарения (рис. 2.15). Наиболее распространены блоки с однократным испарением мазута (рис. 2.15, а). Они построены на большинстве НПЗ. Но как показал опыт эксплуатации, на таких блоках не удается получить хорошо отректированные вакуумные дистилляты с четкими пределами перегонки, необходимые для получения высококачественных масел. Среднее значение «налегания» температур выкипания смежных вакуумных дистиллятов составляет 70-130 °С.

Добиться улучшения четкости вакуумных дистиллятов можно за счет увеличения числа ректификационных тарелок. Однако такое решение не всегда приемлемо, поскольку при увеличении

числа тарелок в колонне снижается вакуум, повышается температура на нижних тарелках, может уменьшиться глубина отбора и ухудшиться качество

дистиллятов. Более рациональный путь улучшения качества вакуумных дистиллятов – перегонка по схеме двукратного испарения (рис. 2.15, б, в).

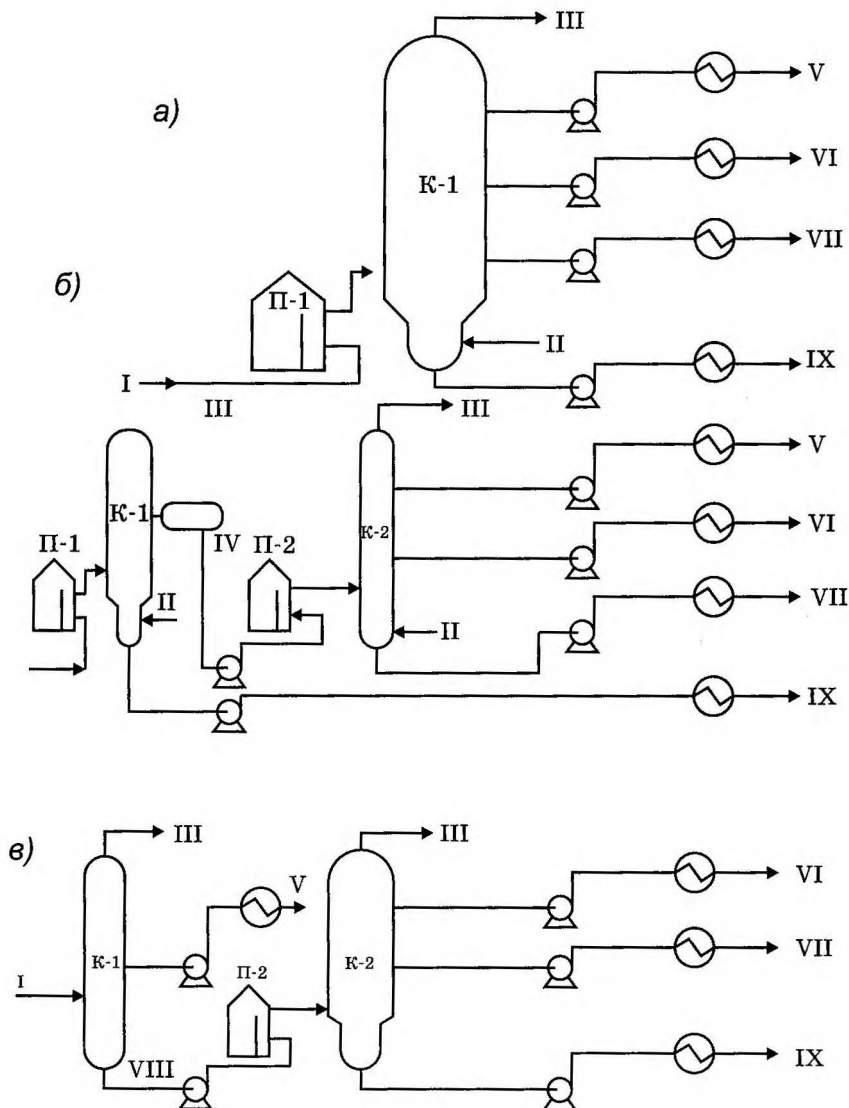


Рис. 2.15. Схемы вакуумной перегонки мазута с однократным (а) и двукратным (б, в) испарением: **I** – мазут; **II** – водяной пар; **III** – пары с верха вакуумных колонн; **IV** – вакуумный дистиллят (фракция 350-500 °С); **V, VI, VII** – масляные погоны; **VIII** – полугудрон, **IX** – гудрон

Схема, приведенная на рис. 2.15, б предусматривает отбор в первой вакуумной колонне широкой масляной фракции, которая после нагрева в печи разделяется во второй колонне на фракции с более узкими пределами перегонки. По варианту, изображенному на рис. 2.15, в, в первой вакуумной колонне от мазута отделяется в виде бокового погона легкий масляный дистиллят. Остаток – полугудрон вновь нагревается в печи и подается во вторую колонну, в которой отбираются остальные дистилляты.

При двухступенчатой вакуумной перегонке расходуются дополнительные количества топлива, пара, электроэнергии. Однако достигаемое улучшение качества масляных дистиллятов, а в конечном итоге товарных масел, компенсирует эти затраты. Среднее значение «налегания» температур выкипания снижается до 30-60 °С.

Схемы установок. На НПЗ применяются все описанные выше схемы перегонки нефти и мазута, строятся отдельно стоящие установки атмосферной и вакуумной перегонки, комбинированные атмосферно-вакуумные трубчатые установки.

На рис. 2.16 приводится технологическая схема комбинированной установки ЭЛОУАВТ производительностью 6 млн. т нефти в год, рассчитанной на переработку сернистых нефтей.

Нефть, поступающая на установку, забирается насосом Н1 и двумя потоками проходит через сырьевые теплообменники, в которых нагревается до 130-140 °С. Первый поток нефти подогревается за счет теплообмена с первым (в Т-1) и вторым (в Т-2) цирку-

лирующими орошениями колонны К-2. Второй поток проходит через теплообменники Т-3, где подогревается фракцией 350-500 °С, и Т4 – средним циркулирующим орошением вакуумной колонны К-6. Затем оба потока нефти смешиваются и поступают на блок обессоливания.

Обезвоженная и обессоленная нефть после электрообессоливания вновь делится на два потока и поступает в теплообменники. Первый поток нефти нагревается в Т-5 и Т-6 гудроном, второй в Т-7 – нижним циркулирующим орошением К-6 и в Т-8 – гудроном. Нагретая до 220-240 °С нефть поступает затем в отбензинивающую колонну К-1.

Верхний продукт К-1 конденсируется и охлаждается в воздушном и водяном конденсаторах-холодильниках ХК-1 и ХК-2, после чего поступает в рефлюксную емкость Е-1, из которой часть бензина возвращается насосом в К-1 в качестве орошения (флегмы), а балансовое количество под собственным давлением поступает в емкость Е-3.

Нижний продукт К-1 – частично отбензиненная нефть, забирается насосами Н-2 и Н-3 и направляется в трубчатую печь П-1. Из печи выходят два потока нагретой до 360 °С нефти, один из которых возвращается в колонну К-1, внося дополнительное количество теплоты, необходимой для ректификации.

Второй поток нагретой полуотбензиненной нефти поступает в атмосферную колонну К-2, где разделяется на несколько фракций. Температура нефти на выходе из печи П-1 составляет 360 °С.

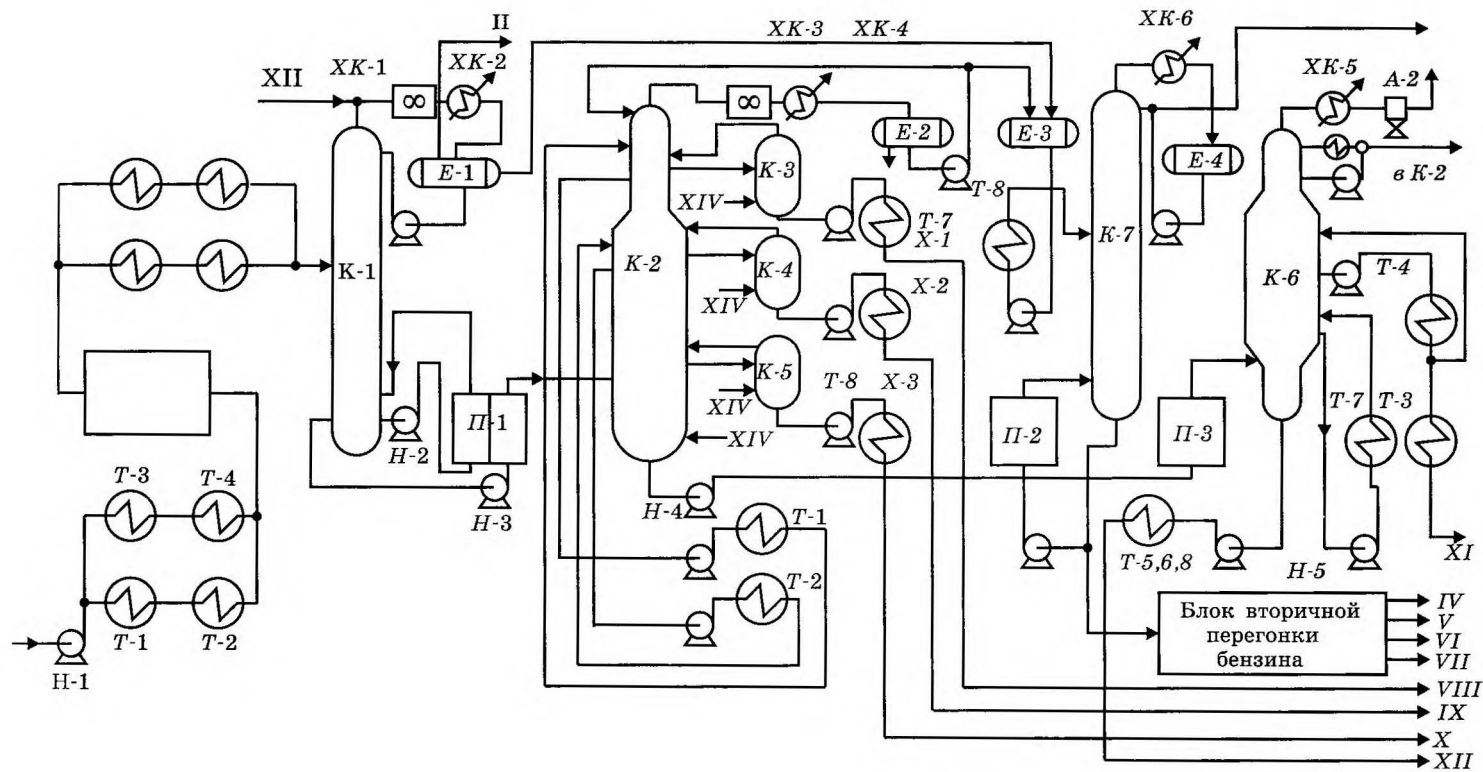


Рис. 2.16. Технологическая схема атмосферно-вакуумной трубчатой установки: I – нефть; II – газ; III – головка стабилизации; IV, V, VI, VII – узкие бензиновые фракции; VIII – фракция 180-230 °С; IX – фракция 230-280 °С; X – фракция 280-350 °С; XI – фракция 350-500 °С; XII – гудрон (фракция выше 500 °С); XIII – ингибитор коррозии; XIV – водяной пар

Для снижения температуры низа колонны и более полного извлечения из мазута светлых нефтепродуктов ректификация в *K-2* проводится в присутствии водяного пара. Пар подается в нижнюю часть колонны в количестве 1,5-2% на остаток.

С верха колонны *K-2* уходят пары бензиновой фракции с концом кипения 180 °С, а также водяной пар. Пары поступают в воздушный и водяной конденсаторы-холодильники *XK-3* и *XK-4*; После конденсации продукт попадает в емкость-водоотделитель *E-2*. Отстоявшийся от воды тяжелый бензин подается насосом в *E-3*. Часть бензина из *E-2* возвращается в *K-2* в качестве острого орошения.

Из колонны *K-2* выводятся также три боковых погона – фракции 180-230 °С, 230-280 °С, 280-350 °С. Эти погоны поступают первоначально в отпарные колонны *K-3*, *K-4*, *K-5*. В отпарных колоннах из боковых погонов в присутствии водяного пара удаляются легкие фракции. Освобожденные от легких фракций целевые продукты в жидком виде выводятся с установки, а пары легких фракций возвращаются в колонну *K-2*.

Фракция 180-230 °С перед выходом с установки проходит через теплообменник *T-7* и холодильник *X-1*. Фракции 230-280 °С и 280-350 °С также охлаждаются в соответствующих теплообменниках и концевых холодильниках.

Для улучшения условий работы колонны *K-2* и съема избыточной теплоты в колонне предусмотрен вывод двух циркулирующих орошений: верхнее (с 11-й тарелки) проходит через теплообменник *T-1* и возвращается в *K-2* на 10-ю тарелку; нижнее (с 21-й тарелки) проходит через теплообменник *T-2* и возвращается на 20-ю тарелку.

Остаток из атмосферной колонны – мазут – насосом *H-4* подают в трубчатую печь *П-3*. Мазут, нагретый в печи

до 410 °С, поступает в вакуумную колонну *K-6*. В колонне поддерживается остаточное давление 6,6 КПа. Для снижения температуры низа и облегчения условий испарения из гудрона легких компонентов в низ *K-6* вводят водяной пар.

С верха *K-6* выводят водяные пары, газы разложения, воздух и некоторое количество нефтепродукта (дизельной фракции), которые поступают в конденсатор *XK-5*. Несконденсировавшиеся газы отсасываются многоступенчатый эжектором *A-1*.

В вакуумной колонне предусмотрен отбор трех боковых погонов – с 15-й, 9-й, 5-й тарелок. Часть этих погонов после охлаждения возвращается в колонну в качестве циркулирующего орошения, предназначенного для съема избыточного тепла и улучшения условий ректификации.

Установка предназначена для перегонки мазута по топливной схеме, поэтому в качестве товарного продукта из вакуумной колонны выводят только второй погон – фракцию 350-500 °С; балансовые избытки первого и третьего погонов возвращаются в *K-2*. Остаток из вакуумной колонны – гудрон – откачивается с установки насосом через теплообменники *T-5*, *T-6*, *T-8*.

Бензиновая фракция н. к. – 180 °С из емкости *E-3* насосом подается в теплообменник *T-8*, где подогревается фракцией 280-350 °С до 170 °С, а затем – в стабилизатор *K-7*. С верха *K-7* пары головного погона – углеводороды C_1-C_4 – отводятся в конденсатор-холодильник *XK-6*, где охлаждаются до 40 °С. Из *XK-6* конденсат поступает в *E-4*. Из *E-4* часть верхнего продукта *K-7*, часто называемого головкой стабилизации, возвращается в качестве орошения в *K-7*, а балансовое количество выводится с установки. Остаток – стабильная бензиновая фракция н. к. –

180 °С – поступает в блок вторичной перегонки бензина, где разделяется на узкие фракции. Для поддержания необходимого теплового режима в *K-7* часть стабильной бензиновой фракции прокачивается насосом через печь *П-2*, где испаряется и в виде паровой фазы возвращается в *K-7*.

Вторичная перегонка нефтяных фракций. В некоторых случаях фракции, полученные при первичной перегонке, требуется разделить на более узкие погоны, каждый из которых затем используется по своему назначению. Такое разделение проводится на отдельных установках вторичной перегонки или блоках, которые включаются в состав установок АВТ и АТ. Блоки или самостоятельные установки вторичной перегонки бензина построены почти на всех НПЗ.

Установка вторичной перегонки бензина. Сырьем установки является широкая бензиновая фракция, прошедшая стабилизацию. Продукцией установки служат следующие бензиновые фракции:

1) н. к.-62 °С – используется как необходимый компонент автомобильного бензина, обеспечивающий его пусковые свойства; состоит из пентанов и изогексана, содержит также некоторое количество бутана и гексана;

2) 62-85 °С – сырье для получения бензола на установках платформинга;

3) 85-105 °С – сырье для получения толуола на установках платформинга;

4) 105-140 °С – сырье для получения ксилолов на установках платформинга;

5) 140-180 °С – используется как компонент авиационного керосина или сырье установок каталитического риформинга для повышения октанового числа.

На некоторых установках набор получаемых фракций несколько иной:

получают фракции 62-85 °С, 85-120 °С, 120-140 °С.

Технологическая схема установки. Схема установки вторичной перегонки бензина приводится на рис. 2.17. Бензиновая фракция н. к. – 180 °С через теплообменник T_1 поступает в колонну K_1 , с верха которой отгоняется фракция н. к. – 85 °С. Эта фракция затем поступает в колонну K_2 , где делится на две фракции – н. к. – 62 °С и 62-85 °С.

Фракция 85-180 °С с низа *K-1* подается в колонну *K-3*. С верха *K-3* получают фракцию 85-105 °С или 85-120 °С, а с низа – фракцию 140-180 °С. В этой же колонне в виде бокового погона отбирают фракцию 105-140 °С (или 120-140 °С). Боковой погон перетекает в отпарную колонну *K-4*, где от него отгоняются легкие фракции, возвращающиеся в *K-3*.

Тепло, необходимое для осуществления процесса ректификации в колоннах *K-1*, *K-2*, *K-3*, сообщается в нагревательных змеевиках печей *П-1* и *П-2*, через которые прокачивается циркулирующий продукт с низа колонн. Нагретый рециркулят возвращается в виде парожидкостной смеси или бензиновых паров под нижнюю тарелку соответствующей колонны.

Тепло, необходимое для отгонки легких компонентов из фракции 105-140 °С, сообщается в кипятильнике *T-3*. В качестве теплоносителя в *T-3* используется часть рециркулята колонны *K-3*, возвращающегося из печи *П-2*.

Верхние продукты ректификационных колонн *K-1*, *K-2*, *K-3* конденсируются в водяных кожухотрубчатых конденсаторах *XK-1*, *XK-2* и *XK-3*. Конденсаты собираются в рефлюксных емкостях *E-1*, *E-2*, *E-3*, из которых частично возвращаются в колонны в качестве острого орошения. Балансовое количество подается на дальнейшую пере-

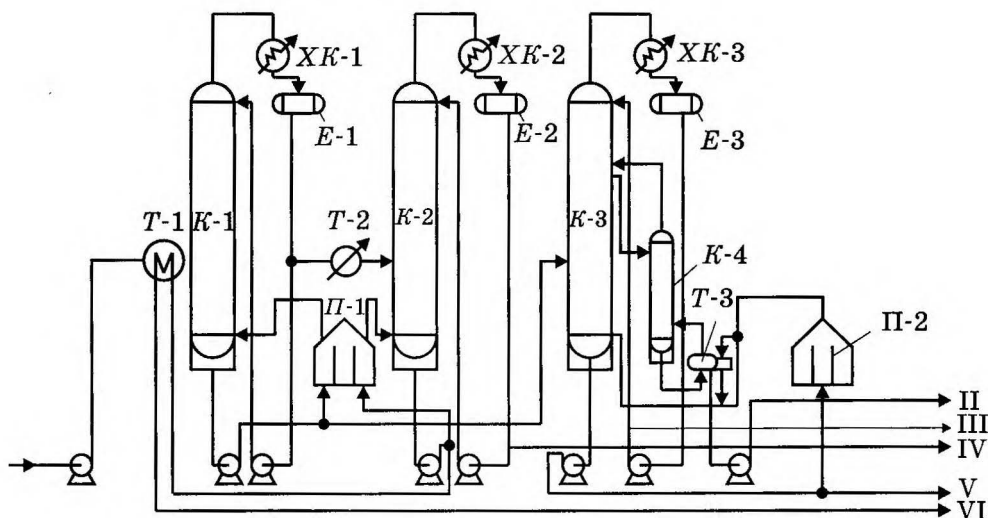


Рис. 2.17. Технологическая схема установки вторичной перегонки бензина:
 I – фракция н. к. – 180 °С; II – фракция 105-140 °С; III – фракция 85-105 °С;
 IV – фракция н. к. – 62 °С; V – фракция 140-180 °С; VI – фракция 62-85 °С

работку (верхний продукт $K-1$) или выводится с установки (верхние продукты $K-2$, $K-3$).

Физические методы разделения углеводородного сырья. Используемые в нефтехимической промышленности физические методы разделения по фазовому состоянию системы, в которой проходит процесс разделения, можно разделить на следующие классы:

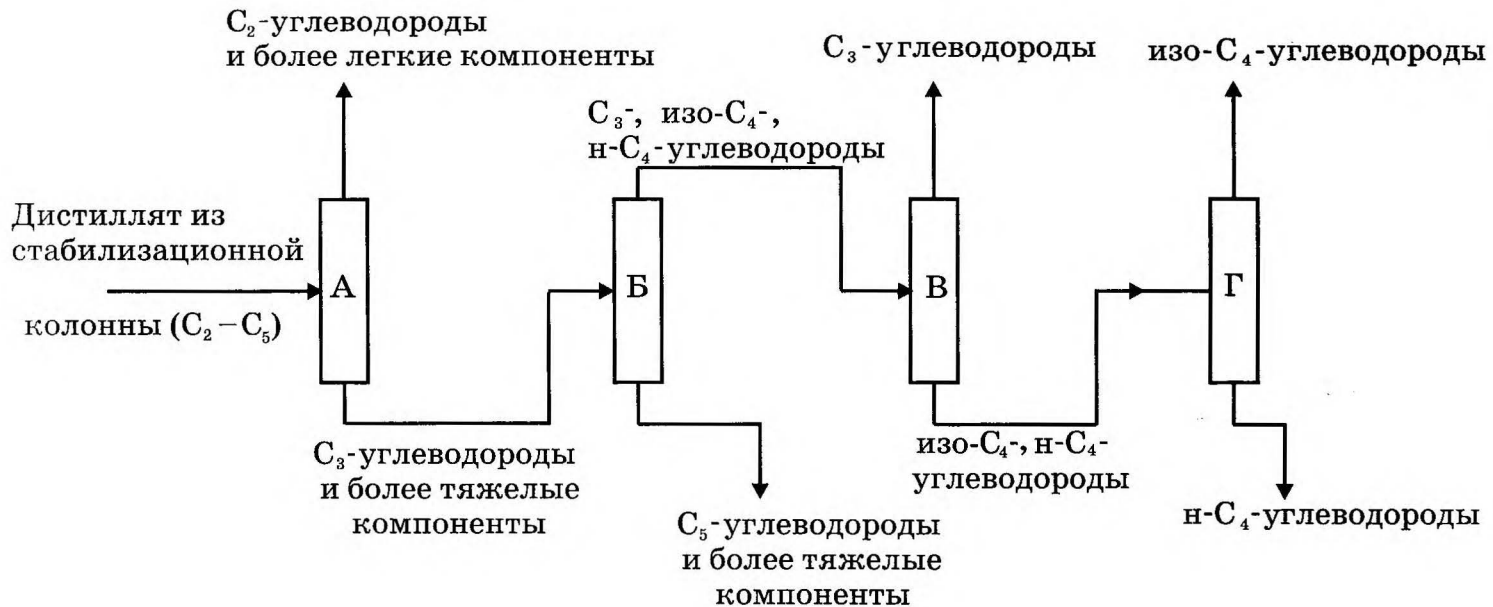
1. Системы жидкость – пар (газ).
2. Системы жидкость – жидкость.
3. Системы жидкость – твердое вещество.
4. Системы пар (газ) – твердое вещество.

Системы жидкость – пар. К методам фракционирования, в которых используются парожидкостные системы, относятся: простая фракционированная перегонка (менее 70-100 теоретических тарелок), сверхчеткая ректификация (больше 100 теоретических тарелок), азеотропная перегонка, экс-

тракционная перегонка и абсорбция жидкими растворителями.

В качестве примера приведем метод выделения пропана и бутанов из сжиженного дистиллята установок стабилизации бензина, полученного при первичной перегонке сырой нефти (рис. 2.13). Схема этого процесса разделения и режим работы колонн изображены на рис. 2.18.

Пентановую фракцию можно разделить на изопентан и n -пентан 99%-ной степени чистоты на колонне, аналогичной колонне Г. Процесс разделения сжиженного конденсата (рис. 2.18) дает представление о масштабах и режимах операций, которыми занимается нефтеперерабатывающая промышленность. Однако такие способы (простая фракционированная перегонка) уже недостаточны для разделения углеводородов с шестью и более атомами углерода; в этом случае применяются более действенные методы: сверхчеткая ректификация и другие.



Условия работы колонн	А	Б	В	Г
Число тарелок	30	30	30	50
Температура дефлегматора, °С	—	78	59	70
Температура куба, °С	—	115-140	116	84
Давление, ат	18,2	10,85	18,2	9,8
Флегмовое число	6:1	6:1	6:1	17:1

Рис. 2.18. Разделение пропана и бутанов

С помощью сверхчеткой ректификации (колонны с числом теоретических тарелок > 100) можно разделить углеводороды с разницей температуры кипения до $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если разницы в температурах кипения меньше, чем $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, то ректификация становится непрактичной.

Мерой легкости разделения компонентов в процессе перегонки является их относительная летучесть (упругость паров). В том случае, когда смесь подчиняется закону Рауля, величины относительной летучести пропорциональны давлениям паров компонентов. Если два компонента кипят при одной и той же температуре и подчиняются закону Рауля, то их невозможно разделить перегонкой.

Однако на практике смеси веществ не подчиняются закону Рауля и различия в относительных летучестях компонентов смеси можно искусственно увеличить, используя методы азеотропной или экстракционной перегонки.

При типичной азеотропной перегонке к бинарной смеси, компоненты которой кипят при близких температурах, добавляют третий компонент. Этот компонент образует с одним или обоими компонентами бинарной смеси азеотропную смесь с минимальной точкой кипения, увеличивая тем самым разницу между температурами кипения перегоняющихся фракций.

Жидкости, которые обычно выбирают для образования азеотропных смесей с углеводородами, принадлежат к полярным соединениям (амины, спирты, кетоны, вода); ароматические углеводороды иногда сами образуют азеотропные смеси с парафинами и нафтенами. Жидкости, образующие азеотропные смеси, увеличивают относительные летучести углеводородов в следующем порядке: парафины $>$ нафены $>$ олефины $>$ диолефины $>$ аро-

матические углеводороды. Это дает возможность расширить область применения фракционированной перегонки и разделить углеводороды, кипящие в одном и том же интервале температур, на указанные выше пять групп.

Различают два типа добавок, образующих азеотропные смеси: селективные и неселективные. Например, метилэтилкетон образует азеотропные смеси с парафинами, нафтенами и олефинами, но не образует их с толуолом, следовательно, этот кетон может служить селективной добавкой для выделения толуола.

Выбор добавок ограничен следующими условиями. Чтобы разница в температурах кипения между азеотропными смесями или между азеотропной смесью и углеводородами, не входящими в ее состав, была достаточной для их разделения, добавляемое вещество должно кипеть на $10\text{-}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже углеводорода, подлежащего выделению. Это вещество должно давать большие отклонения от закона Рауля и образовывать азеотропные смеси с минимальной точкой кипения с одним или большим числом углеводородов, подлежащих выделению. Кроме того, добавляемое вещество должно растворяться в углеводороде при температуре кипения смеси или на несколько градусов ниже; оно также должно быть доступным по стоимости, стабильным, химически инертным и легко отделяющимся от углеводородов, с которыми образует азеотропную смесь.

Экстракционная перегонка представляет собой ректификацию, проводимую в присутствии селективного растворителя, который имеет более высокую температуру кипения, чем смесь углеводородов, подвергающаяся разделению; этот растворитель прибавляют, чтобы изменить соотношение между относительными летучестями компонентов смеси.

Как и вещества, добавляемые к смеси при азеотропной перегонке, селективные растворители обычно являются полярными соединениями. Таких растворителей насчитывается несколько сотен. В их число входит большинство растворителей, применяющихся для

очистки керосина и смазочных масел, для этой цели обычно пользуются фенолом, ацетоном, фурфуролом, а иногда и анилином. На рис. 2.19 показана принципиальная схема экстракционной перегонки.

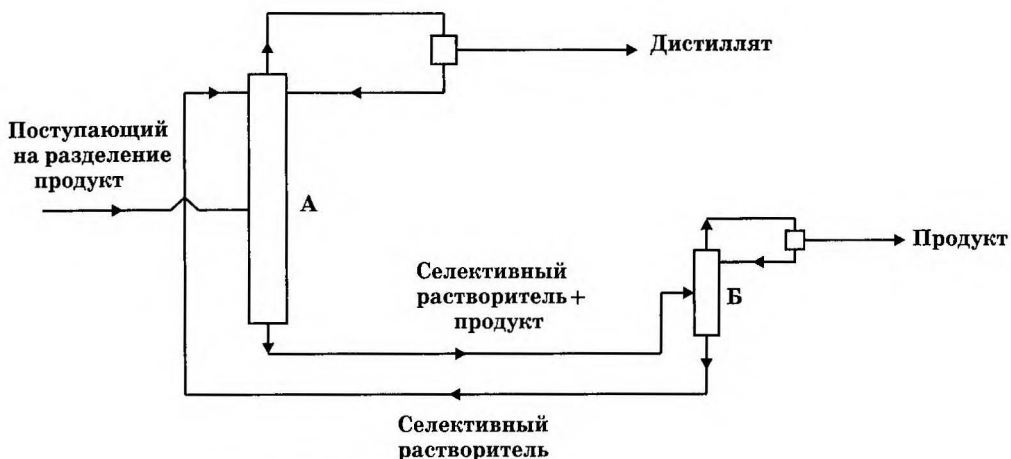


Рис. 2.19. Схема экстракционной перегонки

Селективный растворитель подают в верхнюю часть ректификационной колонны А, в середине которой поступает исходная смесь, подлежащая разделению. Растворитель перетекает с тарелки на тарелку, экстрагируя из разделяемой смеси компонент, имеющий минимальную относительную летучесть (ароматические углеводороды и т.д.); отбираемый из дефлегматора дистиллят не содержит этого компонента. Из куба колонны А смесь селективного растворителя с менее летучим компонентом поступает в меньшую колонну Б, где отгоняется экстрагированный компонент. Селективный растворитель из куба колонны Б направляют на орошение первой колонны. Таким образом, селективный растворитель во всех случаях находится в кубовой жидкости.

Экстракционную перегонку применяют для отделения ароматических углеводородов от нафтенов и других веществ, для отделения нафтенов от парафинов, а также диолефинов от олефинов.

Метод абсорбции селективными жидкими растворителями, которыми обычно служат смеси высококипящих углеводородов, заключается в абсорбции ими более растворимых компонентов из нефтяных газов; примером может служить выделение в концентрированном виде этана и пропана из природного газа. Принципиальная схема абсорбции жидкими растворителями показана на рис. 2.20. Поглощающее масло вводят в верхнюю часть абсорбционной колонны, из нижней части которой вытекает так называемое «жирное» масло – растворитель, насыщенный извлеченными углеводо-

родами. «Жирное» масло передают в десорбционную колонну, где от него отпаривают растворенные газы. «Тощее»

масло из нижней части второй колонны охлаждают и возвращают на орошение первой колонны.

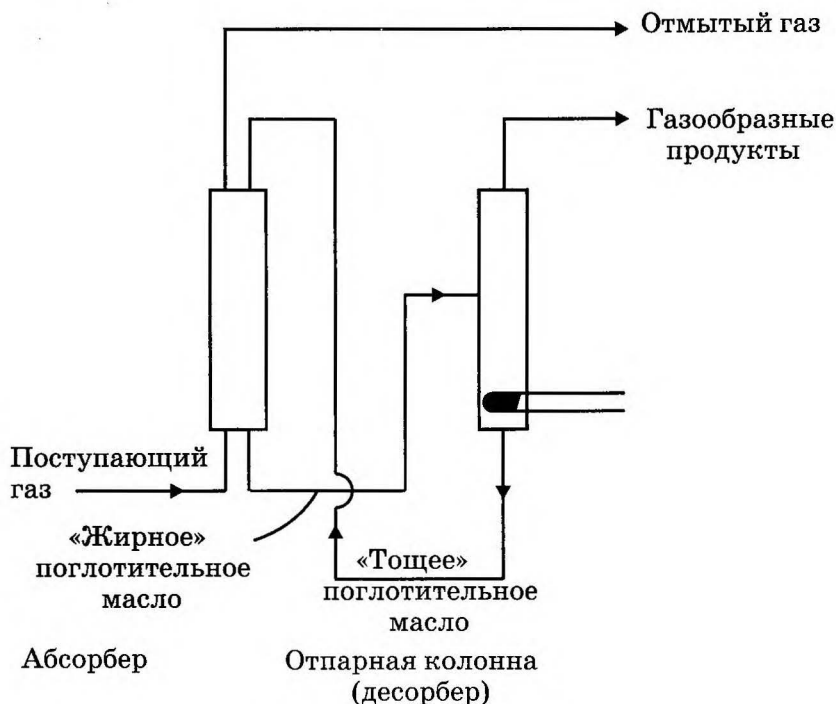


Рис. 2.20. Масляная абсорбция

Разделение, которое позволяет осуществить этот способ, может быть еще улучшено, если продуктовый газ из верха десорбционной колонны направлять в нижнюю часть абсорбера, где он производит отдувку из «жирного» масла более легких газов, которые также частично растворяются в жидком абсорбенте. В этом случае продуктовый газ действует аналогично флегме при обычной ректификации.

Системы жидкость – жидкость. Примером разделения систем этого типа служит экстрагирование растворителями, впервые примененное в нефтеперерабатывающей промышленности для очистки керосина и смазочных масел от ароматических углеводоро-

дов. Из применяемых в промышленности растворителей следует назвать жидкую двуокись серы, нитробензол, хлорекс (β , β -дихлордиметилловый эфир), фурфурол, фенол, жидкий пропан. В результате получают экстракт (раствор извлекаемых углеводородов в данном растворителе) и рафинат (углеводороды, не растворимые в данном растворителе). Экстракция растворителями является сейчас распространенным техническим приемом для выделения ароматических углеводородов из их смесей с парафинами и нафтенами.

Системы жидкость – твердое вещество. Основным процессом, в котором существует такая система,

является кристаллизация; ее применяют для выделения углеводородов с относительно высокой температурой плавления. В нефтеперерабатывающей промышленности эту операцию уже давно используют для удаления твердого парафина из нефтепродуктов. В промышленности химической переработки нефти ее применяют для выделения *n*-ксилола из смеси с другими ароматическими C_8 -углеводородами. Такая смесь ароматических C_8 -углеводородов нефтяного происхождения обычно содержит около 50% *m*-ксилола, по 20% *p*-ксилола и *o*-ксилола и 10% этилбензола. Метод основан на разности температур плавления этих углеводородов: *p*-ксилол (т. пл. + 13,3 °С), *m*-ксилол (т. пл. – 47,9 °С), *o*-ксилол (т. пл. – 25,2 °С) и этилбензол (т. пл. – 95 °С).

Другим примером этого класса процессов разделения является широко применяемая в промышленности

адсорбция углеводородов твердыми поглотителями из раствора. В нефтехимической промышленности ее используют в процессе «аросорб», в котором ароматические углеводороды адсорбируют силикагелем из смеси с парафинами, после чего следует десорбция.

Системы газ (пар) – твердое вещество. Такие системы встречаются только в адсорбционных процессах, используемых для разделения низкомолекулярных углеводородов и других легких газов, конденсация которых представляет затруднения.

В нефтехимической промышленности наиболее широко используются два вида этого метода: адсорбция на активированном угле и адсорбция на синтетических цеолитах.

Процесс адсорбции активированным углем с непрерывным режимом действия называется гиперсорбцией; его схема изображена на рис. 2.21.

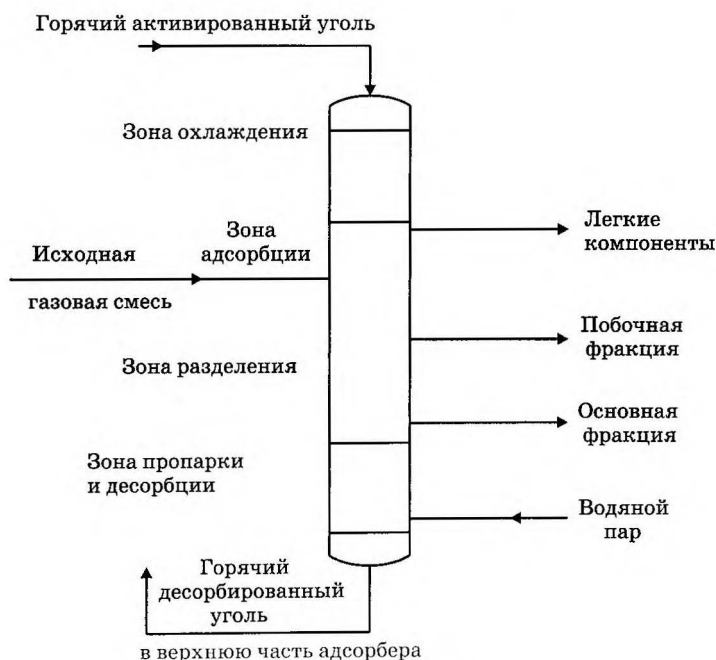


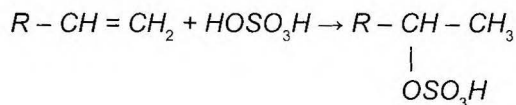
Рис. 2.21. Гиперсорбция

Уголь движется непрерывно сверху вниз по вертикальному адсорберу (гиперсорберу). В верхней части аппарата уголь сушится и охлаждается, после чего он попадает в первую секцию, где адсорбируются тяжелые компоненты газа, поступающие на разделение. Легкие компоненты не поглощаются активированным углем и удаляются из аппарата. Ниже места ввода газов в адсорбер уголь встречается с парами тяжелых компонентов, десорбирующимися в отпарной секции аппарата; уголь избирательно поглощает более тяжелые компоненты, которые вытесняют с его поверхности вещества с молекулярным весом, промежуточным между молекулярными весами легких и тяжелых компонентов. Эти промежуточные продукты отводятся из аппарата в виде побочной фракции.

В нижней (отпарной) секции, где уголь нагревается и пропаривается, происходит десорбция тяжелых компонентов, являющихся готовым продуктом. Уголь затем поднимается механически или с помощью газлифта в верхнюю часть аппарата. Гиперсорбцию применяют для отделения метана от этана и метана от азота.

Химические методы разделения углеводородов. Из химических методов разделения углеводородов следует отметить: выделение $C_2 - C_4$ олефинов обработкой серной кислотой и выделение парафинов путем образования твердых соединений включения с мочевиной или тиомочевиной.

Возможность выделения олефинов при обработке H_2SO_4 основана на образовании алкилсульфатов:



Этот способ в нефтехимии нашел применение для выделения этилена из нефтяных фракций, например, из фракции $C_1 - C_2$ (водород, метан, этан, этилен). Применяют его также для выделения изобутилена из бутанбутиленовых фракций. Регенерацию исходных олефинов проводят термическим разложением образующихся кислых эфиров серной кислоты.

В 1940 г. Бенген (Германия) обнаружил, что парафины нормального строения образуют твердые продукты присоединения к мочеvine, взятой в виде раствора в метиловом спирте, в то время как парафины изостроения таких продуктов присоединения не дают. Разделение основано на том, что пространство между молекулами в кристаллической мочеvine достаточно

велико, чтобы там поместились молекулы *n*-парафинов, но мало для молекул изопарафинов. Такие продукты присоединения легко отфильтровать и разложить нагреванием, растворением в воде и т.п. Позже было найдено, что подобные соединения включения образует и тиомочевина, но с сильно разветвленными парафинами. В настоящее время мочевина и тиомочевина нашли широкое применение для выделения из нефтяных фракций $C_6 - C_{20}$ *n*-парафинов и изопарафинов.

Основные процессы разделения (физические и химические) и сфера использования их в нефтехимической промышленности для выделения чистых углеводородных компонентов приведены ниже.

Физические	Фракционирование в парожидкостной системе	Простое фракционирование (менее 70-100 теоретических тарелок)	{ Углеводороды $C_1 - C_3$ (сжиженные); фракции $C_4 - C_5$; хлорпроизводные метана и этана, бензол, стирол
		Четкая ректификация (более 100 теоретических тарелок)	{ Разделение углеводородов C_4 ; производные бензола
		Азеотропная перегонка Экстракционная перегонка с растворителями (фурфуролом, анилином)	{ Бензол, толуол, ксилолы Бензол, толуол, ксилолы, углеводороды C_4 , бутадие-н, циклогексан, стирол, изопрен
		Абсорбция – десорбция (абсорбенты – фракции нефти, ароматические углеводороды и т. д.)	{ Углеводороды $C_2 - C_5$, CO_2 , C_2H_2 , HCl , HCN , $CH_2 = C = O$, CH_2O , $CH_3CH = O$
	Фракционирование в системе жидкость – жидкость	{ Экстракция селективными растворителями (фурфуролом, диэтиленгликолем, SO_2 , $C_6H_5NO_2$)	{ Бензол, толуол, ксилолы, алкилнафталины
Физические	Фракционирование в системах газ – твердое тело и жидкость – твердое тело	Адсорбция (гиперсорбция); адсорбенты – активированный уголь, цеолиты, SiO_2	{ Бензол, толуол, ксилолы, C_2H_4 , C_3H_6 , CH_4
		Фракционная кристаллизация	{ n -ксилол, углеводороды C_8 , $C_6H_6Cl_6$, нафталин
Физические	Фракционирование в гомогенной (газовой или жидкостной) системе	{ Термические диффузионные процессы	{ Разделение углеводородов различных рядов
Химические	С применением H_2SO_4	{ Этерификация Сульфирование	{ Олефиновые углеводороды $C_2 - C_4$, изо- C_4 Ксилолы
		С применением комплексных соединений	Координационные соединения донорно-акцепторного типа
	Аdditуки		{ Парафины (с мочевиной), изопарафины (с тиомочевиной)
	Соединения включения Клатраты		{ C_6H_6 с $Ni(CN)_2NH_3$ и $Ni(CN)_2CH_3NH_2$, n -ксилол с $Ni(SCN)_2$ и γ -пиколином
	Цеолиты	{ Парафины, изопарафины, олефины и ароматические соединения	

2.4. Выделение и разделение углеводородного сырья из нефтяных газов

Виды нефтяных газов. Состав и направления использования. В зависимости от происхождения нефтяные газы делятся на природные, попутные и искусственные.

Природные газы добываются из самостоятельных месторождений, попутные – совместно с нефтью.

Искусственные газы образуются при переработке нефти каталитическими и термическими методами. Составы газов, получаемых при различных процессах (табл. 2.1), заметно отличаются. Газы термических процессов и каталитического крекинга в значительном количестве содержат непредельные углеводороды, а в газах каталитического риформинга, гидроочистки, гидрокрекинга их вообще нет.

Направление использования газа зависит от его состава. Газ каталитического крекинга, богатый бутиленами и изобутаном, наилучший вид сырья для установок каталитического алкилирования. Из газов риформинга выделяют водород, точнее, водородсодержащий газ с концентрацией водорода 75-90% (об.). Водородсодержащий газ используется для нужд гидрогенизационных процессов гидроочистки и гидрокрекинга.

На многих современных технологических установках имеются блоки первичной обработки газа. На этих блоках проводится очистка газа от сероводорода, а также выделение из газа углеводородов C_3 и C_4 в виде жидкой углеводородной фракции – «головки стабилизации».

Однако разделение газа на отдельные индивидуальные углеводороды и узкие углеводородные фракции осуществляется на специально сооружаемых газодифференцирующих установках (ГФУ). На нефтеперерабатывающем заводе обычно имеется не менее двух

ГФУ, одна из которых предназначена для переработки предельных углеводородов, другая – непредельных.

При переработке предельных углеводородов получают следующие продукты, которые используются для различных целей:

1) этановая фракция – сырье пиролиза, хладагент на установках депарафинизации масел и др.;

2) пропановая фракция – сырье пиролиза, хладагент для многих технологических установок, бытовой сжиженный газ;

3) изобутановая фракция – сырье для производства синтетического каучука (изопренового и бутилкаучука), используется на установках алкилирования;

4) бутановая фракция – сырье для получения бутадиена в производстве синтетического каучука, сырье пиролиза и компонент сжиженного бытового газа, добавка к автомобильному бензину для придания ему требуемого давления паров;

5) изопентановая фракция – сырье для производства изопренового каучука, компонент в высокооктановых сортах бензинов;

6) пентановая фракция – сырье для процессов изомеризации и пиролиза, в производстве амилового спирта.

На ГФУ непредельных углеводородов из олефинсодержащих потоков выделяются следующие фракции:

1) пропан-пропиленовая – сырье для производства полимербензина, фенола и ацетона, синтетических моющих средств, бутиловых спиртов, может быть использована как сырье установок алкилирования;

2) бутан-бутиленовая – сырье установок алкилирования и полимеризации, присадки к маслам, в производстве синтетических каучуков.

**Состав углеводородных газов различных процессов
переработки нефти (в % масс.)**

Компоненты	Термический крекинг мазута под давлением	Коксование		Каталитический крекинг		Пиролиз бензинового сырья 750 °С	Каталитический риформинг		Гидрокрекинг тяжелого газойля	Гидроочистка дизельных фракций
		Замедленное	В кипящем слое	Бензиновый (обычный)	Газовый (жесткий) режим		Обычный режим	Жесткий режим		
H_2+CO_3	0,2	0,4	1,5	2,5	1,0	16,0	8,5	5,5	-	-
CH_4	16,0	32,5	26,5	11,0	9,5	34,4	5,0	12,5	27,0	34,0
C_2H_4	2,5	4,5	12,5	6,0	4,0	29,3	-	-	-	-
C_2H_6	17,0	21,5	20,0	8,0	5,0	5,0	9,5	24,5	21,0	24,5
C_3H_6	9,0	4,0	12,5	22,0	24,0	10,5	-	-	-	-
C_3H_8	21,5	15,0	11,0	12,5	9,5	0,2	38,0	32,0	41,0	20,5
изо- C_4H_8	4,5	2,2	5,0	6,0	10,5	1,3	-	-	-	-
н- C_4H_8	9,8	4,4	5,0	14,0	15,0	1,2	-	-	-	-
изо- C_4H_{10}	5,0	7,0	0,7	14,0	16,5	-	19,0	11,0	-	-
н- C_4H_{10}	14,5	8,5	4,6	4,0	4,0	0,5	20,0	14,5	11,0	21,0
C_4H_6	-	-	0,7	-	1,0	1,5	-	-	-	-
Сумма непрадельных	225,8	115,1	335,7	448,0	553,5	443,8	-	-	-	-
Выход газа, % (масс.) на сырье	7	7	12	17	30	77	12	23	1,8	0,8

Качество сжиженных газов определяется соответствующими техническими условиями.

Очистка и осушка газов проводятся их фракционированию и дальнейшей переработке.

Очистка и осушка газов. Очистка газов. Нефтезаводские газы, полученные при переработке сернистых нефтей, всегда содержат сероводород и некоторые другие сернистые соединения. Особенно много сероводорода в газах установок, перерабатывающих тяжелое сырье: мазут, вакуумные дистилляты, гудрон.

Сероводород ухудшает работу катализаторов тех каталитических процессов, которые используют в качестве сырья сжиженные газы, его присутствие совершенно недопустимо в бытовом сжиженном газе. Наличие активных сернистых соединений вредно влияет на оборудование газоперерабатывающих установок, вызывает активную коррозию аппаратов и трубопроводов.

Поэтому углеводородные газы, содержащие сероводород и такие активные сернистые соединения, как низшие меркаптаны, перед подачей на ГФУ подвергаются очистке. В некоторых случаях газы нефтепереработки очищают также от окиси и двуокиси углерода.

При очистке газа от сероводорода чаще всего используется процесс абсорбции. Абсорбентами для избирательного извлечения сероводорода из газов служат растворы трикалийфосфата, фенолята натрия, этаноламинов.

Наиболее распространена на НПЗ очистка при помощи раствора моноэтаноламина (МЭА).

От сероводорода очищаются не только газы, направляемые на ГФУ, но и товарные сжиженные углеводородные фракции. Очистка товарных фракций проводится с применением щелочи или регенерируемых реагентов – трикалийфосфата, моноэтаноламина и др.

Осушка газа. Нефтезаводские газы не содержат твердых механических примесей. Газы с обессерывающих,

обезвоживающих и газофракционирующих установок могут содержать капельки сконденсировавшихся углеводородов и смазочных масел, унесенных из компрессоров. Природные газы содержат уносимые из скважины частички грунта, ржавчину, капельки жидких углеводородов.

Наиболее распространенный метод очистки газа от механических примесей – барботирование его через слой жидкости (масло) или орошение газа жидкостью в абсорберах. Чтобы предотвратить унос капелек жидкости, в верхней части абсорберов устанавливают отбойные тарелки.

Осушка необходима в тех случаях, когда газ направляется для каталитической переработки с использованием чувствительного к воде катализатора или когда фракционирование и дальнейшая переработка газа проводятся при низких температурах. Если неосушенный газ охлаждать до температур ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, это может привести к забиванию льдом аппаратуры и трубопроводов.

Следует также принимать во внимание способность углеводородов и некоторых других газов образовывать с водой кристаллогидраты, которые представляют собой нестойкие комплексные соединения молекул газа и воды. Известны кристаллогидраты этана $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, пропана $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и др. Сероводород с водой также образует гидрат $\text{H}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Кристаллогидраты появляются в трубопроводах и аппаратах при температурах ниже $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и имеют вид серой, похожей на лед, массы.

Чем меньше молекулярная масса углеводорода, тем выше температура и давление, при которых он способен образовывать кристаллогидраты. Метан, например, образует гидрат при $12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $10,0\text{ МПа}$, а этан при этой же

температуре образует гидрат уже при 2,5 МПа. Гидраты существуют только в том случае, если парциальное давление паров воды в газовой фазе выше давления паров гидрата. Поэтому при осушке газов снижают содержание влаги в них настолько, чтобы парциальное давление водяного пара стало ниже, чем давление насыщенных паров гидратов. Показателем влагосодержания газов на практике является так называемая точка росы. При охлаждении газа ниже температуры точки росы водяной пар, содержащийся в газах, конденсируется, выпадает в виде росы.

При осушке газа применяют твердые и жидкие поглотители воды, которые должны отвечать следующим требованиям: высокая влагоемкость, т.е. способность поглощать возможно больше влаги на единицу массы или объема поглотителя; хорошая регенерируемость; большой срок службы; невысокая стоимость и простота получения. Наилучшим сочетанием этих качеств из числа твердых поглотителей обладают активированная окись алюминия, силикагель, синтетические цеолиты (молекулярные сита), а из жидких – ди- и триэтиленгликоли.

Жидкостная осушка на НПЗ проводится, как правило, диэтиленгликолем (ДЭГ). Точка росы при осушке ДЭГ может быть снижена до 20 °С.

С помощью твердых осушителей глубина осушки заметно повышается. Например, активная окись алюминия осушает газ до точки росы – 70 °С. Цеолиты понижают содержание влаги в газе до 0,001% и точку росы до температуры ниже – 75 °С.

При использовании для осушки нефтезаводских газов активных адсорбентов необходимо иметь в виду, что адсорбенты могут способствовать полимеризации содержащихся в газе непредельных углеводородов. Особенно

склонны к полимеризации газы пиролиза.

Разделение газов. Способы разделения газовых смесей. Для разделения смеси газов на индивидуальные компоненты или пригодные для дальнейшей переработки технические фракции применяются следующие процессы: конденсация, компрессия, абсорбция, ректификация, адсорбция. На ГФУ эти процессы комбинируются в различных сочетаниях.

Конденсация – первая стадия разделения газов. С помощью конденсации газ превращается в двухфазную систему жидкость – газ, которую затем механически разделяют на газ и жидкость. В качестве хладагента при конденсации прежде всего используют воду или воздух. В этом случае температура конденсации составляет $35 \div 40$ °С. Чтобы увеличить число конденсирующихся компонентов, необходимо понизить температуру конденсации, используя в качестве хладагента испаряющийся аммиак, фреон или углеводородные газы – пропан и этан. При использовании в качестве хладагента пропана и аммиака температуру конденсации можно понизить до – 40 °С, при использовании этана – до – 80 °С.

Компрессия применяется в схемах разделения газов совместно с конденсацией. При повышении давления газов создаются наиболее благоприятные условия конденсации углеводородов. Из скомпримированного (сжатого) газа в первую очередь конденсируются наиболее тяжелые компоненты.

Абсорбция – это процесс поглощения отдельных компонентов газа жидкостью (абсорбентом), вступающей с ним в контакт. Эффективность абсорбции зависит от температуры, давления, при котором проводится процесс, физико-химических свойств газа и применяемого абсорбента, скорости дви-

жения абсорбируемого газа, количества подаваемого абсорбента.

Определенный газовый компонент абсорбируется тогда, когда парциальное давление этого компонента в газовой фазе превышает его парциальное давление в парах, равновесных с жидкостью, являющейся абсорбентом и вступающей в контакт с газом. Следовательно, интенсивность, с которой будет поглощаться абсорбентом извлекаемый из газа компонент, пропорциональна разности этих парциальных давлений. Кроме того, количество поглощенного компонента пропорционально времени и поверхности контакта жидкой и газовой фаз.

Влияние давления на процесс абсорбции определяется законом Генри. Согласно этому закону, растворимость газа в жидкости пропорциональна его парциальному давлению в парах над жидкостью. Если, не изменяя температуры, повысить давление над раствором, то в жидкость перейдут новые количества газа. Увеличение давления способствует абсорбции.

При повышении температуры растворимость газа в жидкости уменьшается, абсорбция замедляется и может совсем прекратиться. На технологических установках при извлечении из газа пропана и бутана поддерживается температура не выше 35 °С.

Выбор абсорбента зависит от свойств абсорбируемого газа. Углеводородные газы наилучшим образом извлекаются близкими им по строению и молекулярной массе жидкими углеводородами легкого бензина. Поскольку легкий абсорбент обладает высокой упругостью паров, он в значительной степени увлекается уходящим из абсорбера газом. Обычно на абсорбционных установках применяют двухступенчатую абсорбцию: основным абсорбентом служит бензиновая фрак-

ция, а затем выходящий из абсорбера газ промывается жидкостью тяжелого фракционного состава, например, керосино-газойлевой фракцией, для извлечения из газа унесенного бензина.

Поглощение газа жидкостью сопровождается выделением тепла. Чтобы при этом не ухудшались условия абсорбции, на технологических установках применяют ряд специальных приемов. Одним из эффективных способов повышения степени извлечения целевых компонентов является охлаждение абсорбента и газа перед подачей их в абсорбер до температуры ниже рабочей. Съем тепла абсорбции осуществляется в промежуточных выносных холодильниках. Насыщенный абсорбент, взятый с вышележащей тарелки, пропускается самотеком или прокачивается насосом через холодильники, а затем возвращается на нижележащую тарелку. Для охлаждения сырья и циркулирующего абсорбента применяют не только воду, но и искусственные хладагенты: пропан, аммиак.

Поглощенный при абсорбции газ отделяется от абсорбента в отпарной колонне-десорбере. Для десорбции необходимы условия, противоположные тем, при которых следует проводить абсорбцию, т.е. повышенная температура и низкое давление.

Адсорбционный метод разделения газов мало распространен в промышленности. Он основан на способности некоторых твердых веществ с развитой поверхностью (активированного угля, силикагеля и др.) избирательно поглощать различные компоненты газа. Подобно жидким поглотителям (абсорбентам) твердые адсорбенты более интенсивно поглощают тяжелые углеводороды. Подобранный режим адсорбции, можно получить достаточно сухой газ. Адсорбцию применяют для извлечения целевых ком-

понентов из смесей, в которых содержание извлекаемых углеводородов не превышает 50 мг/м^3 , а также из газов, содержащих воздух.

Ректификация является завершающей стадией разделения газовых смесей. Она применяется для получения индивидуальных углеводородов высокой чистоты. Поскольку разделение на компоненты смеси газов проводить затруднительно, при существующих схемах газоразделения на ректификацию подаются жидкость, выделенную из газа конденсационно-компрессионным или абсорбционным методом. Особенность ректификации сжиженных газов по сравнению с ректификацией нефтяных фракций – необходимость разделения очень близких по температуре кипения продуктов и получения товарных продуктов высокой степени чистоты. Ректификация сжиженных газов отличается также повышенным давлением в колоннах, поскольку для создания орошения необходимо сконденсировать верхние продукты ректификационных колонн в обычных воздушных и водяных холодильниках, не прибегая к искусственному холоду. Чтобы сконденсировать, например, изобутан при $40 \text{ }^\circ\text{C}$, надо поддерживать давление в рефлюксной емкости бутановой колонны и, следовательно, в самой колонне не ниже $0,52 \text{ МПа}$.

Схема ректификационной установки и последовательность выделения отдельных компонентов зависят от состава исходной смеси, требуемой чистоты продуктов и количества получаемых фракций.

Газофракционирующие установки. Установки разделения газов (ГФУ) подразделяются по типу перерабатываемого сырья – на установки предельных и непредельных газов и по типу применяемой схемы извлечения целевых компонентов из газов – на установки конденсационно-компрессионные

и абсорбционные. Как на установках конденсационно-компрессионного типа, так и на установках абсорбционного типа извлеченная из газа жидкая смесь углеводородов затем разделяется на фракции или индивидуальные углеводороды с применением ректификации.

В качестве примера приводится описание технологической схемы установки конденсационно-компрессионного типа для переработки предельных углеводородов и установки абсорбционного типа для переработки газов каталитического крекинга.

На установку предельных газов (рис. 2.22) поступает газ с АТ и АВТ, головки стабилизации каталитического риформинга и первичной перегонки. Установка состоит из блоков компрессии и ректификации.

Прямогонный газ через сепаратор С-1 подается на сжатие компрессором ЦК-1. При сжатии газ нагревается до $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Сжатый газ затем конденсируется в водяном конденсаторе-холодильнике ХК-1 и в конденсаторе-холодильнике ХК-2, охлаждаемом испаряющимся аммиаком. В ХК-1 охлаждение и конденсация заканчивается при $50 \text{ }^\circ\text{C}$, а в ХК-2 – при $4 \text{ }^\circ\text{C}$. После каждой ступени конденсации газожидкостная смесь разделяется на газ и жидкость в сепараторах С-2 и С-3. Газовые конденсаты из сепараторов С-1, С-2 и С-3 совместно с головками стабилизации установок первичной перегонки и риформинга подаются на блок ректификации.

В блоке ректификации из углеводородного сырья сначала удаляются метан и этан. Удаление происходит в ректификационной колонне, которая называется де-этанизатором. Верхний продукт этой колонны – метан и этан, нижний – деэтанализованная фракция. Верхний продукт деэтанизатора охлаждается искусственным хладагентом – аммиаком.

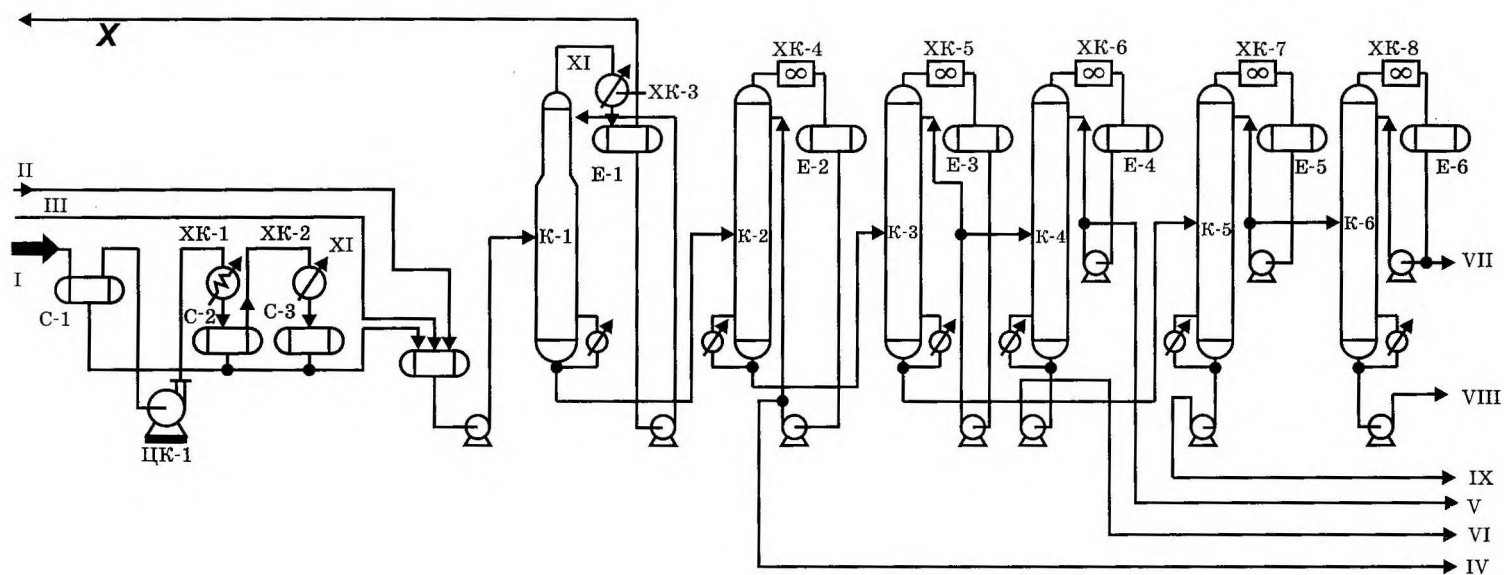


Рис. 2.22. Технологическая схема газодифференцирующей установки конденсационно-компрессионно-ректификационного типа: I – газ установки первичной переработки нефти; II – головка стабилизации установок первичной переработки нефти; III – головка стабилизации каталитического риформинга; IV – пропановая фракция; V – изобутановая фракция; VI – бутановая фракция; VII – изопентановая фракция; VIII – пентановая фракция; IX – газовый бензин (C_5 и выше); X – сухой газ; XI – аммиак

Деэтанализованная фракция из колонны *K-1* поступает в депропанизатор *C-2*, верхним продуктом которого является пропановая фракция, а нижним – депропанализованная фракция. Верхний продукт после конденсации в воздушном конденсаторе-холодильнике *XK-4* и охлаждения в концевом холодильнике выводится с установки, предварительно пройдя щелочную очистку. Нижний продукт из депропанизатора *K-2* подается в дебутанизатор *K-3*.

Ректификатом колонны *K-3* является смесь бутана и изобутана, а остатком – дебутанизированный легкий бензин. Ректификат конденсируется в конденсаторе-холодильнике *XK-5*, а затем подается на разделение в бутановую колонну *K-4*. Остаток из колонны *K-3* переходит в депентанизатор *K-5*.

Бутановая колонна служит для разделения смеси бутанов на нормальный бутан и изобутан, а колонна *K-5* (депентанизатор) – для отделения от газового бензина пентанов, которые подаются на ректификацию в колонну *K-6*. Нижний продукт депентанизатора – фракция *C-6* и выше выводится с установки.

Установка, схема которой приведена на рис. 2.23, предназначена для стабилизации бензина каталитического крекинга, очистки газа каталитического крекинга от сероводорода, извлечения из газа углеводородов $C_3 - C_4$, разделения смеси этих углеводородов на пропан-пропиленовую и бутан-бутиленовую фракции.

Жирный газ с установки каталитического крекинга поступает на очистку моноэтаноламином в абсорбер *K-1*.

Очищенный газ сжимается компрессором ПК1 до 1,4 МПа, охлаждается и подается во фракционирующий абсорбер *K-2*, под 22-ю тарелку. На эту же тарелку, но выше ввода газа, подается конденсат компрессии.

Во фракционирующий абсорбер вводится также нестабильный бензин, являющийся основным абсорбентом.

Фракционирующий абсорбер, иначе называемый абсорбердесорбером, отличается от обычного абсорбера тем, что представляет собой комбинированную колонну. В верхней части фракционирующего абсорбера происходит абсорбция, т.е. извлечение из газа целевых компонентов, а в нижней – регенерация абсорбента за счет подвода тепла. Стекая сверху вниз по тарелкам фракционирующего абсорбера, насыщенный тяжелыми компонентами абсорбент встречается со все более горячими парами, десорбируемыми из жидкости, которая стекает в нижнюю часть колонны. С верха фракционирующего абсорбера уходит сухой газ, содержащий углеводороды $C_1 - C_2$, а с низа вместе с тощим абсорбентом выводятся углеводороды $C_3 - C_4$. В отличие от обычных абсорберов, куда питание подается только в газовой фазе, во фракционирующие абсорберы оно вводится и в виде жидкости, и в виде газа.

Для деабсорбции унесенных с сухим газом бензиновых фракций в верхнюю часть *K-2* подается стабильный бензин. Температура в абсорбционной части поддерживается промежуточным охлаждением абсорбента. Насыщенный и деэтанализованный абсорбент из *K-2* подается в стабилизатор *K-3*, верхним продуктом которого является головка стабилизации, а нижним – стабильный бензин. Головка стабилизации поступает на блок очистки, где очищается от сернистых соединений раствором моноэтаноламина (МЭА) и щелочью. Затем из очищенной головки в пропановой колонне *K-4* выделяется пропан-пропиленовая фракция. Остаток пропановой колонны в бутановой колонне *K-5* разделяется на бутан-бутиленовую фракцию и остаток, который объединяется со стабильным бензином.

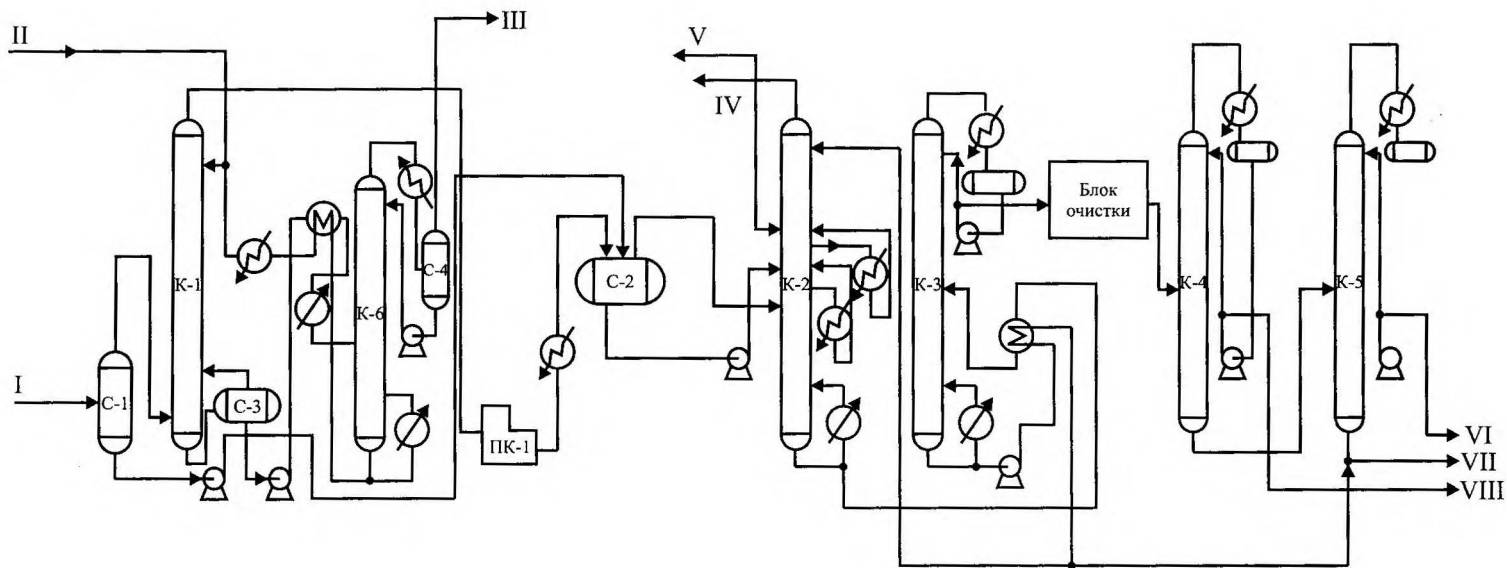


Рис. 2.23. Технологическая схема газофракционирующей установки абсорбционно-ректификационного типа:
 I – жирный газ; II – свежий раствор МЭА; III – сероводород; IV – сухой газ; V – нестабильный бензин;
 VI – бутан-бутиленовая фракция; VII – стабильный бензин; VIII – пропан-пропиленовая фракция

2.5. Требования к качеству углеводородного сырья нефти и газа

Углеводородное сырье для нефтехимических производств должно отвечать высоким требованиям, предопределяемым спецификой дальнейших химических превращений углеводородов.

Одно из основных требований к углеводородному сырью – минимальное содержание или даже полное отсутствие веществ иной химической природы. Например, при окислении жидких и твердых парафинов до спиртов и кислот необходимо, чтобы в исходном сырье содержалось минимальное количество (до 0,5%) нафтеновых и ароматических углеводородов, тормозящих окисление. Не менее важно отсутствие фенолов, азотистых и сернистых соединений, обрывающих цепь окисления. В связи с этим требования по содержанию серы в ароматических углеводородах являются жесткими (не более 0,02%), и допустимое ее содержание постоянно понижается.

Тщательная очистка от сероводорода необходима для этилена, направляемого на гидратацию, поскольку ректификационная аппаратура для выделения получаемого этилового спирта из реакционной смеси быстро корродирует и выходит из строя. По той же причине этилен не должен содержать ацетилен. Присутствие ацетилена в этилене недопустимо и при получении полиэтилена полимеризацией при высоком давлении. Этилен должен иметь 99,99%-ную чистоту.

Присутствие ацетилена и сернистых примесей в этилене отравляет серебряный катализатор, используемый в процессе окисления этилена, а образующийся ацетиленид серебра взрывоопасен. Примесь диенов в олефинах приводит к развитию смолообразова-

ния при изомеризации и алкилировании. Ограничения по влажности, содержанию оксидов углерода, аммиака и т.п. для углеводородного сырья очевидны.

В ряде случаев необходима очистка углеводородного сырья от изомеров и гомологов той же химической природы. Так, если в парафинах имеются углеводороды изостроения, продукты последующего окисления содержат повышенное количество низкомолекулярных кислот, а также изокислот с крайне неприятным запахом. Загрязненность *п*-ксилола метаизомером приводит к получению терефталевой кислоты с примесью изофталевой, что снижает прочность получаемого лавсанового волокна.

При содержании более 0,1% пропилена в этилене, идущем на гидратацию, нельзя получить этиловый спирт требуемого качества. Нечеткое разделение изобутилена и изоамилена в процессе олигомеризации изобутилена резко расширяет изомерный и фракционный состав образующегося полимердистиллята, что ухудшает его ценность как алкилирующего агента и как сырья для производства высокооктанового топлива. Наличие в высших α -олефинах непредельных соединений с разветвленной структурой приводит (при использовании этого сырья для алкилирования бензола или фенола) к получению моющих веществ с пониженной степенью биохимического разложения в сточных водах.

Приведенные примеры иллюстрируют необходимость тщательной подготовки углеводородного сырья, и значение такой подготовки постоянно повышается.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислите основные виды сырья нефтехимической промышленности, получаемые из нефти и газа.
2. Назовите основные направления химической переработки парафиновых, непредельных, ароматических и нафтеновых углеводородов.
3. Какие физические и химические методы используются для выделения и разделения углеводородного сырья из нефти и газа?
4. Какие требования предъявляются к качеству углеводородного сырья?

Глава III. Основные нефтехимические процессы

Ниже рассмотрены наиболее важные промышленные нефтехимические процессы. Последние сгруппированы по типам реакций, лежащих в основе данного нефтехимического процесса: термо- и термokatалитическая деструк-

ция углеводородов, окислительная конверсия углеводородов в синтез-газ, гидрирование, окисление, гидратация олефинов, изомеризация углеводородов, алкилирование, галогенирование, нитрование, сульфирование.

3.1. Термическое и термokatалитическое разложение углеводородов

Процессы термической деструктивной переработки углеводородов имеют большое значение для нефтепереработки и нефтехимии. В основе крекинга и пиролиза лежит один и тот же тип химической реакции, однако эти термины связывают обычно с различными температурными режимами: крекингом (обычно каталитический) называют термическое разложение углеводородов, происходящее при 350-650 °С, а пиролизом – термическое разложение, протекающее при температурах выше 650 °С.

Применение процесса термического разложения нефтяного сырья идет по двум основным направлениям –

топливному и химическому. В первом случае основной целью является получение высококачественных топлив и смазочных масел путем каталитического крекинга, каталитического риформинга, деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинг) и коксования. Эти процессы лежат в основе нефтеперерабатывающей промышленности. Во втором случае основной целью является получение химического сырья, в первую очередь, олефинов для нефтехимической промышленности. По масштабу и по значимости получаемых продуктов большое значение имеют каталитический крекинг, каталитический риформинг и пиролиз.

3.1.1. Каталитический крекинг

Крекинг – процесс деструктивной переработки нефти или ее фракций, проводимый главным образом для получения легких моторных топлив (крекинг-бензин) и крекинг-газа (ценное нефтехимическое сырье). При крекинге происходит распад, деструкция высокомолекулярных компонентов нефти,

но наряду с этим происходят сложные процессы синтеза и перестройки молекул углеводородов. Различают два основных вида крекинга в нефтепереработке: крекинг, осуществляемый только под воздействием высокой температуры, – термический крекинг, и крекинг, происходящий при одновременном

воздействии высокой температуры и катализаторов, – каталитический крекинг.

Термический крекинг. Термодинамически процесс термического крекинга углеводородов нефти возможен при температурах $\geq 320-420$ °С. Термические реакции углеводородов могут протекать как молекулярные, так и радикальные цепные или нецепные. Ионные реакции в условиях термических процессов не протекают, так как гетеролитический распад C–C связи требует энергии 1206 кДж/моль, значительно большей, чем гомолитический, – 360 кДж/моль.

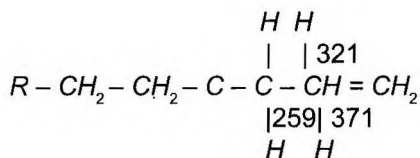
В настоящее время наиболее принят радикально-цепной механизм термического крекинга. Распад углеводородов на радикалы (инициирование цепи) осуществляется преимущественно по связи C–C. Разрыва C–H связи не происходит, так как для этого требуется значительно больше энергии: энергия C–C связи 360 кДж/моль, энергия C–H связи 412 кДж/моль.

В нормальных алканах с длинной цепью энергия разрыва C–C и C–H связей несколько уменьшается к середине цепи, однако первая всегда остается значительно меньше второй. С повышением температуры различие в прочности связей C–C уменьшается. При умеренной температуре (400-500 °С) разрыв углеводородной цепи происходит посередине, по наиболее слабым связям. С повышением температуры может происходить разрыв и других связей.

Связи C–C в циклоалканах несколько менее прочны, чем в нормальных алканах: в циклогексане – на 8 кДж/моль, в циклопентане – на 25 кДж/моль.

Связи C–C и C–H в алкенах у атома углерода с двойной связью значительно прочнее, а в β -положении – сильно ослаблены по сравнению с алканами

(цифры означают энергию связи в кДж/моль):

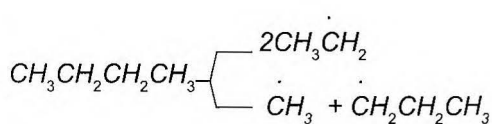


В аренах связи C–H и C–C прочнее, чем связи C–H и C–C в алканах, а связи, сопряженные с ароматическим кольцом, ослаблены. Сопряжение с кольцом понижает прочность связи примерно в той же мере, как и сопряжение с двойной связью.

Радикалы, являясь химически ненасыщенными частицами, обладают высокой реакционной способностью и вступают в различные реакции с очень большой скоростью.

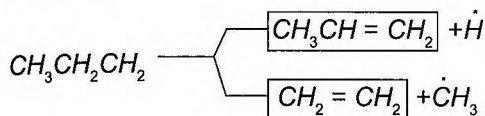
Экспериментальные данные по составу продуктов термического распада алканов хорошо объясняются радикально-цепным механизмом реакции. Крекинг бутана, например, можно представить следующей схемой.

Вначале за счет разрыва связи C–C в наиболее слабом месте образуются первичные свободные радикалы (инициирование цепи):

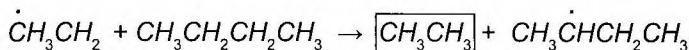
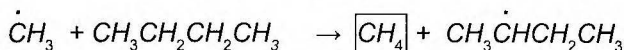
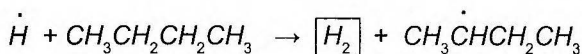


Затем процесс развивается по двум возможным направлениям. Крупные, относительно неустойчивые радикалы (C₃ и выше) самопроизвольно распадаются по β -правилу (распад протекает преимущественно по наиболее слабой β -связи по отношению к атому углерода с неспаренным электроном) с образованием более устойчивых метильных и этильных радикалов или атомов

водорода и соответствующих молекул алкенов:

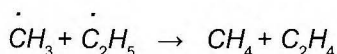
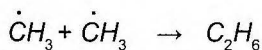


(в рамках – конечные продукты).



В результате образуются водород, метан, этан и вторичные бутильные радикалы. Образование первичных бутильных радикалов менее вероятно. Прочность C–H связи при первичном углеродном атоме выше, чем при вторичном.

Бутильные радикалы далее распадаются по β-правилу, а образующиеся при этом мелкие радикалы снова реагируют с исходными молекулами. Развивается цепной процесс. Обрыв цепи происходит в результате реакций рекомбинации и диспропорционирования:

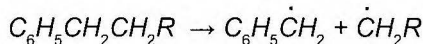


При термическом крекинге циклоалканов в результате разрыва C–C связи цикла образуются бирадикалы, распад последних приводит к накоплению алкенов. Термический крекинг алкенов дают активные атомы водорода, метильные и этильные радикалы, и процесс уже при небольшой глубине крекинга развивается по цепному механизму. В результате термического кре-

Устойчивые в отношении распада, но чрезвычайно реакционноспособные метильные и этильные радикалы и атомы водорода вступают в реакцию с исходными молекулами, отрывая от них атом водорода:

кинга циклоалканов образуются низшие алкены (C₂, C₃), метан, этан, бутилен, водород, циклопентадиены и арены.

Устойчивость аренов в условиях термического крекинга сильно изменяется в зависимости от строения. Незамещенные и метилзамещенные бензол и нафталины значительно более устойчивы, чем алканы. Алкилпроизводные аренов с длинными боковыми цепями в условиях термических процессов подвергаются распаду алкильных цепей. Инициирование реакции происходит путем разрыва слабой связи β–C–C, сопряженной с ароматическим кольцом:



Основными продуктами процесса являются толуол, стирол и алкан.

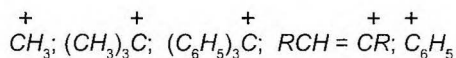
Термический крекинг тяжелых остатков переработки нефти проводится с целью получения автомобильного бензина (в настоящее время этот процесс устарел), высокоароматизированного газойля-сырья для производства сажи; крекинг-остатков – для производства кокса и использования в качестве маловязкого топочного мазута.

Процесс осуществляют при 470-540 °С под давлением 2-7 МПа. Сырьем для получения маловязкого котельного топлива, а также сажи и кокса служат нефтяные остатки – полугудроны и гудроны.

Химические основы процесса каталитического крекинга. Каталитический крекинг в настоящее время является одним из основных вторичных процессов нефтепереработки, приобретающих особенно большое значение в связи с развитием процессов углубленной переработки нефти.

Как было сказано выше, для термического крекинга точно установлен радикально-цепной механизм с участием свободных радикалов. Сегодня общепризнано, что каталитический крекинг, в отличие от термического крекинга, протекает по цепному карбокатионному механизму. Установлено, что углеводороды в условиях процесса наряду с крекингом вступают также в реакции алкилирования, изомеризации, полимеризации и деалкилирования.

Карбокатионы (ионы карбения) можно представить как органические катионы с зарядом, в большей или меньшей степени ассоциированным с углеродным атомом. Ионы карбения могут быть ди- и трикоординированными:



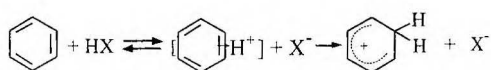
Для каталитического крекинга определяющую роль играют образование и превращения карбениевых ионов. Ионы карбения являются плоскими или почти плоскими с тремя sp^2 -гибридными связями. В таких структурах взаимодействие соседних групп с вакантной p -орбиталью карбениевого иона вносит вклад в стабилизацию иона путем делокализации заряда. Это возможно благодаря атомам, имею-

щим неподеленные электронные пары, либо путем гиперконъюгации, либо конъюгации с деформированными связями или с электронной системой путем аллильной стабилизации. Стабилизирующее влияние алкильных групп обусловлено сочетанием гиперконъюгации и индукционного эффекта (+I).

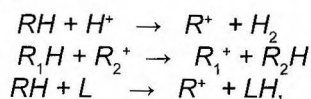
Карбениевые ионы в условиях каталитического крекинга могут образоваться в результате двух основных типов реакции: 1) присоединение катиона (протона) к ненасыщенной молекуле; 2) отрыв гидрид-иона от нейтральной молекулы.

Присоединение протона к ненасыщенной молекуле (олефину) зависит от силы кислоты, наличия агентов, стабилизирующих образовавшийся новый катион, химической инертности и диэлектрической проницаемости среды. Протонирование олефинов протекает путем атаки протона π -электронов двойной связи. Это приводит к образованию промежуточного π -комплекса и далее нового алкильного катиона.

В случае протонирования ароматической молекулы заряд будет делокализован по кольцевой структуре.



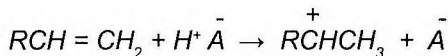
Второй способ образования карбениевых ионов – отрыв гидрид-иона от нейтральной молекулы, реализуется при взаимодействии последней с сильными бренстедовскими и льюисовскими кислотами (кислотные центры бренстедовского и льюисовского типов катализаторов) или карбокатионами.



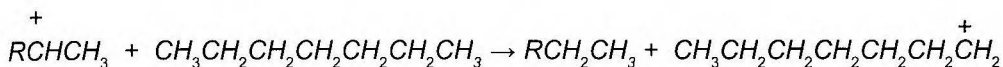
где L – кислота Льюиса, например, AlCl_3 .

Эти реакции инициирования крекинга кислотными центрами (бренстедовского и льюисовского типа) катализаторов играют важную роль на начальных стадиях процесса.

Каталитический крекинг алканов. Первичным актом при крекинге алканов является образование карбкатиона (инициирование процесса).

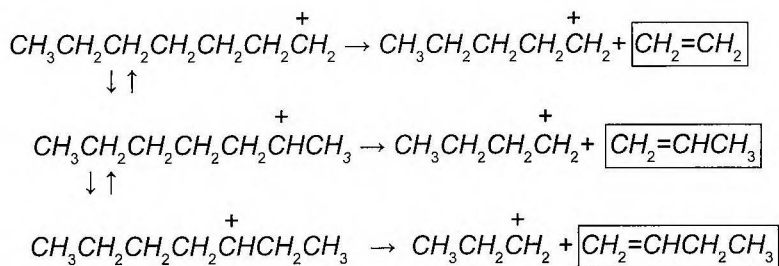


Образовавшийся ион карбения отрывает гидридон от молекулы исходного алкана:



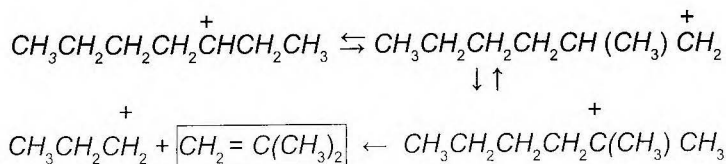
Далее реакция развивается по цепному пути. Образовавшийся ион карбения подвергается β -распаду с образованием небольших карбкатионов и газообразных α -олефинов. При этом одновременно протекают реакции изомеризации карбениевых ионов.

Изомеризация происходит как путем перемещения гидридона (изомеризация заряда), так и при перемещении метиланиона (скелетная изомеризация). Тепло, выделяющееся при изомеризации, затрачивается на расщепление. Превращение протекает по схеме:



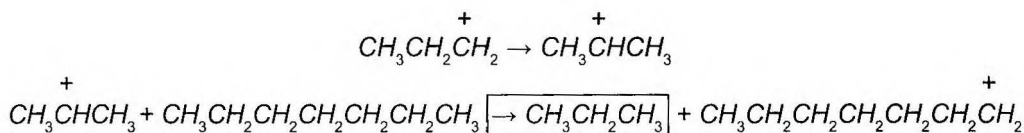
Высокая скорость изомеризации ионов приводит к тому, что этилена – продукта распада первичного карбкатиона – образуется очень мало.

Скелетная изомеризация дает продукты с разветвлением углеводородного скелета:

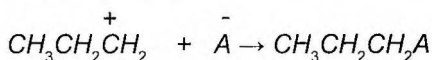


Чередование экзотермической изомеризации и эндотермического β-распада продолжается до образования карбокатионов, содержащих 3-5 атомов углерода. Тепловой эффект изомери-

зации этих ионов уже не компенсирует затрат тепла на расщепление. Поэтому карбокатионы C₃ – C₅ после изомеризации отрывают гидридон от молекулы исходного углеводорода:



Затем весь цикл процесса повторяется. Обрыв цепи происходит при встрече карбокатиона с анионом катализатора:



Первая стадия – отрыв гидридона от алкана – протекает быстрее в том случае, если гидридон отрывается от третичного углеродного атома. Поэтому скорость крекинга разветвленных алканов выше, чем нормальных. Вместе с тем и распад ионов наиболее легко идет с отщеплением третичных карбокатионов, в результате чего в продуктах распада нормальных алканов с числом атомов углерода четыре и более преобладают изоструктуры.

Скорость каталитического крекинга алканов на один-два порядка выше скорости их термического крекинга.

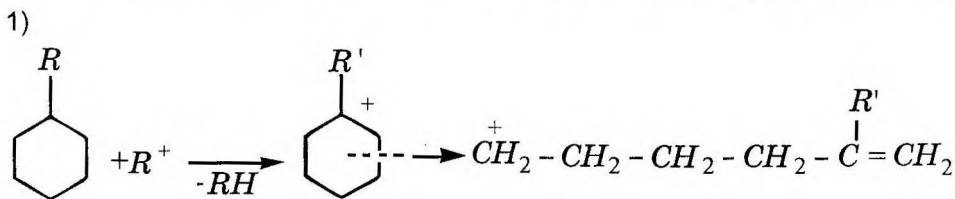
Каталитический крекинг циклоалканов. Скорость каталитического крекинга циклоалканов близка к скорости крекинга алканов с равным числом атомов углерода и увеличивается

при наличии третичного атома углерода.

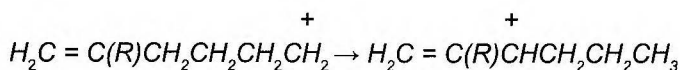
Стадия инициирования – возникновения карбокатионов – для насыщенных алканов и циклоалканов протекает одинаково. За счет термического крекинга возникает небольшое количество алкенов, которые, присоединяя протон от катализатора, превращаются в карбокатионы.

Образовавшиеся ионы карбения отрывают гидридоны от молекулы циклоалкана. Отщепление гидридона от третичного углеродного атома протекает легче, чем от вторичного, поэтому глубина крекинга возрастает с увеличением числа заместителей в кольце.

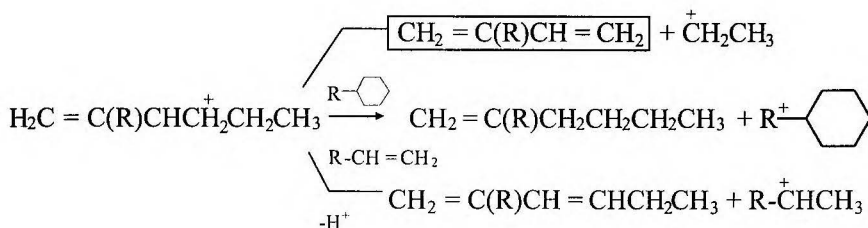
Распад циклогексильного иона может происходить двумя путями: 1) с разрывом кольца; 2) без разрыва кольца.



При разрыве β–C–C связи образуется алкенильный ион, который легко изомеризуется в ион аллильного типа:

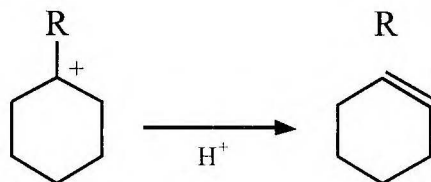


Последний может расщепиться по β -правилу, оторвать гидридон от исходного углеводорода или передать протон молекуле алкена или катализатора.



При крекинге по этому пути из гомологов циклогексана образуются алкены и диены.

2) Циклогексильный ион может передать протон алкену или катализатору и превратиться в циклоалкен:



Этот путь энергетически выгоднее, чем распад по C–C связи (1).

Циклоалкены крекируются быстрее, чем циклоалканы, со значительным выходом аренов.

Выход аренов достигает 25% и более от продуктов превращения циклогексанов, а газы крекинга циклоалкенов содержат повышенное по сравнению с газами крекинга алканов количество водорода.

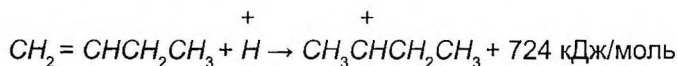
Циклопентаны в условиях каталитического крекинга более устойчивы, чем циклогексаны. При наличии длинных боковых цепей в молекуле циклоалкана возможны изомеризация боковой цепи и деалкилирование молекулы.

Бициклические циклоалканы ароматизируются в большей степени, чем моноциклические. Так, при каталитическом крекинге декалина (500 °C) выход

аренов составляет $\approx 33\%$ на превращенный декалин. Еще больше ароматических соединений (87,6%) образуется при крекинге в тех же условиях тетралина.

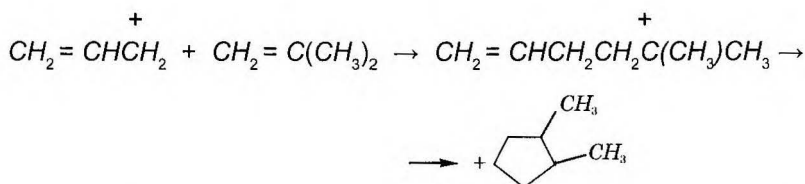
Каталитический крекинг алкенов. Алкены не содержатся в нефтяных фракциях, но образуются при термическом разложении алканов и циклоалканов, и их термокаталитические превращения определяют состав конечных продуктов процесса. Поэтому закономерности каталитических превращений алкенов в условиях каталитического крекинга представляют особый интерес.

Скорость каталитического крекинга алкенов на два-три порядка выше скорости крекинга соответствующих алканов, что объясняется легкостью образования из алкенов карбениевых ионов:



При присоединении протона к молекуле алкена образуется такой же ион, как и при отщеплении гидридиона от алкана, что определяет общность их реакций при каталитическом крекинге.

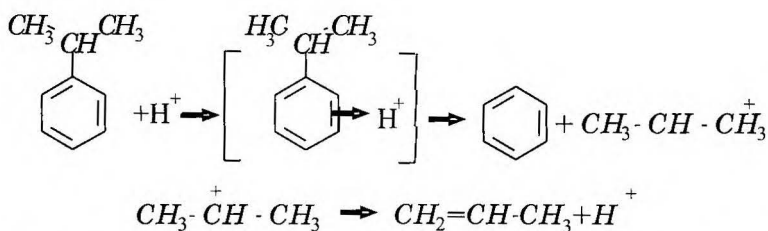
Кроме образования низших алканов и алкенов, каталитический крекинг алкенов приводит к образованию циклоалканов и аренов. Механизм этих процессов может быть представлен схемой:



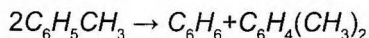
Далее может произойти изомеризация в шестичленный цикл и превращение в арен.

Каталитический крекинг алкилароматических углеводородов. Незамещенные арены в условиях каталитического крекинга устойчивы. Метилзамещенные арены реагируют со скоростью, близкой к алканам. Алкилпроизводные аренов, содержащие два и более атомов углерода в цепи, крекируются примерно с такой же скоростью, что и алкены.

При крекинге алкилароматических углеводородов бензольное кольцо не затрагивается, тогда как боковые цепи во всех случаях, кроме толуола, отщепляются с образованием олефина. Обычно скорость крекинга боковых цепей возрастает при переходе от первичного к вторичному и третичному углеродным атомам, соединяющим цепь с кольцом. Для одного и того же типа присоединения скорость растет при увеличении длины боковой цепи.



В случае метилзамещенных аренов отщепление карбокатиона энергетически затруднено, поэтому в основном протекают реакции диспропорционирования и изомеризации по положению заместителей. В случае толуола доминирующей реакцией является диспропорционирование в бензол и ксилол, а не крекинг с отщеплением метана.



Полициклические арены прочно сорбируются на катализаторе и подвергаются постепенной деструкции и перераспределению водорода с образованием кокса.

Макрокинетика процесса и сопутствующие реакции. Макрокинетика

процесса. Каталитический крекинг, как любой каталитический процесс, протекает в несколько стадий: сырье поступает к поверхности катализатора (внешняя диффузия), проникает в поры катализатора (внутренняя диффузия), хемосорбируется на активных центрах катализатора и вступает в химические реакции. Далее происходит десорбция продуктов крекинга и непрореагировавшего сырья с поверхности, диффузия его из пор катализатора и удаление продуктов крекинга из зоны реакции.

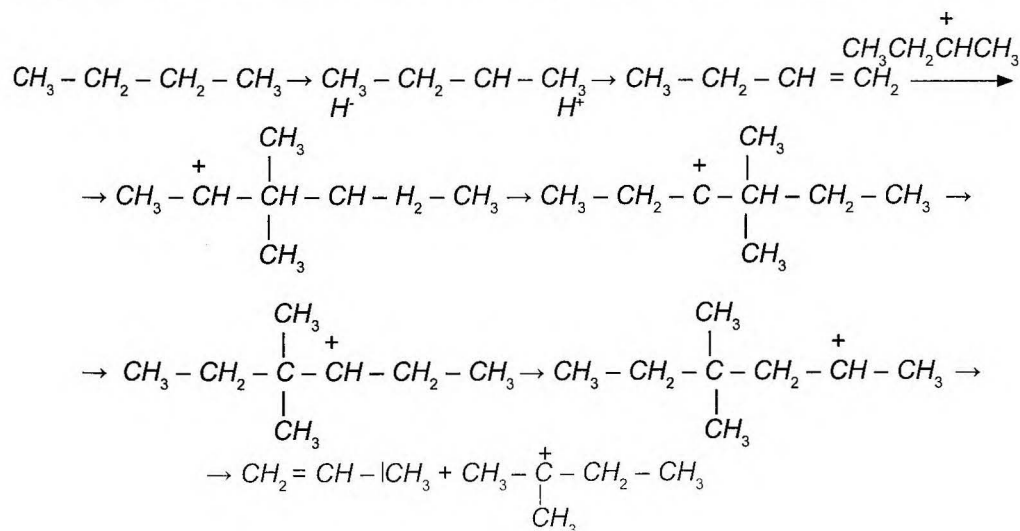
Сопутствующие реакции. Приведенные выше материалы, относящиеся к крекингу различных углеводородов, свидетельствуют о том, что ни в одном из рассмотренных случаев не протекает только одна реакция крекинга. Как реагенты, так и продукты всегда подвергаются не только β -расщеплению или иным видам распада, но и другим превращениям. К основным сопутствующим реакциям каталитического крекинга относятся: изомеризация, алкилирование, диспропорционирование, циклизация, реакция переноса водорода и коксообразование.

Изомеризация. Образующиеся олефины превращаются в соответ-

ствующие изомеры с разветвленными цепями. Процесс скелетной изомеризации приводит к образованию третичных углеродных атомов, которые, в свою очередь, способствуют ускорению крекинга этих продуктов.

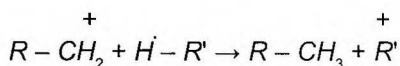
Алкилирование – процесс, противоположный крекингу, и при температуре ниже 400°C он доминирует над крекингом для большинства исходных веществ. Можно говорить о своеобразном равновесии превращений типа полимеризация – деполимеризация. При высоких температурах равновесие смещается в сторону деполимеризации с образованием продуктов с короткой цепью, а при низких температурах преобладает полимеризация и каталитическое коксообразование. При крекинге короткоцепных олефинов образование продуктов большой молекулярной массы обусловлено именно реакцией алкилирования.

Диспропорционирование. Можно привести пример реакции диспропорционирования при крекинге бутана, протекающей через образование C–C связи между карбениевым ионом и олефином (алкилирование) с последующей перегруппировкой и β -расщеплением большой молекулы:



Циклизация является хорошо изученной реакцией. Образование циклических углеводородов связывается с присутствием олефинов в реакционной смеси. Последующее дегидрирование образующихся шестичленных циклоалканов приводит к аренам.

Реакция переноса водорода осуществляется между карбкатионами и некоторыми углеводородами. Ее скорость зависит от строения углеводородной молекулы, реагирующей с карбкатионом. Из-за того, что карбениевые ионы легко перегруппировываются, скорость реакции переноса водорода не зависит от строения исходного карбениевого иона. Как было ранее отмечено, эта реакция играет важную роль в цепном переносе заряда при каталитическом крекинге и участвует в развитии цепи:



Передача водорода от некоторых олефинов, адсорбированных на кислотной поверхности, приводит к последующим превращениям дегидрированных продуктов, которые неспособны десорбироваться с активных центров, и в итоге к образованию кокса на поверхности катализатора. Несомненно, дегидрирование играет важную роль в процессе коксообразования на катализаторе крекинга.

Коксообразование. При осуществлении всех реакций углеводородов на кислотных катализаторах образуется углеродистый материал, называемый коксом, который не десорбируется с поверхности при обработке катализатора азотом или паром. Этот материал имеет атомное отношение водорода к углероду от 0,3 до 1,0.

Установлено, что при крекинге на катализаторе протекают реакции кон-

денсации, алкилирования, циклизации и ароматизации, в конце концов приводящие к образованию кокса путем передачи водорода к газообразным олефинам. Изучение механизма отложения кокса с использованием индивидуальных углеводородов позволило определить, что некоторые из них имеют высокую способность к коксообразованию. Многоядерные ароматические соединения, олефины и полиолефины образуют большее количество этого продукта, чем нафтенy и парафины.

На основании имеющихся данных можно заключить, что коксообразование является недостаточно изученным процессом не только из-за большого разнообразия участвующих в нем реакций. **Термином «кокс» обозначают различные неопределенные недесорбирующиеся вещества, которые появляются на катализаторе при крекинге.** Основное заключение, которое может быть сделано, состоит в том, что коксообразование включает перенос водорода от частиц поверхности к газообразным олефинам. По-видимому, олефины – доминирующие соединения, которые адсорбируются на поверхности или полимеризуются и в силу этого являются источником водорода, расходуемого на насыщение других олефинов, а также источником углерода, переходящего в кокс. Ясно, что многоядерные ароматические соединения и другие тяжелые недесорбирующиеся частицы также вносят вклад в образование материала, называемого коксом.

Катализаторы крекинга. Общеизвестно, что для крекинга углеводородов следует применять кислотные катализаторы, способные образовывать на своей поверхности карбкатионы.

Можно, например, использовать растворы сильных кислот. Однако проблемы коррозии, сложности разделения фаз и выделения катализатора делают жидкофазный, или гомогенный, каталитический крекинг практически неприемлемым.

Более удачным оказалось применение гетерогенных катализаторов кислотного характера. Первыми гетерогенными катализаторами, использованными для крекинга, были природные глины (аморфные алюмосиликаты). К сожалению, несмотря на их активность, эти катализаторы быстро деактивировались, и только разработанный позже способ непрерывной регенерации путем выжигания отлагающегося кокса позволил создать промышленную технологию. Природные глины – аморфные алюмосиликаты типа монтмориллонит ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + n H_2O$), оказались также термически малостойчивыми.

Впоследствии значительные усилия были направлены на совершенствование катализаторов. Вскоре было обнаружено, что искусственные глины, такие как аморфные синтетические комбинации оксидов кремния, алюминия, магния, циркония и т.п., также обладают активными каталитическими свойствами. Хотя синтетические силикаты более дороги, чем природные материалы, они имеют повышенную активность и позволяют получать продукты лучшего качества.

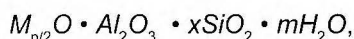
В настоящее время природные аморфные алюмосиликаты практически полностью вытеснены синтетическими, также аморфными веществами. В их состав входит 10-30% Al_2O_3 , 90-70% SiO_2 и небольшое количество других оксидов (Fe_2O_3 , CaO и др.).

Аморфные алюмосиликатные катализаторы не имеют упорядоченной структуры. Их структура представляет собой беспорядочную трехмерную сеть из взаимосвязанных тетраэдрических оксидов кремния и алюминия.

Дальнейший поиск оптимальных катализаторов показал, что наиболее активными и селективными катализаторами крекинга являются кристаллические алюмосиликаты – природные и синтетические цеолиты.

Кристаллические алюмосиликаты (цеолиты). Цеолиты представляют собой кристаллические алюмосиликаты. Одним из замечательных свойств цеолитов является наличие в них определенной кристаллической структуры с внутренними порами молекулярных размеров, поэтому они называются также молекулярными ситами. Цеолиты могут иметь сложное волокнистое и трехмерное строение. Для адсорбции и катализа наибольший интерес представляют последние.

Каркас цеолитов построен из тетраэдров оксидов кремния и алюминия, которые могут образовывать различные полиэдры. Из этих полиэдров упаковываются элементарные ячейки цеолитов. Известны цеолиты различных типов. Тип, к которому относится данный цеолит, зависит от структуры кристаллической решетки и его химического состава. В общем виде состав цеолитов можно выразить следующей формулой:



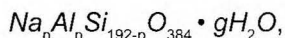
где M – катион металла, n – валентность элемента, x – соотношение оксидов кремния и алюминия. В таблице 3.1 приведены значения x для цеолитов различных типов.

**Отношение окислов кремния и алюминия
(x) в цеолитах различных типов**

Тип цеолита	A	X	Y	Шар-базит	Эрионит	Омега	L	Морденит	ZSM-5
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	2	2-3	3-6	3-6	6-7	6-8	5,2-7	10	25-1000

В тетраэдрах кремний и алюминий характеризуются тетраэдрической sp^3 гибридизацией. Поскольку атомы алюминия заряжены отрицательно, то избыточный заряд каркаса цеолита компенсируется положительно заряженными катионами. Поэтому в элементарной ячейке число одновалентных катионов равно числу атомов алюминия. Эти лабильные катионы могут обмениваться при контакте цеолита с растворами других катионов. Такой ионный обмен позволяет изменять кислотность и активность центров цеолита.

В настоящее время только цеолиты типа X и Y используются в качестве промышленных катализаторов крекинга. Они могут быть представлены формулами:



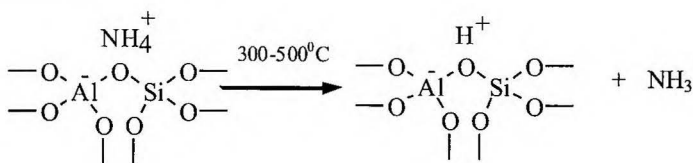
где p – изменяется от 96 до 74 для X и от 74 до 48 для Y, а g – снижается от 270 до 250 при уменьшении содержания алюминия.

Как упоминалось выше, отрицательные заряды на тетраэдрически координированных атомах алюминия компенсируются катионами (в данном случае ионами натрия), которые располагаются вокруг каждого атома алюминия. Благодаря их способности к обмену возможно получение цеолитов с кислотностью, которая делает их пригодными для использования в качестве катализаторов крекинга.

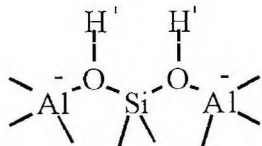
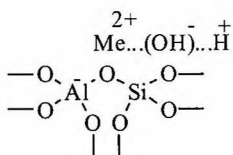
Природа кислотных центров в цеолитах. Согласно современным представлениям, каталитически активными в реакции крекинга являются кислотные центры Бренстеда и Льюиса. Кислотными центрами Бренстеда являются гидроксильные группы цеолитного каркаса или молекулы воды, диссоциированные в поле многозарядных катионов.

Цеолиты типа X и Y, содержащие ионы натрия (цеолиты NaX и NaY), неактивны в реакции крекинга, так как на их поверхности полностью отсутствуют сильные кислотные центры. Следовательно, для получения активных катализаторов крекинга на базе этих цеолитов необходимо создать у них сильные кислотные центры. Эта задача решается путем обмена некоторого количества исходных ионов натрия на протоны или двух-, трехвалентные ионы. Процесс обмена протекает легко и лимитируется только диффузией.

Чтобы получить каталитически активные цеолиты HX и HY , необходимо обменять ионы натрия на протоны. Такой обмен обычно достигается заменой иона натрия на ион аммония, так как прямое воздействие с кислотой (H_2SO_4 , HCl) разрушает кристаллическую решетку цеолита. Катализатор далее прокаливается при высокой температуре, при этом удаляется аммиак, а оставшийся протон занимает место исходного иона натрия.



Более общий способ приготовления цеолитов, обладающих каталитической активностью, заключается в обмене ионов натрия на двух- или трехвалентные катионы и нагревании полученного материала до температуры $> 300^\circ\text{C}$. Активность таких замененных цеолитов первоначально объясняли взаимодействием электростатических полей вблизи катионов с образованием карбкатионов путем поляризации связи C-H реагирующей молекулы углеводорода. Эта гипотеза теперь полностью отвергнута, и в настоящее время считают, что поливалентные катионные формы цеолитов образуют кислотные центры, идентичные тем, которые имеются в H -цеолитах. Полагают, что образование подобных кислотных центров происходит благодаря расщеплению воды, связанной с поливалентными катионами:

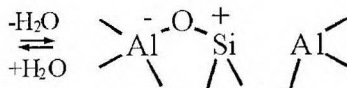


На практике это означает, что соотношение числа центров Бренстеда и Льюиса так же, как и все каталитиче-

Общее число образующихся протонных центров зависит от стехиометрии обмена, способности катионов цеолита к обмену, степени обмена и структуры кристаллической решетки цеолита.

Для оценки катализатора наиболее важны три фактора, относящиеся к активным центрам: число центров в единице массы, соотношение числа центров Бренстеда и Льюиса и кислотная сила центров каждого типа.

Соотношение числа центров Бренстеда и Льюиса зависит от условий предварительной обработки цеолита. Обычно нагрев катализатора до температуры $\approx 700^\circ\text{C}$ приводит к исчезновению центров Бренстеда при одновременном увеличении числа центров Льюиса. Эти превращения сопровождаются отщеплением воды, и если конечная температура не превышает указанной величины, то центры Бренстеда можно регенерировать путем добавления воды при низкой температуре. Эти превращения схематически можно изобразить следующим образом:



ские свойства, связанные с этим соотношением, зависит от условий проведения процесса в реакторе.

Термическая и структурная стабильность алюмосиликатных катализаторов.

В промышленном реакторе катализатор контактирует с углеводородами различной молекулярной массы и состава и подвергается действию высокой температуры. Температура в реакторе обычно составляет 500-550 °С. В процессе крекинга на поверхности катализатора отлагается кокс, который затем выжигается в регенераторе. При транспортировке катализатора из реактора в регенератор осуществляется отпарка углеводородов с поверхности при температуре реакции, после чего катализатор взаимодействует с воздухом и паром в регенераторе. В этом аппарате выжигаются коксовые отложения (≈ 800 °С). Регенерированный катализатор возвращается в реактор и вновь участвует в процессе крекинга. Таким образом, в каждом цикле происходит истирание частиц и воздействие на них углеводородов, атомов тяжелых металлов, содержащихся в них, водяного пара, воздуха и высокой температуры. В среднем частицы катализатора выдерживают около 150 тыс. циклов до замены. Перечисленные факторы оказывают существенное влияние как на физические, так и на химические свойства катализатора.

В аморфных катализаторах эти физические изменения могут привести к потере части активных центров и некоторому изменению активности оставшихся центров, а также к уменьшению удельной поверхности.

Цеолитные катализаторы значительно устойчивее к нагреву и обработке паром. Их структура не деформируется даже при нагреве до 1100 °С. Считается, что основная причина повышенной стабильности обусловлена геометрической структурой кристаллической решетки цеолита. Влияют также

и некоторые другие факторы, такие как природа обменивающегося катиона, степень обмена, соотношение оксидов кремния и алюминия. Однако цеолиты имеют малую механическую прочность и в чистом виде в качестве промышленного катализатора не используются. Обычно они вводятся в количестве 5-20% в аморфную алюмосиликатную матрицу, которая обладает достаточно прочной структурой.

Каталитический крекинг в промышленности. Целевым назначением процесса является получение высокооктанового бензина из дистиллятов нефти, перегоняющихся в пределах 300-500 °С. Вместе с бензином получают дистиллятные фракции – газойли и газ с высоким содержанием бутан-бутиленовой фракции (ценное нефтехимическое сырье).

Каталитический крекинг проводят при 450-530 °С под давлением, близким к атмосферному (0,06-0,14 МПа), в присутствии алюмосиликатных катализаторов.

В промышленности процесс осуществляют на установках с непрерывно циркулирующим катализатором, который последовательно проходит через зоны каталитического крекинга сырья, десорбции адсорбированных на катализаторе углеводородов, окислительной регенерации катализатора, а также фракционирования продуктов крекинга. Технологическая схема процесса практически однотипна для всех установок (рис. 3.1).

Установка каталитического крекинга включает реактор, регенератор, узлы ректификации продуктов крекинга и фракционирования газов, узлы утилизации тепла газов регенерации и улавливания пыли. Аппаратурное оформление процесса каталитического крекинга определяется конструкцией реактора и регенератора. Основны-

ми различиями схем каталитического крекинга являются устройства ввода и распределения потоков сырья и катализатора, узлов регулирования потоков, узлов пылеулавливания.

Реактор современной конструкции представляет собой прямоточный лифтреактор постоянного или переменного сечения, заканчивающийся отбойными

пластинками, разделительными циклонами, зоной форсированного кипящего слоя. Применяемые реакторы по конструктивному оформлению реакционной зоны могут быть лифтного типа с восходящим или нисходящим газокатализаторным потоком или работающие в режиме форсированного псевдооживленного слоя.

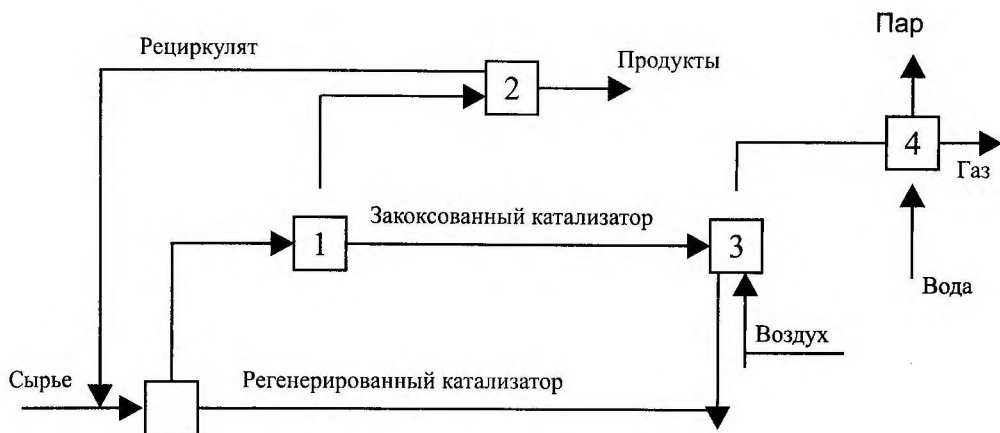


Рис. 3.1. Принципиальная схема процесса каталитического крекинга:
1 – реактор; 2 – узел ректификации; 3 – регенератор; 4 – котел-утилизатор

Конструкции регенераторов различают по способу организации псевдооживленного слоя, поточности контактирующих фаз, типу секционирования. Регенератор обычно имеет общий псевдооживленный слой катализатора, регенерационное пространство секционировано горизонтальными провальными или беспровальными решетками, вертикальными перегородками.

Важным фактором, влияющим на экономические показатели работы установок каталитического крекинга, является расход катализатора, который зависит не только от качества катализатора, но и от типа установки, и

особенно от качества перерабатываемого сырья.

Расчетное время пребывания сырья и продуктов в зоне реакции составляет 4-5 с. Концентрация катализатора в потоке в лифтреакторе в среднем составляет 40-60 кг/м³, в конечном кипящем слое – 80-150 кг/м³, в десорбере и регенераторе – 400-450 кг/м³.

Количество и качество продуктов каталитического крекинга зависят от характеристики перерабатываемого сырья и катализатора, а также от режима процесса. На установках каталитического крекинга получают жирный газ, нестабильный бензин, легкий и тя-

желый каталитический газойль. Иногда предусматривают отбор лигроина.

Углеводородный газ содержит 80-90% фракции $C_3 - C_4$ и используется после разделения в процессах алкилирования, полимеризации, для производства этилена, пропилена, бутадиена, изопрена, полиизобутилена, ПАВ и других нефтехимических продуктов.

Бензиновая фракция (н. к. – 195 °С) применяется как компонент автомобильного и авиационного бензина. В ее состав входит 20-30% (масс) аренов, 8-15% (масс) циклоалканов и 45-50% (масс) алканов. Октановое число фракции составляет 78-85.

Легкий газойль (н. к. – 175-200 °С – к. к. – 320-350 °С) используется как компонент дизельного топлива, как сырье для производства сажи, а также в качестве разбавителя при получении мазутов.

Тяжелый газойль – остаточный продукт каталитического крекинга. Используется для приготовления мазутов и в качестве сырья для производства сажи, термического крекинга и коксования.

Установка каталитического крекинга с шариковым катализатором. Установки каталитического крекинга с алюмосиликатным катализатором можно разделить на три типа:

- 1) со стационарным слоем таблетированного катализатора и реакторами периодического действия;
- 2) с плотным слоем циркулирующего шарикового катализатора, реактором и регенератором непрерывного действия;
- 3) с кипящим слоем циркулирующего микросферического или пылевидного катализатора, реактором и регенератором непрерывного действия.

Установка первого типа предназначена для периодического процесса. В ней имеется несколько реакторов, в каждом из которых за 30 мин происходит весь рабочий цикл: реакция крекинга, удаление нефтяных паров, регенерация катализатора, удаление воздуха и продуктов сгорания.

Установки каталитического крекинга со стационарным катализатором не получили большого распространения. Установки с движущимся катализатором, наоборот, имеются повсеместно. Вначале был разработан процесс с шариковым катализатором, но в настоящее время гораздо шире применяют более прогрессивный процесс каталитического крекинга с кипящим слоем пылевидного или микросферического катализатора.

Технологическая схема. Технологическая схема установки каталитического крекинга с движущимся шариковым катализатором приведена на рис. 3.2. Установка с плотным слоем циркулирующего шарикового катализатора имеет два основных аппарата: реактор для непрерывного каталитического крекирования сырья и регенератор для непрерывного удаления кокса с поверхности катализатора.

Катализатор в виде шариков 0,3-5 мм пересыпается из бункера-сепаратора С-2 пневмоподъемника в бункер реактора Р-1 и равномерно проходит плотным слоем реакционную зону, зону отделения продуктов крекинга и зону отпарки. После этого катализатор выводится из реактора, поступает в загрузочное устройство пневмоподъемника А-2 и по стояку поднимается дымовыми газами в бункер-сепаратор С-3. Здесь дымовые газы отделяются и выбрасываются в атмосферу, а катализатор пересыпается в бункер регене-

ратора *P-2*. Катализатор проходит через секции регенератора сверху вниз. В каждую секцию подается воздух для выжигания кокса. Секции регенератора снабжены змеевиками для отвода теплоты регенерации за счет образования водяного пара. Регенерированный катализатор ссыпается в загрузочное устройство пневмоподъемника *A-1* и поднимается по катализаторопроводу в бункер-сепаратор *C-2*. Катализаторная крошка отводится в сепараторе *C-4*. Воздух в регенератор и транспортирующий дымовой газ в пневмоподъемник подаются при помощи воздуходувок и печей под давлением (на схеме показаны только одна печь *P-2* и одна воздуходувка *ПК-2*). Пар, получаемый в регенераторе, поступает в паросборник *C-5*, а далее расходуется на нужды установки.

Сырье подается насосом *H-1* через теплообменники *T-1*, *T-2* в печь *P-1*, где нагревается до температуры реакции и испаряется. Пары сырья поступают в реакционную зону реактора *P-1*, где контактируют с катализатором, перемещаясь сверху вниз. Пары продуктов крекинга и водяные пары, подаваемые в реактор для отпарки катализатора, выводятся из реактора через специальное устройство и направляются в нижнюю часть ректификационной колонны *K-1*.

С верха *K-1* уходят пары бензина, водяные пары и жирный газ. Эта смесь после конденсации и охлаждения в конденсаторе-холодильнике *XK-1* разделяется в сепараторе *C-1* на бензин, воду и жирный газ. Газ при помощи компрессора *ПК-1* выводится на установку газодифракционирования, бензин частично подается насосом *H-6*

на орошение колонны *K-1*, балансовое количество бензина направляется на установку стабилизации. Легкий газойль (фракция 195-350 °С) поступает из колонны *K-1* в отпарную колонну *K-2*, где отпаривается водяным паром, после чего через холодильник *X-1* выводится с установки. Тяжелый газойль (фракция выше 350 °С) откачивается с низа колонны *K-1* насосом *H-4* и после охлаждения в теплообменнике *T-2* и холодильнике *X-2* также выводится с установки. Тепловой режим в колонне *K-1* поддерживается с помощью жидкостного орошения, которое циркулирует по замкнутому контуру: колонна *K-1* – насос *H-5* – теплообменник *T-1* – колонна *K-1*. В результате из колонны выводится избыточное тепло. В качестве рециркулята крекинга применяется фракция промежуточного состава, которая выводится из колонны *K-1* на 45 тарелок ниже, чем легкий газойль, и подкачивается насосом *H-3* к свежему сырью перед печью *P-1*.

Аппаратура. Реактор установки каталитического крекинга производительностью 800 т/сут. по свежему сырью представляет собой цилиндрический аппарат из углеродистой стали с внутренней обкладкой из легированной стали диаметром около 4 м и объемом реакционной зоны 30-50 м³ (рис. 3.3). Днища реактора эллиптические. В центре верхнего днища имеется штуцер для подачи катализатора из бункера, смонтированного над реактором. Высота реактора с бункером – 41 м. Штуцер соединяется с верхним распределительным устройством, которое посредством переточных труб равномерно распределяет катализатор по всему сечению реактора.

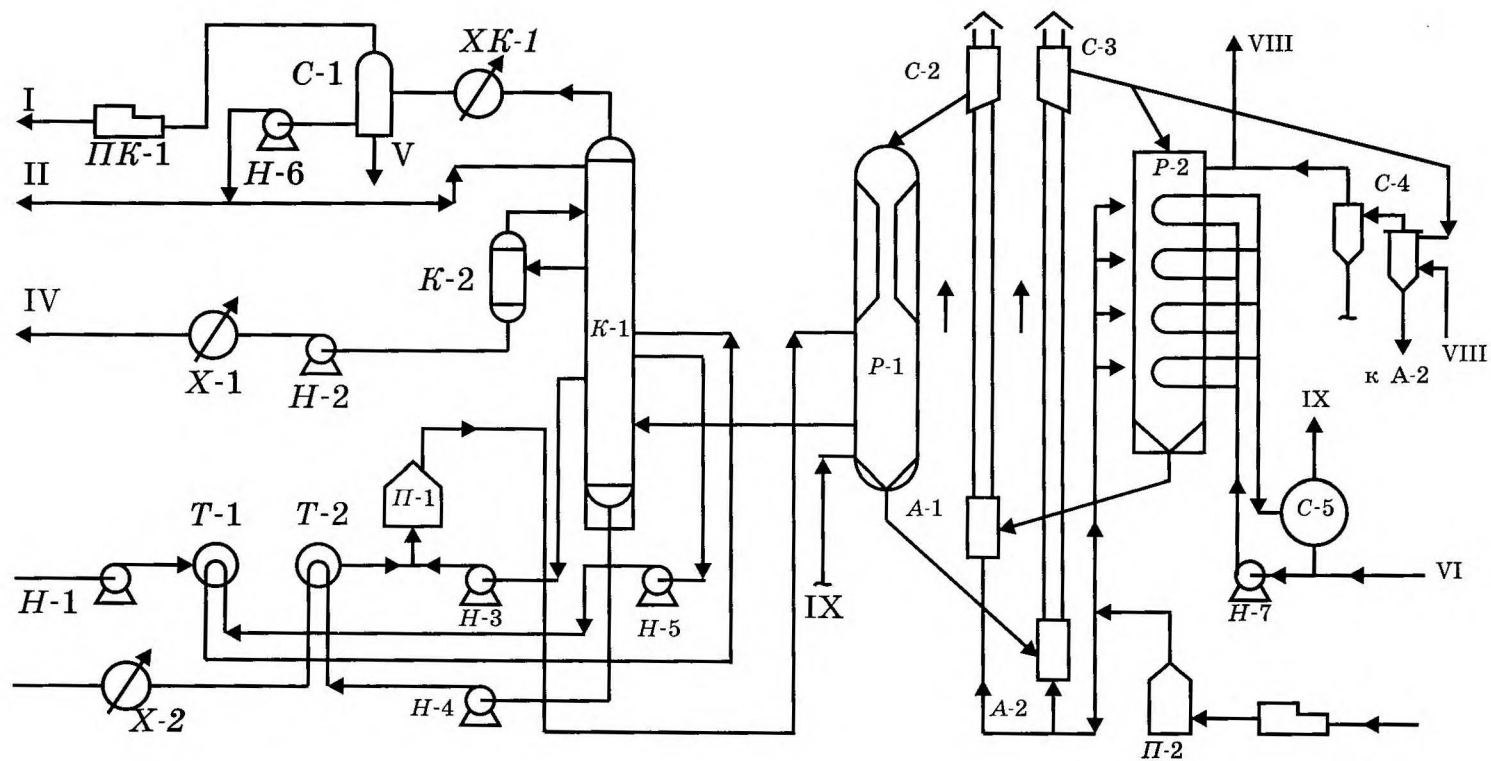


Рис. 3.2. Технологическая схема установки каталитического крекинга с движущимся шариковым катализатором: I – сырье; II – жирный газ; III – бензин; IV – фракция 195-350 °С; V – фракция выше 350 °С; VI – вода; VII – воздух; VIII – дымовые газы; IX – водяной пар

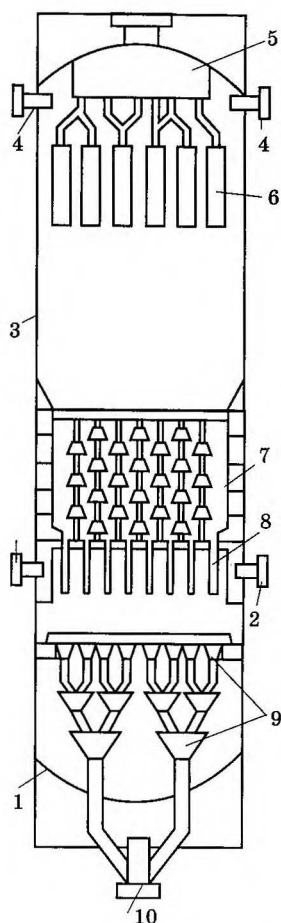


Рис. 3.3. Реактор установки каталитического крекинга с шариковым катализатором:

- 1 – днище реактора; 2 – штуцеры для выхода паров; 3 – корпус реактора;
 4 – штуцеры для ввода сырья; 5 – штуцер для ввода катализатора;
 6 – верхний распределитель катализатора; 7 – патрубки для отвода паров («гирлянды»); 8 – переточные трубы для катализатора;
 9 – нижний распределитель катализатора;
 10 – штуцер для вывода катализатора

В верхнюю часть реактора через штуцеры вводятся пары сырья. Они равномерно контактируют с катализатором, двигаясь сверху вниз через реакционную зону. Под реакционной зоной находится сепарационное устройство для вывода продуктов

реакции – гирлянда патрубков с прорезами, защищенными колпачками от попадания катализатора. Все патрубки нижним открытым концом соединяются со сборной камерой, из которой через штуцеры пары продукта удаляются из реактора. Ниже имеется зона отпарки

адсорбированных на катализаторе паров углеводородов водяным паром, подаваемым через специальный шту-

цер. Закоксованный катализатор выводится из реактора через выравниватель потока.

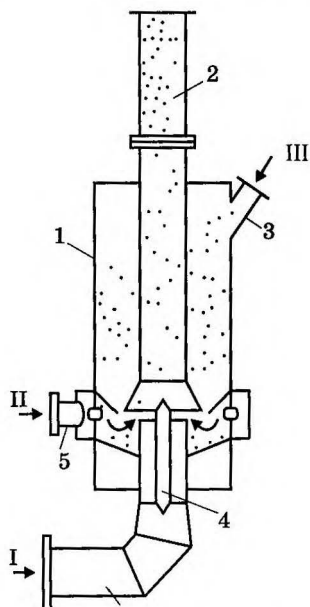


Рис. 3.4. Дозатор пневмоподъемника:

I – первичный воздух; *II* – вторичный воздух; *III* – катализатор; 1 – корпус; 2 – стояк пневмоподъемника; 3 – штуцер для ввода катализатора; 4 – направляющая; 5 – штуцер для подвода воздуха

Регенератор – аппарат квадратного сечения 3 x 3 м, высотой 27 м, выполнен из углеродистой стали, с внутренней обмуровкой огнеупорным кирпичом. Регенератор имеет 8 зон, в каждой зоне находятся устройства для подвода воздуха, вывода дымовых газов и змеевики для отвода теплоты. В змеевиках циркулирует вода, которая частично превращается в пар. Все змеевики соединены с общим котлом-утилизатором. Максимальная температура выжига 720 °С наблюдается в средней части аппарата. На входе и выходе катализатора, так же как и в реакторе, имеются распределитель и выравниватель потока. Производительность реге-

нератора характеризуется величиной коксосъема в $\text{кг}/(\text{ч}\cdot\text{м}^3)$ – количеством кокса, выжигаемого в единицу времени на единицу реакционного объема. Для установок с шариковым катализатором эта величина равна 12-14 $\text{кг}/(\text{ч}\cdot\text{м}^3)$.

Из реактора в регенератор катализатор перемещается при помощи дымового газа, а из регенератора в реактор – при помощи горячего воздуха. Нижняя часть пневмоподъемника (рис. 3.4), называемая дозатором, служит для попадания катализатора в поток газа. Из дозатора поток газа с катализатором поднимается по стояку, верхняя часть которого входит в бункер-сепаратор. Резкое увеличение поперечного

сечения ведет к выпаданию частиц катализатора из потока. Из бункера-сепаратора воздух или дымовой газ выбрасывается в атмосферу, а катализатор по катализаторопроводу ссыпается в бункер, соответственно, реактора или регенератора. Скорость газовой струи с катализатором 14-20 м/с. Кроме того, в систему пневмоподъема входят воздухоподогреватели и топки, которые служат для подогрева воздуха и получения дымового газа посредством сжигания топлива под давлением.

Контроль и регулирование процесса. При установившемся режиме на определенном виде сырья необходимо контролировать и поддерживать постоянными целый ряд технологи-

ческих параметров: расход сырья на установку, температуру в реакторе и на выходе сырья из печи, степень закоксованности катализатора и др. Температура на выходе паров сырья из печи регулируется подачей топлива в печь, температура в реакторе и степень закоксованности катализатора – кратностью циркуляции катализатора, температура выжигания кокса в каждой секции регенератора – подачей воды в змеевики секций и подачей воздуха в каждую секцию. Важное значение имеет контроль уровня катализатора в бункерах реактора, регенератора и пневмотранспорта, который основан на измерении диэлектрической постоянной катализатора.

3.1.2. Каталитический риформинг

Каталитический риформинг бензинов является важнейшим процессом современной нефтепереработки и нефтехимии. Он служит для одновременного получения высокооктанового базового компонента автомобильных бензинов, ароматических углеводородов – сырья для нефтехимического синтеза – и водородсодержащего газа – технического водорода, используемого в гидрогенизационных процессах нефтепереработки и нефтехимических процессах. Поэтому в схеме современного нефтеперерабатывающего завода каталитический риформинг занимает одну из ведущих позиций.

По своей сути, **риформинг** – способ переработки нефтепродуктов, преимущественно бензиновых и лигроиновых фракций нефти, с целью получения высокооктановых бензинов, ароматических углеводородов и технического водорода. Различают два основных вида риформинга: термический рифор-

минг, в котором сырье перерабатывается только при высокой температуре в высокооктановые бензины, и каталитический риформинг, в котором преобразование исходного продукта происходит при одновременном воздействии высокой температуры и катализатора.

Термический риформинг, применявшийся ранее в широких масштабах для получения высокооктановых бензинов, проводился в трубчатых печах при температуре около 550 °С и давлении 70-100 атм. Выходившие из печи пары продукта подвергались быстрому охлаждению (во избежание слишком глубокого распада). Выход риформированного бензина составлял 65-90% с октановым числом 70-80 против 45-50 у исходного продукта. Недостаток термического риформинга – большие потери риформируемого сырья в виде газа и кокса и высокое содержание непредельных углеводородов в бензине, что снижает его стабильность. Поэтому

му, несмотря на простоту аппаратного оформления, этот процесс в настоящее время полностью вытеснен каталитическим риформингом.

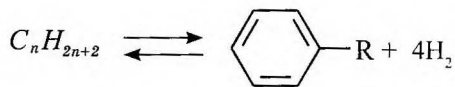
Химические основы процесса каталитического риформинга. Каталитический риформинг проводится под давлением водорода, однако в отличие от других процессов нефтепереработки, также осуществляемых под давлением водорода (гидрокрекинг, гидроочистка), водород в каталитическом риформинге не расходуется, а получается за счет дегидрирования нафтеновых и дегидроциклизации парафиновых углеводородов (0,7-2,0 вес % на сырье). Значительно меньшую роль играют в каталитическом риформинге реакции распада.

Рассмотрим превращения отдельных групп углеводородов нефти в ходе процесса каталитического риформинга.

Алканы при риформинге подвергаются изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекингу.

Изомеризация алканов протекает по карбкатионному механизму и приводит к образованию малоразветвленных изомеров, обладающих более высокими октановыми числами, чем нормальные углеводороды.

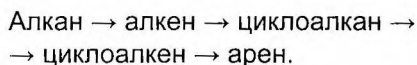
Дегидроциклизация – одна из важнейших реакций риформинга, заключающаяся в превращении алканов в арены.



Давление сдвигает равновесие реакции влево – в сторону гидрирования аренов. Однако на практике для уменьшения отложений кокса на катализаторе процесс проводят под повышенным давлением водорода. Скорость

дегидроциклизации возрастает с увеличением длины цепи алканов.

Механизм ароматизации алканов окончательно не ясен. На бифункциональных катализаторах риформинга, сочетающих кислотную и гидрирующую – дегидрирующую функции, предполагается следующая схема превращений: дегидрирование нормального алкана (на металле), образование карбкатиона (с участием кислотных активных центров), циклизация иона, потеря протона с выделением циклоалкена, дегидрирование циклоалкена (на металле).



Алканы, содержащие 10 и более атомов углерода, образуют арены с конденсированными кольцами. Аналогичным образом арены с достаточно длинными боковыми цепями могут замыкать дополнительные циклы. В результате дегидроциклизации алканов образуются гомологи бензола и нафталина с максимальным содержанием метильных заместителей в ядре, которое допускается строением исходного алкана.

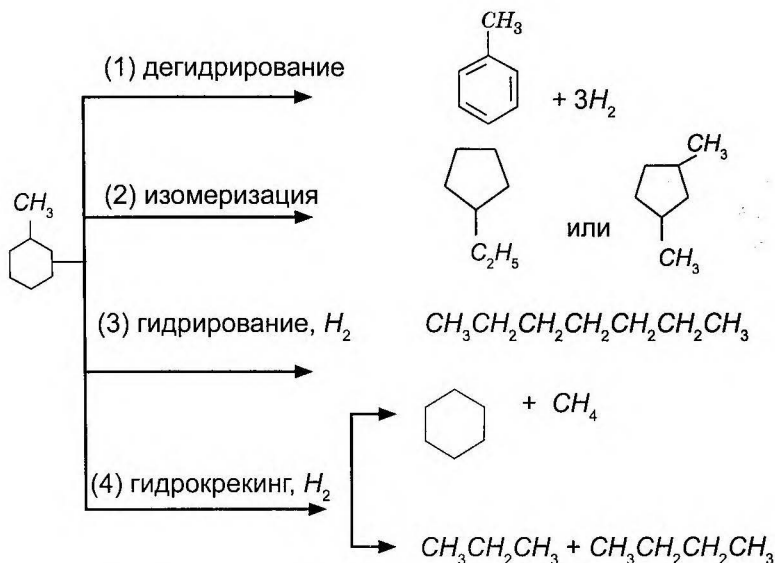
Циклоалканы в условиях каталитического риформинга подвергаются дегидрированию до аренов (1), изомеризации (2), гидрированию с разрывом кольца (3) и гидрокрекингу (4).

Реакции (1) и (3) относятся к типу окислительно-восстановительных и катализируются металлами. Изомеризация протекает по карбкатионному механизму и катализируется кислотными катализаторами.

Соотношение между реакциями (1)-(4) устанавливается в зависимости от термодинамических и кинетических факторов, а также зависит от активно-

сти катализатора. Наиболее желательной реакцией в процессе риформинга является ароматизация циклоалканов

(реакция 1). Выход аренов возрастает с повышением температуры и снижением давления.

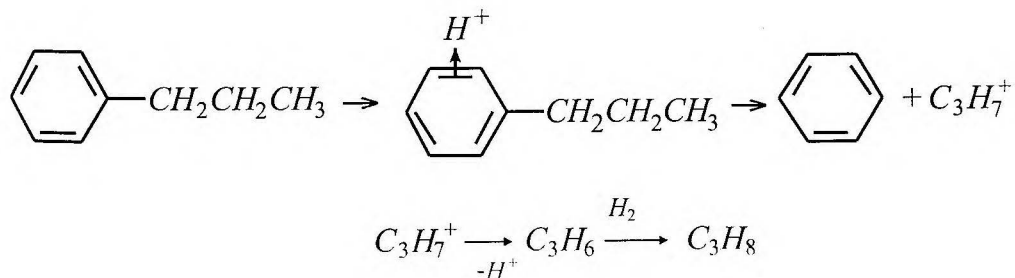


Циклоалканы с числом углеродных атомов более 10 дают в условиях риформинга значительный выход нафталинов и других конденсированных аренов.

Арены. Незамещенные арены в условиях процесса каталитического риформинга устойчивы. Алкилированные арены подвергаются изомеризации по положению заместителей, диспропорционированию и деалкилированию.

Толуол подвергается деметилированию и диспропорционированию метильных групп с образованием бензола и ксилолов. Ксилолы главным образом подвергаются изомеризации и дают равновесную смесь *о*, *м* и *п* – изомеров, а также этилбензола.

Арены с более длинными боковыми цепями деалкилируются по схеме:



В результате образуется незамещенный арен и алкан.

Гетероорганические соединения. Соединения, содержащие гетероатомы (N, S, O), в условиях каталитического риформинга гидрируются с образованием NH_3 , H_2S и H_2O и соответствующих углеводородов. Присутствие в сырье риформинга гетероатомных соединений нежелательно, так как они быстро отравляют катализатор. Поэтому сырье, содержащее выше 0,05-0,07% серы и более 10^{-4} % азота, подвергают гидроочистке.

Катализаторы риформинга.

Катализаторами риформинга обычно являются металлы платиновой группы (дегидрирующая и гидрирующая каталитическая активность), главным образом сама платина, на носителях; носителями в основном служат окись алюминия, а также алюмосиликаты, обладающие самостоятельной расщепляющей и изомеризирующей каталитической активностью (кислотные катализаторы). Катализаторы такого типа называют бифункциональными; они обладают высокой активностью и избирательностью при гидроизомеризации алканов и циклоалканов.

Наиболее широкое распространение получили алюмоплатиновые катализаторы. Платина активна в реакциях гидрирования и дегидрирования. Она способствует образованию ароматических соединений и гидрированию промежуточных олефинов, предотвращая коксообразование. Содержание платины в катализаторе составляет обычно 0,3-0,65%. Повышение концентрации платины поднимает активность катализатора и приводит к повышению октанового числа бензина. Однако чрез-

мерно высокое содержание платины нежелательно, так как при этом усиливается роль реакций деметилирования и расщепления циклоалканов, уменьшающих выход бензина. Другой фактор, ограничивающий содержание платины, – ее высокая стоимость.

Кислотную функцию в алюмоплатиновом катализаторе выполняет окись алюминия. Она определяет активность катализаторов в реакциях изомеризации и гидрокрекинга. Для усиления кислотности в окись алюминия вводят 0,3% фтора или 0,52% хлора*. Более высокое содержание галогена значительно повышает крекирующие свойства катализатора и приводит к увеличению выхода газа. Применение хлора в качестве промотора имеет некоторое преимущество перед использованием фтора. Хлор в меньшей мере способствует реакциям крекинга и, кроме того, стабилизирует высокую дисперсность платины за счет образования комплекса с платиной и окисью алюминия.

Прогресс каталитического риформинга в последние годы связан с разработкой платинорениевых катализаторов. Новые катализаторы наряду с 0,3-0,6% платины содержат 0,3-0,4% рения. Применение биметаллических катализаторов позволяет снизить давление риформинга от 3,5 до 1,5-2,0 МПа и увеличить выход бензина с более высоким октановым числом.

Дальнейшее совершенствование процесса риформинга происходит путем создания полиметаллических катализаторов, содержащих добавки олова, галлия, германия, индия, иридия. Полиметаллические катализаторы обладают стабильностью биметаллических, но характеризуются лучшей

* Процессы каталитического риформинга с использованием алюмоплатинового катализатора, активированного небольшим количеством фтора и хлора, обычно называют **платформингом**.

избирательностью и обеспечивают более высокий выход бензина. Разрабатываются катализаторы, менее требовательные к содержанию в сырье серы, азота, воды, в которых платина введена в цеолит. Стабильность катализатора повышается при добавке редкоземельных элементов, поддерживающих высокую дисперсность платины.

Каталитический риформинг в промышленности. Риформинг в промышленности используется для повышения октанового числа бензиновых фракций и для получения аренов, являющихся ценным сырьем нефтехимического синтеза.

В качестве сырья для каталитического риформинга обычно используются бензиновые фракции первичной перегонки нефти. Фракционный состав сырья риформинга определяется целевым продуктом процесса. Если целью процесса является получение индивидуальных аренов, то для получения бензола, толуола и ксилолов используют соответственно фракции, содержащие углеводороды C_6 (62-85 °C), C_7 (85-105 °C) и C_8 (105-140 °C). Если процесс проводится с целью получения высокооктанового бензина, то в качестве сырья используют фракцию 85-180 °C, соответствующую углеводородам C_7 , C_9 .

Установки каталитического риформинга, как правило, состоят из блоков риформирования и гидроочистки. Они различаются по мощности, конструкции аппаратов и оборудования, катализатору и, в ряде случаев, технологическому режиму. На рис. 3.5 приведена принципиальная схема одной из таких установок. Перед каталитическим риформингом сырье подвергают гидроочистке. Затем продукты поступают в отпарную колонну 5. Сверху ее вы-

водят сероводород и водяные пары, а снизу – гидрогенизат. Гидрогенизат вместе с рециркулирующим водородсодержащим газом нагревается вначале в теплообменниках, а затем в змеевиках печи 6 и поступает в реакторы риформинга 9. Продукты, выходящие из последнего реактора, охлаждаются в аппаратах 7, 2 и 3 и разделяются в сепараторе 4 на газовую и жидкую фазы. Жидкие продукты фракционируют с целью получения высокооктанового компонента или других продуктов (ароматических углеводородов, сжиженного нефтяного газа и т.д.). Богатый водородом газ направляют на рециркуляцию, а избыток его выводят из системы и используют в других процессах.

Основными продуктами риформинга являются водородсодержащий газ и жидкая фракция – риформат. Водород используют частично для восполнения потерь циркулирующего водородсодержащего газа. Большую часть водорода направляют на установки гидрокрекинга и гидроочистки нефтепродуктов. Из водородсодержащего газа при стабилизации выделяют также сухой газ ($C_1 - C_2$ или $C_1 - C_3$) и сжиженные газы ($C_3 - C_4$).

Риформат используют как высокооктановый компонент автомобильных бензинов или направляют на выделение аренов.

Поскольку каталитический риформинг является важнейшим источником получения ароматических углеводородов, то установки риформинга сочетаются с установками по выделению и разделению последних (колоннами для четкой ректификации, азеотропной и экстракционной перегонки, экстракционной и адсорбционной установками). В промышленности наибольшее

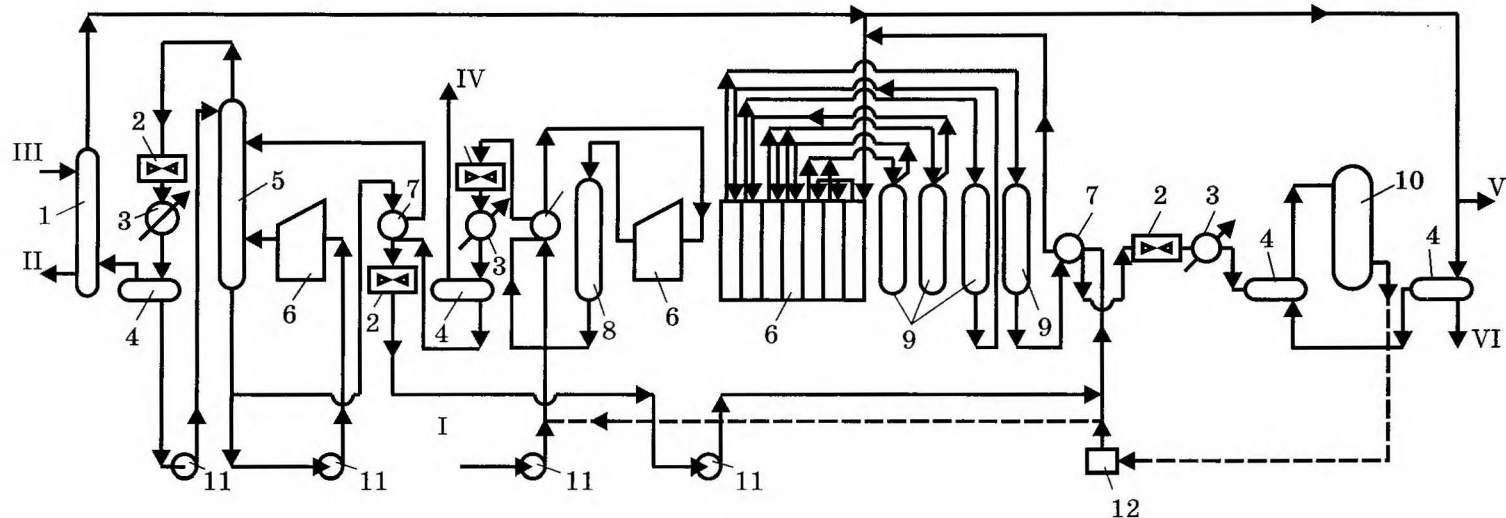


Рис. 3.5. Принципиальная технологическая схема установки каталитического риформинга с блоком гидроочистки: 1 – абсорбер для очистки углеводородных газов; 2 – аппарат воздушного охлаждения; 3 – холодильник водяного охлаждения; 4 – сепаратор; 5 – отпарная колонна; 6 – трубчатая печь; 7 – теплообменник; 8 – реактор гидроочистки; 9 – реактор риформинга; 10 – абсорбер; 11 – насос; 12 – компрессор.
 Линии: I – сырье; II – раствор МЭА на регенерацию; III – раствор МЭА; IV – водородсодержащий газ с установки; V – газ на блок абсорбции и стабилизации; VI – нестабильный катализатор на блок абсорбции и стабилизации

применение получили экстракционная перегонка с фенолом – для выделения одного ароматического компонента, и экстракция с диэтиленгликолем – для выделения смеси ароматических углеводородов. Из риформата выделяют индивидуальные арены: бензол, толуол, этилбензол, все изомеры ксилолов, нафталин, псевдокумол и некоторые другие ароматические соединения, широко используемые в органическом синтезе.

Установка платформинга. Установка платформинга состоит из трех блоков: 1) предварительная гидроочистка бензина; 2) платформинг гидроочищенного бензина (гидрогенизата); 3) стабилизация бензина платформинга.

Если на установке получают индивидуальные ароматические углеводороды, то в ее состав включается еще и блок выделения ароматических углеводородов.

Технологическая схема. Технологическая схема установки для получения высокооктановых бензинов приводится на рис. 3.6.

Исходное сырье подается насосом *H-1* на смещение с циркулирующим газом гидроочистки и избыточным водородом риформинга. Полученная газосырьевая смесь после нагрева в теплообменнике *T-1* и печи *П-1* поступает в реактор гидроочистки *P-1*. Далее смесь газа и гидроочищенного бензина отдает свое тепло в кипятильнике *T-3*, теплообменнике *T-1*, холодильнике *X-1* и направляется в сепаратор высокого давления гидроочистки *C-1*, где газ отделяется от гидрогенизата. В водородсодержащем газе присутствует сероводород, выделяющийся при гидроочистке. Из сепаратора газ поступает в колонну *K-3*, где сероводород отмывается 15%-ным раствором моноэтаноламина.

Очищенный газ разделяется на две неравные части: большая – циркуляционный газ гидроочистки – поступает на прием циркуляционного компрессора *ПК-1* и вновь смешивается с сырьем, меньшая – избыточный водород – выводится с установки. Жидкая фаза в сепараторе *C-1* содержит гидроочищенный бензин с растворенными в нем сероводородом, углеводородным газом и водой. Поэтому гидрогенизат поступает через теплообменник *T-2* в отпарную колонну *K-1*, где происходит отпарка газа, воды и сероводорода от бензина за счет тепла потока из реактора *P-1*, подводимого в кипятильник *T-3*. Стабильный гидрогенизат с низа колонны *K-1* проходит теплообменник *T-2* и насосом *H-2* направляется на смешение с циркулирующим водородом блока платформинга. Смесь бензина и газа нагревается в теплообменнике *T-4* и в первой секции печи *П-2*, а затем последовательно проходит реактор *P-2*, вторую секцию печи *П-2*, реактор *P-3*, третью секцию печи *П-2* и реактор *P-4*.

Продукт риформинга из реактора *P-4* направляется в теплообменник *T-4* и холодильник *X-2*, охлаждается и поступает в сепаратор высокого давления платформинга *C-3*, где происходит разделение газа и бензина. Газ поступает на прием компрессора *ПК-2*. Большая часть его возвращается на смешение с гидрогенизатом, а избыточный водород платформинга направляется в блок гидроочистки. Жидкий продукт из сепаратора *C-3* попадает в сепаратор низкого давления *C-4*, где из платформата выделяется растворенный углеводородный газ. Окончательно платформат стабилизируется в колоннах *K-4* и *K-5*. Углеводородный газ гидроочистки и риформинга из сепараторов *C-2* и *C-4* смешивается и подается во фракционирующий абсорбер *K-4*.

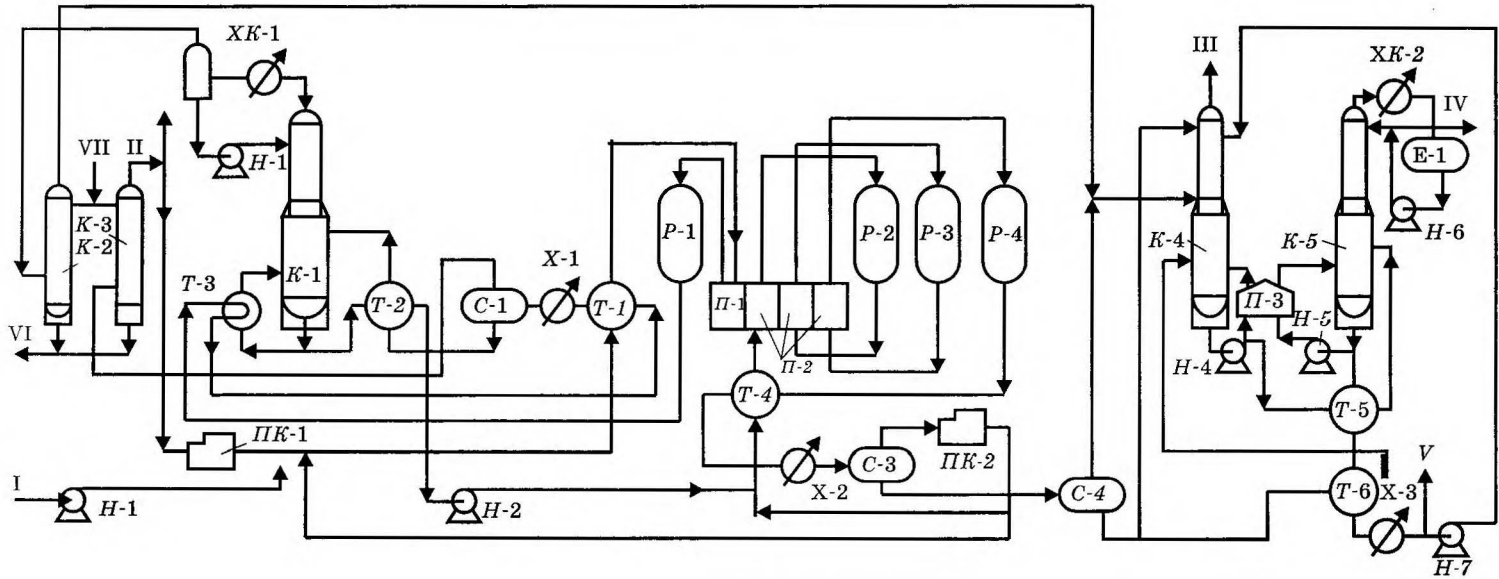


Рис. 3.6. Технологическая схема установки платформинга: I – сырье; II – избыточный водород; III – сухой углеводородный газ; IV – стабильная головка; V – стабильный высокооктановый бензин; VI – 15%-ный раствор моноэтаноламина, насыщенный сероводородом; VII – свежий 15%-ный раствор моноэтаноламина

Нестабильный бензин из сепаратора С-4 двумя потоками поступает в абсорбер К-4: часть холодного бензина подается на верх адсорбера, другая часть нагревается в теплообменнике Т-6 и подается в низ абсорбера. С верха абсорбера К-4 уходит сухой углеводородный газ, с низа – бензин в колонну стабилизации К-5 после предварительного нагрева в теплообменнике Т-5 за счет стабильного бензина. С верха колонны К-5 с установки выводится стабильная головка, с низа колонны К-5 через теплообменники Т-5 и Т-6 и холодильник Х-3 – стабильный бензин. Подвод тепла в низ колонн К-4 и К-5 осуществляется методом горячей струи через двухкамерную печь П-3. При полном выделении из бензина этана (режим деэтанзации) в верху колонны К-5 поддерживается 70 °С, при полном удалении пропана (режим депропанации) – 45 °С. В обоих случаях температура низа колонны 220 °С, давление 11,5 МПа.

В настоящее время в схему включаются также осушители циркулирующего водородсодержащего газа, наполненные цеолитовым поглотителем или активной окисью алюминия, а также емкости, мерники и дозировочный насос для подачи дихлорэтана в количестве $5 \cdot 10^{-5}$ % (масс.) на сырье.

Регенерация катализатора. По окончании цикла реакции катализатор теряет активность вследствие отложения на нем кокса. Процесс регенерации осуществляется поэтапно. Сна-

чала прекращается прием сырья на установку. Блок гидроочистки и блок стабилизации отключаются. Циркуляция водородсодержащего газа в блоке платформинга продолжается для промывки системы от углеводородов. Далее постепенно сокращается подача топлива в форсунки печи платформинга до полного отключения. Система постепенно охлаждается до 200 °С, и циркуляция водородсодержащего газа прекращается. Водородсодержащий газ сбрасывается через редукционные клапаны в топливную сеть. Из реакторов остаток паров углеводородов отсасывается вакуумным насосом. Затем система продувается инертным газом в атмосферу. После продувки система заполняется инертным газом до давления 1 МПа, включается циркуляционный компрессор, и реакторный блок постепенно разогревается при постоянной циркуляции инертного газа. При 250 °С к инертному газу добавляется воздух в таком количестве, чтобы концентрация кислорода в инертном газе не превышала 0,5% (об.) в начале регенерации и 2% (об.) в конце регенерации. Выжигание кокса проводится в две ступени: первая ступень – при 250-300 °С, вторая – при 380-400 °С. После окончания выжигания кокса катализатор прокаливают при 500 °С. Затем систему охлаждают, циркуляцию инертного газа прекращают и сбрасывают его в атмосферу. После этого снова продувают систему водородсодержащим газом.

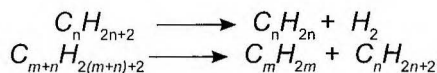
3.1.3. Пиролиз

Процессы пиролиза в современной промышленности химической переработки нефти и газа занимают доминирующее положение как по мас-

штабам перерабатываемого сырья и объемам получаемых продуктов, так и по значимости для общего развития нефтехимической промышленности.

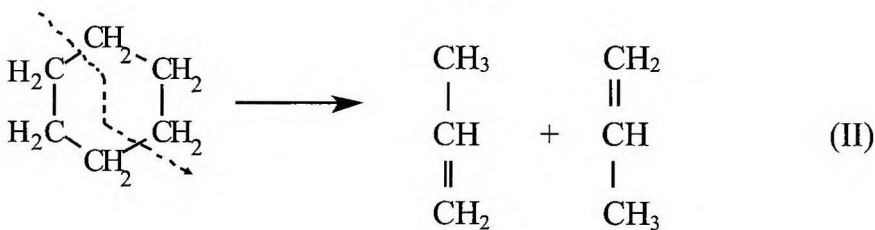
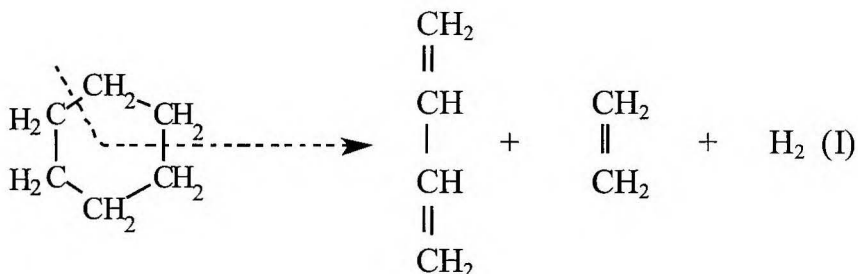
Пиролиз углеводородов нефти и газа в настоящее время является основным источником производства не только наиболее крупнотоннажных олефинов – этилена и пропилена, но и значительного количества других ценных продуктов. Путем пиролиза получают бутадиен и бутилены с более низкой себестоимостью по сравнению с бутадиеном и бутиленами, полученными каталитическим дегидрированием. Пиролизом парафиновых углеводородов получают также ацетилен, аллен, метилацетилен, ароматические углеводороды, сажу и другие продукты.

При пиролизе парафиновых углеводородов протекает два вида основных реакций: расщепление (разрыв) углеродной цепи и дегидрирование:



Образующиеся при этом олефиновые углеводороды в дальнейшем могут подвергаться реакциям разложения и конденсации с образованием ароматических углеводородов. Изомеризации парафинов при пиролизе практически не происходит.

Направление первичного распада зависит от молекулярного веса исходного углеводорода; для низкомолекулярных газообразных углеводородов преимущественно наблюдаются реакции дегидрирования; с повышением молекулярного веса углеводородов, начиная с C_4 и выше, реакции дегидрирования уступают место реакциям распада по связи $C-C$.



Для шестичленных моноциклических нафтеновых углеводородов в условиях высокотемпературного разложения наблюдается распад с образованием бутадиена, этилена и водорода [I] или же образование двух молекул пропилена [II].

Для первой схемы наиболее характерными условиями являются температура 500-600 °С и низкое давление.

Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, нафталин и др.) в условиях пиролиза достаточно устойчивы; при ужесточении режима пиро-

лиза эти углеводороды могут подвергаться распаду с образованием лишь метана, ацетилена и продуктов конденсации.

Для алкилированных ароматических углеводородов первичной реакцией является разрыв боковой цепи.

В условиях пиролиза первичные реакции распада могут протекать в основном по радикальному механизму с большей скоростью и большей энергией активации; вторичные реакции полимеризации и конденсации протекают с меньшей скоростью. Повышение температуры процесса увеличивает скорость протекания первичных реакций распада значительно быстрее, чем скорость вторичных реакций, протекающих с меньшим температурным

коэффициентом. Следовательно, кинетические закономерности пиролиза углеводородов дают возможность изменять течение процесса в желаемом направлении для промышленной практики.

Например, повышая температуру процесса и глубину разложения сырья и одновременно снижая время контакта, можно значительно увеличить выход газа, богатого непредельными углеводородами, и снизить выход жидких продуктов и кокса. Увеличивая время контакта, можно получить большие выходы жидких продуктов за счет углубления вторичных процессов конденсации газообразных олефиновых углеводородов.

3.1.3.1. Производство олефинов

Пиролиз – наиболее жесткий из термических процессов переработки нефти. Он производится при температуре более 750 °С и предназначается в основном для получения высокоценных олефиновых углеводородов – сырья нефтехимического синтеза.

Сырье. Наилучшим видом сырья для получения олефинов в процессе пиролиза являются парафиновые углеводороды. При распаде нормальных парафинов имеют место следующие основные закономерности: этан почти полностью превращается в этилен, из пропана и бутана с большим выходом образуются этилен и пропилен, из парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов более 4 получают 45-50% (масс.) этилена, пропилен и непредельные углеводороды C_4 и выше. При пиролизе изопарафинов выход этилена меньше, образуется больше газообразных парафиновых углеводородов, и в особенности ме-

тана. Ароматические углеводороды при умеренных температурах пиролиза являются балластом, а при более жестких – в значительной степени образуют кокс и смолу.

Пиролизу могут подвергаться природные и попутные газы, а также продукты переработки нефти.

Природные газы содержат 93-98% метана, до 2% этана и до 1% пропана. Поскольку для пиролиза с целью получения олефинов наиболее пригодны только этан и пропан, природные газы считаются малоценным сырьем пиролиза. Попутный газ и продукты стабилизации нефти содержат 60-70% этана, пропана и более высококипящих парафиновых углеводородов и поэтому представляют собой ценное пиролизное сырье. Иногда пиролизу подвергают не весь попутный газ, а только выделенные из него этан, пропан и бутан.

К продуктам нефтепереработки, применяемым для пиролиза, относятся прямогонный бензин и бензин-рафинат с установок экстракции ароматических углеводородов. При пиролизе бензиновых фракций дополнительно получают высокоценные продукты: бутадиен, бутилены, ароматические углеводороды, сырье для производства сажи и нафталина. Прямогонные бензины обладают преимуществами в сравнении с рафинатами, так как содержат в основном нормальные парафиновые углеводороды, тогда как в рафинатах – до 50% изопарафинов.

В перспективе возможно использование в качестве сырья пиролиза в трубчатых печах керосино-газойлевых фракций. Однако это сырье нуждается в предварительной подготовке – очистке от сернистых соединений и деароматизации.

Параметры процесса. Технологические параметры процесса зависят от перерабатываемого сырья и того, какие углеводороды необходимо получить при пиролизе. Оптимальным считается режим, при котором обеспечивается максимальный выход олефинов.

Важными параметрами процесса являются: температура пиролиза, время контакта, парциальное давление паров сырья. Так, при пиролизе пропана с повышением температуры растет выход этилена и пропилена (рис. 3.7). Поскольку выход пропилена достигает максимума при более низкой температуре, изменением этого параметра можно регулировать соотношение и выход этилена и пропилена.

Соотношение этилена и пропилена можно также регулировать, изменяя время контакта (рис. 3.8). Выход этилена повышается и при понижении парциального давления сырья. Процесс пиролиза проводится при давлении, близком к атмосферному, а парциальное давление регулируют, разбавляя сырье водяным паром. Разбавление сырья водяным паром уменьшает вероятность столкновения между собой молекул олефинов, и в результате снижается роль реакций полимеризации и уплотнения. При пиролизе газообразного сырья и сжиженных газов к сырью добавляют 10-20% водяного пара, при пиролизе бензинов и более тяжелых углеводородов – от 25 до 30%, считая на сырье.

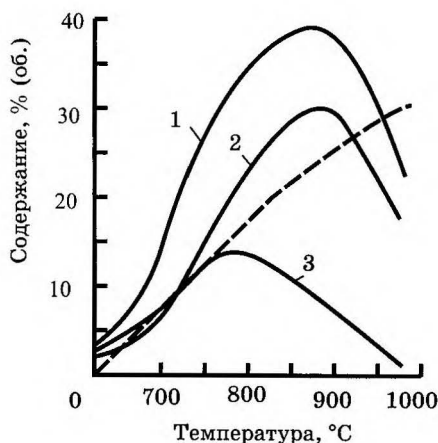


Рис. 3.7. Зависимость содержания олефинов (—) и водорода (----) в газе пиролиза пропана от температуры: 1 – всего олефинов; 2 – этилен; 3 – пропилен

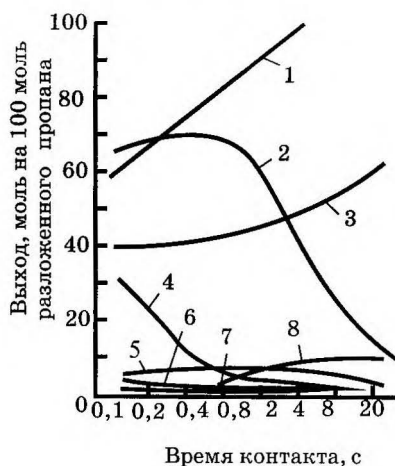


Рис. 3.8. Зависимость выхода продуктов пиролиза пропана от времени контакта: 1 — метан; 2 — этилен; 3 — водород; 4 — пропилен; 5 — этан; 6 — углеводороды C_4 ; 7 — углеводороды C_5 ; 8 — ароматические углеводороды

Состав и свойства продуктов.

При пиролизе образуются пиролизный газ и жидкие продукты пиролиза (смола пиролиза).

Пиролизный газ содержит большое количество различных компонентов. Его состав зависит от температуры пиролиза, времени пребывания в реакционной зоне (времени контакта) и качества исходного сырья. При большом времени контакта (больше 2-3 с) характер сырья не оказывает заметного влияния на состав пиролизного газа. Режим процесса подбирается в зависимости от того, какой продукт пиролиза является целевым. При пиролизе газообразных углеводородов температуру

процесса необходимо поддерживать более высокой, чем при пиролизе бензинового сырья.

Пиролизный газ на блоках газоразделения установок пиролиза делится на водород, метан, этан, этилен, пропилен, пропан, бутилен-бутадиеновую фракцию. Из бутилен-бутадиеновой фракции выделяют бутадиен-1, 3 — сырье промышленности синтетического каучука.

Смола пиролиза. Смолой пиролиза называют получаемые в процессе жидкие углеводороды от C_5 и выше. Количество пиролизной смолы в основном зависит от сырья пиролиза, что видно из следующих данных:

	Выход смолы, % (масс) на сырье
Этан.....	2-3
Пропан.....	8-10
Бутан.....	5-8
Легкий бензин (н. к. — 145 °С).....	20-25
Керосино-газойлевая фракция.....	30-35

Выход смолы увеличивается также при снижении температуры пиролиза. Так, при низкотемпературном (740 °С) пиролизе выход смолы составляет 30-45%, а при высокотемпературном (800 °С) снижается до 520%.

Смола пиролиза содержит 10-15% диеновых углеводородов, 10-15% олефинов, 25-30% бензола, 10-15% толуола, а также непредельные соединения типа стирила и индена и циклоолефины – циклопентадиен и др. Переработка смолы пиролиза может осуществляться по двум вариантам – топливному и химическому.

При топливном варианте смола делится на две фракции – легкую и тяжелую. Из легкой фракции гидрированием удаляются непредельные углеводороды, очищенный продукт, называемый гидростабилизированным бензином, имеет октановое число 74-78 пунктов и используется как компонент товарного автобензина. Тяжелая фракция направляется в котельное топливо.

При химическом варианте смола делится на фракции н. к. – 70 °С, 70-130 °С, 130-160 °С, 160-200 °С, 200-230 °С, выше 230 °С. Из фракции н.к. – 70 °С выделяют циклопентадиен и изопрен, из фракции 70-130 °С – бензол, толуол и ксилолы. Разработаны методы гидрогенизационной переработки этой фракции, позволяющие получать только бензол – наиболее ценный из ароматических углеводородов. Фракции 130-160 °С и 160-200 °С подвергаются полимеризации с получением синтетических нефтеполимерных смол – стирольной и кумароно-инденовой. Фракция 200-230 °С может быть использована как сырье для получения нафталина, а фракция выше 230 °С – для получения технического углерода (сажи).

Установка пиролиза. Современная установка пиролиза состоит из

следующих блоков: пиролиза углеводородного сырья, компрессии и очистки пиролизного газа, разделения газа, переработки смолы пиролиза.

Технологическая схема. Схема установки пиролиза бензиновых фракций приводится на рис. 3.9. Сырье под давлением 1,0-1,2 МПа подается в паровой подогреватель Т-1, нагревается до 100 °С и после смешения с перегретым водяным паром поступает в конвекционную камеру печи пиролиза П-1. Здесь бензин испаряется и нагревается до 500-600 °С, после чего поступает в радиантную камеру, где протекает разложение углеводородов.

Выходящий из печи с температурой 750 °С и давлением 0,2-0,22 МПа пиролизный газ направляется в закалочную камеру А-1, в которой быстро охлаждается до 700 °С за счет испарения подаваемого в эту же камеру парового конденсата. Быстрым охлаждением предотвращаются вторичные реакции полимеризации и конденсации олефинов.

Затем газы пиролиза охлаждаются до 400 °С в закалочно-испарительном агрегате Т-2, где их тепло используется для выработки водяного пара. Из Т-2 газы проходят в аппарат Е-1, куда впрыскивается поглотительное масло с температурой 70 °С. Газы пиролиза охлаждаются до 180 °С и направляются на дальнейшую переработку. В составе установки имеется несколько печных агрегатов, состоящих из теплообменника, печи пиролиза, закалочной камеры, закалочно-испарительного агрегата и аппарата для впрыска масла.

Охлажденные пиролизные газы от всех печных агрегатов объединяются в общий коллектор и направляются на промывку в колонны первичной ректификации К-1. В нижней части К-1 газы отмываются от сажи и кокса тяжелым

поглотительным маслом, а в верхней — охлаждаются за счет испарения подаваемого туда легкого поглотительного масла. При этом происходит конденсация тяжелой смолы. Из *K-1* газы пиролиза поступают в водяные конденсаторы-холодильники *XK-1*, где происходит конденсация легкого масла и водяных паров. В сепараторе *C-1* конденсат легкого масла и вода отделяются от пиролизных газов, поступающих затем в блоки компрессии и очистки газа и газоразделения.

Тяжелое поглотительное масло с низа *K-1* перекачивается насосом *H-1* в фильтры *Ф-1*, предназначенные для очистки от сажи и кокса. Очищенное масло делится на два потока, один из которых направляется на орошение нижней части *K-1*, а второй — охлаждается до 70 °С и подается в *E-1*. Часть тяжелого поглотительного масла, в котором содержится также уловленная в *K-1* тяжелая смола пиролиза, выводится на склад или в отделение переработки смолы.

Легкое масло и конденсат водяного пара из *C-1* поступают самотеком в *C-2*, где происходит отделение масла от конденсата. Легкое масло, содержащее также легкую смолу пиролиза, де-

лится на два потока. Один из потоков возвращается на орошение верхней части *K-1*, а другой — подается в отпарную колонну *K-2*. В *K-2* из масла отпаркой водяным паром удаляются легкие углеводороды — C_4 и ниже, которые затем добавляются к газам пиролиза. Легкое масло с низа *K-2* насосом *H-3* выводится на склад или в блок переработки смолы пиролиза.

Конденсат водяного пара из *C-2* загрязнен углеводородами, для очистки от них он подается на фильтры *Ф-2*. После фильтрации часть конденсата посылается на охлаждение пиролизных газов в закалочную камеру, а избыток сбрасывается в канализацию. Отделенные на фильтре *Ф-2* легкие углеводороды, содержащие некоторое количество водяного пара, конденсируются в *XK-2* и разделяются на водную и углеводородную фазы в сепараторе *C-5*.

Технологический режим процесса.

Оптимальные режимы пиролиза различных видов сырья приводятся в табл. 3.2.

Материальный баланс пиролиза прямогонного бензина (I) и этановой фракции (II) [в %(масс.)]:

	I	II
Поступило:		
Сырье	100,0	100,0
Получено:		
Метано-водородная фракция	15,8	14,0
Этилен	24,5	50,0
Пропилен	15,0	1,0
Этан-пропановая фракция	7,5	31,0
Бутилен-бутадиеновая фракция	12,2	2,0
Жидкие продукты (C_5 и выше)	25,0	2,0
легкая смола	(22,2)	
тяжелая смола	(2,8)	
Итого	100,0	100,0

Аппаратура. Трубчатый пиролизный реактор (печь пиролиза) – основной реакционный аппарат современных пиролизных установок. Главные положительные качества трубчатого реактора – простота конструкции, небольшие эксплуатационные расходы, устойчивость работы.

Количество печей пиролиза на установке зависит от единичной мощности

печи и производительности установки. Так, на установке пиролиза мощностью 250 тыс. т/год по сырью имеется шесть печей, в каждой из которых пиролизуется 77,5 т/ч сырья. В то же время на укрупненной пиролизной установке мощностью 1 млн. т/год сырья имеется всего четыре трубчатых печи, однако большей производительности.

Таблица 3.2

**Оптимальные условия пиролиза
различного сырья в трубчатых печах**

Сырье	Режим	Температура, °С	Время контакта, с	Концентрация водяного пара, %
Этан	Этиленовый *	825-830	1,0	10
Пропан	Этиленовый	800	1,01,5	15
	Пропиленовый	775	1,0	15
Бутан	Этиленовый	800	0,51,0	20
	Пропилен-бутиленовый	750	1,0	20
Газовый бензин	Этиленовый	780-800	1,0	2050
	Пропиленовый	750	1,0	2050
Прямогонный бензин	Этиленовый	780-800	0,51,0	3050
	Пропиленовый	750	0,5	25
	Бутиленовый	725	1,0	25

* Этиленовым называется режим ведения процесса пиролиза, при котором получают максимальные выходы этилена. Соответственно, пропиленовым считается такой режим, при котором добиваются максимального выхода пропилена.

В пиролизной печи должен быть создан такой объем реакционной зоны, чтобы сырье разлагалось до необходимой глубины в минимально короткий отрезок времени. Реакционный змеевик расположен в радиантной камере, где, как известно, теплонапряженность поверхности нагрева максимальная.

На пиролизных установках применяются трубчатые печи различной конструкции:

- 1) однокамерные, с конвекционной секцией, расположенной под подом печи, и горелками факельного типа;
- 2) двухкамерные, имеющие две топочные камеры, каждая из которых

раздельно обогревается короткофакельными горелками; у этих печей общие для двух камер конвекционная камера и боры для вывода дымовых газов;

3) трубчатые печи с горелками беспламенного типа; существуют печи с

экранами одностороннего и двустороннего облучения.

Конструкция печи с экранами двустороннего облучения и горелками беспламенного типа приведена на рис. 3.10. Производительность печи – 6-8 т/ч сырья.

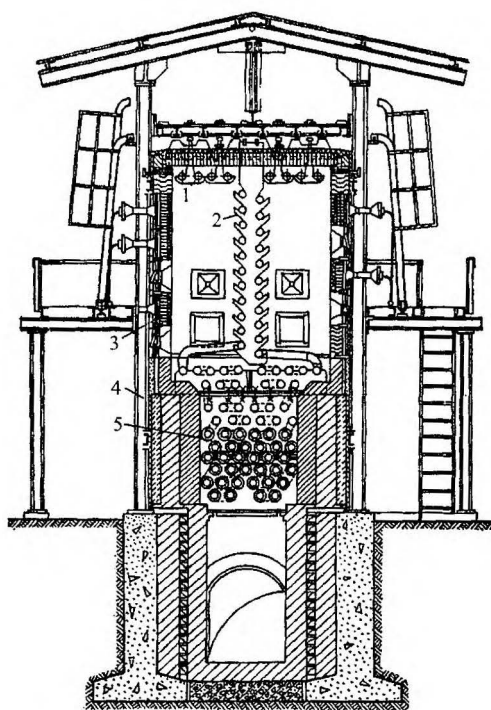


Рис. 3.10. Трубчатая печь пиролиза с экранами двустороннего облучения:
1 – потолочный экран; 2 – экран двустороннего облучения; 3 – панельные горелки;
4 – каркас; 5 – конвекционная камера

Теплота в радиантной части этой печи передается змеевику от излучающих стен топки. Стены собраны из беспламенных горелок. Каждая горелка состоит из 20-25 керамических огнеупорных блоков с 4-6 туннелями в блоке. Газ, используемый для отопления, смешивается с воздухом и подается в туннели, длина которых составляет 10-15 см. Туннель имеет форму конуса, газ при движении по нему завихряется

и быстро сгорает. При сгорании стенки туннеля раскаляются и излучают тепло в топку печи. Интенсивность теплоотдачи от раскаленных стен в 2-2,5 раза выше, чем от факела, создаваемого обычной горелкой.

Температура газов, покидающих топку с беспламенными горелками, на 150-200 °С выше, чем в печах с факельными горелками.

В печи с экранами двустороннего облучения трубы радиантной секции получают тепло с двух сторон и устраняется неравномерность обогрева змеевика. Тепловое напряжение в этих печах заметно выше, чем в печах одностороннего облучения, — 40 кВт/м² против 30-32 кВт/м².

Закально-испарительный агрегат (рис. 3.11) представляет собой трубчатый теплообменник, по трубному пространству которого проходит пиролизный газ, а в межтрубное подается промежуточный теплоноситель или специально подготовленная химически очищенная вода. Межтрубное пространство соединено трубопроводами с барабаном-паросборником.

Автоматизация процесса. Установки пиролиза оснащены приборами

и системами автоматического регулирования процесса. Давление паров в испарительной секции поддерживается автоматически подачей в теплообменник-испаритель греющего водяного пара с помощью регулятора давления. Температура газов пиролиза на выходе из пиролизных змеевиков регулируется изменением подачи топлива в печь. Очень важно своевременно изменить температуру пиролиза при изменении нагрузки печи и состава сырья. В настоящее время внедряются схемы регулирования с применением хроматографов. На основании хроматографического анализа состава сырья автоматически изменяется режим. Автоматически регулируется также подача воды на закалку в зависимости от температуры пиролизного газа.

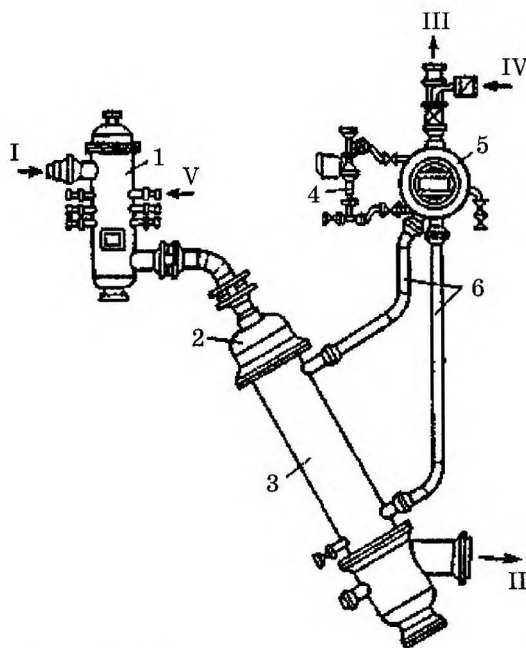


Рис. 3.11. Закально-испарительный агрегат:

- I* — газы пиролиза; *II* — охлажденные газы; *III* — водяной пар высокого давления;
IV — питательная вода; *V* — продувочная линия; 1 — закалочная камера; 2 — передняя камера испарительной части; 3 — теплообменник-испаритель; 4 — выходная камера;
 5 — барабан-паросборник; 6 — трубопроводы для циркуляции воды

Перспективы дальнейшего развития процесса пиролиза. Пиролиз легких углеводородных фракций и средних (керосино-газойлевых) дистиллятов в трубчатых печах является в настоящее время наиболее надежным и экономически выгодным способом производства низших олефиновых углеводородов. Основные тенденции в развитии технологии процесса трубчатого пиролиза следующие:

1) переход к строительству установок большой единичной мощности – до 1 млн. т/год сырья и более;

2) применение новой высокопроизводительной аппаратуры – печей с высокой тепловой напряженностью и зонным регулированием температуры по длине змеевика;

3) повышение селективности процесса за счет увеличения температуры процесса до 840-870 °С и снижения времени контакта до 0,2-0,4 с;

4) комплексное использование всех продуктов пиролиза – выделение из смолы пиролиза ароматических углеводородов, дивинила, изопрена, циклопентадиена с целью их дальнейшего использования;

5) расширение сырьевой базы – широкое применение бензинов-рафинатов, переход к пиролизу керосино-газойлевых фракций.

Методу получения этилена и пропилена пиролизом в трубчатых печах присущ, наряду с несомненными достоинствами, ряд недостатков. Для конструирования печей приходится применять большое количество высоколегированных сталей, температуру пиролиза, опасаясь разрушения труб

печи, не поднимают выше 900 °С, на установках трубчатого пиролиза нельзя перерабатывать тяжелые виды сырья, чтобы не вызвать быстрого закоксовывания труб.

Поэтому внимание науки, проектных и промышленных организаций во всем мире привлечено к созданию новых методов пиролиза. Особый интерес вызывают такие модификации, которые позволяют перерабатывать тяжелые дистилляты, остаточные продукты и сырую нефть.

Новые процессы пиролиза тяжелых компонентов и нефти различаются по способу подвода тепла в реактор. Существуют такие типы новых процессов пиролиза: 1) термоконттактные процессы; 2) пиролиз с перегретым водяным паром; 3) окислительный пиролиз; 4) пиролиз в плазме.

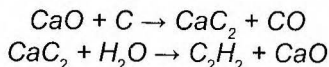
В свою очередь, процессы термоконттактного пиролиза делятся на две группы. К первой относятся те, в которых применяется крупногранулированный теплоноситель. Вторую группу составляют процессы с использованием порошкообразного теплоносителя.

Общей чертой всех процессов термоконттактного пиролиза является наличие теплоносителя, который нагревается в специальном аппарате. Затем нагретый теплоноситель транспортируется в реактор, где вступает в контакт с пиролизным сырьем. К теплоносителю предъявляются требования высокой теплоемкости, механической и термической прочности, низкой абразивной способности. В качестве теплоносителя применяются шамот, кокс, кварцевый песок и др.

3.1.3.2. Производство ацетилена

Первым промышленным способом получения ацетилена, не потерявшим

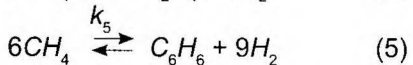
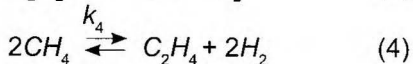
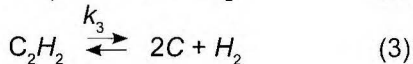
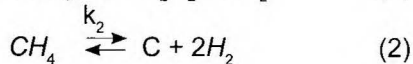
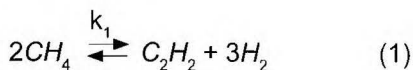
значения и в настоящее время, было получение его исходя из карбида кальция:



Основную часть всех расходов при производстве карбида кальция составляют затраты на электроэнергию, которая обеспечивает теплом протекание эндотермической реакции при очень высокой температуре (1900-1950 °С).

В настоящее время основным способом получения ацетилена является пиролиз метана и природного газа.

Термодинамика пиролиза метана. Оптимальную для образования ацетилена температуру можно установить термодинамически, сравнивая величины равновесных конверсий при различных температурах реакций, протекающих при пиролизе метана. Основными из них являются:



В табл. 3.3 приведены некоторые термохимические и термодинамические характеристики трех основных реакций, протекающих при получении ацетилена пиролизом метана. Как вид-

но из этих данных, температуру можно разделить на три зоны: ниже 1000 °С, при которой метан почти полностью разлагается на С и H₂; 1200-2000 °С, при которой может протекать значительная конверсия метана в ацетилен, и выше 2000 °С, при которой степень конверсии в ацетилен теоретически очень велика.

Как видно из табл. 3.3, в области рабочих температур существующих промышленных установок – 1500-1600 °С – равновесными продуктами реакции пиролиза метана должны быть в основном углерод и водород. Практически они и являются основными продуктами реакции, если время ее достаточно для равновесия. Однако относительные скорости реакции (1) и (2) при данных температурах таковы, что до достижения равновесия реакционной смеси имеются в заметной концентрации ацетилен и соответствующее небольшое количество свободного углерода (сажи). В реальном процессе получения ацетилена необходимо быстро нагревать метан до высокой температуры, а полученную реакционную газовую смесь быстро охлаждать (закалка, замораживание), чтобы сохранить образовавшийся ацетилен и свести к минимуму образование сажи. На практике время пребывания метана в зоне реакции составляет величину порядка 0,01 сек. при температуре реакции 1500-1600 °С.

Таблица 3.3

Термохимические и термодинамические характеристики некоторых реакций, протекающих при получении ацетилена из метана

K_1	K_2	K_3
$2\text{CH}_4 \xrightleftharpoons{K_1} \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$	$\text{CH}_4 \xrightleftharpoons{K_2} \text{C} + 2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2 \xrightleftharpoons{K_3} 2\text{C} + \text{H}_2$
($\Delta H_{298} = 91$ ккал/моль; $\Delta G = 96290 - 64,7 T$ кал/моль; $\Delta G^\circ = 0$ при 1220 °С)	($\Delta H_{298} = 20,4$ ккал/моль; $\Delta G^\circ = -21470 + 26,0 T$ кал/моль; $\Delta G^\circ = 0$ при 552 °С)	($\Delta H_{298} = 54$ ккал/моль; $\Delta G^\circ = 53350 - 12,7 T$ кал/моль; $\Delta G^\circ = 0$ при 3923° С)

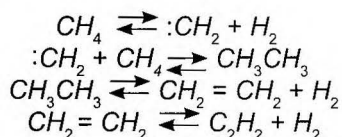
Температура °С	Степень конверсии CH_4 в C_2H_2 , %	Равновесные концентрации, %	
		H_2	C_2H_2
500	0,00	100	0
1000	4,84	100	0
1500	66,00	99,98	0,02
2000	99,90	99,92	0,08
3000	99,99	94,80	5,20
5000	100	42,50	57,50

Механизм пиролиза метана. Общепризнан свободнорадикальный механизм. В продуктах пиролиза метана были обнаружены свободные радикалы $\cdot\text{CH}_3$, $:\text{CH}_2$ и $:\text{CH}$.

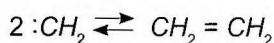
Для объяснения того, как через свободные радикалы из метана образуется ацетилен, состоящий из двух атомов углерода, связанных тройной связью, было предложено много схем. Из них наиболее приняты два механизма, предполагающих первоначальное образование этана.

Механизм 1

По этой схеме из метиленовых радикалов ($:\text{CH}_2$) сначала образуется этан, который далее в результате реакции дегидрирования образует этилен, этилен далее дегидрируется до ацетилена.

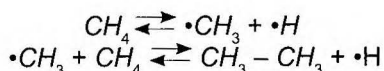


Этилен может образоваться и из двух метиленовых радикалов:



Механизм 2

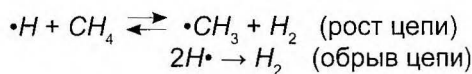
По второй схеме этан является продуктом реакции метильных радикалов, образованных на одном из первых этапов реакции:



Этан может образоваться также из двух радикалов $\cdot\text{CH}_3$



Имеют место также реакции:



Ацетилен, как и в первой схеме, образуется из этана и промежуточного этилена в результате реакции дегидрирования.

Промышленные процессы производства ацетилена. При осуществлении промышленного процесса получения ацетилена основной трудностью является осуществление быстрой и равномерной передачи значительного количества тепла. Это связано с необходимостью применения высоких температур для достижения приемлемых степеней конверсии в ацетилен. Другая проблема – необходимость резкого охлаждения выходящих из реактора газов, которое производят с тем, чтобы предотвратить разложение ацетилена, решается относительно легко. Обычно в поток горячих газов впрыскивают воду. Последней задачей, которую предстоит разрешить технологу, является выделение и очистка ацетилена,

содержащегося в газах в малых концентрациях (обычно 7-13% объемн.). Ацетилен из этих газов пиролиза выделяют его селективным поглощением подходящими растворителями с последующим извлечением – нагреванием или другими средствами. В качестве селективных растворителей ранее применяли воду, а в последующем – другие, более лучшие селективные растворители: *N*-метилпироллидон, ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид.

По способу подвода необходимого тепла известны следующие виды промышленного процесса пиролиза метана: пиролиз в печах (нагрев при помощи регенеративных печей), пиролиз в электрической дуге и автотермический пиролиз (нагрев при помощи частичного сжигания). Первый из них – пиролиз метана в печах – в настоящее время применяется редко.

Пиролиз в электрической дуге (электропиролиз). Электропиролиз метана, производимый в электродуго-

вых печах, приобрел промышленное значение с 1940 г. Метан быстро пропускают через вольтовую дугу между металлическими электродами. Используют постоянный ток напряжением около 8000 вольт. Скорость прохождения газа через дугу около 1000 м³/с; температура дуги около 5000 °С, а температура, до которой нагреваются газы, около 1600 °С. Выходящие газы мгновенно охлаждают (до 150-200 °С) впрыскиванием воды.

На рис. 3.12 изображен реактор для электропиролиза метана. Реактор изготовлен из стали и имеет цилиндрическую форму. Метан вводят в верхнюю, более широкую часть, где находится вентилятор и электрод высокого напряжения, изготовленный из меди. Последний изолирован от корпуса реактора керамической массой и охлаждается при помощи рубашки. Нижняя часть корпуса реактора заземлена и является вторым электродом. Благодаря турбулентности потока вводимого метана (вентилятор) электрическая

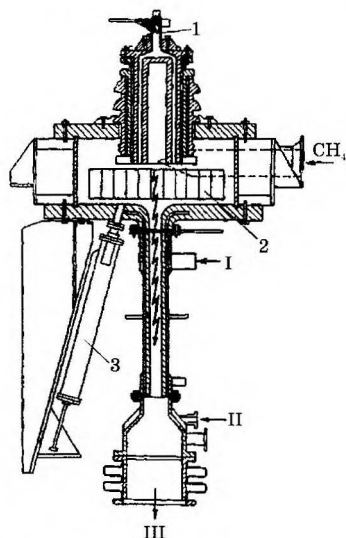
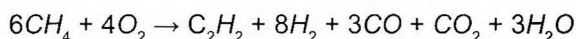


Рис. 3.12. Реактор для электрокрекинга метана
1 – верхний электрод; 2 – вентилятор; 3 – дополнительный электрод для зажигания; I и II – вода; III – продукты реакции

дуга становится подвижной, контактируя с различными точками второго электрода. Степень превращения метана в ацетилен может достигать 50%. Газ, получаемый из дуговой печи, содержит около 13 об.% ацетилена, 45% водорода, около 1% этилена, неразложившийся метан, следы сероводорода, синильной кислоты, окиси углерода и др. примесей.

В результате пиролиза из 100 кг метана или природного газа, содержащего около 80% метана, можно получить 45 кг 97%-ного ацетилена, 9,2 кг 98%-ного этилена, 5,3 кг сажи и 13 кг 98%-ного водорода. Расход электроэнергии – около 9 кВтч/кг неочищенного ацетилена.

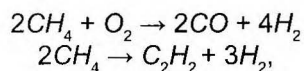
Автотермический пиролиз. Этот процесс часто называют парциальным окислением, неполным горением или термоокислительным пиролизом. Этот метод основан на нагреве за счет теплоты сгорания (внутреннего сжигания)



Поскольку необходимо достичь температуры не ниже 1500 °С, это накладывает некоторые ограничения на технологическое оформление процесса. Во-первых, необходимо пользоваться чистым кислородом, так как присутствующий в воздухе азот поглощает часть тепла, выделяющегося при сжигании метана, а также может вступать в химические реакции. Во-вторых, газ нужно предварительно нагревать, чтобы облегчить достижение максимальной температуры. Однако степень предварительного подогрева сырья ограничена температурой, при которой метан начинает крекироваться, а также опасностью преждевременного инициирования воспламенения. Объемное соотношение кислорода к метану в исходной газовой смеси составляет 1:2.

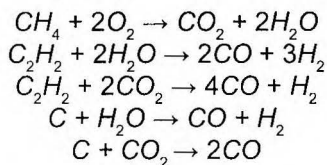
метана (или другого углеводородного сырья) при недостаточной подаче кислорода.

Поскольку в условиях автотермического пиролиза метана протекают реакции:



продукты всегда представляют смесь ацетилена, окиси углерода и водорода.

Кроме вышеприведенных основных реакций при автотермическом пиролизе могут протекать также следующие реакции:



Суммарную реакцию образования ацетилена можно изобразить в виде:

На рис. 3.13 показан один из типов промышленной установки. Секция пиролиза установки неполного сжигания представляет, по существу, горелку, в которой смешиваются и сжигаются потоки предварительно подогретого метана и кислорода, после чего продукты горения «закаливаются» очень быстрым охлаждением. Для предупреждения предварительного воспламенения степень подогрева в зоне смешения обычно ограничивается температурой около 600-700 °С. С этой же целью применяется специальный блок горелки, предотвращающий обратное просакивание пламени в зону смешения. Скорости подачи газа через зону смешения и блок горелки также подбираются таким образом, чтобы предотвратить обратное просакивание пла-

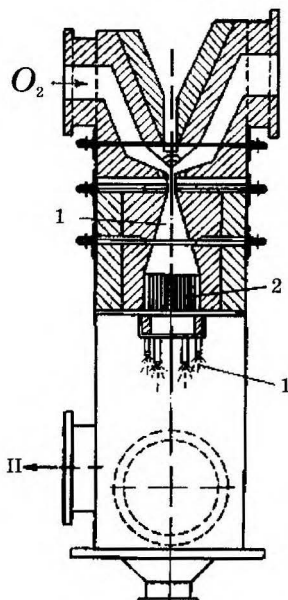


Рис. 3.13. Реактор для получения ацетилена из метана неполным сжиганием:
 1 – смесительная камера; 2 – устройство для распределения пламени;
 I – охлаждающая вода; II – газы реакции

мени. Закаливание реакционного газа производится впрыскиванием тонко распыленной воды непосредственно за зоной сгорания.

«Закаленные» газы пиролиза имеют следующий состав:

	объемн., %
Ацетилен	8,0
Двуокись углерода	3,5
Окись углерода	26,0
Метан	5,0
Водород	56,0
Кислород	0,1
Высшие ацетиленовые углеводороды и прочие продукты	1,0

Одновременно образуется также некоторое количество сажи, которая частично удаляется охлаждающей водой.

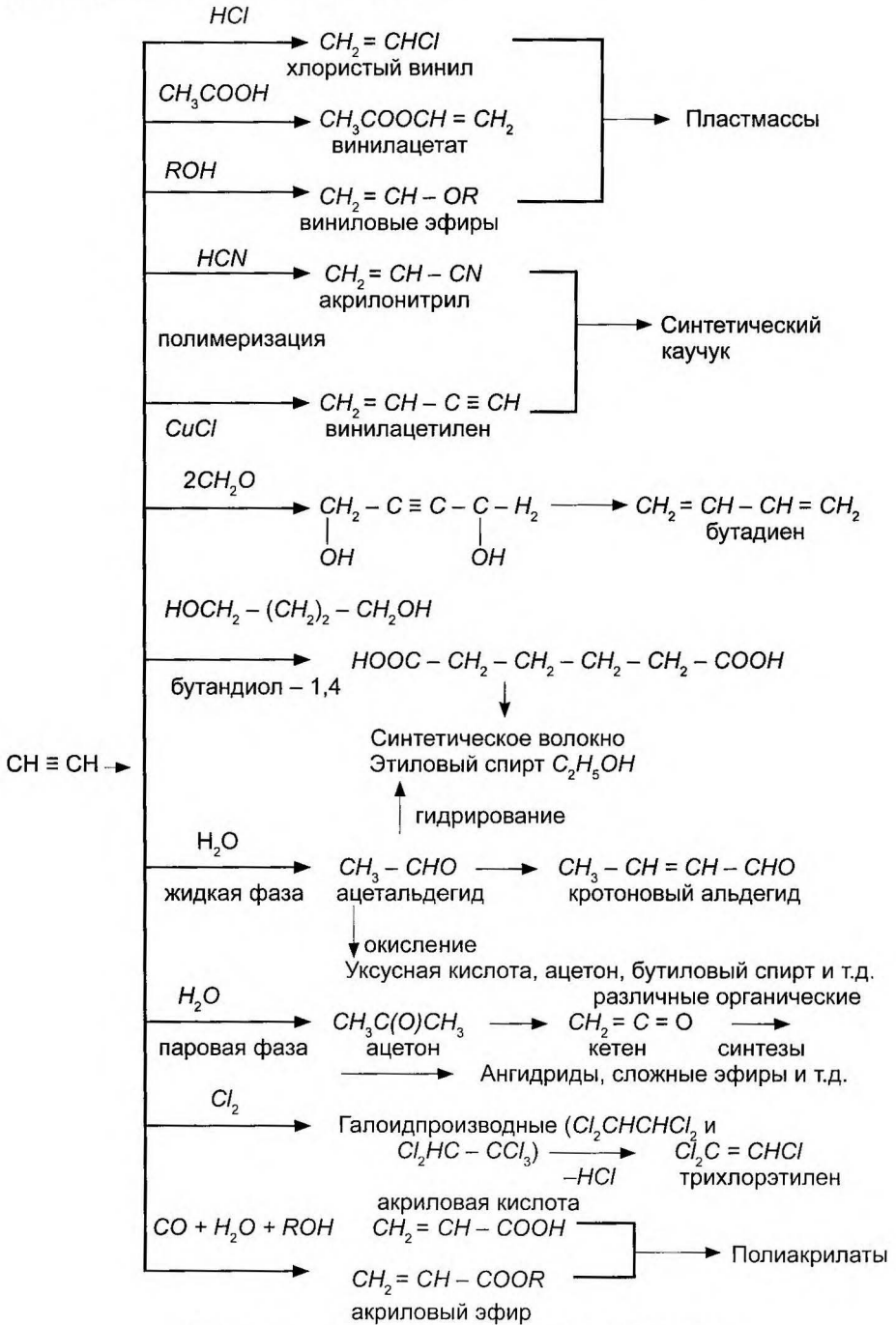
Установка может пропускать ~1500 м³/ч метана; выход ацетилена составляет 25-31%.

Газ пиролиза очищается от распыленных в нем частиц смолы и сажи,

а затем из него извлекаются высшие ацетиленовые углеводороды. Ацетилен поглощается селективным растворителем, в качестве которого обычно используется метилпирролидон. Нesorбированные газы промываются для извлечения из них растворителя. Выходящий из абсорбера насыщенный

ацетиленом растворитель стабилизируется, т.е. освобождается от наименее растворимых компонентов, а затем

поступает в отпарную колонну, где от него отделяют ацетилен.



Промышленные синтезы на основе ацетилена

Для производства 1 т ацетилена требуется приблизительно 4,2 т метана и 5 т кислорода. При этом дополнительно в качестве побочного продукта образуется 5 т газа, состоящего главным образом из водорода и окиси углерода в соотношении 2:1. Этот сопутствующий газ (синтез-газ) можно использовать для синтезов аммиака и метанола. Таким образом, установка может быть комбинированным предприятием для производства ацетилена и синтез-газа.

Промышленное применение ацетилена. Если раньше ацетилен использовали в основном для автогенной сварки, то в настоящее время более 50% его используют в качестве сырья

для производства химических продуктов.

Основными продуктами, которые вырабатываются из ацетилена, являются мономеры (хлористый винил, винилацетат, акрилонитрил, винилацетилен, виниловые эфиры) – сырье для производства пластмасс, синтетических волокон и каучуков; ацетальдегид, использующийся для получения большого числа кислородсодержащих продуктов (спиртов, сложных эфиров, кислот, кетонов); хлорпроизводные (хлорэтилены), применяющиеся в качестве растворителей. В вышеприведенной схеме (стр. 108) показаны основные промышленные синтезы на основе ацетилена.

3.1.3.3. Производство сажи

Строение и свойства сажи. Сажа – твердый тонкодисперсный углеродный продукт неполного сгорания или термического разложения углеводородов или любого органического вещества. В зависимости от исходного сырья и способа получения сажа сильно отличается по своим свойствам. Сажа представляет собой чистый углерод, имеющий псевдокристаллическую структуру, промежуточную между аморфным углеродом и графитом, и отличается по размерам частиц сферического типа (от 10 до 500 мк). Степень дисперсности и определяет главным образом ценность различных сортов сажи.

Существует три основных процесса производства сажи: канальный и печной процессы, основанные на неполном сгорании сырья, и термический процесс, где используется термическое разложение. Каждый процесс дает сажу определенного типа или класса

соответственно: канальная сажа, печная сажа из газообразного или жидкого сырья и термическая сажа. Существуют еще два способа производства сажи неполным сжиганием, имеющих меньшее значение: процессы производства ламповой и ацетиленовой сажи. Промышленно выпускаются миллионы тонн сажи различных типов и сортов. Каждая фирма выпускает сажу под собственным фирменным названием. Различные типы сажи отличаются друг от друга как по физическим, так и по химическим свойствам. В табл. 3.4 представлены свойства ряда сортов сажи, выпускаемых фирмой «Кэбот блэкс»: размер частиц, удельная поверхность по адсорбции азота и pH водно-сажевой суспензии.

Различные сорта сажи различаются не только по размеру, но также и по распределению частиц. Отдельные частицы в сажах могут быть сгруппированы в агрегаты, имеющие вид разветвлен-

ных трехмерных цепей. Эти агрегаты образуют так называемую «вторичную структуру». Все частицы сажи сложены из параллельных плоских слоев графитовой решетки размером около 20Е, 3-5 слоев решетки образуют элементарный кристаллит толщиной около 12Е. Слои графита в каждом

кристаллите расположены примерно параллельно друг к другу, но беспорядочно ориентированы относительно их общей нормали. Слои связаны между собой силами Ван дер Ваальса, расстояние между ними больше, чем в решетке кристаллического графита.

Таблица 3.4

Свойства сортов сажи

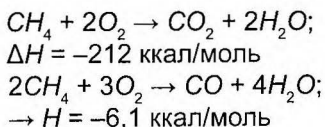
Название сортов сажи	Физические свойства сажи						
	Условное обозначение	Диаметр частиц, м м	Удельная поверхность, м ² /г	Абсорбция масла, мл/г	Зола, %	рН водной суспензии	Летучие вещества
Канальные сорта сажи							
Сферон С	СС	23	225	1,14	0,05	4,6	4,5
Сферон 4	HPC	24	140	1,10	0,05	4,5	4,5
Сферон 6	MPC	26	120	1,06	0,05	4,7	5,0
Сферон 9	EPC	29	100	1,02	0,05	3,8	5,2
Печная сажа из жидкого сырья							
Вулкан 9	SAF	19	110	1,51	0,54	8,5	1,5
Вулкан 6	ISAF	23	108	1,37	0,50	9,3	1,0
Вулкан 3	HAF	28	65	1,30	0,48	9,0	1,6
Вулкан С	CF	23	132	1,41	0,35	8,4	1,3
Вулкан SC	CF	21	200	1,50	0,55	8,0	1,6
Стерлинг SO	FEF	41	40	1,35	0,57	9,0	0,9
Стерлинг V	GPF	51	25	1,09	0,47	9,1	0,9
Газовая печная сажа							
Стерлинг 99	FF	39	65	1,12	0,40	9,5	0,9
Стерлинг L	HMF	60	30	0,85	0,50	9,9	0,8
Стерлинг S/	SRF	80	20	0,77	0,40	9,3	0,8
Пеллетекс							
Стерлинг NS/	SRF	80	25	0,71	0,27	9,8	0,8
Термическая сажа							
Стерлинг MT		472	6	0,35	0,25	8,5	0,5
Стерлинг MT NS		472	6	0,34	0,27	8,7	0,4
Стерлинг FT		179	15	0,41	0,45	8,9	0,5

Сажа содержит от 88 до 99,3% углерода, от 0,4 до 0,8% водорода и от 0,3 до 17% кислорода. Водород и кислород можно удалить из сажи в виде «летучих» веществ нагреванием до 1000 °С в отсутствие кислорода; при этом водород выделяется в виде молекулярного водорода, а кислород – в виде СО и СО₂. Предполагается, что водород является остатком первичной углеводородной молекулы и входит в состав графитовой решетки.

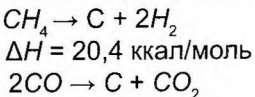
В противоположность водороду кислород не входит в кристаллическую решетку, а удерживается на поверхности сажи в результате хемисорбции. Некоторое количество кислорода попадает в сажу в процессе ее получения, но большая часть его вводится специально при последующей окислительной обработке. Кислород входит в состав углерод-кислородного комплекса, структура которого еще точно не установлена. Предполагается, что эти комплексы представляют собой лактоны, присутствуют также фенольные структуры. Такой комплекс, расположенный на границе углеродного слоя, можно представить следующим образом:



В случае метана:
реакции сгорания



реакции образования
сажи



Присутствие в саже летучих веществ (примерно 1% в печной саже и от 5 до 17% в канальной) оказывает значительное влияние на свойства сажи, применяемой в резиновом производстве и в производстве наполнителей для типографских красок и других красителей. С повышением количества летучих веществ снижается рН водно-сажевой суспензии, ухудшается текучесть красок и уменьшается скорость вулканизации каучуков.

Таким образом, промышленные сорта сажи обладают различными физическими и химическими свойствами. Во многом сажа близка к графиту, но содержит поверхностные группы, которые оказывают заметное влияние на свойства резины и состав для производства красителей и типографских красок, к которым добавляется сажа. Сажа весьма стойка к действию щелочей, кислот и других химических реагентов, нерастворима в маслах и различных органических растворителях, отличается высокой стабильностью, малой чувствительностью к действию света, кислорода воздуха, высоких и низких температур.

Образование сажи в пламенах.

Сажа при неполном сгорании углеводородного сырья образуется как при термическом разложении сырья (аналогично процессу получения ацетилена неполным сжиганием), так и за счет разложения СО, образовавшейся по реакции неполного окисления углеводорода.

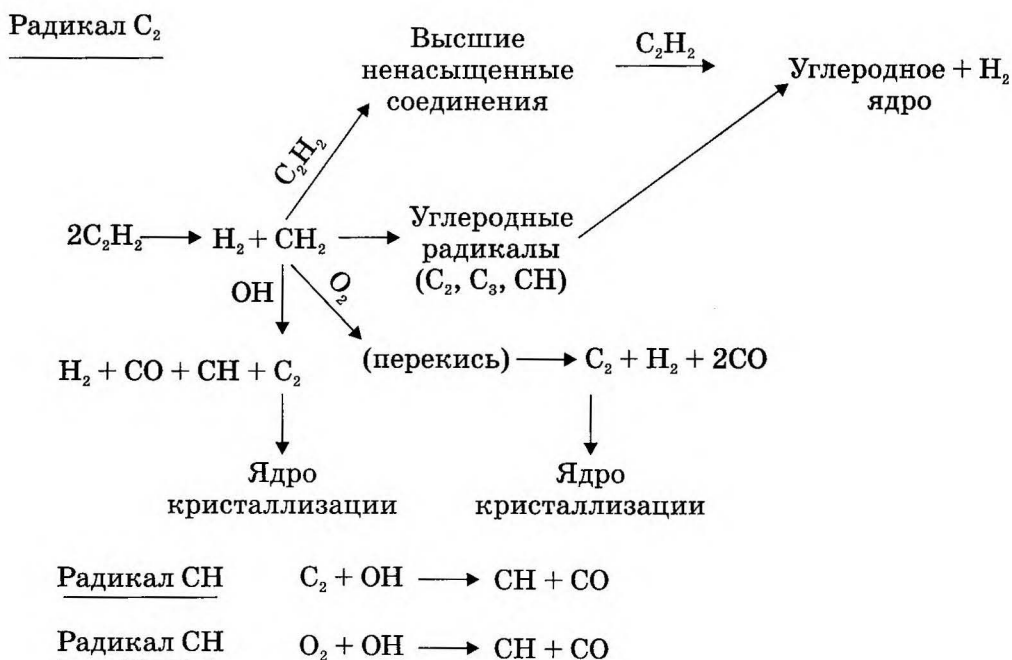
В настоящее время существуют три гипотезы механизма образования и роста частиц сажи при сжигании углеводородов в кислороде или воздухе: *теория термического распада, теория полимеризации и конденсации и теория конденсации радикалов.*

По теории термического распада предполагается, что частицы углерода образуются из таких продуктов, как ацетилен, получаемых при термическом крекинге углеводородных молекул в зоне пламени.

Согласно теории полимеризации и конденсации, при пиролизе углеводороды не распадаются на более мелкие

молекулы, образующие затем углерод, а полимеризуются в крупные молекулы, которые являются зародышами сажевых частиц. Появление капелек смолы при пиролизе метана подтверждает эту гипотезу.

Согласно третьей теории, образование углерода при пиролизе происходит за счет образования свободных радикалов :CH , \bullet OH , :C-C: и конденсации C_2 радикалов. Предполагается, что C_2 радикалы образуются через стадию образования диацетилена C_4H_2 из ацетилена. Ниже приведена схема образования этих радикалов и ядер кристаллизации углерода (сажи).



Процессы производства сажи, за исключением термического, состоят в неполном сжигании углеводородов в ламинарном или турбулентном диффузионном пламенах. Сажа в пламени

образуется во внутренней восстановительной зоне горения (в середине пламени), изолированной от внешней бесцветным раскаленным слоем двуокиси углерода; горение происходит за

счет диффузии атмосферного воздуха через этот слой. Промежуточная светящаяся зона видна благодаря температуре белого каления твердых частиц углерода. Положение различных зон и соответствующие температуры для

пламени обычной формы показаны на рис. 3.14.

Термическую сажу в промышленности получают термическим разложением углеводородного сырья с косвенным нагревом до 800-1000 °С.

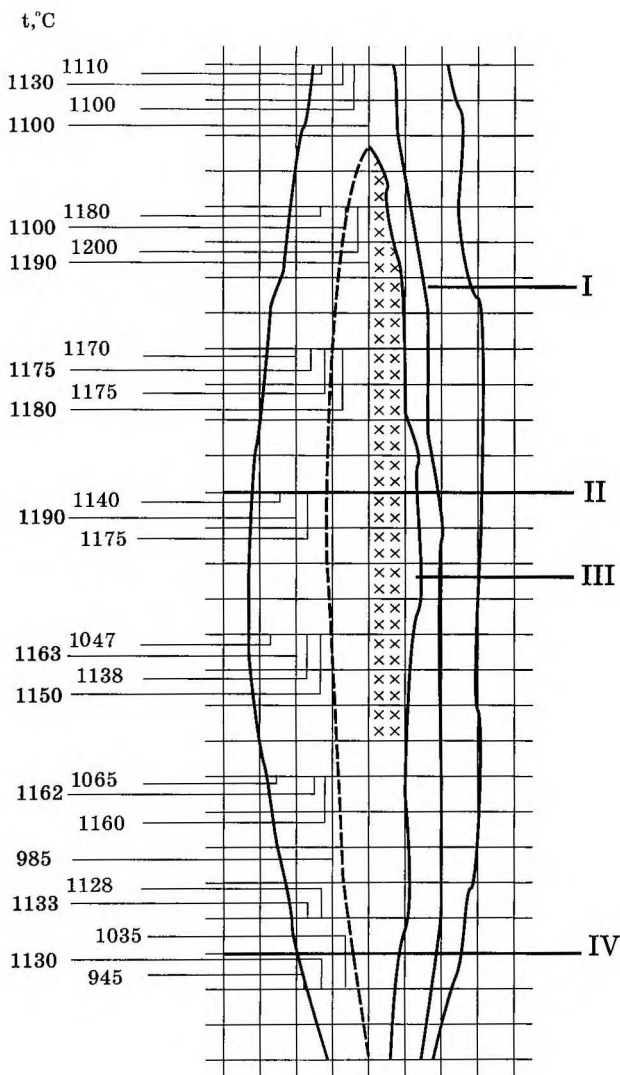


Рис. 3.14. Распределение зон горения и соответствующих им температур для пламени обычной формы: I — зона максимальной температуры в несветящейся области; II — зона начальной светимости; III — зона отложения углерода; IV — несгоревший газ

Промышленные процессы производства сажи. Канальный процесс. Этот процесс схематически представлен на рис. 3.15. Природный газ сжигается в узких щелевых керамических горелках, образуя диффузионные пламена, которые ударяются в холодные осадительные металлические поверхности.

Последние по форме представляют собой 20-25-сантиметровые каналы (отсюда и название – канальный процесс) из кровельного железа. Эти поверхности медленно передвигаются над горелками и собирают сажу. Сажа удаляется с каналов скребками, закрепленными в верхней части больших приемников.

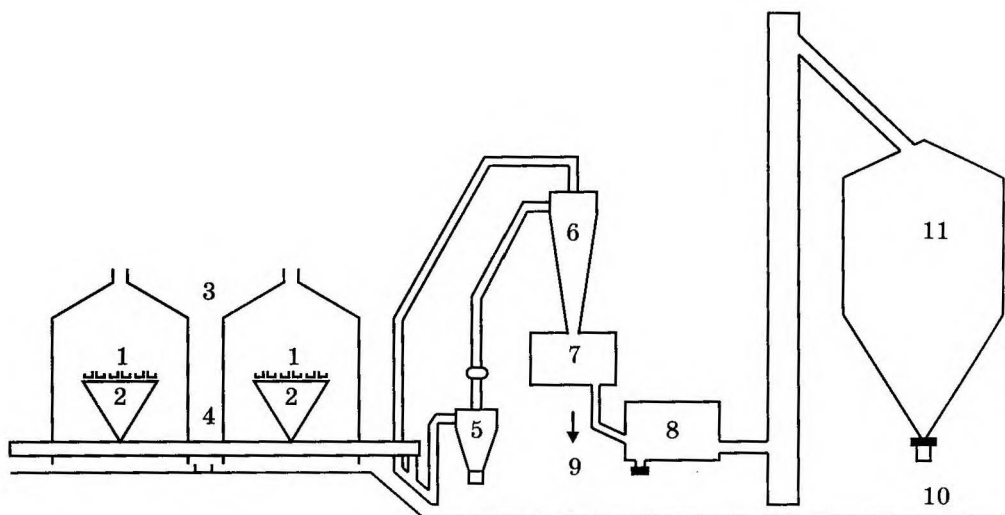


Рис. 3.15. Канальный процесс производства сажи:

- 1 – сажесборные каналы; 2 – бункер; 3 – камеры сгорания; 4 – шнек; 5 – сепаратор;
6 – циклон; 7 – смеситель; 8 – барабан для гранулирования;
9 – негранулированная сажа; 10 – гранулированная сажа; 11 – хранилище

Воздух для горения поступает под естественным напором, подача его регулируется с помощью заслонок, расположенных в дымоходах и в щели для доступа воздуха.

Сажа соскабливается с осадительной поверхности в бункеры и с помощью шнека подается из огневой камеры на пневматический конвейер, а затем через ситовой сепаратор – в циклонный коллектор. На выходе из коллектора сажа имеет плотность примерно 64 кг/м^3 , но для отгрузки поставщикам она

должна быть уплотнена механической обработкой до $190\text{--}400 \text{ кг/м}^3$.

Для получения литографских красок, которые должны иметь хорошую текучесть при высокой концентрации наполнителей и глубокий черный цвет, стандартная канальная сажа дополнительно окисляется на воздухе. Сажа пропускается через U-образные железные желоба при температуре $300\text{--}540 \text{ }^\circ\text{C}$ и доступе атмосферного воздуха. Количество летучих, удерживаемых вместе с хемисорбированным кислоро-

дом на поверхности сажи, повышается от обычной величины 5% до максимальной величины 18% при некотором снижении выхода сажи.

Таким образом, размеры частиц разных сортов канальной сажи могут изменяться от 50 до 350Å, а содержание летучих – от 5 до 17%. Канальная сажа используется в резиновой, лакокрасочной и полиграфической отраслях промышленности.

При помощи этого процесса можно получить 16-30 г сажи из 1 м³ метана, что составляет всего 35% от теоретического количества (533 г). Поэтому, несмотря на высокое качество сажи, полученной этим способом, все большее распространение получает печной процесс, дающий менее качественный продукт, но с большим выходом.

Печной процесс производства сажи. В этом процессе в качестве исходного сырья можно использовать как газообразные углеводороды, так и жидкие углеводороды. В качестве последних наиболее пригодны нефтяные высокоароматизированные остаточные масла. В настоящее время больше половины всей выпускаемой сажи приходится на долю печного процесса

с использованием жидкого углеводородного сырья.

В процессе используется такое же ламинарное диффузионное пламя, как и в канальном, но неполное сгорание сырья происходит в закрытом пространстве в хорошо контролируемых условиях смещения (при максимальной турбулентности). На рис. 3.16 показана установка для производства печной сажи, работающая как на газовом, так и на жидком сырье.

Из печи газо-сажевая смесь подается в нижнюю часть вертикального холодильника, где она быстро охлаждается водой от 1300 до 200 °С, а затем направляется в систему улавливания. Выделение сажи из аэрозоля – сложная операция, при которой используются циклоны (в которых механически отделяются крупные частицы), электрофилтры, магнитные сепараторы (для удаления частиц железной окалины) и шаровые мельницы (для уплотнения сажи).

По сравнению с канальным печной процесс дает более высокий выход продукта – 140-160 г/м³ метана (~ 25-30% от теоретического).

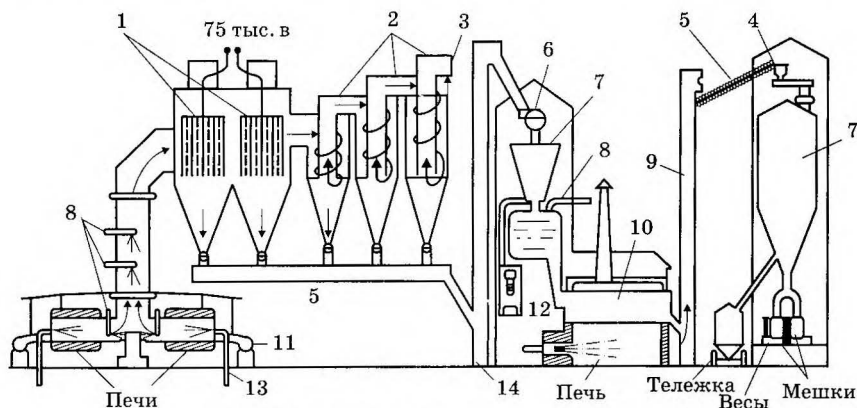


Рис. 3.16. Установка для получения печной сажи:

- 1 – электростатические осадители; 2 – циклоны; 3 – вытяжной вентилятор; 4 – магнитный сепаратор; 5 – транспортер; 6 – шаровая мельница; 7 – короб; 8 – ввод воды; 9 – элеватор; 10 – сушильная камера; 11 – воздуходувка; 12 – упаковка; 13 – инжектор сырья (жидких углеводородов); 14 – подъемник

Термический процесс. Особенность термического процесса получения сажи состоит в том, что образование сажи в этом случае происходит при прямом термическом разложении сырья, обычно природного газа (рис. 3.17). Процесс осуществляется в печах периодического действия. Установка состоит из двух печей диаметром 45 м и высотой 78 м, заполненных огнеупорной шамотной насадкой. В то время как одна печь нагревается, другая, в которой осуществляется рабочий цикл получения сажи, охлаждается. Во время цикла нагревания в печь вводится рециркулирующий газ, состоящий главным образом из водорода, природного газа и воздуха в количестве, достаточном для полного сгорания топлива. В результате сжигания газа насадка печи нагревается до температуры 900-1400 °С. После достижения необходимой температуры разогрев прекращается и в печь подается природный газ до тех пор, пока температура в печи достаточно высока для его крекинга, затем цикл нагревания повторяется. Отходящие из печи после ра-

бочего цикла газы охлаждаются водой, пропускаются через циклоны и систему рукавных фильтров, а затем рециркулируют для нагревания второй печи. Сажа из циклонов и рукавных фильтров подается шнеком в хранилище.

Применение сажи. Первоначально производство сажи развивалось вследствие спроса на нее при изготовлении типографских красок; впоследствии оно значительно увеличилось, так как потребителем стала промышленность переработки природного и синтетического каучука.

Добавка 30-50% сажи в каучук при производстве автомобильных шин повышает их прочность в 23 раза (продолжительность пробега увеличивается с 1500-2000 до 50000-60000 км).

В настоящее время производится более миллиона тонн сажи в год, около 90% которой применяют при переработке каучука; из остальной части получают типографские и другие краски, лаки, копировальную бумагу, карандаши, пластические и изолирующие материалы, электроды и т. д.

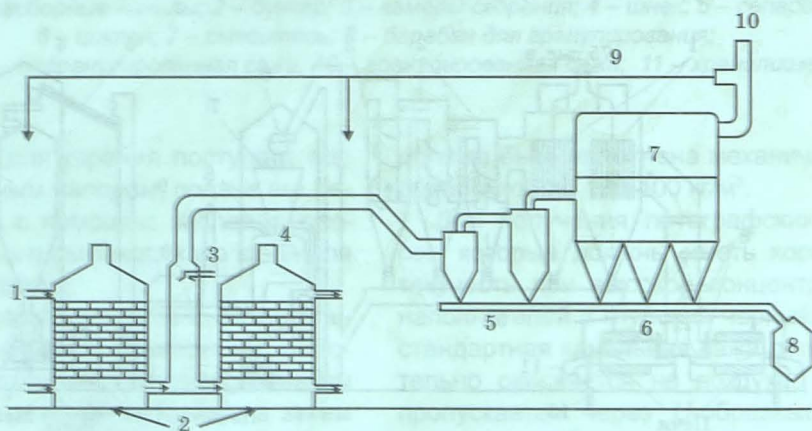


Рис. 3.17. Термический процесс производства сажи:

- 1 – газ; 2 – печи; 3 – холодильник; 4 – отходящий газ; 5 – циклоны; 6 – шнек;
7 – рукавный фильтр; 8 – хранилище; 9 – рециркулирующий газ для обогрева печей;
10 – газ для отопления

3.2. Окислительная конверсия углеводородов в синтез-газ

Окислительная конверсия углеводородов нефти и природного газа является масштабным и важным нефтехимическим процессом.

Процесс окислительной конверсии углеводородов, а также любого углеводородсодержащего органического материала лежит в основе давно известных промышленных методов газификации жидких и твердых топлив для получения горючих газов. Сущность процесса заключается в превращении органической массы топлив в горючие газы (состоящие в основном из CH_4 , CO и H_2), путем окисления кислородом, воздухом, водяным паром при высокой температуре.

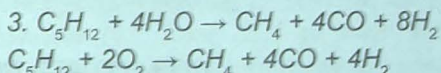
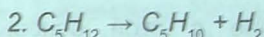
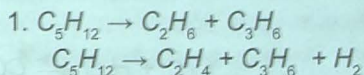
Газификация твердых топлив проводится в газогенераторах, получающиеся горючие газы (состоящие в основном из CO , H_2 и CH_4) называют генераторными. Газифицируют все виды твердого топлива: каменные и бурые угли, антрацит, кокс, полукоксы, торф, древесину, горючие сланцы и другие. Генераторные газы применяют в основном в качестве топлива в металлургическом, стекольном, керамическом и других производствах, в двигателях внутреннего сгорания, газотурбинах и для бытовых нужд. В зависимости от состава газов дутья различают воздушный газ (газификация производится воздухом), паровоздушный, парокислородный, водяной, полуводяной, газокислородный дутья.

Основной реакцией данного процесса является взаимодействие раскаленного угля и паров воды при температуре около $1200^\circ C$:



Газификация жидких топлив — процесс превращения жидких топлив

в горючие газы путем расщепления молекул углеводородов, сопровождаемый конверсией продуктов расщепления водяным паром, кислородом или воздухом. В зависимости от состава получаемые газы применяют как топливо или в качестве сырья для химической промышленности. В зависимости от условий газификации протекают следующие реакции: 1) расщепление высокомолекулярных предельных углеводородов с образованием низкомолекулярных предельных или непредельных углеводородов; 2) дегидрирование предельных углеводородов с образованием непредельных углеводородов и водорода; 3) взаимодействие углеводородов с водяным паром или кислородом. Кроме описанных основных превращений, протекают также реакции изомеризации, циклизации, полимеризации, саже- и коксообразования.



Источниками тепловой энергии для приведенных выше и других реакций процессов газификации топлив являются экзотермические реакции сжигания части исходного сырья, подвергаемого газификации, и сжигания кокса, образующегося во время многих процессов газификации.

Скорость и характер превращений углеводородов зависят главным образом от температуры, времени пребывания сырья в реакторе и свойств сы-

рья. Так, при 750-800 °С образуется газ с содержанием до 35-40% непредельных углеводородов (считая на сырье). При 900 °С и выше выход непредельных углеводородов резко снижается, увеличивается количество метана, водорода, смолы и кокса. При 1100 °С и выше процесс полностью направляется в сторону образования водорода, окиси углерода и кокса. При взаимодействии углеводородов с водяным паром и кислородом увеличивается выход газа (по сравнению с процессом расщепления), и его состав изменя-

ется в сторону образования CO , H_2 и CH_4 , уменьшается саже- и коксообразование. Применение катализаторов в процессах газификации увеличивает скорости реакций, дает возможность снизить температуру процесса на 100-150 °С, уменьшает саже- и коксообразование.

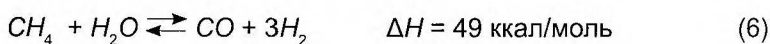
В нефтехимии огромное значение имеет окислительная конверсия метана, продукт которой – синтез-газ – используется не как топливо, а исключительно как сырье для нефтехимических синтезов.

3.2.1. Окислительная конверсия метана в синтез-газ

Синтез-газ – смесь оксида углерода и водорода, является чрезвычайно ценным сырьем для нефтехимической промышленности. Промышленным способом получения синтез-газа является окислительная конверсия метана (или природного газа) водяным паром

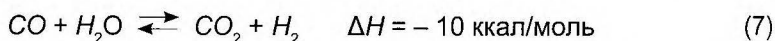
или кислородом; соответственно различают метано-паровой и метано-кислородный процессы получения синтез-газа.

Метано-паровой процесс. Первой стадией этого процесса является эндотермическая реакция между метаном и водяным паром:



Одновременно с этой основной реакцией протекает и экзотермическая

реакция между CO и H_2O (пар) – так называемая конверсия водяного газа:

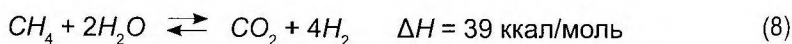


[Смещению равновесия этой реакции вправо способствует понижение температуры. Константа равновесия реакции (K_p) уменьшается при увеличении температуры (при 686 °С она равна 1,9, а при 1500 °С – 0,2. При необходимости получения водорода необходимо сместить равновесие в сторону образования CO_2 ; это достигается

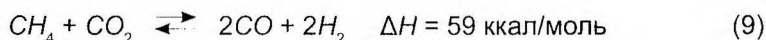
введением большого избытка водяного пара].

$$K_p = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

Суммарную реакцию можно выразить уравнением:



В нефтехимической промышленности метано-паровой процесс используют в двух направлениях: 1) для получения водорода и 2) для получения синтез-газа. Когда основной целью является получение водорода, процесс проводят с большим избытком водяного пара, что уменьшает конверсию CO в CO_2 [реакция (7)] и способствует образованию дополнительного количества водорода. Процесс выгодно проводить в две ступени: первая – конверсия CH_4 в синтез-газ [реакция (6)] при температуре 700-800 °С, вторая – конверсия CO [реакция (7)] при температуре 400-500 °С. Процесс в целом протекает с увеличением объема, поэтому



Следовательно, содержание CO в продуктах процесса определяется не только температурой, но и соотношением количеств водяного пара и CO_2 .

На практике для быстреего достижения равновесия (увеличение скорости реакции) и снижения температуры протекания процесса пользуются катализаторами, из которых наиболее часто применяют никель на инертном носителе, промотированный окисями магния или алюминия.

Метано-паровой процесс с целью получения водорода в промышленности проводят под небольшим давлением (67 атм). Сначала смесь метана и водяного пара пропускают при 870 °С через трубчатый реактор, наполненный катализатором (Ni , MgO) и обогреваемый сжиганием газа. Выходящие из реактора газы состоят почти целиком из водорода и окиси углерода и содержат только 2% непрореагировавшего метана. После осуществления первой стадии окись углерода вместе с водяным паром пропускают при 460 °С над

повышение давления снижает степень конверсии.

Если основной целью является получение синтез-газа (смесь CO и H_2 в различных соотношениях), можно увеличить содержание CO добавлением в реакционную смесь CO_2 . Это смещает равновесие реакции (7) в сторону образования CO .

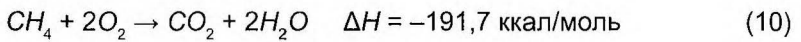
В условиях метано-парового процесса при высоких температурах может протекать чрезвычайно интересная реакция (с точки зрения потенциального способа утилизации двуокиси углерода) метана с двуокисью углерода, приводящая также к синтез-газу:

окисью железа, промотированной окисью хрома. При этом в результате конверсии водяного газа получают смесь H_2 и CO_2 ; после удаления CO_2 остается водород, достаточно чистый для проведения процессов гидрирования.

Метано-кислородный процесс (процесс частичного сжжения метана). В данном процессе тепловую энергию, необходимую для эндотермической реакции метана с водяным паром [реакция (6)], получают за счет того, что вместо затраты газа на внешний обогрев реактора часть конвертируемого метана сжигают внутри аппарата. Если в качестве источника кислорода применяют воздух, то продукты реакции оказываются загрязненными азотом, что в большинстве случаев (за исключением использования продуктов процесса для синтеза аммиака) сказывается отрицательно на возможности их дальнейшего использования. Применение чистого кислорода, конечно, удорожает стоимость продукции.

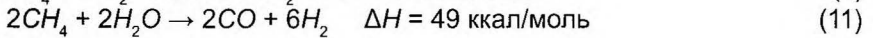
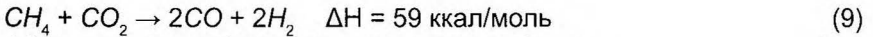
Метано-кислородный процесс протекает в две явно выраженные стадии. В первой стадии кислород пол-

ностью реагирует с частью метана с образованием воды и двуокиси углерода:

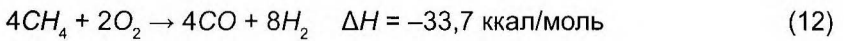


Затем за счет выделяющегося при этой реакции тепла следуют более медленные эндотермические реакции обра-

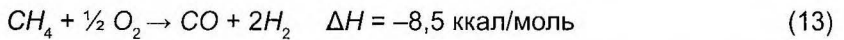
зовавшихся двуокиси углерода и воды с избытком метана, приводящие к получению смесей окиси углерода и водорода:



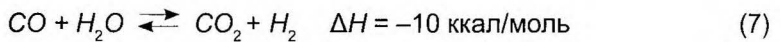
Уравнение суммарной реакции имеет следующий вид:



или же



В условиях процесса протекает также реакция конверсии водяного газа [реакция (7)]:



Промышленный метано-кислородный процесс в случае, если основной целью является получение водорода, также проводят в две ступени: первая – реакции (10)(12) при 700-800 °С, вторая – конверсия CO по реакции (7) при ~500 °С. Соотношение CO и H₂ в конечном счете определяется температурой процесса и соотношением количеств водяного пара и двуокиси углерода.

При паро-кислородной конверсии не требуются жаропрочные стали, катализатор не отравляется сернистыми соединениями и требования к сырью менее жесткие (можно использовать газы любого состава). Капиталовложения меньше, чем при конверсии в трубчатых печах, однако эксплуатационные расходы более высоки из-за относительно высокой стоимости кис-

лорода. Технологическая схема паро-кислородной конверсии приведена на рис. 3.18.

Природный газ, поступающий при давлении 0,4-0,5 МПа, дросселируют до 0,08-0,12 МПа и подают в теплообменники 5 и 6. На входе в теплообменники к газу примешивают водяной пар, перегреваемый со 180 до 350 °С. После смешения парогазовая смесь имеет температуру 180 °С. В теплообменниках ее нагревают до 345 °С и затем направляют в вертикальный кожухотрубный смеситель 1, куда поступает также кислород. Из смесителя парогазовая смесь идет в конвертор 2 с никелевым катализатором. Там при 800-900 °С и 0,14 МПа протекают реакции конверсии с образованием синтез-газа. Конвертированный газ поступает в увлажнитель 3, куда впрыскивают водный конденсат (при этом температура

газа снижается до 650 °С). Затем газ проходит трубное пространство пароперегревателя 4, теплообменники 5 и 6 и, охладившись до 500 °С, идет на кон-

версию оксида углерода (если требуется получать водород) или охлаждается до комнатной температуры и поступает в газгольдеры.

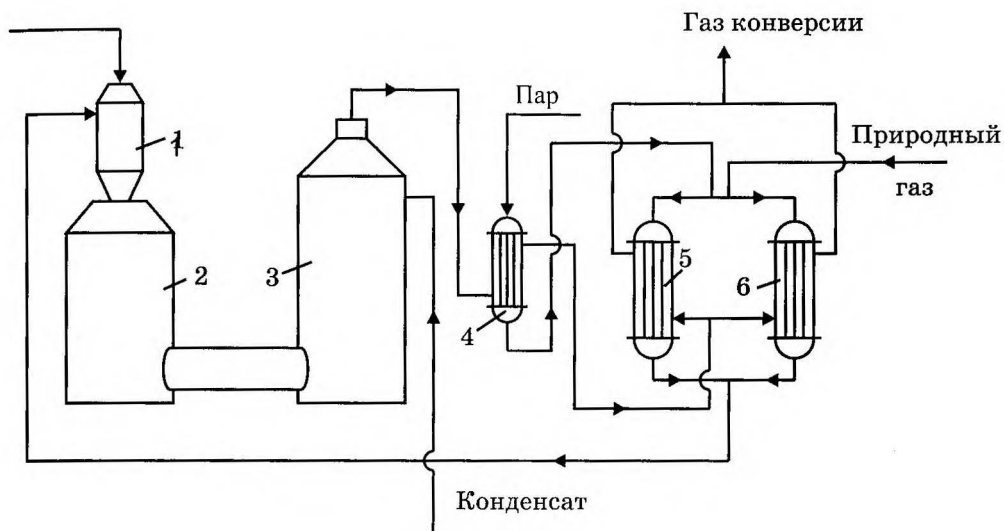


Рис. 3.18. Технологическая схема паро-кислородной конверсии углеводородных газов: 1 – смеситель; 2 – конвертор; 3 – увлажнитель; 4 – пароперегреватель; 5, 6 – теплообменники

3.2.2. Применение синтез-газа в нефтехимической промышленности

Синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$) является исходным сырьем большей части промышленного основного органического синтеза. Применение синтез-газа можно разбить на два вида: 1) применение водорода и 2) применение монооксида углерода и его смеси с водородом, т.е. собственно синтез-газа.

Применение водорода. Из всех существующих промышленных методов получения водорода (электролиз воды, восстановление паров воды железом при высоких температурах, выделение водорода из газов коксования и пиролиза нефтепродуктов и др.) производ-

ство его окислительной конверсией углеводородов является наиболее экономичным, а потому наиболее широко применяемым.

подавляющее большинство водорода, получаемого конверсией метана, расходуется для получения аммиака. Для получения водорода для синтеза аммиака наиболее удобна следующая технологическая схема, обеспечивающая получение смеси H_2 и N_2 в требуемом соотношении (1 объем N_2 на 3 объема H_2). Сначала проводят конверсию с водяным паром при 700 °С с тем, чтобы в продуктах реакции осталось

значительное количество непрореагировавшего метана. Затем к горячей газовой смеси добавляют воздух в таком количестве, чтобы достичь нужного для синтеза аммиака соотношения азота и водорода, и пропускают ее в печь, где метан превращается в основном в водород и окись углерода. Конверсией с водяным паром окись углерода переводят в водород и двуокись углерода. Последний из газовой смеси отмывают водой под давлением 25 атм. или раствором этаноламина, промытый газ затем компримируют до рабочего давления синтеза аммиака и удаляют окись углерода промывкой аммиачным раствором формиата одновалентной меди. После этой обработки получают исходную для синтеза аммиака смесь водорода с азотом.

Следующим по объему потребления является применение водорода для различных промышленных процессов гидрирования: гидроочистка и гидрокрекинг в нефтеперерабатывающей промышленности, гидрирование жиров (производство маргарина), гидрогенизация твердого и тяжелого топлива и др.

Применение монооксида углерода. Применение синтез-газа ($CO + H_2$).

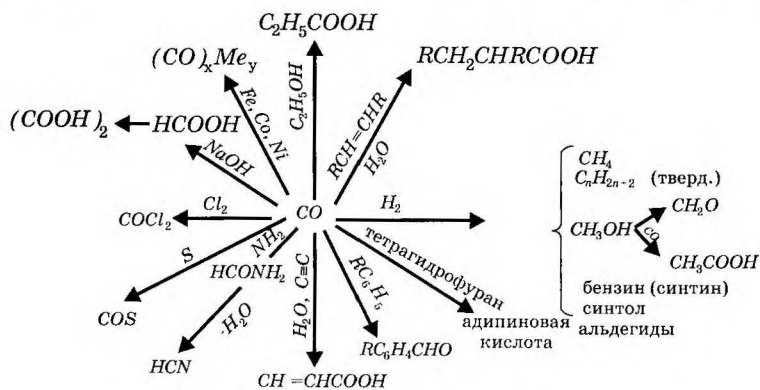
Монооксид углерода и его смесь с водородом (синтез-газ) являются чрезвычайно ценным сырьем для основного

органического синтеза, поэтому конверсия метана в синтез-газ относится к наиболее масштабным нефтехимическим процессам.

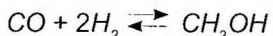
Для получения монооксида углерода конверсию метана заканчивают на первой стадии процесса (без стадии конверсии CO до CO_2).

На основе монооксида углерода можно синтезировать практически все кислородсодержащие органические соединения. Среди промышленно важных синтезов на основе монооксида углерода прежде всего необходимо отметить синтезы кислородсодержащих соединений реакцией карбонилирования органических субстратов окисью углерода. Многие из этих синтезов легли в основу крупнотоннажных промышленных производств альдегидов, кетонов, спиртов, карбоновых кислот и их производных (синтезы Релле, оксосинтез и др.). Подавляющее большинство этих синтезов является каталитическим, при этом наибольшее практическое значение представляют гомогенно-каталитические синтезы в присутствии гомогенных металлокомплексных катализаторов.

В нижеприведенной схеме представлены лишь немногие из промышленно важных синтезов на основе монооксида углерода и его смеси с водородом (синтез-газ). Ниже кратко рассмотрены некоторые из этих синтезов.

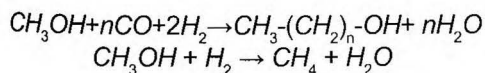
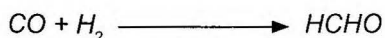


Синтез синтетического жидкого топлива (синтез Фишера – Тропша). Ф. Фишер и Г. Тропш в 1926 г. показали, что из CO и H_2 в присутствии катализаторов (металлы VIII группы) при 200-400 °С и 110 атм. можно получить смесь парафинов с примесью олефинов, которая может применяться взамен бензина («синтин»). Производство синтина в Германии во время



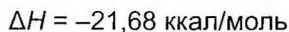
Равновесие смещается в сторону образования метанола при повышении давления и понижении температуры. Но на применяемых в промышленности катализаторах (смеси окислов хрома и цинка или меди, цинка и хрома) реакция протекает со скоростью, удовлетворяющей требованиям производства лишь при температурах выше 300 °С и давлениях 300-500 атм.

Равновесные выходы метилового спирта незначительны, поэтому процесс проводят с многократной циркуляцией исходной газовой смеси. Степень конверсии исходной газовой смеси ($CO + 2H_2$) в метанол растет с увеличением давления и уменьшается с повышением температуры. Высокое давление не только способствует увеличению степени конверсии, но и уменьшает побочные реакции, приводящие к метану, формальдегиду, диметиловому эфиру и высшим спиртам:



Второй мировой войны достигало масштаба миллиона тонн.

Синтез метанола из синтез-газа в настоящее время является весьма крупным нефтехимическим производством. Исходным сырьем является синтез-газ с соотношением CO и H_2 , равным 1:2. Синтез метанола из CO и H_2 протекает по обратимой экзотермической реакции:



На промышленных установках степень конверсии газовой смеси в метанол за однократный проход через реактор составляет 5-20%.

Синтез метилового спирта – процесс каталитический, причем применяемые в промышленности катализаторы активны лишь при 300-400 °С (в отсутствии катализаторов реакция не идет совсем). Катализатор должен обладать избирательностью, т.е. максимально ускорять образование метанола и одновременно подавлять побочные реакции. Большинство катализаторов в качестве основного компонента содержат оксид цинка, к которому добавлены оксиды хрома и меди. В присутствии железа и никеля образование метана ускоряется. Щелочные оксиды (Na_2O , K_2O , CaO), наоборот, способствуют образованию высших спиртов. Катализатор состава $8ZnO \cdot Cr_2O_3 \cdot CrO_3$ весьма стоек при высокой температуре, малочувствителен к контактными ядам и отравляется обратимо. Он легко регенерируется и имеет высокую селективность. Готовят такой катализатор, смешивая сухие оксиды цинка и хрома с раствором хромового ангидрида. Полученную пасту состава $8ZnO \cdot Cr_2O_3 \cdot CrO_3 \cdot H_2O$ формуют, сушат при 110-120 °С и восстанавливают тем же газом, который применяют для синтеза метанола. Медные катализаторы акти-

вируют добавками Cr_2O_3 , ZnO , V_2O_5 и др. Эти катализаторы более активны, чем цинк-хромовые, но менее стойки к высоким температурам и контактными ядам. Отравление идет необратимо, поэтому исходную газовую смесь следует тщательно очищать. Кроме того, медные катализаторы менее селективны.

При взаимодействии монооксида углерода со стальными стенками аппаратов и трубопроводов образуется летучий пентакарбонил железа, который разрушает стенки (карбонильная

коррозия). Кроме того, пентакарбонил железа разлагается на катализаторе с выделением свободного железа, которое катализирует образование метана. Поэтому внутренние стенки колонн синтеза и теплообменников облицовывают медью, ее сплавами или изготовляют из высоколегированных сталей.

Синтез метанола на цинк-хромовом катализаторе проводят при 370-400 °С и 25-30 МПа, а на медном катализаторе – при 300 °С и 15 МПа. Процесс ведут при больших объемных скоростях подачи исходной газовой смеси:

Объемная скорость подачи газа, ч ⁻¹	Продолжительность контакта, с	Выход метанола, г на 1 л катализатора в час
2400	150	170
9000	40	327
18000	20	375
35000	10	750

Видно, что при высоких объемных скоростях производительность катализатора увеличивается. Обычно синтез метилового спирта проводят при объемных скоростях 10000-35000 ч⁻¹.

При более высоких скоростях повышается расход электроэнергии на циркуляцию газов.

Процесс осуществляют по следующей схеме (рис. 3.19). Исходную га-

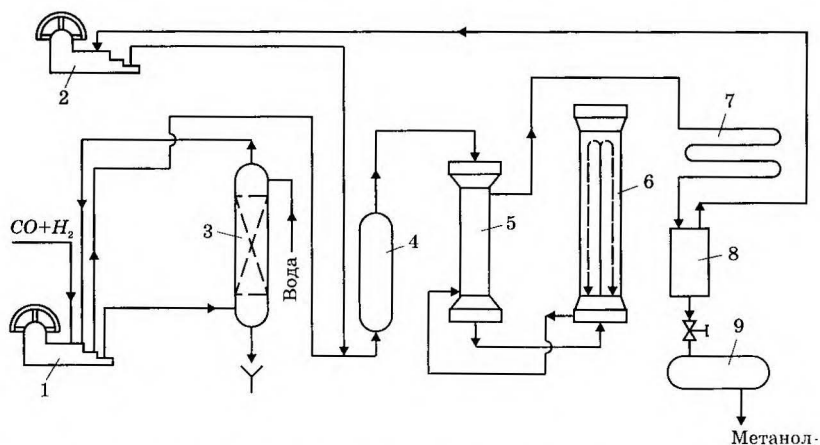


Рис. 3.19. Технологическая схема получения метилового спирта; 1, 2 – компрессоры; 3 – скруббер; 4 – угольный фильтр; 5 – теплообменник; 6 – колонна синтеза; 7 – холодильник-конденсатор; 8 – сепаратор; 9 – сборник

зовую смесь ($CO + H_2$), очищенную от сернистых соединений, сжимают пятиступенчатым компрессором 1 до 25 МПа. Между третьей и четвертой ступенями сжатия газ под давлением 3 МПа отмывают водой в насадочном скруббере 3 от диоксида углерода. Сжатый до 25 МПа и очищенный от CO_2 газ смешивают с циркулирующим газом и подают на фильтр 4 для очистки от пентакарбонила железа активным углем. Затем газ поступает в трубное пространство теплообменника 5, где отходящими контактными газами нагревается до 320 °С, и при этой температуре попадает в колонну синтеза 6.

В этой колонне газ проходит снизу вверх через внутренний теплообменник, расположенный ниже катализаторной зоны, а затем идет сверху вниз через катализатор, размещенный на

полках колонны. После этого контактный газ проходит через трубки внутреннего теплообменника, выходит снизу и поступает в межтрубное пространство теплообменника 5, где охлаждается до 80-100 °С, а оттуда – в холодильник-конденсатор 7, где охлаждаются и конденсируются пары метанола. Газ вместе с образующимся метанолом при 30 °С подают в сепаратор 8 высокого давления, затем направляют в приемную линию циркуляционного компрессора 2 и возвращают в процесс, а метанол-сырец через дроссельный клапан проходит в сборник 9, а оттуда идет на ректификацию и химическую очистку.

Метанол-сырец – бесцветная или слегка желтоватая прозрачная жидкость (плотность 0,811-0,812 г/см³), имеющая следующий состав [в % (масс.)]:

Метанол	92-93
Диметиловый эфир	2,8-4,7
Изобутиловый спирт и другие кислородсодержащие соединения	0,43-0,45
Олефины	0,13
Вода	3,0-3,5
Пентакарбонил железа	0,001

При синтезе метилового спирта выделяется тепло. Во избежание перегрева катализатора предусмотрена подача холодного газа на каждую полку колонны. Внутри аппарата смонтирован электроподогреватель для разогрева газа в пусковой период. Внутренняя поверхность колонны и теплообменника облицована красной медью для защиты от карбонильной коррозии.

В метанол-сырец, поступающий на дистилляцию, добавляют раствор едкого натра для омыления сложных эфиров и нейтрализации кислот, кото-

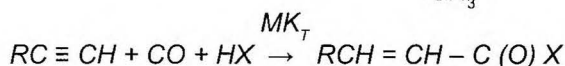
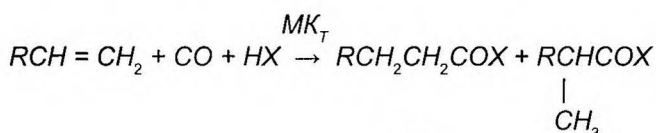
рые могут вызывать коррозию аппаратуры. Вначале отгоняют диметиловый эфир, а затем азеотропную смесь побочных продуктов с водой. После этого метанол проходит химическую очистку перманганатом калия, который добавляют в виде 2%-ного водного раствора. Метанол и высшие спирты более стабильны к действию перманганата, чем карбонильные соединения (которые переходят в кислоты, нейтрализуемые едким натром, ранее добавленным к метанолу-сырцу). В этих условиях пентакарбонил железа разрушается

полностью, а $KMnO_4$ при окислении превращается в MnO_2 , который отделяют на фильтр-прессах. Окончательную дистилляцию метанола осуществляют в колонке с большим числом тарелок (примерно 75). На нижних тарелках собирается «изобутиловое масло», фракция, содержащая изобутиловый и высшие спирты, примесь метанола и воду. Изобутиловый спирт отгоняют в другой колонне и получают в чистом виде как побочный продукт. Диметиловый эфир (т. кип. – 23,7 °С) используют частично в холодильной технике, а частично как топливный газ.

Очищенный метанол получают 99,5-99,7%-ной чистоты (остальные 0,30,5%

приходятся на другие органические кислородсодержащие соединения и воду). Практически на 1 т метанола расходуется 2420-2500 м³ смеси CO + H₂, т.е. из 1 м³ газовой смеси получают 400-410 г спирта. Общая степень конверсии синтез-газа в метанол составляет 84-87%.

Синтезы Реппе основаны на реакции карбонилирования непредельных соединений (олефинов и ацетиленов) монооксидом углерода в растворах в присутствии различных нуклеофильных реагентов (HX) и комплексов переходных металлов, впервые открытой В. Реппе (Германия) в конце тридцатых годов XX века.

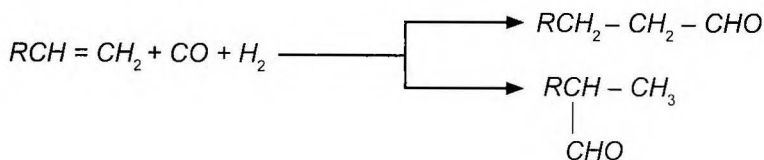


MK_T = металлокомплексный катализатор;
 $X = OR, SR, NHR, NR_2, RCOO$ ($R = H, Alk, Ar$)

Реакция Реппе позволяет синтезировать в одну стадию карбоновые кислоты и их производные (сложные эфиры, тиоэфиры, амиды, ангидриды). Реакция может осуществляться двумя способами: стехиометрическим и каталитическим. Первый из них заключается во взаимодействии алкена в присутствии кислот или галогенов со стехиометрическим количеством карбонильных комплексов переход-

ных металлов (источники монооксида углерода). Второй – во взаимодействии алкенов с монооксидом углерода в присутствии каталитических количеств комплексов переходных металлов.

Производство альдегидов и спиртов оксосинтезом. При совместном действии монооксида углерода и водорода на алифатические олефины образуются альдегиды:



Эту реакцию называют *оксосинтезом*, или *гидроформилированием*, так как она представляет собой введение карбонильной (формильной) группы в молекулу олефина. Реакция открыта в 1938 г. Рёленом (Германия). Если при сернокислотной гидратации олефинов (за исключением этилена) образуются вторичные спирты, то при гидроформилировании и последующем гидрировании альдегидов получают только первичные спирты – нормальные и изостроения.

Образующиеся карбонильные соединения частично восстанавливаются в спирты. Гидрирование олефинов в насыщенные углеводороды протекает в значительно меньшей степени, хотя термодинамически реакция гидрирования более вероятна. Однако на практике гидрирование двойной связи почти полностью подавляется. Это достигается подбором условий, благоприятных для основной реакции.

Для промышленности взаимодействие монооксида углерода и водорода с олефинами представляет интерес как метод получения низкомолекулярных альдегидов и высших спиртов (лаурилового, миристилового, гексадецилового), идущих на производство моющих

средств. Необходимые для оксосинтеза додецен, гексадецен и другие высокомолекулярные олефины образуются при крекинге парафина. В принципе, для оксосинтеза можно использовать разнообразные олефины. Из этилена вырабатывают пропионовый альдегид, из пропилена – бутиловый и изобутиловый спирты, из гептенов, образующихся при совместной полимеризации пропилена и изобутилена, – октиловые спирты. Так же успешно можно использовать диизобутилен, три- и тетрамеры пропилена.

Вне зависимости от положения двойной связи в исходном олефине нормального строения обычно образуется смесь, состоящая из 40-60% нормальных спиртов и 40-60% спиртов изостроения. В случае высокомолекулярных олефинов происходит изомеризация двойной связи, в результате чего образуется смесь спиртов изостроения. К третичному углеводородному атому, а также к атому углерода, расположенному рядом с четвертичным углеродным атомом, карбонильная группа не присоединяется. Например, из изобутилена образуется только 3-метилбутанол-1:

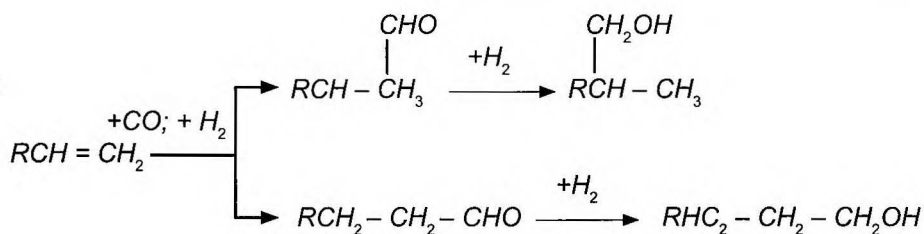


Некоторая особенность этой реакции наблюдается и для этилена – заметно образование диэтилкетона:



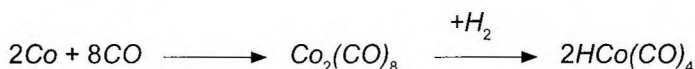
Из α -олефинов, производимых крекингом парафина, в результате оксо-

синтеза получают смесь спиртов нормального и изостроения:



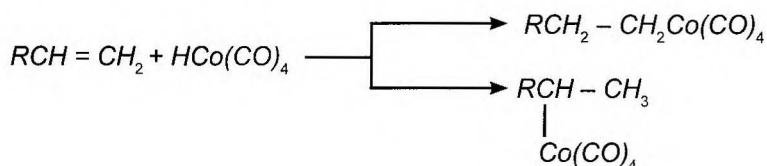
Оксосинтез является гомогенно-каталитическим процессом. Протекает он в присутствии комплексных соеди-

нений кобальта – дикоальтоктакарбонила и гидрокарбонила кобальта:

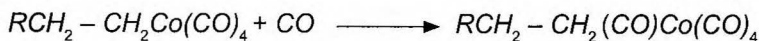


Эти комплексы не стабильны: дикоальтоктакарбонил разлагается при температуре выше 50 °С, а гидрокарбонил – ниже 0 °С. Стабильность они приобретают только при высоком парциальном давлении оксида углерода. Предполагается, что истинным ката-

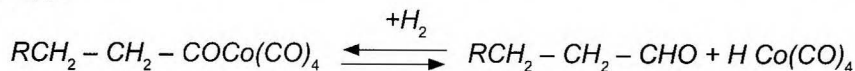
лизатором является гидридный комплекс кобальта, поскольку он обладает кислотными свойствами и является акцептором электронов, поставляемых олефинами. При взаимодействии с олефином образуется алкильный комплекс кобальта:



Далее алкилметаллкарбонил присоединяет CO и превращается в ацильный комплекс кобальта:



Завершается катализ регенерацией гидрокарбонила кобальта и образованием альдегида:



Присоединение гидрокарбонилков к олефинам протекает по правилу Марковникова. Образование альдегидов нормального строения с карбонильной группой, присоединенной против правила Марковникова, объясняется изо-

меризацией ацилметаллкарбонилков. Реакция гидроформилирования имеет первый порядок по катализатору и олефину.

Скорость реакции повышается при увеличении соотношения H_2 : CO. По-

вышение парциального давления CO до определенного предела повышает скорость реакции, препятствуя разложению карбониллов кобальта, а при слишком высоком парциальном давлении CO тормозится переход дикокарбонилла в гидркарбонил кобальта.

Реакция чувствительна к температуре – с повышением ее растет выход альдегидов изостроения и ускоряется гидрирование альдегидов в спирты. Практически процесс ведут при 120-180 °С. Общее давление в системе, равное 10-30 МПа, складывается из необходимых парциальных давлений CO и H₂. Каждой температуре соответствует определенное давление, выше которого скорость не зависит от давления. Время контакта примерно 1 ч, чему соответствуют объемные скорости подачи олефина 0,4-2ч⁻¹. Соотношение CO : H₂ равно (1 ÷ 2) : 1. Степень конверсии олефинов зависит от их молекулярной массы и составляет 65-80%.

Процесс является экзотермическим; тепловой эффект составляет примерно 117 кДж/моль и мало меняется при

переходе от одного олефина к другому. Выделяющееся тепло отводят во внутренних змеевиках, выносных холодильниках или за счет ввода в реактор холодных рециркулирующих потоков. Олефины, используемые в оксосинтезе, должны быть тщательно очищены от диенов, ацетиленовых углеводородов и кислорода. Ацетиленовые углеводороды и диены образуют с карбонилами кобальта неактивные комплексы, а кислород разлагает карбонилы кобальта с образованием CoO.

Особенностью процесса является извлечение карбониллов кобальта из продуктов реакции и возвращение их в процесс. По способу декобальтизации, существенно усложняющей процесс, различают: 1) схемы с термическим разложением карбониллов кобальта, основанные на неодинаковой летучести карбониллов кобальта и продуктов оксосинтеза; 2) солевые схемы, основанные на разложении карбониллов кобальта окислителями.

Термическое разложение карбониллов кобальта основано на обратимости реакции:

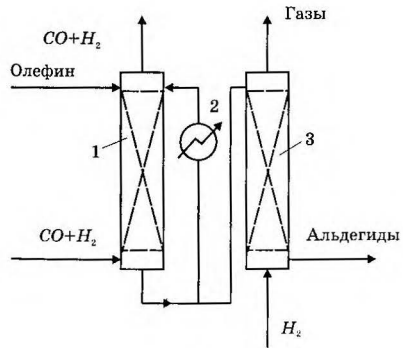
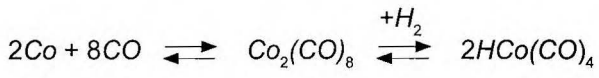


Рис. 3.20.
Двухреакторный блок оксосинтеза:
1, 3 – колонные реакторы; 2 – холодильник

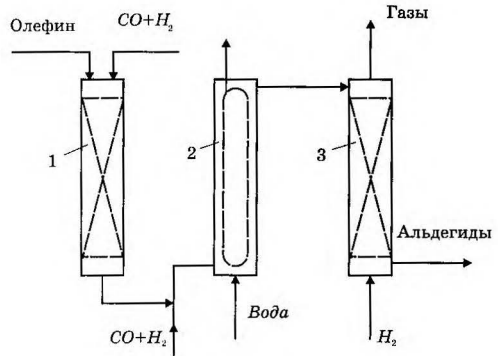


Рис. 3.21.
Трехреакторный блок оксосинтеза:
1, 2, 3 – колонные реакторы

Для разложения карбониллов снижают парциальное давление CO . Чтобы не допустить отложений металлического кобальта на стенках аппаратуры, в реактор вводят твердый носитель (пемза, кизельгур). Применяют реакторы с суспендированным носителем, со стационарным слоем носителя и без него, с тонкодисперсным металлическим кобальтом.

В схемах с суспендированным носителем в реактор подают заранее приготовленный катализатор, олефин и синтез-газ. Реакционную массу редуцируют и в сепараторе отделяют газы, содержащие карбонилы кобальта. Их улавливают в скруббере, орошаемом олефином. Раствор возвращают на приготовление суспензии катализатора. На этих установках гидрирование альдегидов осуществляют на кобальтовом катализаторе в одном аппарате, а жидкие продукты реакции передают в другой реактор вместе с носителем, содержащим карбонилы кобальта. Карбонилы гидрируются до металлического кобальта, на котором и протекает гидрирование. Гидрогенизат отфильтровывают от катализатора (кобальт на носителе), который в виде суспензии в продуктах гидрирования возвращают в процесс оксосинтеза на приготовление карбониллов.

В схемах со стационарным слоем носителя реакторный блок представля-

ет собой двух- или трехколонную систему. В двухреакторном блоке (рис. 3.20) оба реактора заполнены насадкой. В колонне 1 происходит образование карбониллов, растворение их в олефине и гидроформилирование. В колонне 3 (декобальтизер) снижают парциальное давление CO за счет подачи водорода; при этом карбонилы разлагаются и кобальт осаждается на насадке. После истощения катализатора в колонне 1 направление потоков меняется: гидроформилирование протекает в колонне 3, а колонна 1 работает как декобальтизер. Выделяющееся тепло отводят в холодильнике 2.

В трехреакторном блоке (рис. 3.21) в колонне 1 идет образование карбониллов кобальта, в колонне 2 – оксосинтез, в колонне 3 – декобальтизация (триадная схема). В колонне 1 температура равна 150-180 °С, а давление составляет 15-30 МПа. Периодически направление потоков изменяют. Колонна 2 представляет собой своеобразный котел-утилизатор, в котором за счет выделяющегося тепла образуется водяной пар; котел работает непрерывно.

При солевых схемах (кобальт вводят в виде солей жирных или нафтеновых кислот) образование карбониллов происходит в реакторе гидроформилирования:



По окончании реакции гидроформилирования разлагают карбонилы сер-

ной кислотой в присутствии пероксида водорода,



а карбоновые кислоты извлекают в виде натриевых солей. Раствор сульфата кобальта используют для полу-

чения солей карбоновых или нафтеновых кислот, возвращаемых в процесс на образование карбониллов кобальта:



На рис. 3.22 приведена схема оксосинтеза в суспендированном слое носителя. Суспензию катализатора из аппарата 1 подают в нижнюю часть первого реактора 2, куда поступают также олефин и синтез-газ. Из этого реактора, где степень конверсии олефина достигает 70-75%, смесь переходит во второй реактор 3.

В этот аппарат тоже подают смесь $\text{CO} + \text{H}_2$, что препятствует расслоению реакционной массы. После охлаждения реакционной массы в холодильнике 4 она поступает в сепаратор 5. С низа сепаратора суспензию катализа-

тора в альдегидах откачивают в блок гидрирования, а катализатор – кобальт (образовавшийся при гидрировании карбониллов) на носители – из блока гидрирования возвращают в реакторы гидроформилирования. С верха сепаратора смесь $\text{CO} + \text{H}_2$ вместе со свежим синтез-газом тоже возвращают в процесс. Гидрирование альдегидов до спиртов проводят в присутствии гомогенных (карбонилы кобальта, родия, иридия) и гетерогенных катализаторов (кобальт на носителях, никель, вольфрам, цинк-хромовые, хромовые, алюмо-цинк-хромовые).

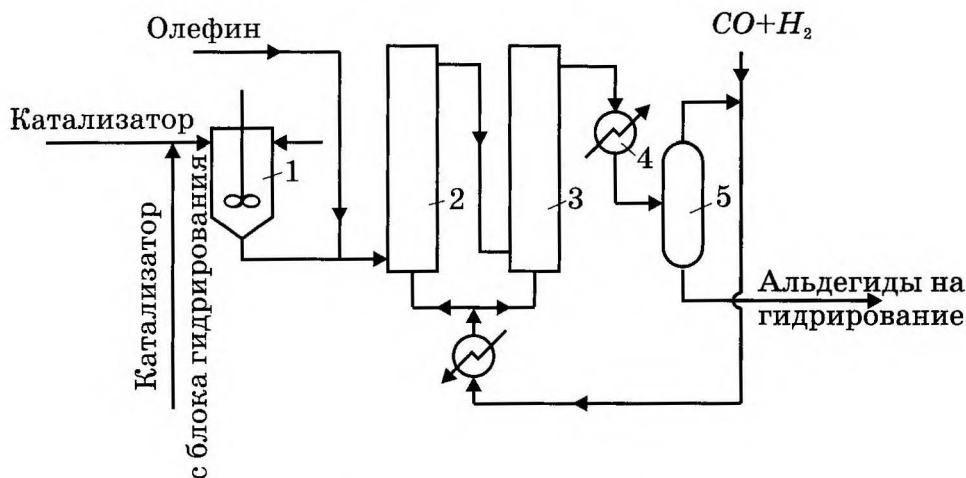


Рис. 3.22. Технологическая схема оксосинтеза в суспендированном слое носителя: 1 – аппарат для приготовления катализатора; 2, 3 – реакторы; 4 – холодильник; 5 – сепаратор

В приведенном варианте оксосинтеза в суспендированном слое носителя ведут гидрирование альдегидов на кобальте, осажденном на кизельгуре. Металлический кобальт недостаточно активен (на нем не гидрируются побочные продукты оксосинтеза). Никель не годится в тех случаях, когда есть при-

меси сернистых соединений. Наиболее пригодны цинк-хромовые, никель-хромовые и алюмо-цинк-хромовые катализаторы. Селективность при их применении достигает 95% при 90%-ной степени конверсии альдегидов. Выход альдегидов составляет 75-85% в расчете на олефин. Процесс ана-

логичен другим гидрогенизационным процессам, его проводят циркуляцией водорода при 160-300 °С и давлении до 30 МПа.

Промышленное значение метода непрерывно возрастает, масштабы

производства продуктов оксосинтеза расширяются. Достоинство процесса – гибкость в отношении сырья и получаемых спиртов (на одном и том же оборудовании можно выпускать разнообразные спирты).

Важнейшие ароматические углеводороды – бензол и нафталин – в широком масштабе производят гидродеалкилированием нефтяных продуктов. Циклогексан – сырье для получения

адипиновой кислоты, капролактама и гексанола – производят гидрированием бензола. Гидрированием нафталина получают также технически важные продукты, такие как тетралин и декалин.

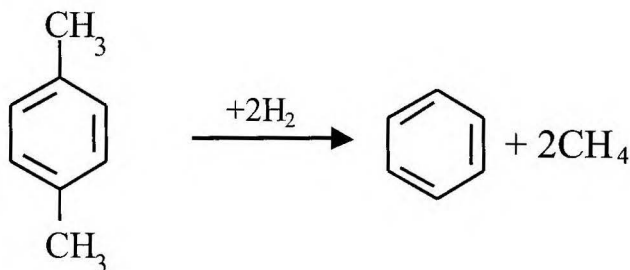
3.3.1. Получение ароматических углеводородов гидродеалкилированием

Бензол производят главным образом из толуола, поскольку при гидродеалкилировании более высококипящих моноциклических ароматических углеводородов резко возрастает расход водорода.

Сырьем для получения нафталина служат высокоароматизованные фракции, выделенные из продуктов каталитического риформинга и катали-

тического крекинга и содержащие в основном бициклические ароматические углеводороды.

В условиях гидродеалкилирования протекают многочисленные реакции, в подавляющем большинстве случаев сильно экзотермические. Важнейшая реакция – отщепление боковой алкильной цепи от ароматического кольца, например:



В промышленности применяют два метода гидродеалкилирования: каталитическое и термическое.

Каталитическое гидродеалкилирование. Находят применение различные типы катализаторов: никель на кремнеземе и алюмосиликате, никель-

алюмохромовые, алюмосиликатные, алюмомолибденовые и др. Схема промышленной установки каталитического гидродеалкилирования толуола приведена на рис. 3.23.

Газосепаратор высокого давления 5 одновременно является упрощенным

одноступенчатым абсорбером. В верхнюю зону аппарата подают абсорбент – дистиллят гидродеалкилирования после дегазации его в сепараторе низкого давления 6. Из газосепаратора высокого давления газовая фаза поступает на прием циркуляционного компрессора 4. Выделяющийся в газосепараторе низкого давления 6 сбрасываемый газ (IX) выводят с установки и рециркулирующую часть катализата вновь направляют в газосепаратор (абсорбер) 5. Балансовый избыток катализата выводят на ректификацию. При такой схеме потери водорода в процессе зависят в основном от его растворимости в жидких продуктах газосепаратора низкого давления.

Процесс гидродеалкилирования обычно проводят при температуре 550-600 °С и парциальном давлении водорода около 30 атм. Глубина пре-

вращения толуола за один проход – около 50%. Выход бензола при работе с рециркуляцией непревращенного толуола – 96,9 мол. %. Материальный баланс каталитического процесса, осуществляемого с возвратом непревращенного толуола, приведен в табл. 3.5.

Термическое гидродеалкилирование. Термическое (гомогенное) гидродеалкилирование алкилароматических углеводородов начинает протекать достаточно интенсивно при температуре выше 600 °С и давлениях водорода около 40 атм. В этих условиях наиболее устойчивы бензол и нафталин; алкилзамещенные ароматические углеводороды деалкилируются, парафиновые, нафтеновые и непредельные углеводороды подвергаются глубокому гидрокрекингу с образованием в основном метана и этана.

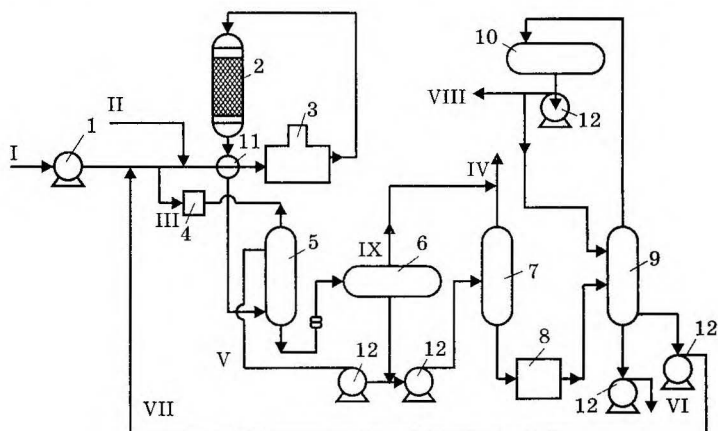


Рис. 3.23. Схема промышленной установки каталитического гидродеалкилирования толуола: 1 – сырьевой насос; 2 – реактор; 3 – печь для нагрева сырья и циркулирующего газа; 4 – компрессор для циркуляции водородсодержащего газа; 5 – газосепаратор высокого давления (абсорбер); 6 – газосепаратор низкого давления; 7 – стабилизационная колонна; 8 – адсорбционная очистка бензола глиной; 9 – ректификационная колонна; 10 – емкость для орошения; 11 – теплообменник; 12 – насосы; I – сырье; II – свежий водородсодержащий газ; III – циркулирующий водородсодержащий газ; IV – сбрасываемый газ; V – дегазированный дистиллят, используемый в качестве абсорбента; VI – полициклические ароматические углеводороды; VII – толуол на рециркуляцию; VIII – бензол; IX – сбрасываемый газ из газосепаратора низкого давления

Схема промышленной установки термического гидродеалкилирования толуола показана на рис. 3.24. Концентрацию водорода на необходимом уровне поддерживают сбрасыванием части водородсодержащего газа из системы и дополнительным введением свежего водородсодержащего газа. Жидкая фаза из газосепаратора высокого давления 6, пройдя газосепаратор низкого давления 7, поступает на адсорбционную очистку от непредельных углеводородов с помощью отбеливаю-

щей глины в колонне 8 и фракционируется в колонне 9. Нижний погон колонны 9 – непревращенный толуол с небольшим количеством образовавшегося дифенила – используется в качестве циркулирующего потока. Процесс проводят при температуре около 750 °С и давлении 40-50 атм. Глубина превращения толуола за один проход, как правило, составляет около 50%. Материальный баланс процесса гидродеалкилирования представлен в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Материальные балансы (в вес. %) гидродеалкилирования толуола

	Каталитический процесс				Термический процесс	
	исходное сырье – толуол	подаваемый газ	жидкие продукты	сбрасываемый газ	исходное сырье – толуол и водород	продукты реакции
Водород	-	4,20	-	1,19	2,5	-
Метан	-	1,10	-	21,90	-	18,6
Этан	-	1,07	-	1,21	-	0,4
Пропан	-	0,46	-	0,93	-	0,6
Бутан	-	0,24	-	-	-	0,6
Пентаны и высшие	0,51	0,73	-	-	-	-
Бензол	-	-	8,52	0,70	-	82,0
Толуол	93,79	-	-	0,25	100	-
Ароматические углеводороды C ₈	5,70	-	-	-	-	-
Полимеры	-	-	1,10	-	-	0,3
Итого	100,0	7,8	81,62	26,18	102,5	102,5

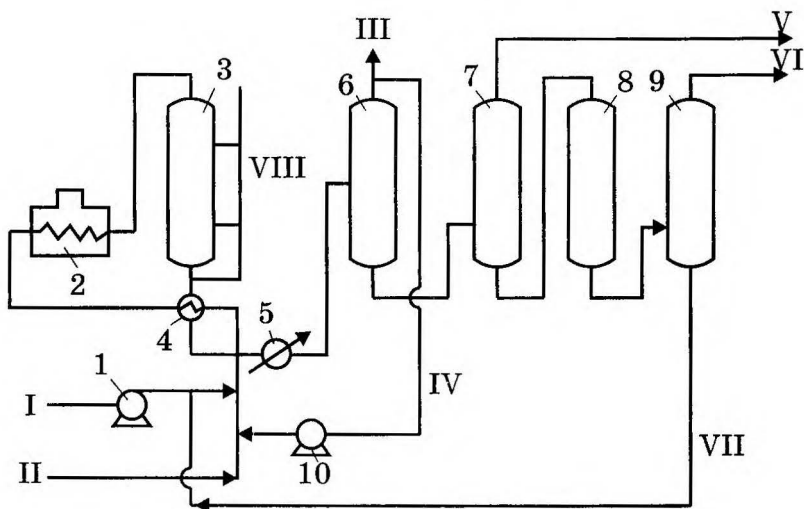


Рис. 3.24. Схема промышленной установки термического гидродеалкилирования толуола:

1 – сырьевой насос; 2 – печь для нагрева сырья и циркулирующего газа; 3 – реактор; 4 – теплообменник; 5 – холодильник; 6 – газосепаратор высокого давления; 7 – газосепаратор низкого давления – стабилизатор; 8 – колонна адсорбционной очистки; 9 – фракционирующая колонна; 10 – компрессор для циркуляции водородсодержащего газа; I – исходное сырье; II – свежий водородсодержащий газ; III – отдуваемый водородсодержащий газ; IV – циркулирующий водородсодержащий газ; V – топливный газ; VI – бензол; VII – непревращенное сырье на циркуляцию; VIII – поддув холодного водородсодержащего газа

3.3.2. Гидрирование ароматических углеводородов

Гидрирование бензола. Гидрированием бензола получают циклогексан, применяемый для производства адипиновой кислоты и циклогексанола. В присутствии селективных гидрирующих катализаторов в процессе гидрирования бензола почти не образуются побочные продукты, и тем самым обеспечивается высокая чистота получаемого циклогексана.

Одно из условий достаточной селективности процесса – соблюдение необходимого температурного режима. Так как процесс сильно экзотермичен, при разработке технологических схем заводских установок большое внима-

ние уделяется способам отвода тепла реакции. Выбор основных параметров процесса (давления, температуры) определяется главным образом содержанием в исходном сырье сернистых соединений. Бензол, почти свободный от сернистых соединений (менее 0,01 вес. %), гидрируют над низкотемпературными катализаторами при небольшом давлении водорода. Сернистый бензол без предварительной очистки гидрируют над серостойкими катализаторами при повышенных температуре и давлении.

Гидрирование бензола при низком давлении в промышленных условиях

проводят в жидкой и паровой фазах. Для жидкофазного гидрирования (рис. 3.25) используют обычно никелевый катализатор Реня. Процесс осуществляют при температуре 200 °С и давлении около 40 атм. (парциальное давление водорода около 30 атм.) в двух последовательно работающих реакторах. Водород подают в нижнюю часть первого реактора, барботируя через слой жидкости, он способствует поддержанию в этой жидкости катализатора во взвешенном (супендированном) состоянии. Тепло реакции отводится за

счет испарения некоторого количества реакционной смеси и рециркуляции части жидкости вместе с катализатором через теплообменник. Из первого реактора содержащая около 5 вес. % бензола парогазовая смесь поступает для завершения реакции во второй реактор, заполненный стационарным катализатором.

При использовании в качестве исходного сырья бензола с температурой кристаллизации 5,4 °С получается циклогексан, практически не содержащий бензола, чистотой 99,97%.

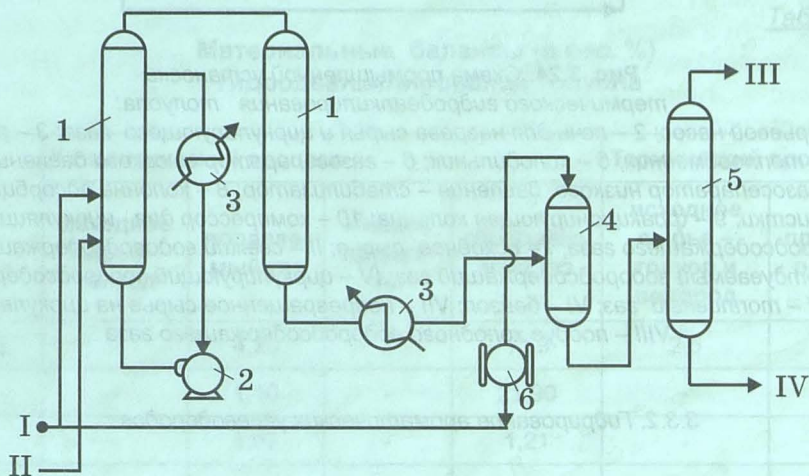


Рис. 3.25. Схема промышленной установки гидрирования бензола в жидкой фазе:

1 – реакторы; 2 – насос для циркуляции субсидированного катализатора;

3 – холодильники; 4 – газосепаратор; 5 – стабилизационная колонна;

6 – компрессор для циркуляции водородсодержащего газа; I – водород; II – бензол;

III – отходящий газ; IV – циклогексан

Гидрирование нафталина. Гидрирование нафталина в тетралин сопровождается реакцией, приводящей к образованию цис- и трансдекалинов. Тетралин используется в производстве β-нафтола. Декалин применяют при синтезе ряда лекарственных препаратов и как высокоэффективный растворитель.

При осуществлении процесса получения тетралина из нафталина над алюмокобальтмолибденовым катализатором под давлением водорода 40 атм. при температуре 350 °С и скорости подачи сырья 0,3 кг/л степень превращения нафталина составляет 67-81%. Получаемые при этом гидрогенизаты содержат 53-61 вес. % тетралина; из

них 50-60% можно выделить в виде продукта 97-98%-ной чистоты. При полном превращении содержащегося во фракции нафталина выход тетрали-

на достигает 75-80 вес. % от исходного сырья, одновременно образуется 10-12 вес. % декалина.

3.4. Окисление

Окислением называют процессы, связанные с введением в молекулу органического соединения кислорода или отщеплением от нее одного (или более) атома водорода и других электроположительных элементов. Следовательно, описанные выше методы производства ацетилен и синтез-газа окислением углеводорода с помощью кислорода (или водой) при высокой температуре также относятся к процессам окисления.

В нефтехимической промышленности в качестве агентов окисления применяют воздух, чистый кислород и различные другие органические и не-

органические окислители (гипохлориты, хлораты, бихроматы, перманганаты, перекись водорода и другие). Часто природа агентов окисления оказывает решающее влияние на ход процесса и образование того или другого продукта окисления.

Большинство реакций полного или неполного окисления углеводородов экзотермично и термодинамически осуществимо.

Ниже приведены значения ΔH^0 и ΔG^0 для некоторых реакций окисления метана, наиболее термодинамически устойчивого и трудноокисляемого углеводорода:

	ΔH^0 ккал/моль	ΔG^0 ккал/моль
$\text{CH}_4 \xrightarrow{\frac{1}{2} \text{O}_2} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	-10,5	-13,9
$\text{CH}_4 \xrightarrow{\frac{1}{2} \text{O}_2} \text{CO} + 2\text{H}_2$	-8,5	-20,6
$\text{CH}_4 \xrightarrow{\frac{1}{2} \text{O}_2} \text{CH}_3\text{OH}$	-30,6	-26,9
$\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-68,3	-68,5
$\text{CH}_4 \xrightarrow{2\text{O}_2} \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-191,7	-191,3

Характер процесса и количество продуктов окисления определяются в основном кинетическими факторами. Кинетика окисления зависит от многих факторов: поверхностных эффектов (природа поверхностей), присутствия примесей, температуры, соотношения реагентов, фазового состояния системы, в которой протекает реакция (го-

могенная, гетерогенная, системы газ – жидкость, газ – твердое тело и т.д.); природы соединений (насыщенные, ненасыщенные, молекулярный вес, структура и т.д.) и агентов окисления; присутствия и природы активаторов (атомы, свободные радикалы, излучения и т.д.), катализаторов (металлы, их окислы и т.д.).

При получении продуктов неполного окисления важно, кроме последующих стадий реакции, знать соотношение между скоростями образования этих продуктов.

Например, основная трудность при получении формальдегида из метана состоит в том, что разложение и образование формальдегида идут почти с одинаковой скоростью.

3.4.1. Окисление парафинов

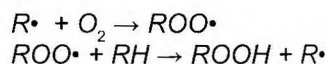
Парафины можно окислять кислородом воздуха или другими окислителями в газовой или жидкой фазе.

При разработке промышленного метода окисления парафинов воздухом имеются три серьезных практических затруднения. Первое затруднение состоит в необходимости работать вне пределов взрываемости смесей углеводородов с воздухом, что заставляет применять большой избыток либо воздуха, либо углеводорода. В случае избытка воздуха концентрация летучих продуктов в отходящих газах мала, что удорожает их выделение. При избытке углеводорода его превращение за один проход невелико, а поэтому непрореагировавший углеводород приходится выделять и возвращать обратно в процесс. Вторым затруднением является то, что во всех случаях продукты реакции представляют сложные смеси различных веществ. Разделение таких смесей требует значительных расходов; кроме того, возникает проблема использования всего комплекса побочных продуктов, образующихся в более или менее определенных пропорциях. Наконец, третье затруднение состоит в том, что общий выход полезных продуктов невелик в результате потерь углерода, происходящих вследствие

Для того чтобы избежать превращения сырья в продукты полного окисления (горения) и в то же время достичь достаточно большой степени конверсии его в необходимые продукты окисления, берут большой избыток сырья (соотношение кислорода и углеводорода 1:10 – 1:20) и применяют рециркуляцию.

образования его окислов (полное окисление).

Механизм реакций окисления. Окисление углеводородов кислородом протекает по цепному радикальному механизму как в жидкой, так и в газовой фазах. По этому механизму предполагается образование свободных алкильных и перекисных радикалов и гидроперекисей углеводородов. За счет распада последних образуются кислородсодержащие продукты. В основе цепного механизма лежат следующие реакции:

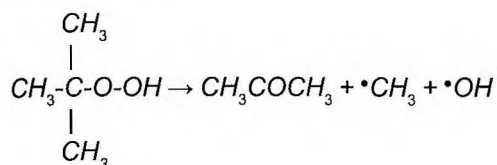


Таким образом, реакционная цепь воспроизводится многократно в результате регенерации исходного радикала $R\cdot$. Предложены различные механизмы инициирования и обрыва цепей.

Важной характеристикой окисления парафинов в газовой фазе является период индукции; он может длиться от нескольких секунд до нескольких часов. Продолжительность его уменьшают повышением температуры или добавлением промоторов (перекиси и др.).

При разложении гидроперекисей третичных алкилов сначала разрывается связь $O-O$, а затем отщепляется

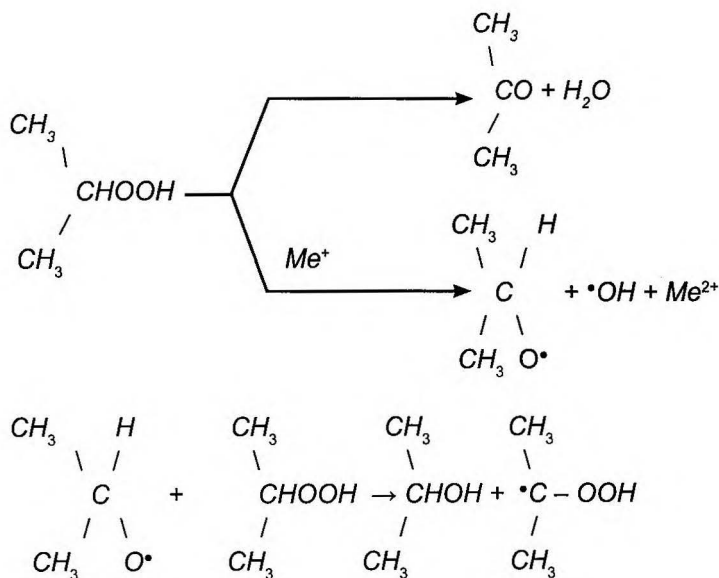
радикал, который слабее других радикалов связан с атомом углерода, расположенным в α -положении к перекисной группе:



У несимметричных гидроперекисей третичных алкилов самой слабой свя-

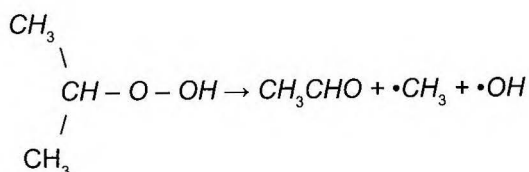
зью С—С является та, которая удерживает алкил с наибольшим числом атомов углерода.

Гидроперекиси вторичных радикалов разлагаются по нескольким направлениям. При низкой температуре образуются кетоны, одновременно получают спирты, особенно в присутствии катализаторов (поливалентных металлов). Разложение при низкой температуре протекает по следующей схеме:



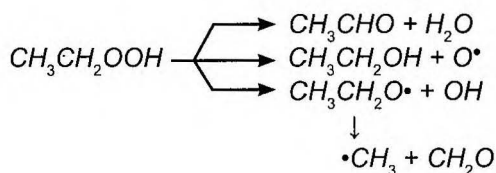
При высокой температуре в газовой фазе разрыв происходит по связи O—O и по слабейшей из соседних с кислородом связей С—С, как в случае гидро-

перекисей третичных алкилов. В этом случае продуктами окисления являются альдегиды:



Гидроперекиси первичных алкилов разлагаются так же, как и гидроперекиси вторичных алкилов. При разложе-

нии могут получаться альдегиды или первичные спирты.



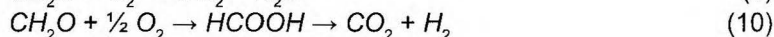
Определение места в молекуле углеводорода, на которое первоначально направляется действие кислорода, находится в соответствии с обычными представлениями, существующими в органической химии, а именно: в первую очередь действие кислорода испытывает третичный атом углерода, затем вторичный и, наконец, первичный, что отвечает порядку ослабления связи CH .

Метан и его гомологи реагируют с кислородом в газовой фазе при температуре от 250°C и выше, образуя наиболее устойчивые из всех возможных продуктов окисления: спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и окиси. В случае высших углеводородов всегда происходит разрыв углеродной цепи, и часто кислородсодержащие соединения с тем же числом атомов углерода, что и исходный углеводород, составляют не-

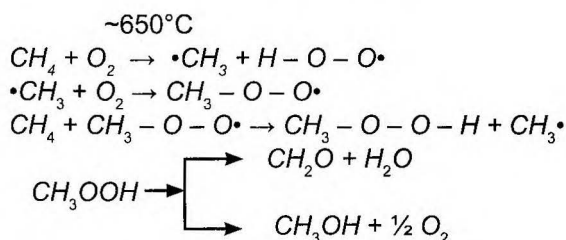
большую долю общего количества полезных продуктов окисления. Из всех углеводородов наиболее трудно окисляется метан. При последовательном переходе от метана к бутану легкость окисления увеличивается. Перед началом реакции обычно наблюдается индукционный период.

Для нефтехимии наибольший интерес представляют окисление метана (получение формальдегида и метанола) и окисление высших парафинов (получение жирных кислот).

Газофазное окисление метана (природного газа) для получения формальдегида и метанола. Метан при атмосферном давлении не окисляется с заметной скоростью ниже 600°C , в то время как формальдегид начинает разлагаться значительно ниже этой температуры. При окислении метана могут протекать следующие реакции:



Предполагается следующий механизм окисления:



Основная трудность достижения высокого выхода формальдегида состоит в необходимости приостановить реакции его разложения по реакциям (7)–(10). При обычном давлении количество образовавшегося формальдегида резко превышает количество метилового спирта. При повышенном давлении и при высоких отношениях $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ основным продуктом реакции является метанол.

Чтобы ограничить протекание побочных реакций (7)–(10), ведущих к потерям метана, необходимо работать при малых степенях превращения за проход и при очень малых интервалах времени пребывания газовой смеси в реакторе. По имеющимся данным, катализаторы не оказывают сколь-нибудь значительного влияния на эту реакцию.

Промышленный процесс производства формальдегида окислением метана. Разработка промышленного процесса производства формальдегида и метанола окислением метана представляла всегда большой интерес из-за дешевизны исходного сырья (метан, воздух). Имеющиеся литературные и патентные данные о газофазном окислении метана с целью получения CH_2O и CH_3OH весьма противоречивы. На сегодняшний день можно утверждать, что какого-либо приемлемого (прежде всего с экономической точки зрения) промышленного способа по-

лучения метанола окислением метана не создано; имеются лишь отдельные опытно-промышленные установки, где выход метанола едва превышает 10–15%. Поэтому на настоящий момент производство метилового спирта этим методом нецелесообразно по сравнению с получением его из синтез-газа.

Формальдегид в основном получают дегидрированием метанола, получаемого из синтез-газа. Формальдегид в промышленном масштабе получают также и окислением метана или алканов $\text{C}_2 - \text{C}_4$.

Как было показано выше, при окислении метана образование формальдегида и его разложение [реакция (7) (10)] идут со сравнимыми скоростями. Поэтому для подавления возможных последующих реакций формальдегида необходимо проводить процесс при сравнительно небольшом времени контакта (менее 1 с) и большом (более 3) отношении метана к кислороду.

Промышленный процесс при атмосферном давлении включает следующие этапы: смешение метана с воздухом, подогрев смеси до 400°C (за счет тепла газов, выходящих из реактора), смешение с окислами азота (около 0,01 объемн. %), собственно окисление в реакционной печи при 600°C , охлаждение продуктов реакции до 200°C (при этом нагревается сырье), выделение формальдегида из смеси водой в абсорбционной колонне и рециркуляция

непрореагировавших газов (содержащих CH_4 , CO , CO_2 , O_2 и N_2). Описанная схема приведена на рис. 3.26.

Водный (5-10%-ный) раствор формальдегида нейтрализуют известью для удаления следов муравьиной кислоты и затем перегоняют под давлением (4 атм.). Полученный дистиллят содержит 34% формальдегида, 3% ме-

танола и 63% воды. Выход формальдегида (в пересчете на 100%-ный) 120 г на 1 м³ метана (около 10%).

Формальдегид используют в водном растворе или в виде твердого легко-транспортируемого параформальдегида, который получают концентрированием в вакууме водных растворов формальдегида.

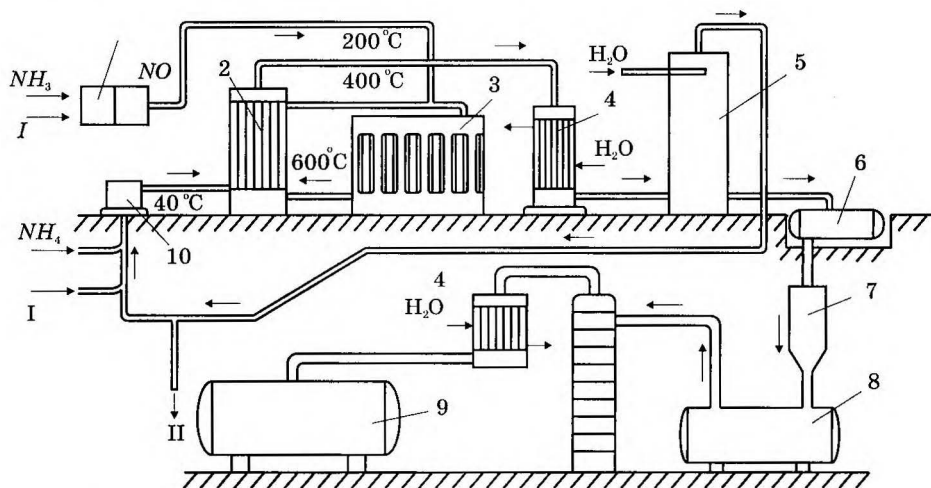


Рис. 3.26. Схема установки окисления метана в формальдегид:

- 1 – конвертор; 2 – теплообменник; 3 – реактор с сихромальными трубами;
 4 – холодильник; 5 – промывная колонна; 6 – приемник сырого продукта;
 7 – емкость для нейтрализации; 8 – емкость для сырого раствора;
 9 – сборник конечного продукта; 10 – вентилятор;
 I – воздух; II – уходящий газ

Жидкофазное окисление высших парафинов воздухом. Процессы окисления высших парафинов в жирные кислоты известны давно. Так как они позволяют получать самые различные продукты, их непрерывно совершенствуют.

Основной целью этих процессов является получение кислот, аналогичных тем, которые входят в состав природных жиров (C_{12} – C_{18}), применяемых для производства моющих веществ. В последние годы расширено производство

насыщенных спиртов (C_{12} – C_{18}) и дикарбоновых кислот этим же процессом.

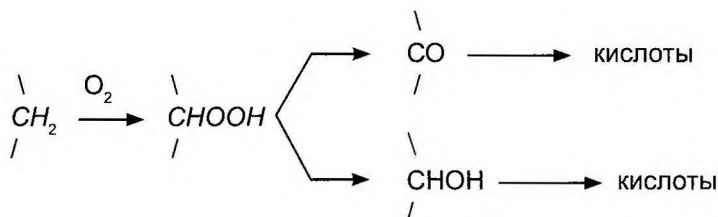
Установлено, что при окислении в жидкой фазе высших парафинов образуются в основном (до 50%) жирные кислоты, которые содержат в среднем вдвое меньше атомов углерода, чем углеводородное сырье. Так, при окислении парафинов с 35 атомами углерода – $C_{35}H_{72}$ (пентатриаконтан) получают в основном кислоты с 16 и 18 атомами углерода; кислота с наибольшим числом углеродных атомов, иден-

тифицированная в продуктах окисления, содержит 22 атома углерода. При окислении гексадекана ($C_{16}H_{34}$) (цетан) образуются кислоты с 6-9 атомами углерода.

Окислению подвергают обычно парафиновые углеводороды, имеющие

в среднем 18-30 атомов углерода, молекулярный вес 280-400 и т.пл. = 48-52 °С.

Окисление парафинов в жидкой фазе кислородом протекает, в принципе, по тому же самому механизму, что и окисление в газовой фазе:

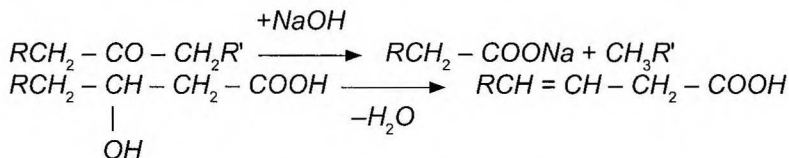


Наряду с простыми жирными кислотами с длинной цепью образуются также кето- и оксикислоты, лактоны и сложные эфиры оксикислот.

Производство высших жирных кислот. В промышленности процесс окисления высших парафинов можно проводить периодически и непрерывно. В настоящее время преобладают периодические процессы.

Окисление обычно осуществляют в вертикальных колоннах емкостью 8-12 м³, выполненных из алюминия, поскольку низкомолекулярные кислоты вызывают сильную коррозию. Окисление сопровождается выделением большого количества тепла. Так, при окислении до кислотного числа оксидата, равного 70 мг КОН/г, выделяется 2095 кДж на 1 кг окисленного парафина. Тепло из колонн отводят через вмонтированные в них змеевики, охлаждаемые водой. Давление в колоннах атмосферное. Продолжительность окисления – 20-24 ч. Промышленные установки имеют несколько реакторов для обеспечения заданной производительности.

Полученный при окислении оксидат-сырец обрабатывают содой и щелочью (этот процесс принято называть омылением). Жирные кислоты быстро нейтрализуются и переходят в мыльный раствор. Неомыляемые-1, представляющие собой неокисленный парафин с примесью кислородсодержащих продуктов, возвращают на окисление. Оксидат-сырец кроме жирных кислот содержит небольшое количество гидроксикислот, эфиров, лактонов, кетонов и спиртов, которые омыляются только в жестких условиях. Эти соединения вместе с небольшим количеством парафина хорошо растворяются в мыльном растворе, обладающем поверхностно-активными свойствами. Их надо удалять, так как они ухудшают моющее и пенообразующее действие мыла, придают ему неприятный запах (особенно гидроксикислоты). Для этой цели мыльный раствор подвергают термообработке при 320 °С; в результате происходит «облагораживание» – лактоны и кетоны омыляются, а гидроксикислоты дегидратируются:



Продукты, не омыленные при термообработке (неомыляемые-II), отгоняют из мыльного раствора перегретым паром, образующимся в результате испарения воды, находящейся в мыле, или подаваемым специально. В неомыляемых-II, кроме парафина, содержатся в основном спирты. После конденсации и отделения воды неомыляемые-II возвращают на окисление.

Технологическая схема получения высших жирных кислот приведена на рис. 3.27. Водный раствор катализатора, приготовленный в емкости 1,

смешивают с парафином в аппарате 2; перманганат калия в виде 15%-ного раствора (0,1-0,3% на загрузку) вводят в парафин, нагретый до 120 °С. Вода испаряется, а $KMnO_4$ диспергируется в парафине. Смесь парафина с катализатором идет в окислительную колонну 3, куда подают очищенный воздух. В колонне поддерживают температуру 105-115 °С с помощью нагревающих и охлаждающих змеевиков. Во время индукционного периода (23 ч) в колонну подводят тепло, подавая пар в нижний змеевик.

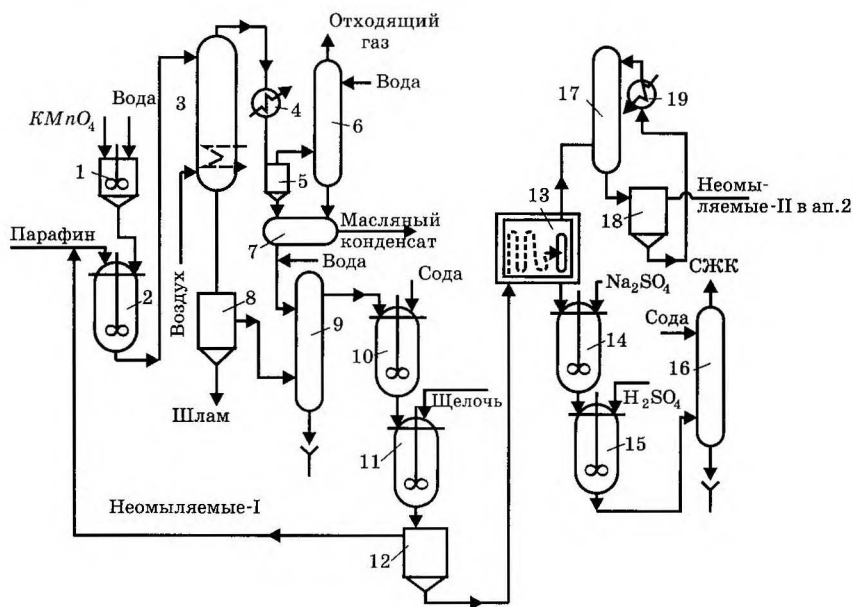


Рис. 3.27. Технологическая схема получения высших жирных кислот окислением парафина: 1, 14, 15 – емкости; 2 – смеситель; 3 – окислительная колонна; 4, 19 – холодильники; 5 – сепаратор; 6 – промывной скруббер; 7 – сборник; 8 – шламостойник; 9, 16 – промывные колонны; 10, 11 – омылители; 12, 18 – отстойники; 13 – печь; 17 – поглощительная колонна

Пройдя колонну, воздух увлекает с собой пары воды, низкомолекулярных кислот и другие летучие продукты, которые охлаждаются в холодильнике 4. Конденсат отделяют в сепараторе 5 и направляют в сборник 7. Охлажденный воздух промывают водой в колонне 6 и подают в печь. Промывную воду из колонны 6 тоже подают в сборник 7. Смесь расслаивается там на два слоя – верхний (масляный) и нижний (водный). Водный слой либо собирают, либо направляют на промывку оксида-та в колонну 9. Этот слой может содержать кислоты $C_1 - C_4$.

Оксидат из реактора направляют в шламоотстойник 8, а оттуда в промывную колонну 9 для извлечения водорастворимых низших кислот. В колонну можно подавать свежую воду и водный конденсат из сборника 7. Промытый оксидат направляют в омылитель 10, где кислоты нейтрализуют 25%-ным раствором соды при 90-100 °С (первая ступень омыления), а затем передают в аппарат 11, где для омыления используют раствор натриевой щелочи (вторая ступень). Омыленный продукт в отстойнике 12 при 70 °С расслаивается на неокисленный парафин (неомыляемые-I) и раствор мыла.

Парафин возвращают на окисление, а мыло под давлением 2 МПа подают в печь 13, обогреваемую ды-

мовыми газами. Температуру в печи поднимают постепенно вначале до 180 °С, затем до 220 °С и, наконец, до 320 °С. После печи мыло поступает в испаритель, установленный в кладке; в нем при атмосферном давлении неомыляемые-II отгоняются с перегретым паром и проходят в поглотительную колонну 17, орошаемую холодной водой из отстойника 18. Конденсат и вода поступают в отстойник 18, из которого неомыляемые-II возвращают на окисление.

Сухое мыло разбавляют в емкости 14 водным раствором сульфата натрия, после чего мыльный клей в емкости 15 разлагают 92%-ной серной кислотой при 100 °С и сильным перемешивании. Смесь жирных кислот и сульфата натрия промывают водой в колонне 16. Промытые кислоты направляют на дистилляцию (на схеме не показано). Аппараты, в которых мыльный клей обрабатывают серной кислотой, футеруют для защиты от коррозии.

Дистилляцию получаемых кислот осуществляют в кубах с насадочными колоннами. Кубы изготовлены из кислотоупорного чугуна, а змеевики и колонны – из нержавеющей стали. По мере увеличения молекулярной массы кислот повышают температуру и уменьшают остаточное давление в кубах (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Условия дистилляции и выход высших жирных кислот

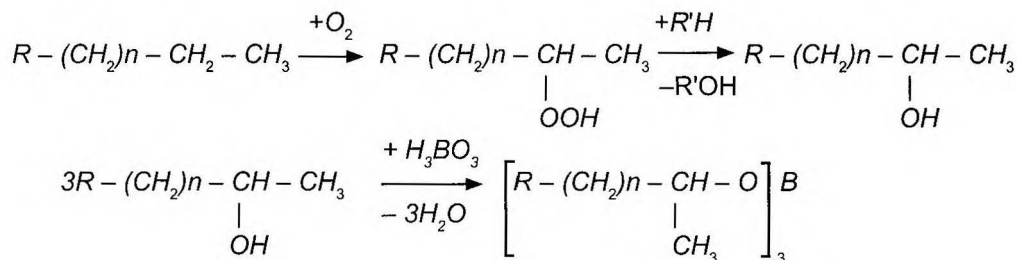
№ куба	Температура, °С	Остаточное давление, Па	Фракция кислот	Выход кислот, % (масс.) на загрузку
1	160-180	266-400	C_5-C_6	4-5
2	170-180	26,6	C_7-C_9	12-13
3	185	20	$C_{10}-C_{13}$	-
4	200	20	$C_{14}-C_{16}$	6-5
5	280	20	$C_{17}-C_{20}$	-
6	310	20	$>C_{20}$	4-5

Экономические показатели процесса можно улучшить, используя неомыляемые-II для получения спиртов и выделяя низкомолекулярные кислоты из водного конденсата (из скруббера) и из промывных вод после промывки оксидата.

Производство высших жирных спиртов. Спирты получают окислением парафина (фракция 275-320 °С). Содержание ароматических углеводородов в нем не должно превышать 0,5%, иначе процесс окисления не идет. Наиболее приемлемым сырьем является фракция 275-320 °С *синтина*^{*}, так как он не содержит аромати-

ческих углеводородов. Окисление ведут при 165-170 °С азотно-кислородной смесью, содержащей 35% кислорода. Расход окисляющего газа составляет 500-700 л на 1 кг парафина в час. В присутствии борной кислоты образующиеся спирты дают эфиры триалкилбораты $(RO)_3B$, т.е. цепь окислительных превращений обрывается на стадии образования спиртов, чем и достигается селективность процесса. Расход борной кислоты составляет 5% от парафина; подают ее в реакционную зону в виде суспензии в углеводородах.

Реакцию окисления можно представить уравнением:



Процесс окисления протекает без разрыва углеродной цепи, поэтому при получении высокомолекулярных жирных спиртов можно использовать для окисления мягкие парафины, получаемые при депарафинизации дизельных топлив. На процесс окисления, как и в случае окисления до кислот, влияет поверхность соприкосновения газа-окислителя с парафином, поэтому желательно как можно более мелко дробить поток газа по сечению окислительной колонны.

Окисление парафина ведут в колонне 2 (рис. 3.28) в течение 34 ч при 165-170 °С. В колонну из емкости 1 подают суспензию борной кислоты в парафине, а также парафин и газ-

окислитель (воздух). Отходящие газы уходят через обратный холодильник 3, где конденсируются уносимые газом капли парафина. По окончании окисления оксидат поступает в отстойник 4, где отстаивается избыток борной кислоты; остальную кислоту отфильтровывают на нутч-филт্রে 5. В кубе 6 отгоняют не вступивший в реакцию парафин, который после защелачивания в аппарате 8, необходимого для освобождения от кислот, возвращают в процесс. Бораты омыляют сначала водой в аппарате 9, а затем щелочью в аппарате 10 при 110 °С. После этого в кубе 11 от омыленного продукта отгоняют спирты при остаточном давлении 665 Па до 185 °С, а затем продолжают

* Синтин – смесь парафиновых углеводородов, полученных синтезом из CO и H₂.

перегонку с водяным паром до 275 °С при остаточном давлении 266 Па. Глубина окисления составляет 35-40%. Получаемые спирты на 80% состоят из вто-

ричных изомеров. Из 1 т синтина можно получить 670 кг жирных спиртов, 115 кг высших жирных кислот и 124 кг низкомолекулярных продуктов окисления.

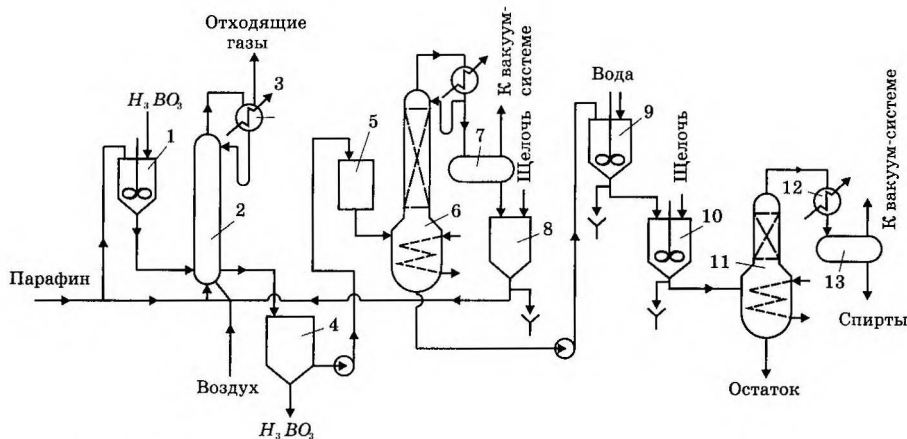


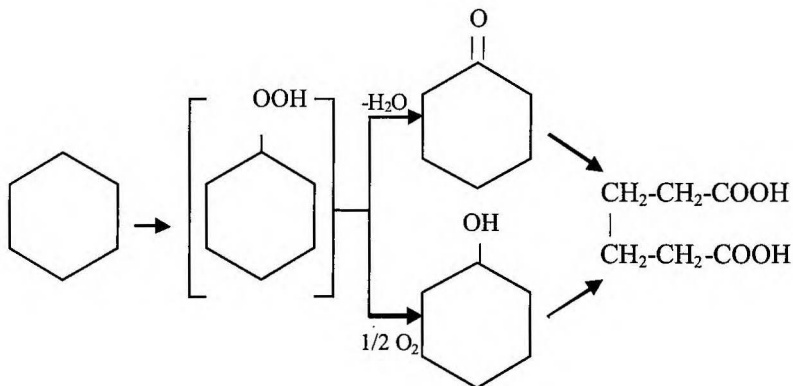
Рис. 3.28. Технологическая схема получения высших жирных спиртов:

- 1 – емкость; 2 – окислительная колонна; 3 – обратный холодильник; 4 – отстойник;
5 – нутч-фильтр; 6, 11 – кубы с колоннами; 7, 13 – вакуум-приемники;
8, 9, 10 – аппараты с мешалками; 12 – конденсатор-холодильник

3.4.2. Окисление циклоалканов

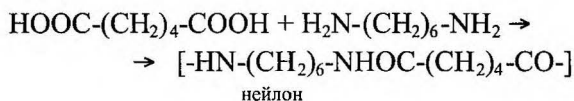
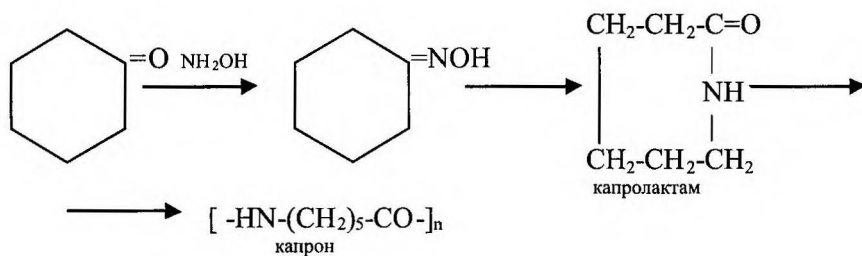
Самым важным процессом окисления нафтенов является окисление циклогексана в циклогексанон и адипиновую кислоту. Адипиновую кислоту получают

окислением циклогексана в одну или две степени. Вначале получают циклогексанол и циклогексанон, затем последние окисляют в адипиновую кислоту:



Циклогексанон является сырьем для получения капролактама, из которого производится полиамидное волокно

капрон. Из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина производят другое ценное полиамидное волокно – нейлон:



Механизм окисления циклогексана воздухом в жидкой фазе (при наличии ионов кобальта в растворе)

может быть представлен в виде последовательности следующих реакций:

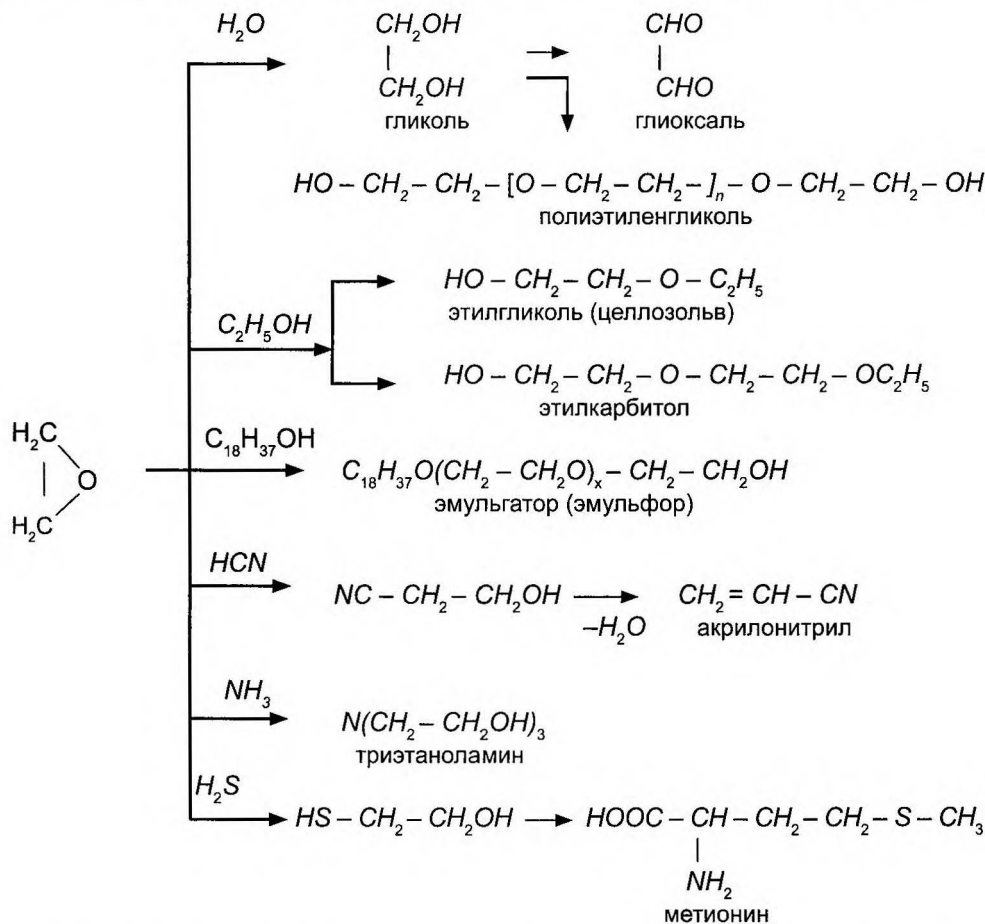


В большинстве случаев адипиновую кислоту получают в две стадии. Первая – окисление циклогексана в циклогексанол и циклогексанон воздухом в газожидкостной системе при 35 атм. и 120-130 °С в присутствии растворимых

нафтенатов и стеаратов поливалентных металлов (Co, Mn, Cu, Fe, Cr). Для избежания образования побочных продуктов (спиртов, альдегидов, кетонов и кислот с меньшим, чем в сырье, числом атомов углерода, сложных эфиров

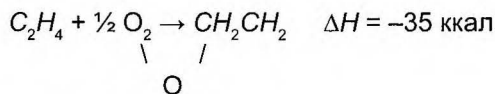
является основным методом производства окиси этилена. Реакция протекает в присутствии металлического серебра. Значение этого процесса для химической промышленности определяется многообразием продуктов,

получаемых из окиси этилена (см. нижеприведенную схему). Кроме того, метод прямого окисления этилена имеет ряд преимуществ перед другим промышленным способом получения окиси этилена через этиленхлоргидрин.

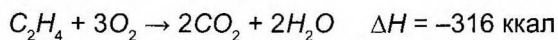


Прямое окисление этилена обычно производят при 200-300 °С, пропуская его в смеси с газами, содержащими молекулярный кислород, над катали-

затором – серебром на носителе. При этом одновременно протекают две основные реакции: реакция неполного окисления этилена в окись:



и полное сжигание этилена в CO_2 и H_2O :



Основной трудностью при осуществлении процесса является установление таких рабочих условий, при которых соотношение между скоростями этих двух экзотермических реакций было бы экономически выгодным.

Другая трудность состоит во взрывоопасности реакционных смесей; состав исходного газа должен находиться за пределами взрываемости смесей этилена с воздухом (кислородом). Это означает, что концентрация этилена не должна превышать 5 об. %.

Окисление, как правило, проводят под атмосферным давлением. Рабочая температура в пределах 260-290 °С. Степень превращения этилена за один проход составляет 40-50%. Общий выход окиси этилена, считая на превращенный этилен, может колебаться от 50 до 65%.

Промышленные установки работают обычно на этиленвоздушной смеси, содержащей 45% этилена, при 200-240 °С, атмосферном давлении, времени контакта 15 с. Катализато-

ром служит металлическое серебро на пемзе.

Реакции проводят в эмалированных аппаратах. Газообразные продукты реакции содержат 2% окиси этилена. Выход окиси этилена равен 50% от количества этилена, превращенного в продукты окисления. Для того чтобы увеличить выход, подавив полное окисление, применяют летучие ингибиторы окисления, например, дихлорэтан, хлористый этил и тетраэтилсвинец.

Из-за необходимости точного поддержания температуры, а также проблемы отвода тепла, используются многотрубчатые реакторы. В усовершенствованных процессах используют два последовательных реактора (рис. 3.29); в первом подвергается конверсии наибольшая часть этилена, во втором окисляется оставшийся (25%) в реакционных газах этилен. При этом удается достичь выхода окиси этилена 64%, в то время как при проведении процесса в одном реакторе выход составляет около 56%.

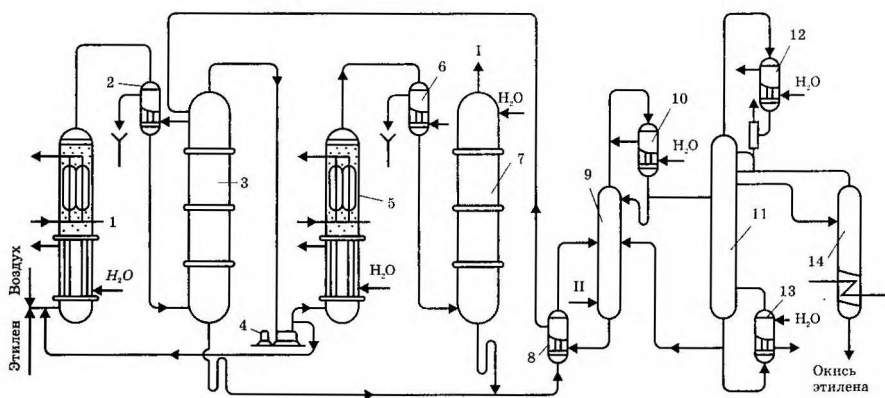
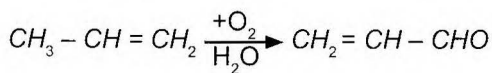


Рис. 3.29. Схема установки окисления этилена в псевдооживленном слое катализатора: 1, 5 – реакторы первой и второй ступени соответственно; 2, 6 – холодильники; 3, 7 – абсорберы первой и второй ступени соответственно; 4 – компрессор; 8 – теплообменник; 9 – отгонная колонна; 10, 12 – дефлегматоры; 11, 14 – ректификационные колонны; 13 – кипятильник; I – газ; II – пар

Оксид этилена выделяют из газовой смеси продуктов реакции отмывкой водой под нормальным или повышенным давлением; после перегонки водного раствора получают оксид этилена высокой степени очистки.

Производство акролеина. Акролеин $CH_2 = CH - CHO$ используют в производстве аллилового спирта, акрилонитрила, глицерина и других продуктов. Окислением акролеина можно получить акриловую кислоту, а гидрированием – пропионовый альдегид или *n*-пропиловый спирт. Акролеин используют в синтезе инсектицидов и химико-фармацевтических препаратов. На его основе получают значительное количество метионина $CH_3 - S - CH_2 - CH_2 - CHNH_2 - COOH$, добавляемого в корм домашней птицы в качестве стимулятора ее роста. Но основным направлением использования акролеина, однако, является синтез глицерина.

Основной промышленный метод производства акролеина – газофазное каталитическое окисление пропилена:



Сырьем является пропилен, очищенный от сернистых соединений и других олефинов. Можно применять и очищенную пропан-пропиленовую фракцию. Окислителем служит воздух или кислород, разбавленный азотом или водяным паром. Побочно образуются оксиды углерода, формальдегид, ацетальдегид, органические кислоты и полимеры. Катализаторами процесса являются закись и оксид меди на носителе (карбид кремния, керамика, пемза, оксид алюминия), промоторы – йод и селен. Температура процесса – 350-400 °С, давление – до 1 МПа, время контакта – 0,22 с. Наибольший выход акролеина достигнут на катализаторах

такого состава: 0,25% меди на пемзе или 0,1% меди на карборунде.

Для подавления полного окисления пропилена ведут процесс при недостатке кислорода и малой степени конверсии. Объемное соотношение пропилена и кислорода равно $(3 + 4) : 1$, а пропилена и воздуха – $1 : (0,75 + 1,0)$. Количество водяного пара составляет 2,53 объема на 1 объем пропилена. Водяной пар снижает выход полимеров. При повышении давления увеличивается производительность катализатора, уменьшается объем газов, облегчается выделение непрореагировавшего пропилена.

Из реакционных газов, которые подвергают «закалке» водой, извлекают акролеин водой при 1,8 МПа; при этом концентрация его в водном растворе составляет 1,7% (масс.).

При разделении контактного газа вначале отгоняют легколетучие вещества вместе с акролеином. Затем акролеин-сырец перегоняют в присутствии гидрохинона (ингибитор полимеризации), предварительно удалив из раствора кислород путем кратковременного (3 мин.) нагревания при pH 6-7. Отогнанный акролеин-сырец содержит 80-90% (масс.) акролеина, 3-10% (масс.) ацетальдегида, 2,4-6,0% (масс.) воды, 0,5-3% (масс.) пропионового альдегида, 2-5% (масс.) ацетона и 1-2% (масс.) полимеров. Ацетальдегид легко отгоняют ректификацией. Вследствие близости температур кипения акролеина (52,5 °С) и пропионового альдегида (49 °С) для выделения чистого акролеина проводят экстрактивную дистилляцию в присутствии воды. В отпарной колонне выделяют 99,4%-ный акролеин.

Реакторы окисления пропилена имеют различную конструкцию: со стационарным слоем, с восходящим потоком катализатора, трубчатые (в межтрубном пространстве циркулирует

теплоноситель). В реакторах с восходящим потоком катализатора степень конверсии пропилена за один проход составляет 50%; выход акролеина – примерно 70%, считая на пропилен. Имеются схемы с двумя реакторами со стационарным слоем разных катализаторов (в первом аппарате – оксид

меди, во втором – молибдат висмута). На второй стадии условия более жесткие (400-475 °С). На обеих стадиях в катализатор вводят промоторы (галогениды мышьяка, селена, теллура). Выход акролеина составляет 70%, считая на пропилен, степень конверсии которого достигает 95%.

3.4.4. Окисление ароматических углеводов

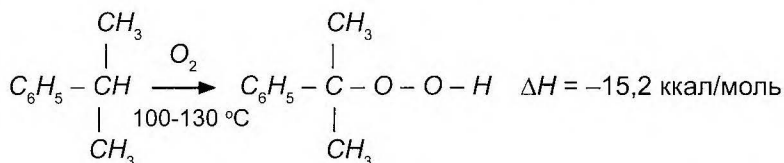
Ароматические углеводороды в газовой фазе окисляются молекулярным кислородом (без катализатора) хуже парафинов и олефинов, что связано с их более высокой стабильностью. Скорость окисления возрастает с молекулярным весом, а также количеством и длиной алкильных цепей, связанных с ароматическим ядром. Вначале окисляются боковые цепи в условиях, аналогичных окислению парафинов. В более жестких условиях происходит разрыв цепи у атома углерода в α -положении к ароматическому ядру и образуются ароматические кислоты. Атомы углерода в ароматическом ядре окисляются, как правило, непосредственно после окисления алкильных цепей. Полициклические ароматические углеводороды окисляются в более легких условиях, чем моноциклические или полициклические с меньшим числом конденсированных колец (например, нафталин окисляется легче бензола, антрацен – легче нафталина).

Существует ряд важных промышленных процессов окисления ароматических углеводородов. Среди них – получение бензойного альдегида окислением толуола, фталевого ангидрида и фталевой кислоты окислением ортоксиллола или нафталина, изо- и терефталевых кислот окислением метаксидилолов, фенола и ацетона окислением изопропилбензола.

В табл. 3.7 приведены условия основных промышленных процессов окисления ароматических углеводородов.

Процесс окисления изопропилбензола (кумола). Этим процессом получают в настоящее время подавляющую часть синтетического фенола; одновременно получают ацетон.

Скорость окисления кумола кислородом в системе газ – жидкость достаточно велика, даже без инициаторов, благодаря высокой реакционной способности атомов водорода, связанных с третичными атомами углерода, расположенными в α -положении к ароматическому кольцу:

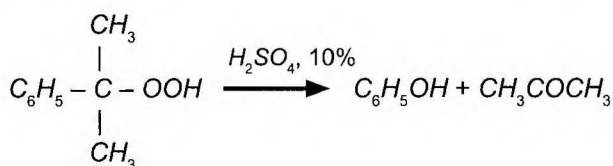


Эта реакция обладает всеми характерными особенностями автоокисления, протекающего по радикальному

механизму с относительно большим периодом индукции и без промоторов.

Кислотный гидролиз гидроперекиси изопропилбензола в мягких условиях

приводит к ее распаду в основном на фенол и ацетон:

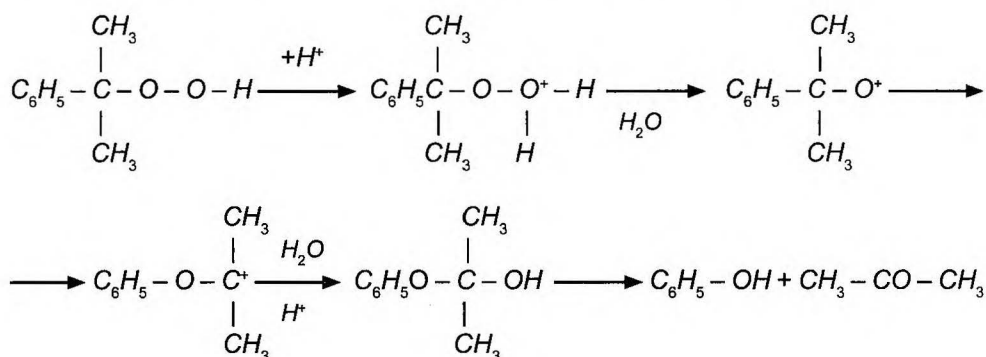


Гидролиз обычно осуществляют с помощью разбавленной серной кислоты. Кроме основных продуктов (фенол, ацетон), попутно образуются ацетофенон, α -метилстирол и высшие фенолы.

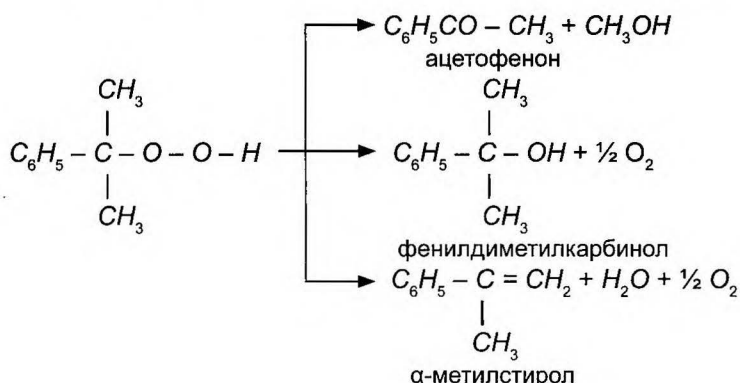
Основная трудность при осуществлении этого процесса – сохранение в промышленных условиях оптималь-

ных соотношений между степенью конверсии сырья и выходом гидроперекиси в стадии окисления, с одной стороны, и между конверсией гидроперекиси и выходом фенола и ацетона при гидролизе, с другой.

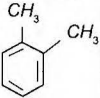
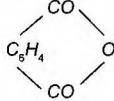
Гидролиз гидроперекиси кумола протекает в жидкой фазе по карбоний-ионному механизму:

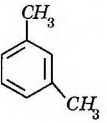
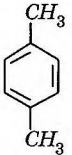

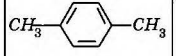
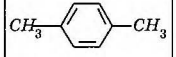


Гидроперекись кумола может также разлагаться по следующим схемам:



Условия промышленных процессов окисления ароматических углеводородов

Углеводород	Фазовая система	Процесс	Катализатор (промотор)	Агент окисления	Давление, атм.	Температура, °С	Время контакта, сек.	Продукты реакции	Количественные характеристики процесса	Примечания
C_6H_6	Газ — жидкость	Непрерывный	Циклогексан, олефиновые и парафиновые углеводороды, эфиры (0,5-1%)	Воздух (объемное соотношение воздух: $C_6H_6 \approx 1,2 : 1,5$)	50-70	400-500	20-30	Фенол, дифенил, терфенилы и другие кислородсодержащие продукты, H_2O	Степень конверсии в фенол 4-5% ; выход 30-50%	Результаты зависят от соотношения поверхности и объема реактора
C_6H_6	Газ — твердое тело (гетерогенный катализ)	То же	V_2O_5 или Al_2O_3 на Al_2O_3	Воздух (объемное соотношение воздух: $C_6H_6 \approx 25 : 100$)	1	350-550	1-3	$\begin{array}{c} CH-CO \\ \\ CH-CO \end{array} \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array}$ бензохинон, CO , CO_2	Степень конверсии в малеиновый ангидрид 40-50%; выход 60-80%	Данные промышленных процессов
$C_6H_5-CH_3$	То же	»	V_2O_5 , Mo_2O_3 (ванадат олова)	Воздух (объемное соотношение воздух: $C_6H_5CH_3 = 40:120$)	1	420-450 290	0,2-0,7	$C_6H_5CH=O$, C_6H_5-COOH , $\begin{array}{c} CH-CO \\ \\ CH-CO \end{array} \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} CO$ и т. д.	Степень конверсии в бензойную кислоту 50%	-
$C_6H_5-CH_3$	Газ — жидкость — твердое тело (гетерогенный катализ)	Статический	Fe_2O_3 (нафтенат кобальта)	Кислород	50-60	235-305	-	В основном $C_6H_5-CH=O$ и C_6H_5-COOH	-	В присутствии растворимого нафтената кобальта реакция идет при 140°С и 2-3 атм.
$C_6H_5-C_2H_5$	Газ — жидкость	То же	Нафтенаты металлов	Воздух	4-5	115-120	-	$C_6H_5-CH-CH_3$, $O-OH$ $C_6H_5-CH-CH_3$, OH $C_6H_5-CO-CH_3$, C_6H_5-COOH	Степень конверсии 60%; выход ацетофенона 86%	Процесс применяют для получения стирола (дегидратацией фенолметилкарбинола)
	Газ — твердое тело (гетерогенный катализ)	С катализатором в неподвижном или в псевдооживленном слое	V_2O_5 на Al_2O_3	Воздух	1	425	0,01-0,1		Степень конверсии во фталевый ангидрид 42-62%, в малеиновый — 10%	

Углеводород	Фазовая система	Процесс	Катализатор (промотор)	Агент окисления	Давление, атм.	Температура °C	Время контакта, сек.	Продукты реакции	Количественные характеристики процесса	Примечания
	Газ – жидкость	Периодический	Растворимые кобальтовые соли (нафтенаты, олеаты)	Воздух	5	120-130	10-200	<p>I. $CH_3-C_6H_4-COOH$ + побочные продукты</p> <p>II. $CH_3-C_6H_4COOCH_3 \xrightarrow[140\text{ }^\circ\text{C, 20 ч}]{O_2}$</p> <p>$\longrightarrow C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \\ \text{изофталевая кислота} \end{cases}$</p> <p>$\begin{matrix} CH-CO \\ \\ HP-CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} O$</p>	-	-
	То же	То же	Растворимые соли кобальта или марганца	Воздух	14	130-140	10-20	<p>I. $p-CH_3C_6H_4COOH \xrightarrow{3O_2}$</p> <p>II. $CH_3C_6H_4COOCH_3 \xrightarrow[120\text{ }^\circ\text{C}]{COOCH_3}$</p> <p>$\longrightarrow C_6H_4 \begin{cases} COOCH_3 \\ COOH \end{cases}$</p> <p>монометилевый эфир терефталевой кислоты</p>	Степень конверсии 20-40% выход терефталевой кислоты 92-96%	-
	То же	То же	Соли марганца (1,1%) + NH_4Br (1%)	Воздух	15-30	200	-	<p>$C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ и $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases}$</p> <p>терефталевая кислота и <i>p</i>-толуиловая кислота</p>	Степень конверсии в терефталевую кислоту 20%	-
	Жидкость	Статический	-	Сера (на 1 моль ксилола 6 г-атом серы); HNO_3 (на 1 моль ксилола 2,4 моль HNO_3)	17-42	315-360	-	<p>После щелочного гидролиза</p> <p>$C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$</p> <p>терефталевая кислота</p>	-	-
	Газ – жидкость	То же	-	HNO_3 (25-40%-ная)	20	200-230	-	<p>I. $CH_3-C_6H_4-COOH$ <i>p</i>-толуиловая кислота</p> <p>II. $CH_3-C_6H_4COOH \longrightarrow$</p> <p>$\longrightarrow C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$</p> <p>терефталевая кислота</p>	Выход 85% Выход 98%	-

Скорости этих реакций зависят от технологических условий.

В промышленности реакцию окисления осуществляют барботированием воздуха через водную эмульсию изопропилбензола при 510 атм. и 100-130 °С. Контактное фаз проводят в реакционных колоннах или автоклавах, снабженных мешалками, в присутствии эмульгаторов (обычно анионного типа), способствующих образованию устойчивых эмульсий. Для обеспечения стабильности образующейся гидроперекиси рН реакционной среды должен быть 8,5-10,5, а соотношение водной фазы и изопропилбензола – 3:1.

При слишком высокой концентрации гидроперекиси на стадии окисления увеличивается скорость разложения ее в нежелательные продукты и, следовательно, снижается выход. Поэтому процесс проводят обычно так, чтобы содержание гидроперекиси не превышало 20-25%.

Затем раствор гидроперекиси концентрируют до 70-90% перегонкой в вакууме (одна или две ректификационные колонны) от 30 до 5 мм рт. ст. и 95-85 °С.

При разложении гидроперекиси используют 3-10%-ные растворы серной кислоты; концентрация гидроперекиси в смеси, подвергаемой гидролизу, поддерживается на уровне 13%, чтобы реакция не протекала слишком бурно.

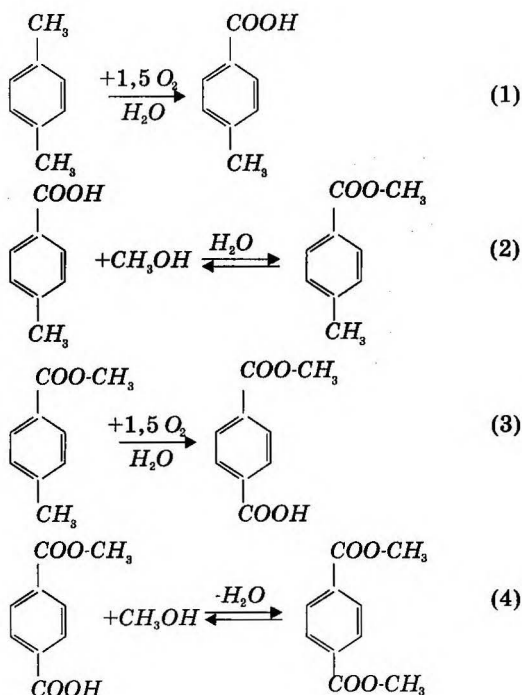
В настоящее время на промышленных установках достигают довольно высоких выходов фенола и ацетона (до 95%). Такие установки имеют большую

производительность (порядка десятка тысяч тонн в год), поэтому побочные продукты (фенилдиметилкарбинол, ацетофенон, метанол, α -метилстирол), выход которых составляет 5-7%, могут быть также использованы.

Способ совместного получения фенола и ацетона из кумола служит хорошим примером комплексного нефтехимического процесса. В нем для превращения бензола в фенол используются воздух и нефтяной пропилен. Экономика процесса определяется также сбытом второго ценного основного продукта – ацетона.

Производство терефталевой кислоты. Терефталевая кислота $HOOC - C_6H_4 - COOH$ и ее диметилловый эфир (диметилтерефталат) играют важную роль в производстве синтетического волокна лавсан.

Для получения терефталевой кислоты методом окисления пригодны *p*-алкилбензолы, среди которых в промышленности применяют *p*-ксилол. При окислении *p*-ксилола воздухом в присутствии нафтенатов и резинатов кобальта и марганца при 120-200 °С образуется *p*-толуиловая кислота, которая далее не окисляется. Вследствие этого разработан четырехстадийный процесс получения диметилтерефталата. Полученную на первой стадии *p*-толуиловую кислоту этерифицируют метиловым спиртом. Образующийся метиловый эфир *p*-толуиловой кислоты окисляют в моноэфир терефталевой кислоты, который затем этерифицируют в диметилтерефталат:



Вторая стадия окисления [реакция (3)] протекает в присутствии растворимых солей кобальта и марганца (стеараты, ацетаты, бензоаты) при 160-180 °С и 11,5 МПа. В настоящее время стадии окисления (1) и (3) совмещены в одном реакторе. В одном аппарате проводят также и стадии (2) и (4). Это позволило сократить число аппаратов.

На рис. 3.30 приведена технологическая схема производства диметилтерефталата. В реакторе 1 окисляют *p*-ксилол (свежий и возвратный в соотношении 1:2) и метиловый эфир *p*-толуиловой кислоты кислородом воздуха. Реактор барботажного типа по высоте имеет охлаждающие змеевики. Воздух подают в нижнюю часть аппарата компрессором под давлением 0,61 МПа. Барботируя через реакционную массу, он захватывает пары *p*-ксилола, которые конденсируются в холодильнике-конденсаторе 2 и воз-

вращаются на окисление. При периодическом процессе ведут окисление до остаточного содержания *p*-ксилола в реакционной массе 1% и до степени конверсии метил *p*-толуилата, равной примерно 50%. Оксидат содержит 20-25% *p*-толуиловой кислоты, 30% ее метилового эфира, 11-15% терефталевой кислоты, 20-25% метилтерефталата, а также небольшое количество диметилтерефталата и смол.

Массу из реактора через сборник 4 насосом подают на этерификацию в колонну 5 (оксидат подают сверху, а метанол – снизу через подогреватель 8). Этерификация протекает при 250 °С и 2,5 МПа. Спирт подают в избытке; при этом пары метанола уносят воду, способствуя увеличению выхода эфира. Пары метанола и воды конденсируются в холодильнике-конденсаторе 6, водный раствор поступает на регенерацию спирта. Эфиризат в отпарной

колонне 9 отделяют от смол, а в ректификационной колонне 11 выделяют метиловый эфир *p*-толуиловой кислоты. Его собирают в сборнике 15, а оттуда возвращают на окисление в реактор 1.

В колонне 16 более летучий диметилтерефталат отгоняют от диметилэфирах изомерных дикарбоновых кислот («изофталаты»). С верха этой колонны диметилтерефталат поступает на дополнительную очистку путем

перекристаллизации из метанола (до 99,9%-ной чистоты). Кубовый остаток колонны 16 также содержит значительное количество диметилтерефталата. Его извлекают кристаллизацией из метанольных растворов. Диметилтерефталат в метаноле растворяется хуже, этот эфир выделяют в виде кристаллов. Выход диметилтерефталата составляет 85-90% в расчете на исходный *p*-ксилол.

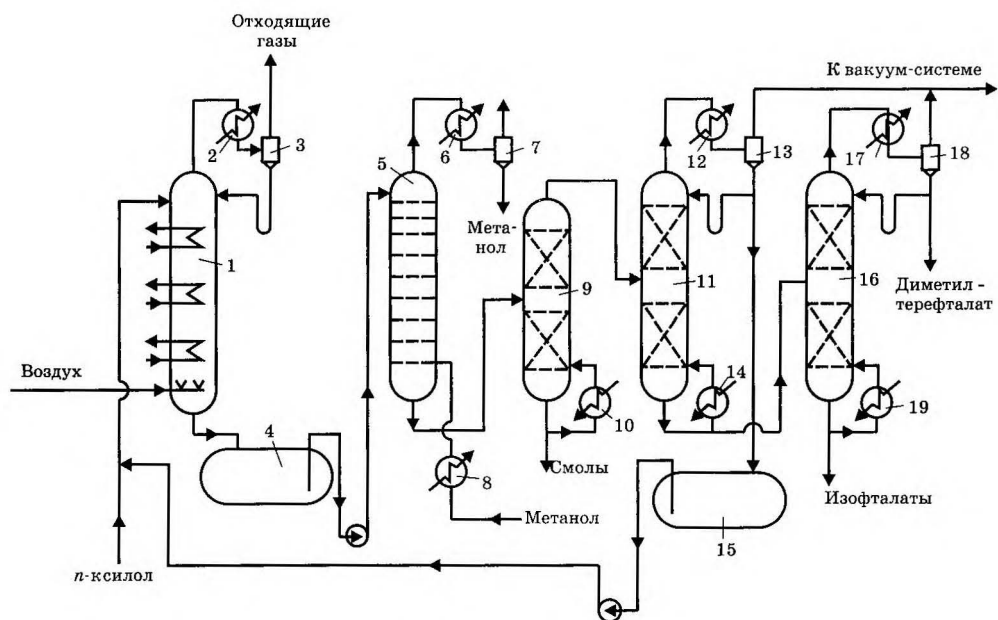


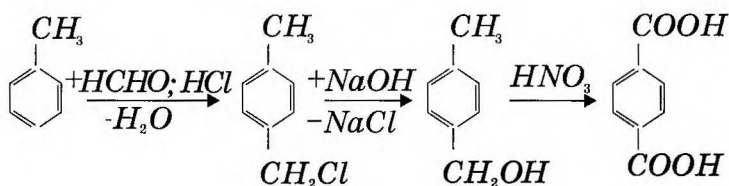
Рис. 3.30. Технологическая схема получения диметилтерефталата:

- 1 – реактор; 2, 6, 12, 17 – холодильники-конденсаторы; 3, 7, 13, 18 – сепараторы; 4, 15 – сборники; 5 – этерификатор; 8 – подогреватель; 9 – отпарная колонна; 10, 14, 19 – кипятильники; 11, 16 – ректификационные колонны

Интересны методы получения терефталевой кислоты из толуола. Из многочисленных способов промышленное применение имеют хлорметилирование толуола и его окисление.

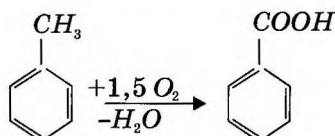
Хлорметилирование толуола осуществляют водным раствором фор-

мальдегида в присутствии хлористого водорода. Образующийся *p*-хлорметилтолуол гидролизуют до *p*-метилбензилового спирта, который окисляют в терефталевую кислоту азотной кислотой:

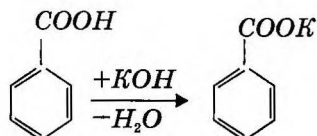


Производство терефталевой кислоты и ее диметилового эфира через бензойную кислоту окислением толуола проходит через четыре основные стадии:

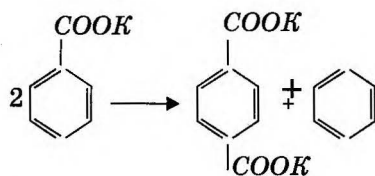
1) окисление толуола в бензойную кислоту:



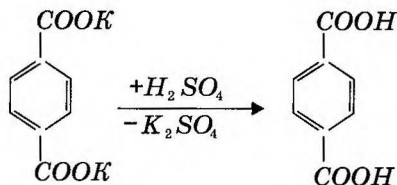
2) получение бензоата калия:



3) каталитическое диспропорционирование бензоата калия в терефталат калия:



4) выделение терефталевой кислоты:



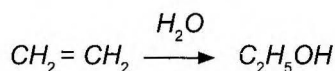
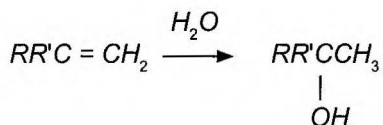
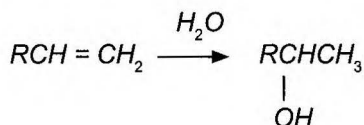
Катализаторами диспропорционирования являются бензоаты и фталаты кадмия и цинка. Процесс ведут при 440-460 °С и давлении 1-1,5 МПа, создаваемом диоксидом углерода во

избежание декарбоксилирования. Применение катализатора в количестве 5% обеспечивает выход кислоты до 86%. Метод является перспективным, так как базируется на доступном сырье.

3.5. Гидратация олефинов

Гидратация олефинов в спирты является по масштабам производства одной из важных отраслей промышленности химической переработки нефти.

Гидратация всех олефинов, за исключением этилена, всегда приводит к образованию вторичных или третичных спиртов:



Существует два общих метода гидратации олефинов:

а) сернокислотная гидратация – поглощение олефинов серной кислотой с образованием алкилсерных кислот; после разбавления раствора водой эти кислоты гидролизуют в соответствующие спирты;

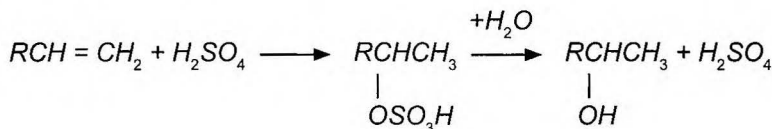
б) прямая гидратация олефинов в присутствии катализаторов.

Выбор между двумя этими направлениями зависит от того, в какую реакцию склонен преимущественно вступать данный олефин в условиях

процесса – в реакцию гидратации или в реакцию полимеризации. С увеличением молекулярного веса олефина склонность его к полимеризации увеличивается. Поэтому если мировое производство синтетического этилового спирта почти поровну распределяется между методами сернокислотной и прямой гидратации, то изопропиловый спирт только в небольшой доле производят методом прямой гидратации. Для гидратации C_4 и высших олефинов последний метод вовсе не применяется.

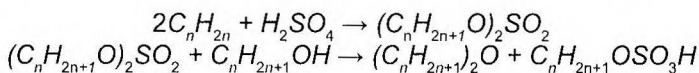
3.5.1. Сернокислотная гидратация олефинов

При сернокислотной гидратации протекают следующие основные реакции:



В зависимости от природы исходного олефина поглощение производят 50-98%-ной серной кислоты. Легкость поглощения увеличивается в следующем порядке: этилен < пропилен < *n*-бутилен < изобутилен и другие третичные олефины.

Скорость поглощения возрастает с увеличением температуры, но одновременно растут также скорости полимеризации и побочных реакций. Увеличение концентрации серной кислоты действует аналогичным образом. Поэтому приходится регулировать условия



Спирты обычно отгоняют от разбавленного сернокислотного раствора и затем концентрируют ректификацией, в результате чего во всех случаях получают азеотропные смеси с водой. Для обезвоживания спиртов азеотропные смеси перегоняют в присутствии третьего компонента, который образует либо азеотропную смесь с водой, кипящую при еще более низкой температуре, либо тройную азеотропную смесь, содержащую небольшое количество спирта.

Производство этилового спирта сернокислотной гидратацией этилена.

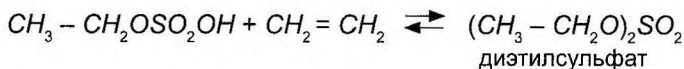
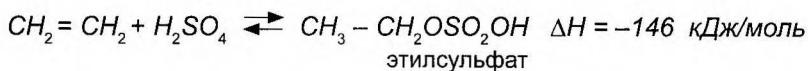
реакции таким образом, чтобы реакция протекала с практически приемлемой скоростью и в то же время приводила к минимальным потерям за счет нежелательных реакций. В тех случаях, когда это возможно, процесс проводят в жидкой фазе. При гидратации низших олефинов это требует применения давления.

Побочные реакции заключаются в образовании диалкилсульфатов, простых эфиров и продуктов полимеризации:

В процессе производства этилового спирта сернокислотной гидратацией этилена имеются следующие стадии:

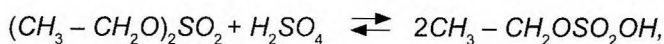
- 1) абсорбция этилена серной кислотой с образованием этилсульфатов;
- 2) гидролиз этилсульфата в этиловый спирт с выделением серной кислоты;
- 3) отделение этилового спирта от серной кислоты и его очистка;
- 4) регенерация серной кислоты.

Важнейшая стадия – абсорбция этилена серной кислотой. При этом протекают следующие реакции:



$$\Delta H = -96 \text{ кДж/моль}$$

Диэтилсульфат может реагировать с серной кислотой и превращаться в этилсульфат



причем чем выше степень насыщения серной кислоты этиленом, тем меньше содержится диэтилсульфата в смеси.

Этилен может реагировать с серной кислотой только в растворенном состоянии, т.е. он вначале растворяется в ней, а затем взаимодействует, образуя этилсульфат (этилсерная кислота). С образованием этилсульфата скорость поглощения увеличивается, так как этилен в нем растворяется лучше, чем в чистой серной кислоте. Однако этилсульфат разбавляет серную кислоту, в связи с чем общая скорость реакции снижается. Поэтому по высоте абсорбционной колонны условия для поглощения этилена неодинаковы.

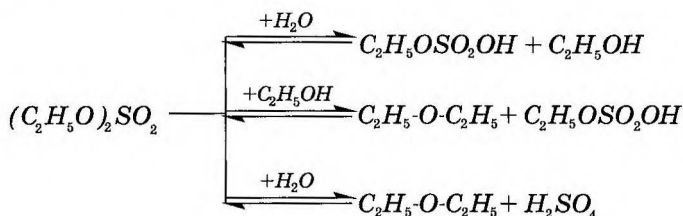
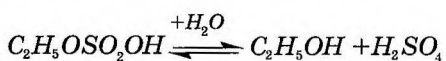
Скорость абсорбции этилена зависит также от концентрации серной кислоты, от давления, температуры и интенсивности перемешивания. Максимальная степень насыщения этиленом 97,5%-ной кислоты составила 1,4 моль C_2H_4 на 1 моль кислоты, а для 95%-ной кислоты – 1,2 моль C_2H_4 на 1 моль кислоты. Обычно в заводских условиях абсорбцию ведут до степени насыщения вверху абсорбера, равной 0,6 моль/моль, что при 97,5%-ной кислоте достигается за 1 ч 15 мин., а при 95%-ной – за 2 ч 15 мин. Поэтому практически концентрация серной кислоты должна быть 97-98%. Температура абсорбции равна 70-80 °С. При повышении температуры скорость абсорбции увеличивается, но при этом усиливается полимеризация этилена и растет выход диэтилового эфира. Хотя скорость абсорбции этилена серной кислотой и зависит от давления, однако повышение давления сверх 1,5 МПа не оказывает заметного влия-

ния. На практике поддерживают парциальное давление этилена примерно 1,5 МПа. В случае использования этан-этиленовой фракции с 50-60% этилена общее давление составляет 2,53 МПа. При хорошей абсорбции этилен поглощается серной кислотой до остаточного содержания 26%, что соответствует его парциальному давлению 0,15-0,25 МПа. Скорость поглощения этилена при этих давлениях составляет 0,3-0,8 моль на 1 моль кислоты. Средняя скорость насыщения этилена при 1,5 МПа равна 0,3 моль на 1 моль кислоты в час. Следовательно, длительность реакции составляет 3 ч.

Чтобы повысить растворимость этилена, к исходной кислоте, подаваемой в колонну, примешивают некоторое количество кислоты, частично насыщенной этиленом. Выделяющееся тепло (121 кДж на 1 моль поглощенного этилена) снимают в холодильниках, расположенных внутри абсорбера по его высоте; обычно применяют абсорберы с 20 холодильниками.

В этиленовой фракции, идущей для производства этилового спирта, не должно содержаться более 0,1% пропилена, в противном случае ухудшается качество спирта (примеси изопропилового спирта и полимеров). Не допускается и наличие ацетиленов, так как он способен образовать взрывоопасный ацетиленид меди при соприкосновении с медной футеровкой аппаратуры, используемой для защиты от коррозии.

Вторая стадия получения этилового спирта – гидролиз этилсульфатов. При этом протекают следующие реакции:



Этилсульфаты при обычной температуре стабильны в присутствии воды, но при нагревании скорость их гидролиза сильно увеличивается. Диэтилсульфат гидролизуется примерно вдвое медленнее, чем этилсульфат. В щелочной среде этилсульфат довольно стабилен даже при кипячении.

В качестве побочного продукта при гидролизе, как видно из уравнений реакции, образуется диэтиловый эфир. Чтобы уменьшить его выход, поступают следующим образом. Гидролиз

ведут по возможности быстро и затем сразу же отгоняют из смеси спирт, чтобы его концентрация в растворе была небольшой. При этом получается 47% эфира. Спирт получается в виде 35%-ного раствора, а концентрация серной кислоты снижается до 45%. Можно поступать и иначе. Смесь этилсульфатов разбавляют водой; при этом кислота и этилсульфат переходят в раствор, а диэтилсульфат выделяется (нижний слой). Его отделяют и гидролизуют 30%-ной серной кислотой:



После отдельного гидролиза оба слоя подвергают совместной переработке. Выход спирта достигает 97% от теоретического, а выход эфира составляет всего 12%. Концентрация отработанной серной кислоты равна 35%. При гидролизе поддерживают температуру от 90 до 100 °С. Продолжительность гидролиза зависит от концентрации кислоты (от степени ее разбавления): при 40%-ной кислоте гидролиз длится более 10 ч, при 45%-ной – 1 ч, при 50%-ной – 0,5 ч. После гидролиза смесь подают в отпарную колонну, где водоспиртовую смесь отгоняют с водяным паром. С низа колонны уходит отработанная серная кислота, загрязненная полимерами. Полимеры извлекают зеленым маслом (газойлем), кислоту

упаривают до 88-90%-ной концентрации и «доукрепляют» олеумом для дальнейшего использования в процессе.

Технологическая схема процесса приведена на рис. 3.31. Этиленсодержащую фракцию подают в нижнюю часть абсорбера 2. Свежую серную кислоту смешивают с этилсульфатом, отводимым с восьмой тарелки снизу, и подают на орошение абсорбера. Соотношение свежей кислоты и экстракта устанавливают таким образом, чтобы получить смесь со степенью насыщения 0,5-0,6 моль C_2H_4 на 1 моль H_2SO_4 .

Абсорбер имеет 20 тарелок; над каждой тарелкой установлен холодильник для отвода выделяющегося тепла, что позволяет поддерживать температуру 75-80 °С. Изнутри абсор-

бер освинцован и футерован кислотоустойчивой плиткой. С низа абсорбера этилсульфат поступает в гидролизер 3 с фарфоровой насадкой, смешиваясь на входе с водой. Из гидролизера смесь идет в отпарную колонну 4, где завершается гидролиз и отпаривается спирто-водная смесь. С низа колонны 4 разбавленная кислота уходит на очистку и упаривание, а пары спирта и воды направляют в колонну 5, где их нейтрализуют едким натром.

Далее пары конденсируются и через сепаратор 7 и подогреватель 8

уходят на ректификацию. В колонне 9 отбирают диэтиловый эфир, который промывают водой в колонне 11 и отводят в парк. Спирт от эфира отмывают водой, которую возвращают в колонну 9. Спирто-водная смесь из колонны 9 идет в колонну 12, где отгоняется этиловый спирт. Его отбирают с верха колонны, охлаждают и отводят в парк. Температуру верха колонн 9 и 12 регулируют при помощи дефлегматоров 10 и 13. Отдувочный газ отводят из системы после предварительного извлечения из него паров этилового спирта.

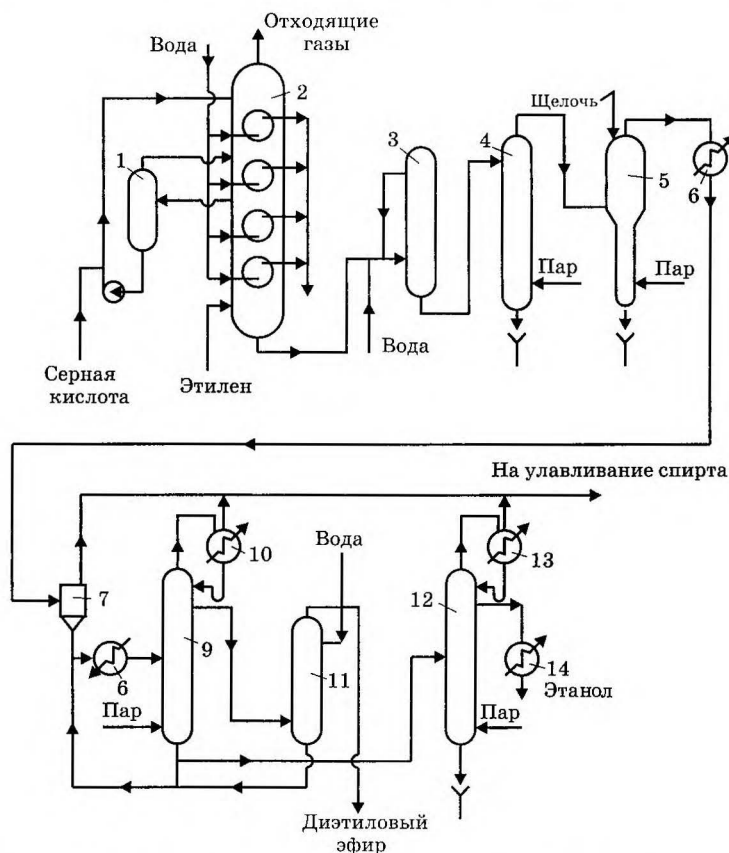


Рис. 3.31. Технологическая схема получения этилового спирта сернокислотной гидратацией этилена: 1, 7 – сепараторы; 2 – абсорбер; 3 – гидролизер; 4 – отпарная колонна; 5 – нейтрализатор; 6 – конденсатор; 8 – подогреватель; 9, 12 – ректификационные колонны; 10, 13 – дефлегматоры; 11 – промывная колонна; 14 – холодильник

Регулировать режим работы абсорбера довольно сложно, так как на каждой тарелке выделяется различное количество тепла в зависимости от скорости поглощения этилена, изменяющейся по высоте колонны. На верхних тарелках, орошаемых 98%-ной серной кислотой, которая очень энергично реагирует с этиленом, выделяется мало тепла. Это объясняется тем, что в газе на верхних тарелках содержится мало этилена, так как он поглотился на нижних тарелках. С другой стороны, растворимость этилена в серной кислоте, еще не содержащей этилсульфатов, мала. В верхней зоне колонны свободного этилена (в растворенном состоянии) практически нет. Чем ниже расположена тарелка в абсорбере, тем больше концентрация этилсульфата и тем выше растворяющая способность смеси по отношению к этилену. В этой части абсорбера выделяется наибольшее количество тепла.

К низу абсорбера растворимость этилена увеличивается, но из-за уменьшения количества свободной кислоты скорость его поглощения снижается и выделяется меньше тепла. В реакционной смеси, уходящей с низа абсорбера, содержится много растворенного этилена.

На установках сернокислотной гидратации получают этиловый спирт концентрацией 95,6%. Это так называемый спирт-ректификат – азеотропная смесь с водой (4,4% воды), кипящая при 78,1 °С.

Безводный этиловый спирт получают азеотропной дистилляцией с бензолом. Бензол образует с водным спиртом тройную азеотропную смесь, кипящую при 64,9 °С и содержащую 74,1% бензола, 18,5% спирта и 7,4% воды. Эта смесь при отстаивании расслаивается на верхний (бензолоспиртовый) и нижний (водоспиртовый) слои.

Производство изопропилового и изобутилового спиртов сернокислотной гидратацией пропилена и н-бутиленов. Первым синтетическим спиртом, полученным сернокислотной гидратацией пропилена, был изопропиловый спирт. Процесс абсорбции пропилена серной кислотой можно осуществить в двух вариантах: 92%-ной кислотой при 20 °С и атмосферном давлении, либо 80%-ной кислотой при 60 °С и 2,5 МПа.

При втором методе в абсорбере одновременно идет и гидролиз изопропилсульфата. Во второй колонне из реакционной смеси отгоняют изопропиловый спирт и диизопропиловый эфир, а серную кислоту возвращают в абсорбер. Регенерация серной кислоты не требуется. Изопропиловый спирт образует с водой азеотропную смесь, содержащую 12,3% (масс.) воды и кипящую при 80,4 °С (чистый изопропиловый спирт кипит при 82,4 °С). При поступлении реакционной смеси из абсорбера во вторую колонну к смеси добавляют такое количество воды, чтобы концентрация серной кислоты была равна 60%. При отгонке азеотропной смеси изопропиловый спирт + вода концентрация серной кислоты увеличивается до 70%.

Абсорбцию пропилена 92%-ной серной кислоты осуществляют в таких же абсорберах, какие применяют для абсорбции этилена. При действии кислоты на пропилен наряду с образованием изопропилсульфатов происходит полимеризация пропилена. Применяя растворители, инертные к серной кислоте, удается резко затормозить полимеризацию. Гидратации можно подвергать чистый пропилен или пропан-пропиленовую фракцию с различным содержанием пропилена – 20-24% (из газов термического крекинга), 40% (из газов каталитического крекинга) и 80% (из газов пиролиза).

С увеличением парциального давления паров пропилена возрастает скорость его поглощения серной кислотой. При использовании пропан-пропиленовой фракции для сохранения той же эффективности поглощения необходимо иметь более высокое общее давление. При парциальном давлении пропилена 1 МПа для пропан-пропиленовой фракции с 20% пропилена требуется давление 3,7 МПа, для 40%-ной фракции – 2,5 МПа, для 80%-ной – 1,25 МПа. Абсорбцию ведут при линейной скорости потока в свободном сечении колонны, равной 75 мм/с. При увеличении скорости подачи пропилена улучшается его контакт с кислотой и возрастает скорость поглощения. При увеличении скорости до 400 мм/с степень использования пропилена уменьшается.

Решающим фактором процесса является концентрация серной кислоты: каждой концентрации соответствуют свои оптимальные температура и скорость поглощения, причем скорость поглощения пропилена 80%-ной кислотой в 1,5 раза выше скорости его поглощения 70%-ной кислотой. Применение 70%-ной кислоты предпочтительнее – более концентрированная кислота лишь незначительно уменьшает продолжительность поглощения, а при использовании 70%-ной кислоты сильно облегчается процесс упаривания и снижается выход полимеров.

Температура при гидролизе составляет 70-90 °С; при понижении температуры скорость этого процесса падает. Концентрация кислоты при гидролизе влияет на выход спирта, на соотношение спирта и эфира. Для получения максимального выхода изопропилового спирта гидролиз кислотных экстрактов следует проводить при их разбавлении водой до 35%-ной концентрации.

Длительность гидролиза при этом составляет всего 10 мин.

Сернокислотной гидратацией *n*-бутиленов получают *втор*-бутиловый спирт. В качестве сырья можно использовать бутан-бутиленовую фракцию газов крекинга и бутилены после дегидрирования бутана. Присутствие бутадиена нежелательно: он вызывает ряд побочных реакций, а извлекать его затруднительно. При абсорбции бутиленов наблюдается их полимеризация. Чтобы избежать значительного образования полимеров (а способность к полимеризации при обработке олефинов серной кислотой растет с увеличением молекулярной массы олефина от этилена к *n*-бутилену), абсорбцию бутиленов ведут в мягких условиях при ≈ 40 °С, 0,3-0,4 МПа и концентрации кислоты 75-80%.

Бутилены поглощаются серной кислотой почти нацело. Гидролиз реакционной массы и выделение *втор*-бутилового спирта осуществляют по схеме, описанной для этилового спирта. Реакционную смесь разбавляют водой до 30%-ной концентрации. Обычно *втор*-бутиловый спирт начинает выделяться уже при разбавлении; его отделяют и перегоняют. Частичный гидролиз происходит и в случае использования 70%-ной кислоты. При работе на бутан-бутиленовой фракции газов термического крекинга после извлечения изобутилена, содержащего 35% бутиленов, степень насыщения кислоты не превышает 0,8 моль бутиленов на 1 моль серной кислоты. Обычно же получают экстракты с 0,5-0,6 моль *n*-C₄H₈ на 1 моль кислоты.

Очистка *втор*-бутилового спирта затруднена из-за наличия в нем примесей. Можно применять следующий прием. К спирту-сырцу добавляют диизобутилен и отгоняют тройную азеотропную смесь воды, диизобутилена и примесей. После этого *втор*-

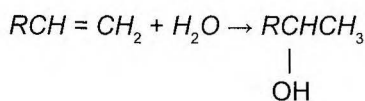
бутиловый спирт подвергают ректификации. Чистый *втор*-бутиловый спирт кипит при 99,5 °С.

Если в газах присутствует изобутилен, он легко абсорбируется 60-65%-ной серной кислотой. При абсорбции изобутилена получают экстракт, содержащий 1,5 моль изобутилена на 1 моль кислоты. При этом содержание изобутилена в бутан-бутиленовой фракции снижается с 10 до 1%. После извлечения изобутилена газ идет на получение *втор*-бутилового спирта. Лучшие результаты получаются при двухступенчатой абсорбции изобутилена. На первой ступени при 38 °С изобутилен извлекают кислотой, поступающей со второй ступени и уже имеющей степень насыщения, равную 0,5 моль/моль. На вторую ступень поступает свежая кис-

лота, а абсорбция протекает при низкой температуре (10-20 °С) до степени насыщения, равной 0,5 моль/моль. С первой ступени кислотный экстракт (1,5 моль/моль) отводят на гидролиз для получения *трет*-бутилового спирта. Смесь разбавляют водой и дают отстояться. Отгонку с серной кислотой вести нельзя, так как при нагревании с кислотой спирт дегидратируется. Выделенный при отстаивании водный слой перегоняют с водяным паром, получая спирт, разбавленный водой, так как при ректификации отгоняется азеотропная смесь, содержащая 22% воды и кипящая при 81 °С. Чистый *втор*-бутиловый спирт кипит при 82,4 °С. Для получения безводного спирта можно проводить обезвоживание бензолом обычным методом.

3.5.2. Прямая гидратация олефинов

Прямая гидратация олефинов в присутствии катализаторов заключается в непосредственном присоединении молекулы воды к двойной связи олефина:



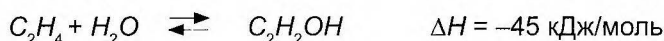
Скорость прямой гидратации очень мала по сравнению со скоростью сернокислотной гидратации, поэтому чтобы получить практически приемлемую скорость процесса, каталитическую гидратацию приходится проводить при более высокой температуре. Обычно прямую гидратацию проводят при температурах 150-300 °С и давлениях 10-300 атм. В качестве катализаторов применяют разбавленные водные растворы серной и фосфорной кис-

лоты и обычные твердые дегидратирующие катализаторы: фосфорную кислоту, простые и сложные фосфаты и активную смесь аммония с промоторами и без них.

Производство этилового спирта прямой гидратацией этилена. Недостатки метода сернокислотной гидратации этилена (высокие капиталовложения при сооружении установок, необходимость применения кислотостойкой аппаратуры, большие энергозатраты на упаривание кислоты) вызвали необходимость разработки процесса прямой гидратации. Трудность состояла в том, что при этой реакции не удавалось достигнуть хорошего выхода этилового спирта. Все предлагаемые катализаторы – водные растворы минеральных кислот (серной, соляной, фосфорной) и твердые

контакты (соли и оксиды металлов) – давали низкий выход целевого продукта.

Присоединение воды к этилену является равновесной экзотермической реакцией:



Равновесный выход спирта зависит от условий гидратации – от соотношения $H_2O : C_2H_4$, температуры и давления. Поэтому реакцию следует проводить при низких температурах, высоких давлениях и большом мольном соотношении воды и этилена. Наибольший выход ($\approx 18\%$) получен при 150°C , 8 МПа и соотношении $H_2O : C_2H_4$, равном 0,8 : 1.

Наилучшим катализатором является фосфорная кислота на носителе (кизельгур, силикагель, алюмосиликат). Исследуют для этой цели и нейтральные катализаторы, например, оксид вольфрама на носителях. В присутствии катализаторов на мелкопористых носителях, пропитанных фосфорной кислотой, выход спирта на 20-25% ниже, чем на широкопористых; широкопористый носитель облегчает диффузионные процессы, т.е. важными показателями при катализе являются скелет и поверхность носителя. Катализ осуществляется свободной кислотой, находящейся на поверхности носителя в жидком состоянии. Концентрация кислоты, зависящая от давления водяного пара над поверхностью кислоты, один из важных показателей активности катализатора.

При повышении температуры с 240 до 280°C степень конверсии этилена значительно увеличивается. При мольном соотношении воды и этилена, равном 0,65 : 1, общем давлении 7 МПа и объемной скорости подачи этилена 2000 ч^{-1} степень конверсии составляет 3% при 260°C и 5% при 280°C . При объемной скорости подачи этилена

2700 ч^{-1} его степень конверсии увеличивается с 2,2% при 260°C до 3,7% при 280°C . При дальнейшем повышении температуры степень конверсии изменяется незначительно. При общем давлении 7 МПа и мольном соотношении воды и этилена, равном 0,6 : 1, давление водяных паров составляет 2,75 МПа. Этому давлению соответствует концентрация кислоты 83% при 280°C и 85% при 290°C .

Если концентрация кислоты на поверхности катализатора ниже 83%, выход спирта резко уменьшается. Поэтому нельзя поддерживать большие мольные соотношения воды и этилена, как это вытекает из термодинамики процесса, так как в этом случае концентрация фосфорной кислоты становится ниже оптимальной, равной 83-85%. На практике мольное соотношение воды и этилена поддерживают равным (0,6 ÷ 0,7) : 1, время контакта – 18-20 с, объемную скорость подачи этилена – $1800\text{-}2000 \text{ ч}^{-1}$. Степень конверсии этилена за один проход составляет 46%. Низкая степень конверсии и, следовательно, необходимость многократной циркуляции этилена являются существенным недостатком процесса и заставляют применять концентрированный этилен (не ниже 98%).

Производительность 1 м^3 катализатора в час составляет 180-200 кг спирта. Катализатор работает в течение 500 ч, после чего его активность снижается вследствие уноса фосфорной кислоты (0,4-0,5 кг с 1 м^3 катализатора в час). Для удлинения срока службы катализатор во время процесса под-

питывают фосфорной кислотой. В этом случае длительность работы катализатора без регенерации увеличивается до 900 ч.

В процессе прямой гидратации этилена имеются следующие основные стадии: 1) приготовление парогазовой смеси; 2) рекуперация тепла циркуляционных потоков; 3) гидратация этилена; 4) нейтрализация продуктов реакции; 5) очистка циркуляционного газа.

Парогазовую смесь получают двумя способами: 1) совместным нагреванием паров воды и этилена в теплообменниках и в трубчатой печи; 2) смешением этилена с перегретым паром высокого давления.

Из-за многократной циркуляции этилена экономически важно создать рациональную схему теплообмена. Если парогазовую смесь получают смешением этилена с паром высокого давления, схема теплообмена усложняется, так как продукты реакции (пары спирта, не вступивший в реакцию этилен, водяной пар) после гидрататора вступают в теплообмен только с этиленом, которому нельзя передать все тепло горячего потока. Приходится устанавливать котлы-утилизаторы и получать пар низкого давления. При пуске системы необ-

ходим дополнительный теплообменник для нагревания этилена паром высокого давления. Однако применение пара высокого давления оправдано только там, где близко расположена ТЭЦ, производящая такой пар.

Чаще парогазовую смесь получают первым способом. Этилен и воду нагревают и испаряют в теплообменниках за счет тепла нейтрализованных продуктов, выходящих из гидрататора, а далее в печи с огневым нагревом испаряют оставшееся количество воды и нагревают смесь до 280–290 °С. Схема эта проста и удобна в эксплуатации (рис. 3.32).

Этилен из цеха газоразделения сжимают до 7 МПа, смешивают с циркуляционным газом и вместе с паровым конденсатом подают в теплообменники-рекуператоры 5 и 4. Смесь нагревается до 200 °С за счет тепла нейтрализованных продуктов реакции. Далее парогазовую смесь нагревают до 280–290 °С в трубчатой печи 1 и подают в гидрататор 2, где она проходит слой катализатора сверху вниз. В гидрататор подают также свежую фосфорную кислоту (на подпитку катализатора).

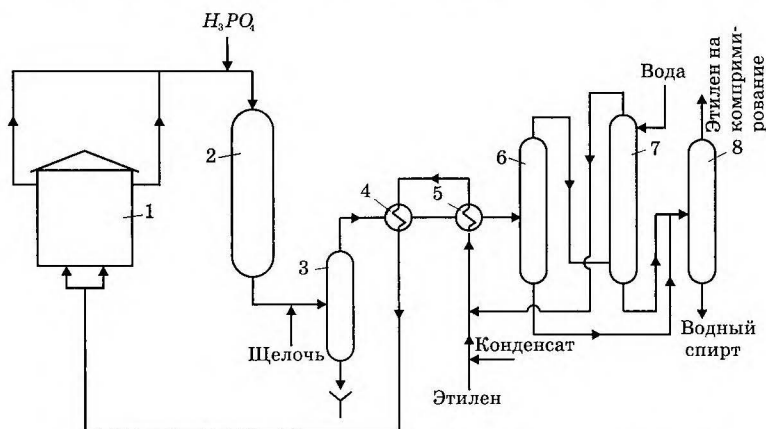


Рис. 3.32. Технологическая схема получения этилового спирта прямой гидратацией этилена: 1 – печь; 2 – гидрататор; 3 – солеотделитель; 4, 5 – теплообменники-рекуператоры; 6, 8 – сепараторы; 7 – скруббер

На выходе из гидрататора смесь этилового спирта, непрореагировавших этилена и водяного пара нейтрализуют едким натром. Фосфаты отделяют в солеотделителе 3, а парогазовую смесь после охлаждения в теплообменниках 4 и 5 направляют в сепаратор 6 высокого давления. Жидкость дросселируют до 0,5-0,6 МПа и подают в сепаратор 8 низкого давления. Газовая фаза из сепаратора 6 поступает в скруббер 7 для отмывки спирта водой, после чего ее компримируют и возвращают в процесс. Спирто-водный конденсат из скруббера 7 идет в сепаратор 8 для выделения растворенного этилена (за счет снижения давления до 0,5-0,6 МПа). Этилен с верха сепаратора 8 подают на компримирование и возвращают в процесс (или подают в цех газоразделения). Водный спирт направляют на ректификацию.

Ректификацию осуществляют в одной колонне. При этом получают этиловый спирт-ректификат с содержанием ацетальдегида не выше 2% и до 1% диэтилового эфира. Если спирт идет на получение бутадиена, ацетальдегид не мешает процессу. Такой спирт пригоден для получения и ацетальдегида, и уксусной кислоты.

После дополнительной очистки и ректификации синтетический этиловый спирт не уступает спирту, получаемому из пищевого сырья. Концентрация спирта в водо-спиртовом растворе, получаемом на установке, составляет 15-16%. Степень конверсии этилена за однократный проход равна 45%. Общая степень конверсии этилена распределяется так: 95% – в этиловый спирт, 2% – в диэтиловый эфир, 1% – в ацетальдегид, 2% – в димеры и полимеры.

Метод прямой гидратации этилена весьма перспективен, однако дальнейшее его усовершенствование заключается в подборе наиболее активных катализаторов и изыскании путей осуществления жидкофазного процесса; при этих условиях можно будет снизить температуру и увеличить степень конверсии этилена. Метод позволяет создавать установки большой производительности, избавляет от необходимости транспортировать и хранить большие количества серной кислоты. Географическое размещение заводов определяется лишь наличием этилена. Сравнение технико-экономических показателей серноокислотной и прямой гидратации показывает, что себестоимость 1 т спирта при прямой гидратации на 20% ниже.

3.6. Производство изобутана и изомербензина изомеризацией алканов $C_4 - C_5$

Реакции изомеризации широко используются в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Они имеют место в процессах каталитического крекинга и риформинга; кроме того, реакции изомеризации имеют самостоятельное промышленное значение и используются для повышения октановых чисел моторных топлив и получения изобу-

тана. Последний применяется в процессе каталитического алкилирования для получения 2,2,4-триметилпентана (изооктана). Сырьем для производства изобутана служит бутан, выделяемый из газов нефтепереработки.

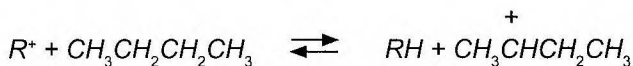
Изомеризацией наиболее легкой части бензина прямой перегонки – фракции $C_5 - C_6$ получают высокооктановый компонент бензина (изо-

мербензин). Сущностью процесса изомеризации является каталитическое превращение легких нормальных алканов, имеющих низшие октановые числа, в соответствующие углеводороды изостроения с более высокими октановыми числами. Изомеризация высших алканов не дает существенного повышения октанового числа, поэтому в промышленности не применяется.

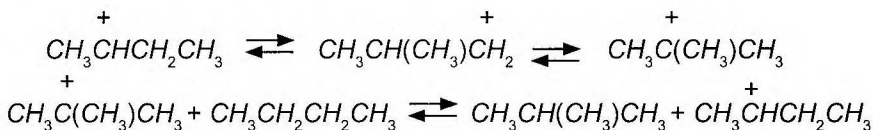
Термодинамика, кинетика и механизм реакции. Каталитическая изомеризация протекает обычно как реакция первого порядка с кажущейся энергией активации ≈ 40 кДж/моль.

Термодинамическое равновесие в смеси нормальных и разветвленных алканов с повышением температуры смещается в сторону неразветвленных и малоразветвленных структур.

Изомеризация алканов – реакция экзотермическая, но количество выделяющегося тепла невелико – 68 кДж/моль. В присутствии кислотных катализаторов изомеризация протекает по цепному карбокатионному механизму. Первая стадия процесса – образование карбениевого иона R^+ – определяется катализатором. Затем следует стадия передачи цепи:



Следующие две стадии представляют собой звено цепи:

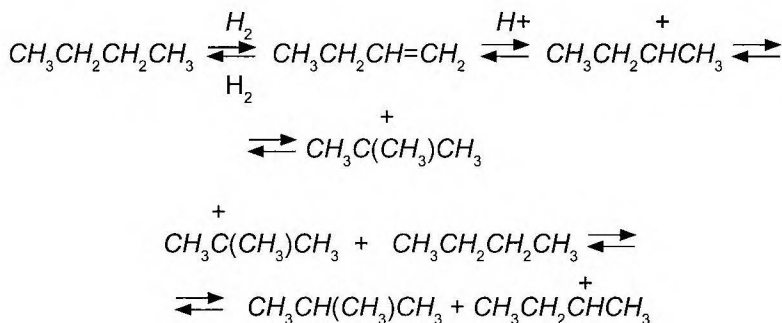


Повторением этого звена осуществляется развитие цепи.

Обрыв цепи происходит вследствие переноса протона от карбокатиона к катализатору.

Механизм изомеризации на бифункциональном катализаторе можно представить схемой: вначале происходит

дегидрирование нормального алкана на активном центре металлического катализатора, затем на кислотном центре образовавшийся алкен превращается в карбокатион и изомеризуется и, наконец, после отрыва гидридика от исходного алкана выделяется разветвленный алкан:



Катализаторы изомеризации.

Наиболее активны в реакциях изомеризации кислотные катализаторы. Их можно разделить на следующие группы в порядке убывания активности:

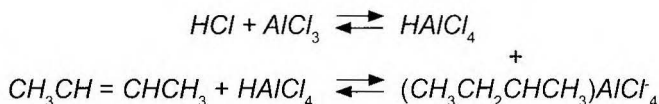
1) кислые галогениды ($AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3 , $FeCl_3$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$) с промоторами, в качестве которых обычно используются олефины и алкилгалогениды;

2) водородные кислоты: хлорсульфоновая ($ClSO_3H$), фторсульфоновая (FSO_3H), *n*-толуолсульфоновая, фосфорная, серная и др;

3) кислые окислы (Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , ThO_3) и сульфиды (MoS_2 , MoS_3 , CoS).

Достаточно высокой изомеризующей активностью обладают некоторые бифункциональные катализаторы, полученные сочетанием переходных металлов или их окислов (Co , Ni , Pt или MoO_3 , WO_3) и кислых окислов. Эти катализаторы могут быть отнесены к катализаторам кислотно-электронного типа.

В ранних модификациях промышленного процесса изомеризация осуществлялась на $AlCl_3$ или $AlBr_3$ с использованием в качестве промоторов небольшого количества алкена и сухого хлористого водорода. Ионы карбения, по-видимому, образовывались по схеме:



Процесс проводился при относительно низкой температуре 90-120 °С, когда равновесие реакции сдвинуто в сторону разветвленных алканов. К недостаткам этого процесса относятся: высокая коррозионная агрессивность катализатора, трудность отделения углеводородов от катализатора; низкая селективность процесса из-за образования большого количества побочных продуктов; большие потери катализатора в результате его гидролиза и растворимости в углеводородах – около 1% (масс.).

В усовершенствованном процессе в качестве катализатора использовали раствор 38% $AlCl_3$ в хлориде сурьмы (III), активированный безводным хлористым водородом около 5% (масс.). Температуру поддерживали на уровне 65-100 °С. Для осуществления процесса в жидкой фазе применяли давление 2 МПа. Хотя потери хлорида алюминия несколько снизились, расход катализатора оставался достаточно высоким:

12,5 кг $AlCl_3$ и 0,15 кг $SbCl_3$ на 1 м³ жидкого изомеризата. Усовершенствованный катализатор также вызывал коррозию оборудования.

Многочисленные недостатки, усложняющие технологию процесса и эксплуатацию установки, привели к тому, что изомеризация на хлориде алюминия теряет значение и вытесняется изомеризацией на бифункциональных катализаторах. Бифункциональные катализаторы изомеризации относятся к типу катализаторов риформинга. Они представляют собой металлы восьмой группы (Pt , Pd), нанесенные в количестве 0,21% на окись алюминия или цеолиты CaY , HY . Эти катализаторы обладают достаточной селективностью для изомеризации алканов C_5 – C_6 , но активность их невысока. Поэтому процесс проводят при 350-400 °С. Для предотвращения закоксовывания катализатора в системе поддерживают давление водорода 1,4-4,0 МПа.

Высокая температура снижает термодинамически возможную степень изомеризации. Активность бифункционального катализатора может быть повышена, а рабочие температуры снижены, если повысить кислотность носителя. Платиновый или палладиевый катализатор на окиси алюминия с введением в нее 7-10% галогена позволяет проводить процесс при 100-130 °С.

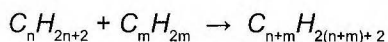
Необходимым условием низкотемпературной изомеризации, как и каталитического риформинга, является глубокая очистка сырья и водородсодержащего газа от примесей влаги, серы, азота, кислорода, отравляющих катализатор. Для восполнения потерь галогена на катализаторе в сырье вводят небольшое количество (порядка десятитысячных долей процента) галогенорганических соединений.

3.7. Алкилирование

3.7.1. Производство алкилбензина алкилированием разветвленных алканов алкенами

Высокооктановый компонент бензина – алкилбензин – получают алкилированием разветвленных алканов алкенами. В промышленных условиях реакцию осуществляют в присутствии серной или фтористоводородной кислоты. В качестве алканового сырья используют изобутан, из алкенов наибольшее значение имеют нормальные бутилены. Основными продуктами алкилирования изобутана бутиленами являются триметилпентаны. Октановое число 2,2,4-триметилпентана (изооктана) принято за 100.

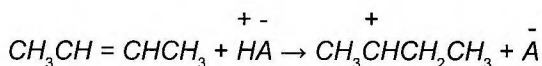
Термодинамика, кинетика и механизм реакции. Алкилирование разветвленных алканов алкенами в общем виде описывается уравнением:



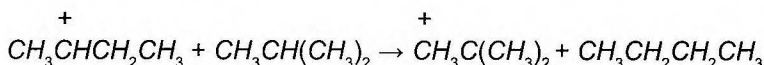
Реакция идет с выделением теплоты, поэтому предпочтительно проводить процесс при низкой температуре.

Механизм алкилирования в присутствии кислотных катализаторов – карбокатионный цепной.

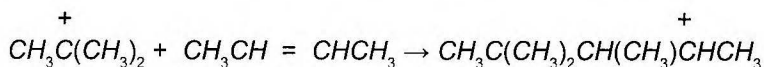
На первой стадии алкен реагирует с протоном катализатора:



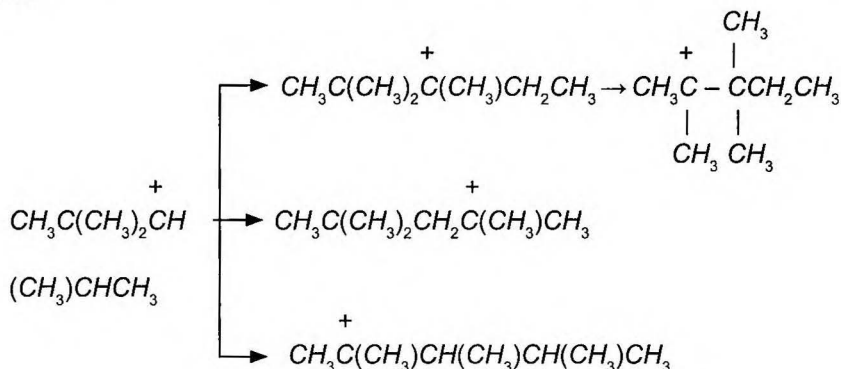
Бутильный катион реагирует с разветвленным алканом



Образовавшийся третичный бутильный карбениевый ион присоединяется к молекуле алкена:

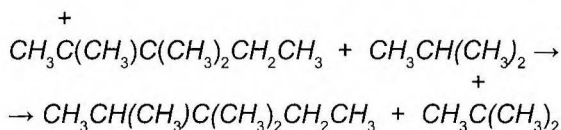


Вторичный октильный карбокатион изомеризуется в более устойчивый третичный:



Изомеризованный ион вступает в реакцию с исходным разветвленным алканом с образованием конечных

продуктов реакции – изооктанов и новых карбокатионов, т.е. развивается цепной процесс.



Обрыв цепи происходит при передаче протона от карбокатиона к аниону кислоты.

При алкилировании наблюдается ряд побочных реакций: деструктивное алкилирование, полимеризация алкенов и взаимодействие алкенов с катализатором (кислотой) с образованием сложных эфиров.

Деструктивное алкилирование происходит в результате β -распада промежуточных карбокатионов и приводит к образованию углеводородов $\text{C}_5 - \text{C}_7$. Роль этого процесса возрастает с температурой. Полимеризация алкенов дает продукты большей молекулярной массы, чем C_8 . Процессы полимеризации подавляются избытком изобутана. Взаимодействие алкенов с катализатором снижает концентрацию и активность катализатора.

Катализаторы алкилирования. Катализаторы алкилирования можно

разбить на следующие группы: на основе AlCl_3 ; на основе минеральных кислот (H_2SO_4 , HF , H_3PO_4); ионообменные смолы и цеолитсодержащие катализаторы.

Катализаторы на основе AlCl_3 не получили широкого распространения в промышленности из-за активного инициирования побочных реакций (полимеризации, деструктивного алкилирования и пр.), а также специфических недостатков хлорида алюминия (гигроскопичность, коррозия аппаратуры и др.). Основное значение в данном процессе нефтеперерабатывающей промышленности имеют серная и фтористоводородная кислоты.

Алкилирование – процесс гетерогенный. Химическая реакция протекает в кислотной фазе. Скорость процесса лимитируется диффузией реагентов из углеводородной фазы в кислотную, поэтому важную роль играет интенсивное

перемешивание, необходимое для создания однородной эмульсии.

Серная кислота, используемая в качестве катализатора, обычно имеет концентрацию 96-98%. Более высокая концентрация кислоты способствует реакциям окисления и сульфирования углеводородов. Снижение концентрации кислоты ведет к увеличению скорости реакции полимеризации алкенов, а также взаимодействию их с серной кислотой с образованием алкилсульфатов; кроме того, создается опасность коррозии оборудования. Общий расход серной кислоты в побочных реакциях составляет 100-160 кг на 1 т алкилата.

В присутствии фтористого водорода, в отличие от реакции с серной кислотой, алкилирование протекает практически без побочных реакций даже при некотором повышении температуры (до 20-40 °С). Это позволяет проводить процесс без применения внешнего охлаждения. К преимуществам HF перед H_2SO_4 относятся большая легкость образования эмульсий с углеводородами и значительно более высокая растворимость в ней изобутана, что и обуславливает снижение роли побочных реакций.

Используемая в процессе фтористоводородная кислота имеет концентрацию 80-90% и содержит менее 1% воды. Фтористый водород легко отделяется от воды перегонкой. Расход HF составляет примерно 0,7 кг на 1 т алкилата.

Перспективными катализаторами являются комплексы трифторида бора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, а также цеолитсодержащие катализаторы.

Сернокислотное алкилирование в промышленности. В присутствии H_2SO_4 алкилирование проводят при 510 °С, давлении 0,6-1,0 МПа, концентрации H_2SO_4 96-98%, соотношениях

кислота: углеводороды 1,0-1,5 и изобутан: бутилены от 6:1 до 15:1.

Применение низкой температуры обусловлено увеличением равновесного выхода разветвленных алканов и снижением роли побочных реакций β -расщепления промежуточных ионов, сульфирования и окисления. Повышенное давление необходимо для поддержания реакционной смеси в жидком состоянии. При соотношении кислота: углеводороды 1,0-1,5 достигается полное увлечение углеводородной фазы в эмульсию. Избыток изобутана способствует подавлению процессов полимеризации и увеличению выхода алкилата.

Сырьем процесса алкилирования в промышленности служит бутан-бутиленовая фракция, содержащая 80-85% углеводородов C_4 и 15-20% углеводородов C_3 и C_5 , которую получают с термोकаталитических установок.

Алканы нормального строения C_3 – C_5 в реакцию алкилирования не вступают, поэтому их присутствие в сырье нежелательно. Из разветвленных алканов наибольшее значение имеет изобутан. Применение в качестве сырья для алкилирования изопентана нецелесообразно ввиду того, что он является ценным высокооктановым компонентом бензина.

Существенное влияние на показатели процесса оказывают также состав и количество в сырье алкенов. Этилен практически не алкилирует изобутан, а главным образом полимеризуется и реагирует с кислотой с образованием этилсульфата. Пропилен вступает в реакцию с изобутаном, но октановое число алкилата меньше, чем при использовании бутиленов. Высшие олефины (C_5 и выше) в процессе реакции образуют ионы большой молекулярной массы, склонные к расщеплению, что увеличивает выход низкомолекулярных продуктов. Таким образом, из ал-

кенов $C_2 - C_5$ для алкилирования наиболее подходят бутилены.

Кроме жидкого продукта (алкилата) в процессе получают сухой газ, отработанную бутан-бутиленовую фракцию и

серную кислоту. Углеводороды используются в других процессах, а отработанная серная кислота подвергается регенерации или используется для очистки других продуктов.

3.7.2. Производство полимербензина олигомеризацией пропилена и бутилена

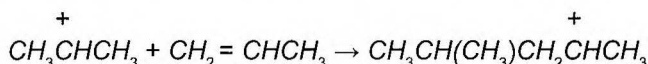
Совместной олигомеризацией пропилена и бутилена производят полимербензин, представляющий собой главным образом смесь ди-, три- и тетрамеров с октановым числом ≈ 80 .

Олигомеризацией бутилена и последующим гидрированием димера (изо- C_8H_{16}) производят технический изооктан, который также используется в качестве компонента бензина для повышения октанового числа.

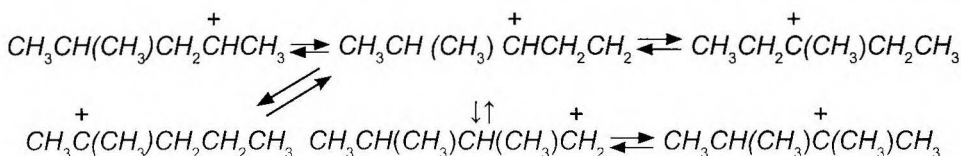
Процесс осуществляют термическим и термокаталитическим путем.

Термическую олигомеризацию проводят при 480-550 °С и 10,0-13,5 МПа. Ее недостаток – низкая селективность и крекинг образующихся продуктов. Термический способ применяется для полимеризации алкенов $C_2 - C_3$.

Каталитическую олигомеризацию ведут при 160-250 °С и 2,5-8,0 МПа. Катализаторы готовят в основном на основе фосфорной кислоты. Процесс селективен, крекинга не наблюдается.



Гексильный ион может далее присоединить последовательно еще несколько молекул алкена с образованием ионов C_9 и C_{12} .

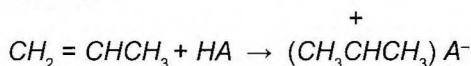


Термодинамика и механизм процесса. Олигомеризация алкенов термодинамически возможна (значение свободной энергии Гиббса отрицательно) при температуре не выше 500-550 °С.

Реакция экзотермична. Тепловой эффект составляет 71 ± 8 кДж/моль олигомеризовавшегося олефина. Равновесная степень олигомеризации возрастает с увеличением давления и снижением температуры.

Каталитическая олигомеризация протекает по карбкатионному механизму, состоящему из следующих стадий (на примере пропилена).

1. Протонирование алкена на катализаторе:



2. Присоединение образовавшегося иона к молекуле алкена по π -связи:

3. Изомеризация ионов – вторичные карбкатионы превращаются в более устойчивые третичные:

Ионы C_9 и C_{12} также подвергаются изомеризации, однако затем они легко распадаются. Распад ионов C_9 и C_{12} приводит к образованию продуктов с числом атомов углерода, не кратным трем.

4. Реакция заканчивается передачей протона от карбкатиона катализатору или исходному алкену; возможен также отрыв гидридиона от исходного алкена карбкатионом. В последнем случае образуется алкенильный ион, дальнейшие превращения которого ведут к образованию высоконасыщенных продуктов, прочно связанных с поверхностью катализатора.

Катализаторы олигомеризации. Олигомеризация алкенов $C_3 - C_4$ с получением смеси разветвленных алкенов, перегоняющихся в пределах температур кипения бензинов, катализируется разнообразными катализаторами катионной олигомеризации. Практическое применение имеют главным образом два катализатора на основе фосфорной кислоты. **Твердая фосфорная кислота** готовится пропиткой порошка кизельгура раствором H_3PO_4 с последующим формованием таблеток и прокаливанием при 300–400 °С. Приблизительный состав катализатора $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$. Фосфорная кислота частично химически связана с окисью кремния, а частично – физически адсорбирована. **Жидкая фосфорная кислота на кварце** представляет собой кварцевый песок, на который нанесена пленка кислоты. Такой катализатор легче регенерируется, чем катализатор первого типа, промывкой водой и пропиткой свежей кислотой. Его недостатком является механический унос кислоты с поверхности кварца.

Активны также некоторые цеолитосодержащие катализаторы.

Макрокинетика процесса. В промышленных условиях олигомеризации алкен находится в газовой фазе, а реакция протекает на поверхности катализатора. Скорость реакции лимитируется массопередачей. Кажущаяся энергия активации составляет всего 21–31 кДж/моль. Порядок реакции близок к 1, и ее скорость прямо пропорциональна парциальному давлению алкена.

Температура проведения процесса не должна быть слишком низкой, так как уже при 130 °С вместо олигомеризации идет образование фосфорнокислых эфиров. Нельзя допускать также чрезмерного повышения температуры, так как выше 220 °С увеличивается вероятность распада олигомерных карбкатионов. Кроме того, при высокой температуре интенсифицируется реакция отрыва гидридиона от исходного алкена, в результате чего увеличивается выход смолообразных ненасыщенных продуктов, блокирующих поверхность катализатора. Выше 270 °С олигомеризация становится термодинамически невозможной.

Повышение давления не только ускоряет процесс, но и увеличивает срок жизни катализатора, так как удерживает в жидкой фазе олигомерные продукты, которые смывают с поверхности катализатора смолистые отложения. Давление не способствует утяжелению полимербензина, так как при используемых температурах олигомерные карбкатионы с высокой молекулярной массой быстро распадаются.

Для предотвращения побочных реакций процесс не ведут до полного использования алкенов, а обеспечивают примерно 90%-ную конверсию. Конверсия определяется температурой, давлением, активностью катализатора. В зависимости от этих факторов объемная скорость составляет 1,7–4,0 ч⁻¹.

Получение полимербензина в промышленности. Олигомеризацию алкенов с целью получения полимербензина в промышленных условиях осуществляют при 175-245 °С и давлении ≈ 6 МПа в присутствии фосфорнокислых катализаторов. Сырьем для получения полимербензина являются обычно не чистые алкены, а углеводородные фракции, получаемые в результате термокаталитических процессов, пиролиза и дегидрирования. Широко используются пропан-пропиленовая и фракция $C_3 - C_4$. Содержание алкенов в сырье должно быть не ниже 20% и не выше 40% во избежание сильного разогрева вследствие экзотермичности процесса.

По склонности к олигомеризации алкены можно расположить в ряд:

изобутилен > бутилен > пропилен > этилен

Полимербензин представляет собой смесь олигомеров относительно невысокой молекулярной массы, перегоняющуюся в интервале температур 200-250 °С. В его состав входят 94% алкенов, 5% алканов и циклоалканов и 1% аренов.

Полимербензин обычно имеет октановое число 82-84 и очень хорошие смесительные характеристики: в смеси с другими бензинами он ведет себя как продукт с октановым числом 90-95 в зависимости от природы компонентов, с которыми его смешивают.

3.8. Галоидирование

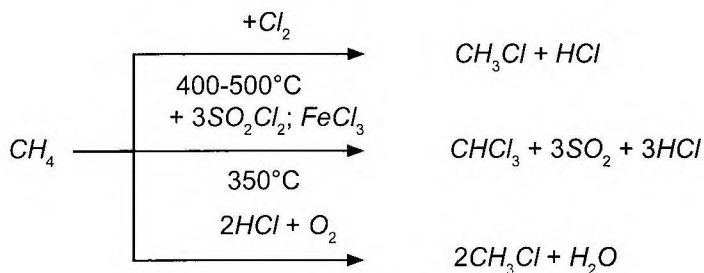
К процессам галоидирования относятся реакции, при которых атомы галоидов вводятся в молекулы органических соединений. Из процессов галоидирования углеводородов лишь хлорирование и фторирование имеют важное промышленное значение.

Галоидирование можно осуществить непосредственно хлором, бромом, йодом и (редко) фтором либо при помощи некоторых галоидсодержащих соединений – галоидводородных

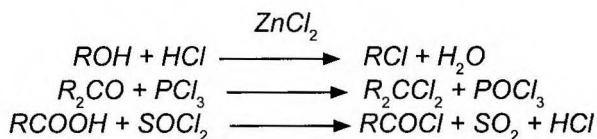
кислот (HF , HCl , HBr , HJ) и других галоидсодержащих соединений ($COCl_2$, SO_2Cl_2 , PBr_3 и т.д.).

Галоидирование проводят как в паровой, так и в жидкой фазе. Принципиально реакции галоидирования можно разделить на две группы: галоидирование замещением и галоидирование присоединением.

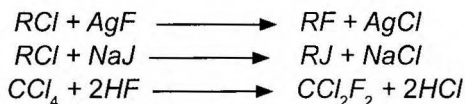
На приведенной ниже схеме показано, в каких условиях можно заместить хлором один или несколько атомов водорода в молекуле метана:



Некоторые функциональные группы могут быть полностью замещены галоидами; так получают галоидпроизводные из спиртов или кислот:

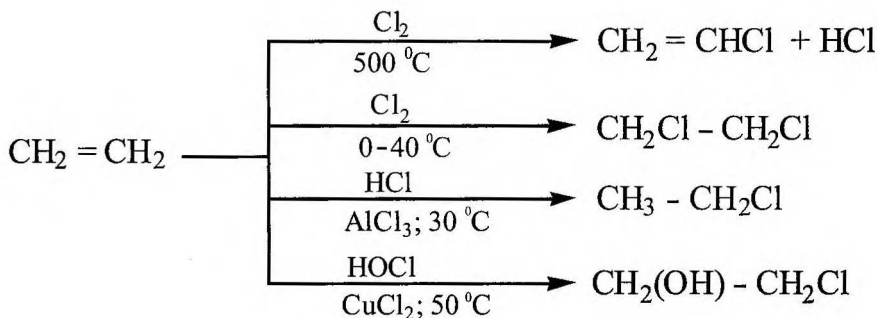


Некоторые фтор- и йодпроизводные, которые нельзя получить прямым галоидированием, получают косвенно – перезамещением хлора в хлорпроизводных:

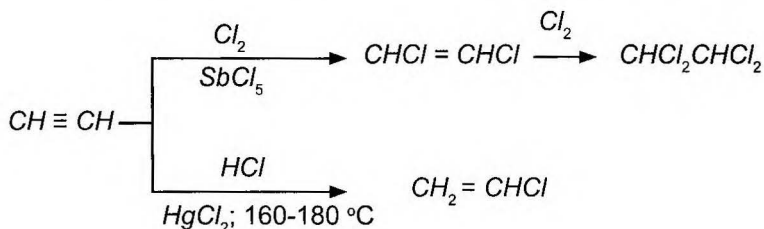


Галоидировать присоединением можно ненасыщенные углеводороды с двойными или тройными связями, обрабатывая их галоидами, галоидводородными кислотами или хлорангидри-

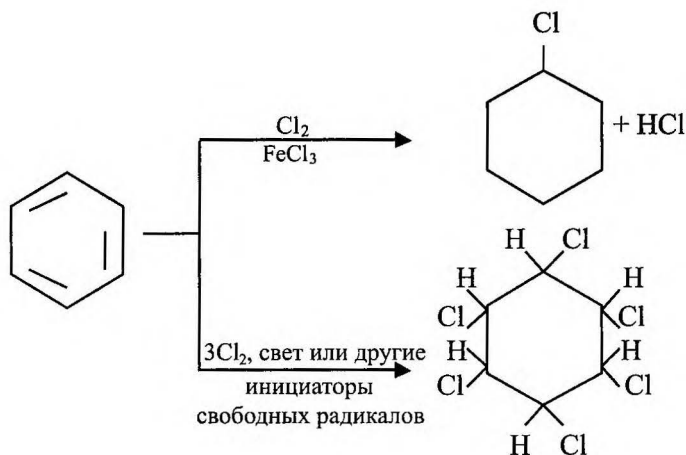
дами кислот. В зависимости от условий в этом случае может происходить присоединение или замещение (водорода на галоид):



Ацетилен при галоидировании образует продукты присоединения:

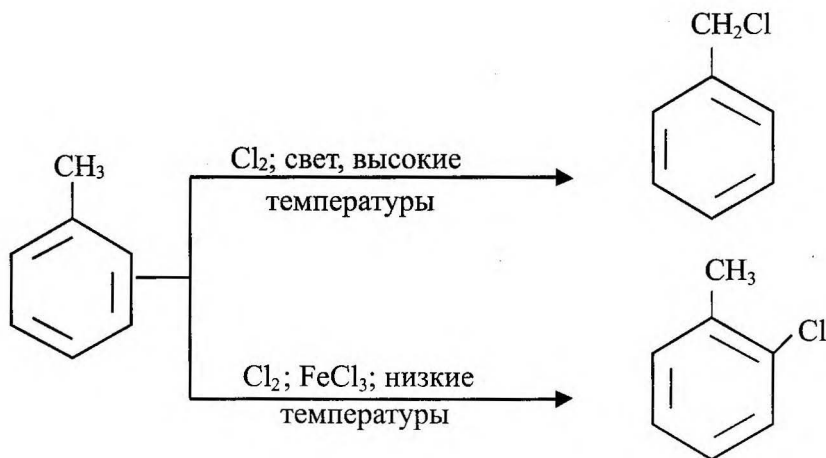


Ароматические углеводороды могут реагировать с галоидами по-разному (замещение или присоединение):

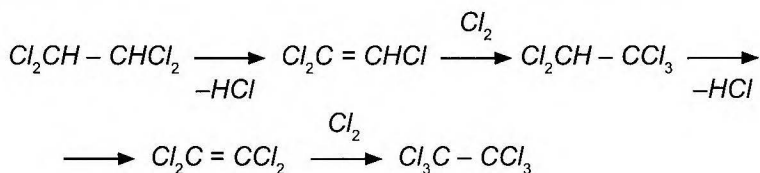


При галоидировании ароматических углеводородов, имеющих боковые цепи, на свету происходит замещение водорода в цепи на галоид, в то время

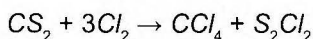
как в темноте или в присутствии катализаторов происходит хлорирование ароматического кольца:



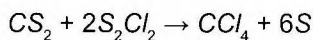
Некоторые галоидпроизводные можно получить дегалоидированием, например, гексахлорэтан и несколько промежуточных хлорпроизводных – из четыреххлористого этана:



Одним из промышленных способов получения четыреххлористого углерода является получение его из сероуглерода и хлора:



Попутно образующуюся хлористую серу используют в качестве агента хлорирования в присутствии катализаторов (SbCl_5 , FeCl_3):

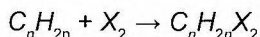


Выделившуюся серу снова возвращают в процесс.

Термодинамика, кинетика и механизм реакции галоидирования.

Величина ΔG° для реакции замещения типа $R - H + X_2 \rightarrow R - X + HX$, где R – алкильный или арильный радикал, $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}$ имеет отрицательное значение в широком интервале температур. Величина ΔH° этих реакций отрицательна и имеет большую абсолютную величину (реакции сильно экзотермичны), а величина ΔS° невелика. Следовательно, равновесие сильно смещено в сторону образования галоидпроизводных.

Величина ΔG° в реакциях присоединения галогенов к двойным (олефиновым) связям типа

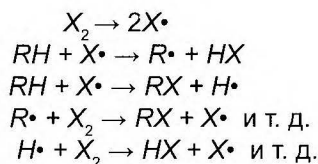


также имеет отрицательные значения в широком интервале температур, а именно: до 1000°C – при хлорировании, до 700°C – при бромировании и лишь до 50°C – в случае йода.

На кинетику реакций галоидирования оказывают большое влияние температура, давление, природа реагентов, фазовое состояние реакционной системы (гомогенная, гетерогенная, газовая, жидкая и т. д.) и условия иницирования реакций (термически, фотохимически, при помощи промоторов, катализаторов и т. д.).

Галоиды могут вступать в реакцию замещения и присоединения по радикальному или ионному механизму, что зависит от природы реагентов и условий реакций.

Рост цепи радикальных реакций может протекать по следующей схеме:



Условия промышленных процессов галоидирования. При галоидировании замещением в газовой фазе (наиболее применяемый промышленный способ хлорирования) главной трудностью является отвод тепла (выделяется около 23-27 ккал при замещении одного атома водорода). Поэтому процесс проводят обычно с большим избытком углеводорода. С другой стороны, в газовой фазе при высокой температуре или большом времени контакта интенсивно протекают побочные реакции с выделением HCl и продуктов разложения олефинов. Эти вторичные реакции можно частично устранить, разбавляя реакционную смесь парами

воды, HCl или N_2 , или проводя процесс в жидкой фазе в инертном по отношению к галоиду растворителе (CCl_4 , $CHCl_3$, CS_2).

Галоидирование в жидкой фазе позволяет лучше контролировать процесс и, следовательно, получить больший выход продуктов.

В промышленности применяют фотохимическое, термическое и каталитическое галоидирование.

Фотохимические процессы проводят как в жидкой, так и в газовой фазах; вещество, подвергаемое галоидированию (обычно хлорированию), циркулирует по тонким трубам из стекла (пирекс) или кварца, расположен-

ным вблизи источника света. Обычно в качестве источника света используют ртутные лампы (3000-5000 А°).

Для получения продуктов замещения парафиновых и низших олефиновых углеводородов применяют термическое хлорирование при 300-500 °С.

При фотохимическом галоидировании (хлорировании) инициирование проходит быстро и без нагрева. Термическое же хлорирование протекает с большим выходом (по хлору) и с большей производительностью.

На рис. 3.33 приведена схема получения хлорпродуктов из метана, ацетилена и этилена.

3.8.1. Хлорирование и фторирование алканов

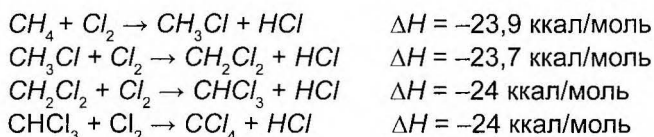
Хлорирование алканов. При парофазном хлорировании парафинов скорости замещения водорода при первичных, вторичных и третичных атомах углерода относятся как 1,00 : 3,25 : 4,43. При более высокой температуре эти скорости приближаются к одной и той же величине независимо от того, происходит хлорирование в жидкой или газовой фазе. Слишком высокая температура или чрезмерная продолжительность реакции вызывает пиролиз монохлоридов, которые по своей

устойчивости располагаются в следующем порядке: первичные > вторичные > третичные.

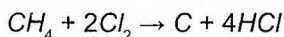
Промышленное значение имеют продукты хлорирования алканов $C_1 - C_5$ и высших парафинов ($C_{12} - C_{13}$).

Из всех насыщенных углеводородов метан хлорируется с наибольшим трудом, однако при достаточно высокой температуре реакция протекает нормально.

Хлорирование метана протекает ступенчато:



Кроме этих реакций может протекать разложение:



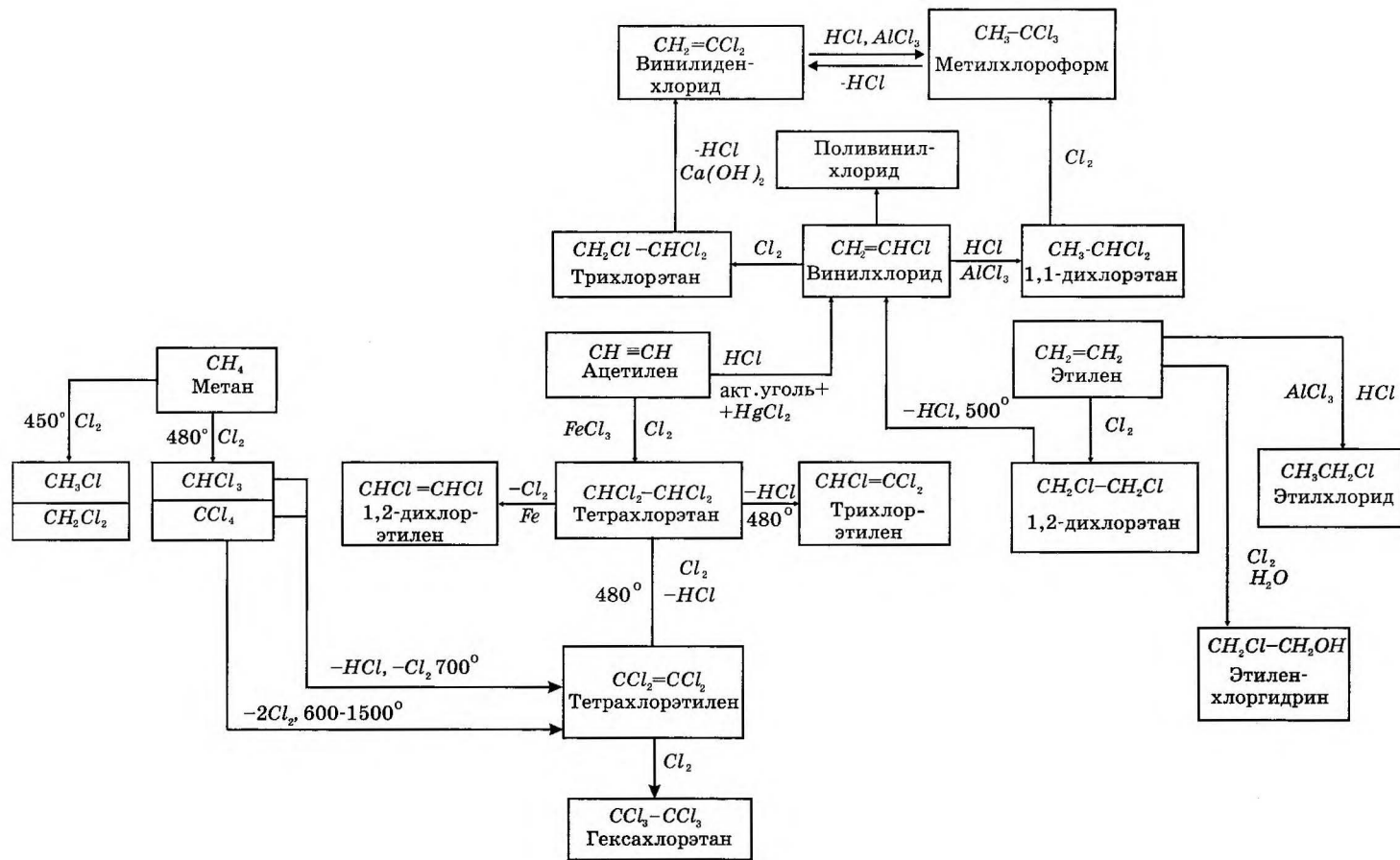


Рис. 3.33. Схема получения хлорпродуктов из метана, ацетилена и этилена

(эту реакцию можно использовать для получения безводного хлористого водорода).

В настоящее время не удалось установить такие условия, которые позволили бы получить только один из продуктов хлорирования метана. Состав продуктов хлорирования в большей степени зависит от соотношения реагентов и температуры, чем от катализаторов. На рис. 3.34 представлена зависимость состава продуктов хлорирования от исходного соотношения хлора и метана.

На промышленной установке, где получают четыре хлорпроизводных ме-

тана, используют чистые метан и хлор. Хлорирование осуществляют при 450-500 °С, после чего хлорпроизводные, содержащие смесь CCl_4 и $CHCl_3$, абсорбируют, отделяют образовавшуюся хлористоводородную кислоту от хлора и непрореагировавшего метана. После этого разделяют фракционной перегонкой CH_3Cl (т. кип. = 24 °С) и CH_2Cl_2 (т. кип. = 40 °С). Остаток из абсорбционной колонны, содержащий немного CCl_4 (т. кип. = 46,8 °С) и $CHCl_3$ (т. кип. = 61,2 °С), вновь хлорируют в жидкой фазе. В результате получают двойную смесь, содержащую только CCl_4 и $CHCl_3$, которые можно разделить ректификацией.

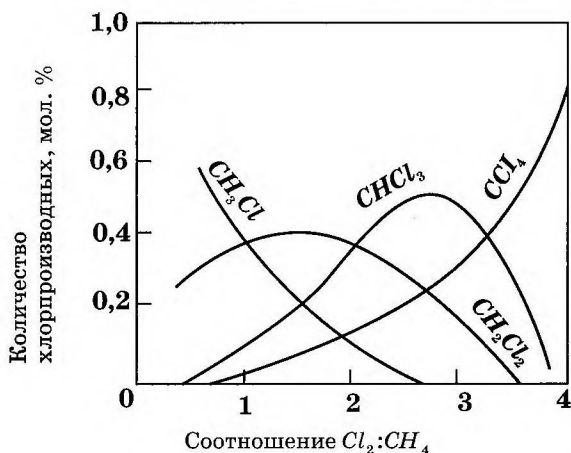
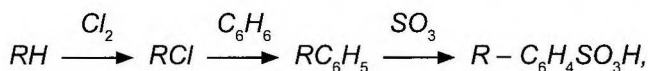


Рис. 3.34. Зависимость состава продуктов хлорирования метана от исходного мольного соотношения хлора и метана

Хлорирование высших парафинов. Хлорирование C_{12} – C_{13} парафинов, входящих в фракцию керосина, кипящую при 220-245 °С, проводят для получения «керилхлорида»; последний используется для производства синтетических моющих средств. Хлорирование проводят при 60 °С

до получения 50%-ной степени превращения в монохлорпроизводное (керилхлорид). Керилхлоридом затем алкилируют бензол и получают продукт алкилирования (керилбензол). Дальнейшим сульфированием керилбензола получают сульфонаты (моющие средства).



где $R = C_{12} - C_{13}$ – парафины.

Фторирование алканов. Развитие промышленности фторпроизводных (полифторпроизводных низших алканов и высокомолекулярных фторированных продуктов) объясняется ценными свойствами этих соединений.

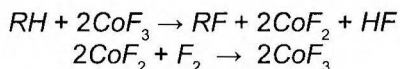
Низшие фторпроизводные (CCl_2F_2 , $CClF_3$ и др.) широко используют в холодильных машинах (фреон), а полимеры $[(CF_2 - CF_2)_n]$ – в качестве защитных материалов против коррозии; последние способны выдерживать температуры до 400–450 °С (тефлон).

Фторпроизводные можно получать аналогично хлорпроизводным – прямым и косвенным фторированием.

При прямом фторировании тепловой эффект реакций замещения водорода на фтор намного выше (–103 ккал/моль), чем в случае хлорирования (–23 ккал/моль). Это приводит к местным перегревам, в результате чего реакции между углеводородами и фтором имеют взрывной характер. Поэтому для прямого фторирования совершенно необходимо обеспечить температурный контроль реакции, например, разбавляя реакционную смесь инертным газом (N_2) или применяя реакторы с металлической насадкой (ситами), способной быстро поглощать тепло. Фторирование в жидкой фазе позволяет легче контролировать температуру в реакторе. Осуществление процесса этого типа приводит в случае метана и этана к получению смеси моно- и полифторпроизводных.

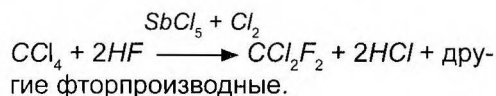
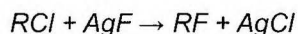
Очень часто фторирование осуществляют в условиях гетерогенного катализа в присутствии металличе-

ско серебра или используя агенты фторирования – фториды поливалентных металлов (AgF_2 , CoF_3 и т.д.).

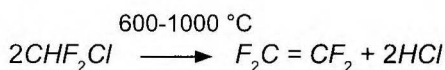


При помощи этих реакций можно замещать на фтор все атомы водорода в молекуле и получать перфторуглероды.

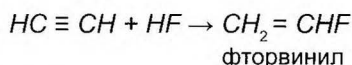
В других промышленных методах фторпроизводные получают обработкой хлорпроизводных фторидами металлов (или HF в их присутствии):



Термическим разложением некоторых фторпроизводных получают перфторированные непредельные соединения, например, тетрафторэтилен [мономер для получения чрезвычайно стабильного полимера – тефлона (CF_2)_n]



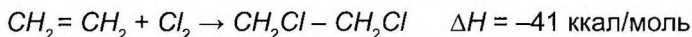
Ненасыщенные фторпроизводные для получения полимеров можно синтезировать также присоединением HF к ацетилену:



3.8.2. Хлорирование ненасыщенных углеводородов

Хлорирование этилена осуществляют для получения дихлорэтана, хлористого этила, этиленхлоргидрина и хлористого винила.

Смеси из равных количеств этилена и хлора бурно реагируют при 215 °С, образуя продукты разложения вплоть до кокса. Реакция сильно экзотермична:



Реакцию можно контролировать, проводя процесс в жидкой (при 0-40 °С) и в газовой (80-100 °С) фазах или разбавляя газовую смесь азотом при более высоких температурах. Конверсия увеличивается с температурой, достигая максимума при 315 °С. Последующее повышение температуры приводит к снижению скорости присоединения (до нуля) и намного увеличивает скорость замещения.

Зависимость степени конверсии в продукты присоединения и замещения от температуры при хлорировании этилена представлена на рис. 3.35.

По некоторым данным, при 450-500 °С образуется до 60% хлористого

винила. В промышленных масштабах эту реакцию проводят в жидкой или газовой фазе. В жидкой фазе в качестве растворителя используют дихлорэтан, катализатором служит FeCl_3 (0,015-0,2%), в газовой – в качестве катализаторов применяют и другие металлы (медь, алюминий).

Конструкция реактора должна обеспечивать быстрый отвод тепла, поэтому широко применяют многотрубчатые реакторы с большой поверхностью теплообмена. В обоих процессах достигают выхода дихлорэтана 90-95%. Образуются и продукты замещения (2-7%) – хлористый винил, дихлорэтилен и т.д.

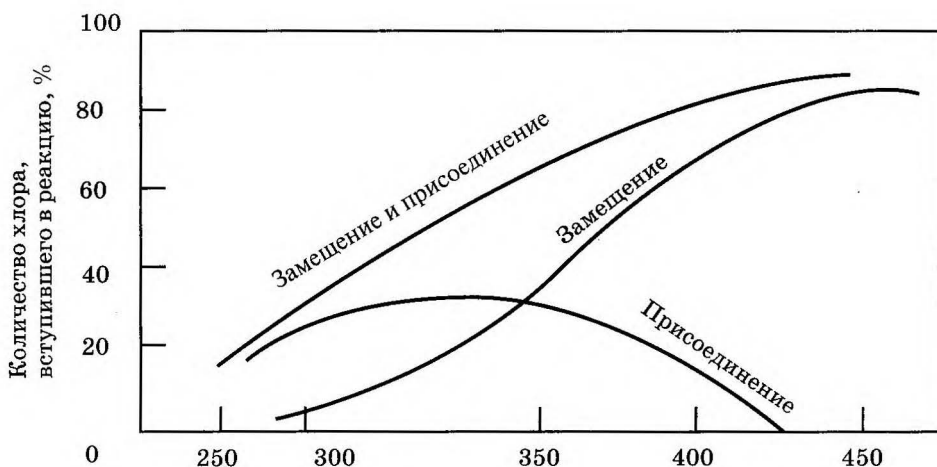
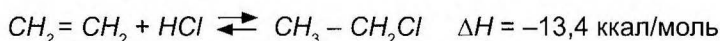


Рис. 3.35. Зависимость степени конверсии в продукты присоединения и замещения от температуры при хлорировании этилена

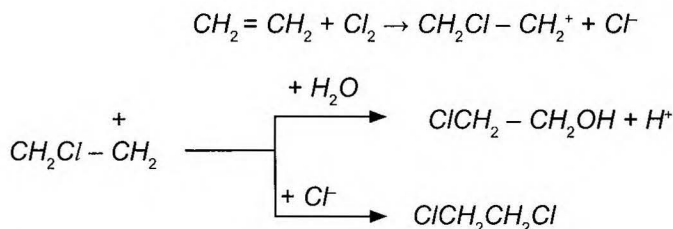
Получение хлористого этила из этилена. В промышленности процесс осуществляют барботированием при 30 °С смеси этилена и HCl (в избытке около 0,1 моль) через суспензию хло-

ристого алюминия (0,5%) в хлористом этиле. Этилен предварительно сушат охлаждением до 30 °С, а HCl – пропуская через концентрированную серную кислоту.



Реакция протекает с очень большой скоростью, образующийся хлористый этил непрерывно выводится из реактора. После осаждения увлеченного хлористого алюминия продукт промывают водой и щелочами и перегоняют под давлением.

Получение этиленхлоргидрина. Реакцию осуществляют барботированием хлора и этилена через воду при 40-50 °С в присутствии и без катализаторов ($CuCl$):

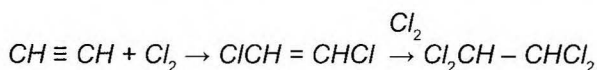


Реакция слабо экзотермична. Чтобы не образовывалось слишком много дихлорэтана, избегают местных скоплений хлора, и реакцию проводят так, чтобы концентрация этиленхлоргидрина в реакционной среде не превышала 45%. Используют 68%-ный избыток этилена.

В промышленности процесс проводят непрерывно в реакционных колоннах высотой 10-12 м и диаметром 1,5-2 м, футерованных каучуком. Снизу подают хлор и (несколько выше) этилен; 4-5%-ный раствор этиленхлоргидрина

непрерывно удаляют сверху колонны. Процесс проводят при атмосферном давлении; побочными продуктами являются дихлорэтан (5-10%) и дихлорэтиловый эфир ($ClCH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2Cl$).

Получение тетрахлорэтана хлорированием ацетилена. Прямое хлорирование (хлором) затруднительно из-за большой взрывоопасности. Поэтому реакцию осуществляют, пропуская ацетилен и хлор в присутствии железного катализатора при 80-120 °С через растворитель ($Cl_2CHCHCl_2$), который непрерывно рециркулируется.



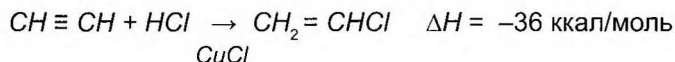
На современных установках (рис. 3.36) смесь газов проходит через систему из двух аппаратов высотой 67 м

и диаметром 0,8-0,9 м каждый. Ацетилен и хлор подают под колпак, который заполнен тетрахлорэтаном и распо-

ложен в первом аппарате. Жидкость интенсивно перемешивается и постоянно пропускается через переливную трубу во второй аппарат, из которого непрерывно удаляется образующийся продукт. Оба аппарата снабжены пре-

дохранительными свинцовыми дисками.

Производство хлористого винила хлорированием ацетилена. Реакция может протекать в жидкой или газовой фазах:



В первом случае ацетилен барботирует при 90 °С через насыщенный раствор хлористой меди в концентрированной соляной кислоте.

В промышленных условиях используют процесс в газовой фазе – абсо-

лютно сухие ацетилен и HCl (в мольном соотношении 1,1:1) пропускают при 160-180 °С над хлорной ртутью, нанесенной на активированный уголь, или при 180-200 °С – над хлористым барием.

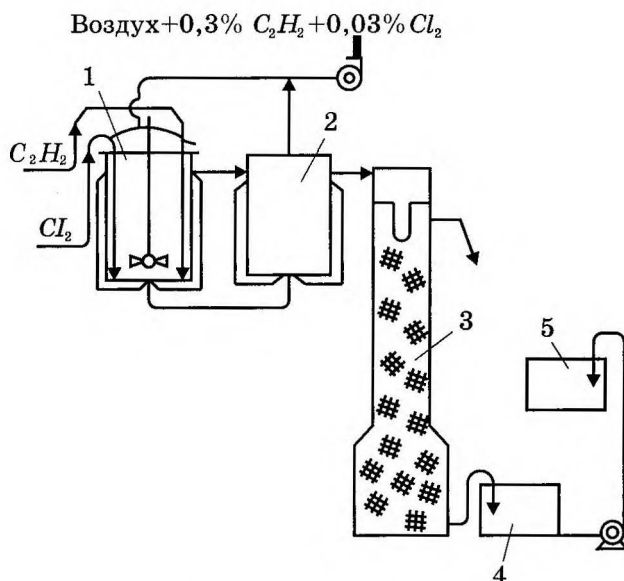


Рис. 3.36. Схема установки хлорирования ацетилена:

1 – хлоратор; 2 – разделитель; 3 – абсорбционная колонна; 4 – промежуточная емкость; 5 – сборник сырого продукта

Для предотвращения резкого увеличения температуры применяют многотрубчатые реакторы (из нескольких сет труб), которые снаружи нагревают или

охлаждают жидкостью. На рис. 3.37 представлена схема промышленной установки производства хлористого винила.

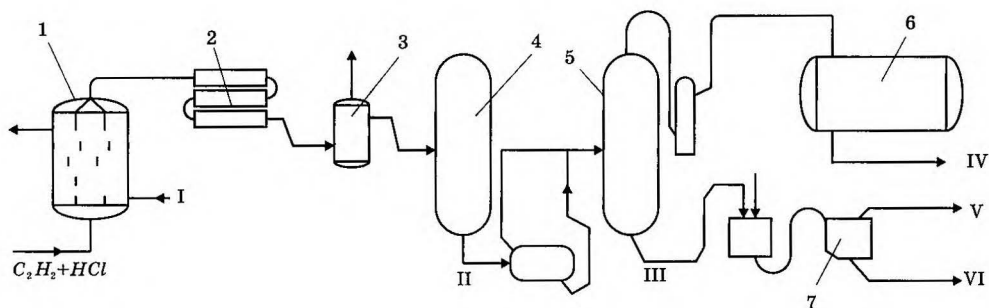


Рис. 3.37. Схема производства хлористого винила:
 1 – реактор; 2 – теплообменник; 3 – промежуточная емкость;
 4, 5 – ректификационные колонны; 6 – емкость для чистого $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$;
 7 – перегонка; I – теплоноситель; II – сырой продукт; III – остаток;
 IV – на полимеризацию; V – дихлорэтилен; VI – высококипящие продукты

Газообразные продукты реакции (хлористый винил, HCl , ацетилен, дихлорэтан, хлористый этилиден) охлаждают и направляют на промывку горячей водой

(70 °С) для удаления HCl ; затем газы поступают в скруббер, заполненный KOH . После этого газы охлаждают до –30 °С и в жидком виде перегоняют.

3.8.3. Хлорирование ароматических углеводородов

Выше указывалось, что ароматические углеводороды при хлорировании могут образовывать продукты замещения в ядре и боковой цепи или продукты присоединения.

Все эти реакции экзотермичны и термодинамически возможны в широком интервале температур. В среднем при хлорировании замещением выделяется около 22 ккал/моль тепла, а присоединением – около 33 ккал/моль.

В условиях, способствующих протеканию реакции по радикальному механизму, – в газовой фазе, при высоких температурах, в присутствии промоторов и т. д., – скорость хлорирования замещением в боковой цепи больше, чем в ядре.

В жидкой фазе в присутствии промоторов скорость присоединения хлора к ядру бензола (по радикальному

механизму) также достаточно велика для промышленного осуществления реакции.

В условиях, когда реакции протекают по ионному механизму, – в жидкой фазе, в присутствии электрофильных катализаторов AlCl_3 , FeCl_3 , в гомогенной или гетерогенной системах, при наличии полярных растворителей, – образуются почти исключительно продукты замещения.

Производство монохлорбензола хлорированием бензола. Хлорирование бензола в ядро можно осуществить в парах при 400 °С или в жидкой фазе при 40 °С в присутствии железа или алюминия.

В промышленных условиях реакцию проводят в жидкой фазе в непрерывной или периодических системах, пропуская хлор через бензол, обеспе-

чивая наилучший контакт реагентов. На рис. 3.38 показана принципиальная

схема установки непрерывного получения монохлорбензола.

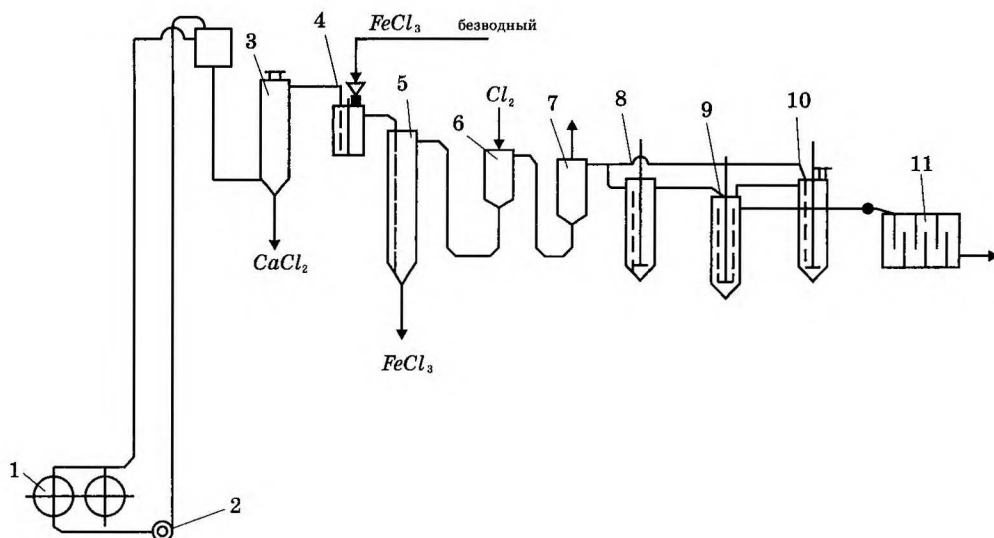


Рис. 3.38. Схема установки хлорирования бензола:

1 – емкости для бензола; 2 – насос; 3, 11 – осушители; 4 – смеситель; 5 – отстойник; 6, 7 – хлораторы; 8, 9, 10 – блок нейтрализации

Бензол, поступающий из резервуара, сушится хлористым кальцием, затем смешивается с $FeCl_3$ (0,2-0,4% на бензол) и поступает в реакторы хлорирования, изготовленные обычно из чугуна или стали и футерованные свинцом. Они расположены так, чтобы бензол мог последовательно перетекать из одного в другой. Каждый реактор снабжен змеевиком для охлаждения и рефлюксным холодильником, изготовленным из свинца. Катализатор (железная стружка) загружают перед началом процесса. Жидкая смесь продуктов реакции (моно-, ди- и трихлорбензолов) проходит (под давлением азота) в резервуар для нейтрализации остатка HCl карбонатом натрия.

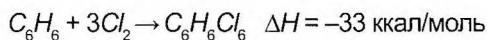
Процесс ведут в направлении наибольшей конверсии в монохлорбен-

зол; для этого лишь 60-70% бензола превращают в хлорпроизводные. При большей конверсии (75%) образуется до 68% ди- и трихлорбензолов.

Смесь перегоняют на установках периодического действия в системе ректификационных колонн (45 и 25 тарелок); при атмосферном давлении отгоняют первую фракцию (бензол и вода), затем, в вакууме, – средние фракции и монохлорбензол.

Остаток из первой колонны (ди- и трихлорбензолы) перегоняют в небольшой колонне, отделяя часть *n*-дихлорбензола. Из остатка дистиллята, состоящего из *o*-, *p*-, ди- и трихлорбензолов, выделяют *o*-дихлорбензол кристаллизацией при 30 °С с последующим фильтрованием на фильтр-прессе.

Производство гексахлорциклогексана (гексахлорана) хлорированием бензола. Гексахлоран – широко распространенный инсектицид – получают из хлора и бензола:



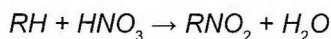
По одному из промышленных методов реакцию проводят в жидкой (гетерогенной) системе, пропуская при 20-40 °С хлор через бензол в присутствии 2%-ного раствора *NaOH*. Процесс иницируют световым излучением (солнечным или искусственным) или перекисью бензоила.

Производство хлористого бензила хлорированием толуола. Хлористый бензил ($C_6H_5CH_2Cl$) получают при обработке толуола хлором при 130 °С

(т.е. в паровой фазе) в реакторе, футерованном свинцом и снабженном устройством для облучения ультрафиолетовым светом (обычно кварцевой ртутной лампой). Его можно получить и в жидкой фазе при 80-100 °С (ниже температуры кипения толуола), облучая ультрафиолетовым светом внутреннее пространство реактора, сверху которого вводят толуол, а снизу – хлор. Образовавшийся хлористый бензил вместе с непрореагировавшим толуолом выходит снизу колонны. Степень конверсии в хлористый бензил невелика – около 50%, что препятствует образованию продуктов более глубокого хлорирования – хлористого бензилидена ($C_6H_5CHCl_2$), фенилтрихлорметана ($C_6H_5CCl_3$) и продуктов хлорирования в ядро.

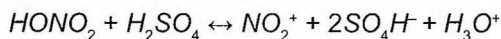
3.9. Нитрование

Нитрование – это введение в молекулу органического соединения нитрогруппы – NO_2 ; в более узком смысле, важном для нефтехимической промышленности, – замещение водорода $C-H$ связи нитрогруппой.



В качестве нитрующих агентов используют HNO_3 , ангидрид азотной

кислоты $O_2N-O-NO_2$, нитрат ацетила CH_3COONO_2 , нитрат бензоила $C_6H_5COONO_2$, NO_2 и N_2O_4 . Наиболее широко применяют азотную кислоту. Последнюю часто используют в смеси с серной кислотой (нитрующая смесь). Роль серной кислоты заключается как в связывании образующейся воды, так и в образовании активного нитрующего агента NO_2^+ (нитроний-катиона):



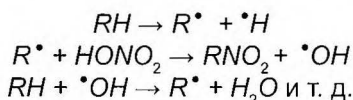
При низких температурах (0-15 °С) наиболее энергичными агентами нитрования являются нитраты ацетила (CH_3COONO_2) и бензоила ($C_6H_5COONO_2$), которые обычно используют в среде растворителей (CCl_4 , CH_3COOH).

Нитрование может протекать по радикальному и ионному механизмам в зависимости от условий и природы реагентов.

Для нефтехимической промышленности имеет значение нитрование парафиновых и ароматических соединений.

3.9.1. Нитрование парафиновых углеводородов

Промышленное нитрование низших парафинов осуществляют в газовой фазе при 150-500 °С. Механизм нитрования, как и газофазного окисления или газофазного хлорирования, является радикальным. Первоначально свободные радикалы образуются в результате термического распада углеводорода или в результате диссоциации азотной кислоты на радикалы $\cdot OH$ и $\cdot NO_2$:

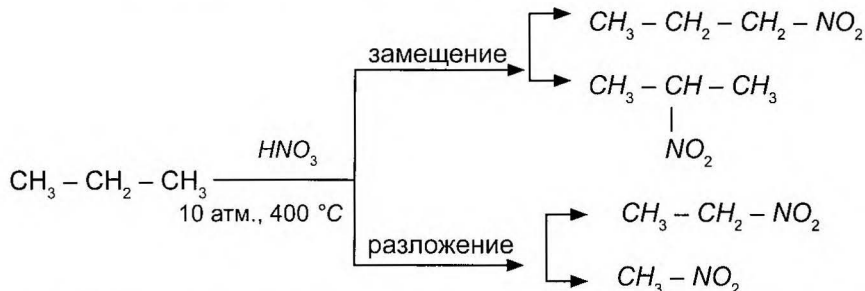


В интервале 150-475 °С скорость нитрования алканов значительно больше скорости их термического разложения. Скорость последующего нитрования мононитроалканов в динитроалканы в

газовой фазе намного меньше скорости нитрования исходных углеводородов. Поэтому при парофазном нитровании азотной кислотой ди- или полинитросоединения не образуются.

При парофазном нитровании парафинов одновременно с нитрованием происходит и окисление, поэтому основными побочными продуктами являются альдегиды и кетоны.

Установлено, что при высокотемпературном нитровании парафина в паровой фазе получают все мононитропроизводные, которые могут образоваться при замене нитрогруппой любого атома водорода или любой алкильной группы исходного углеводорода. Так, при нитровании пропана HNO_3 в паровой фазе при 400 °С образуются следующие соединения:



Наиболее трудно нитруется метан: при 475 °С, соотношении $CH_4 : HNO_3$, равном 9 : 1, и времени контакта 0,2-0,3 сек. выход нитропроизводного составляет 13% (по азотной кислоте). Реакция с этаном проходит легче: при 440 °С, 10 атм., соотношении $C_2H_6 : HNO_3$, равном 10 : 1, и времени контакта 0,2-0,3 сек. выход нитропроизводных (нитрометана и нитроэтана) составляет 33% (по азотной кислоте). Пропан при 400 °С образует около 20% нитрометана. В настоящее время практически все количество производимого

нитрометана получают не из метана, а из пропана.

Основным аппаратом является трубчатый реактор из хромоникелевой стали, нагреваемый теплоносителем — обычно расплавами солей. Смесь паров (углеводороды, нитропроизводные, азотная кислота, вода и окислы азота) проходит через конденсатор, где остаются нитропроизводные, вода и кислота. Эти компоненты стекают в разделитель, где отделяются нитропроизводные, которые затем подвергают четкой ректификации.

3.9.2. Нитрование ароматических углеводородов

Ароматические углеводороды в промышленных условиях нитруют в жидкой фазе (ионный механизм) нитрующей смесью ($HNO_3 + H_2SO_4$) и при более низких температурах; при этом можно получить моно-, ди- и тринитропроизводные. Положение, в котором происходит замещение, определяется функциональной группой в ядре. Заместители первого рода (электронодонорные) способствуют замещению в орто- и параположении. Заместители второго рода (электроноакцепторные) – в метаположение.

Обычно нитрующую смесь прибавляют к ArH при непрерывном энергичном размешивании и строгом соблюдении температурного режима. Промышленные нитраторы представляют собой чугунные реакторы емкостью 45 м³ с пропеллерной быстроходной мешалкой, рубашкой и змеевиком для охлаждения и нагревания.

Производство нитробензола. Нитрование бензола включает следующие этапы: приготовление нитрующей смеси, собственно нитрование, разделе-

ние, нейтрализация и перегонка полученного нитробензола, регенерация кислот. Нитрование можно проводить периодически и непрерывно.

Процесс ведут при температуре ~ 60 °С и интенсивном перемешивании реакционной смеси. Общая продолжительность цикла достигает 56 ч. На 100 кг бензола требуется от 240 до 290 кг нитрующей смеси в зависимости от концентрации в ней кислот. Продолжительность введения реагентов и время, необходимое для нитрования, зависят от эффективности перемешивания и охлаждения.

После завершения процесса реакционную смесь сливают в оцинкованные отстойники, где в течение примерно 12 ч нитробензол отстаивают от остаточных кислот; последние снова идут в производство. Нитробензол промывают горячей водой, нейтрализуют раствором соды, затем перегоняют. На рис. 3.39 приведена схема установки производства нитробензола. Выход нитробензола в процессе составляет 95-98%.

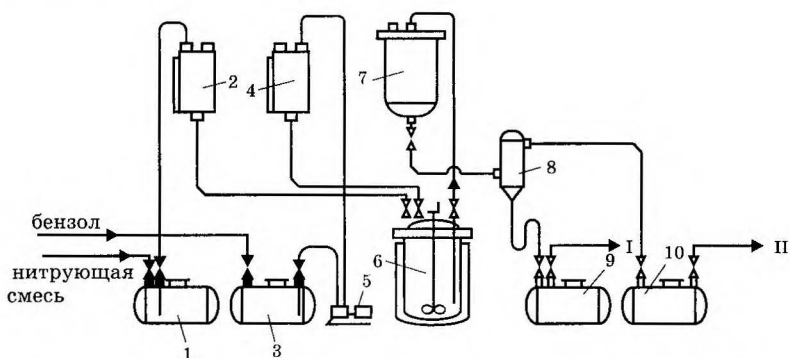


Рис. 3.39. Схема установки для производства нитробензола:

- 1 – резервуар для нитрующей смеси; 2 – дозатор нитрующей смеси; 3 – резервуар для бензола; 4 – дозатор бензола; 5 – насос для подачи бензола; 6 – нитратор; 7 – промежуточная емкость; 8 – разделитель; 9 – емкость для отработанной кислоты; 10 – монтаж для нитробензола; I – отработанная кислота; II – кислый нитробензол

3.10. Сульфирование

Сульфирование – введение сульфогруппы ($-SO_3H$) в органические соединения с образованием связи SC . Продукты сульфирования – сульфокислоты – находят широкое применение как полупродукты в синтезе красителей, лекарственных средств, моющих средств и эмульгаторов (поверхностно-активных соединений) и для других целей.

Сульфирование может быть осуществлено прямым и косвенным путем. К прямому сульфированию относится: замещение водорода в алифатических или ароматических соединениях сульфогруппой; присоеди-

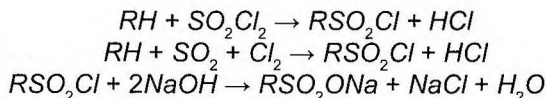
нение сульфогруппы по кратной связи олефинов. К косвенному сульфированию относится замещение сульфогрупп других атомов или атомных групп (функциональных групп).

Прямое сульфирование чаще всего проводят серным ангидридом, а также его комплексами (диоксансульфотриоксидом $C_4H_8O_2 \cdot SO_3$, пиридинсульфотриоксидом $C_5H_5N \cdot SO_3$) и гидратами различного состава (серной кислоты и олеума); реже используют хлористый сульфурил (SO_2Cl_2), хлорсульфовую кислоту ($ClSO_3H$) и сернистый газ в присутствии окислителя (кислород, хлор).

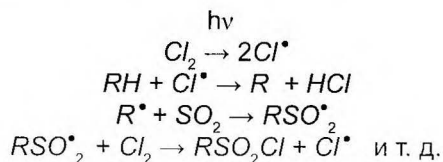
3.10.1. Сульфохлорирование парафинов

Парафиновые углеводороды устойчивы к действию обычных сульфировующих агентов. Высшие парафины (C_6 и более) могут быть сульфированы олеумом при их температуре кипения, при этом они одновременно подвергаются значительному окислению. Значительно легче сульфируются углеводороды при совместном действии сернистого ангидрида и кислорода ($SO_2 + O_2$).

Промышленное значение имеет лишь сульфирование парафинов смесью сернистого газа и хлора ($SO_2 + Cl_2$) или хлористым сульфурилом (SO_2Cl_2) – сульфохлорирование. Продукты сульфохлорирования – алкилсульфохлориды – являются ценными полупродуктами для производства синтетических моющих веществ; последние получают обработкой алкилсульфохлоридов растворами щелочей:



Эта реакция протекает по цепному механизму:

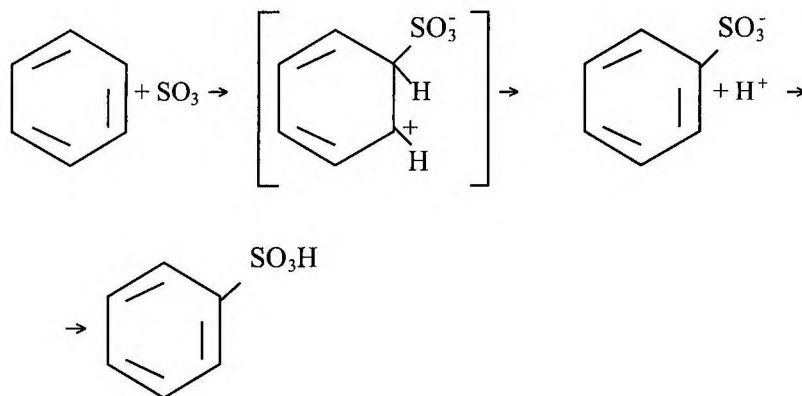


стве катализаторов нашли применение сульфат ртути, ванадат аммония, бихромат калия, йод и другие. Однако большую часть промышленных процессов осуществляют без катализаторов.

Основными побочными продуктами сульфирования являются сульфоны

$R-SO_2-R$, полисульфовые кислоты, продукты окисления (оксипроизводные и другие кислородсодержащие соединения), деалкилирования и изомеризации.

Сульфирование ароматических соединений является типичной реакцией электрофильного замещения:



3.10.3. Промышленные процессы сульфирования

3.10.3.1. Производство поверхностно-активных веществ

Классификация поверхностно-активных веществ (ПАВ). По растворимости в тех или иных средах ПАВ можно разделить на три основные группы: водорастворимые, водомаслорастворимые и маслорастворимые. Самую многочисленную группу составляют водорастворимые ПАВ. Их классификация основана на химическом строении. Если ПАВ диссоциируют в воде на ионы, их относят к *ионогенным* веществам, если ПАВ не диссоциируют – к *неионогенным*.

Ионогенные ПАВ подразделяют на *анионоактивные* и *катионоактивные* в зависимости от того, каким ионом (катионом или анионом) обусловлена поверхностная активность. Имеются и

амфолитные ПАВ; они содержат в молекуле две (или более) функциональные группы, которые в кислой среде проявляют катионоактивные свойства, а в щелочной – анионоактивные.

К анионоактивным относятся моющие вещества следующих типов:

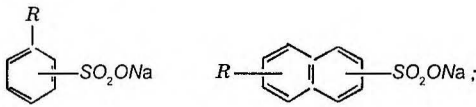
1) алкилкарбонаты (мыла) $RCOONa$;
 2) алкилсульфаты – первичные $RCH_2O - SO_2ONa$ и вторичные $RR'CHO - SO_2ONa$;

3) сульфаты жирных кислот, имеющие формулу $RCH(OSO_2ONa) - (CH_2)_n - COONa$;

4) алкилсульфонаты – первичные RSO_2ONa и вторичные $RR'CHSO_2ONa$;

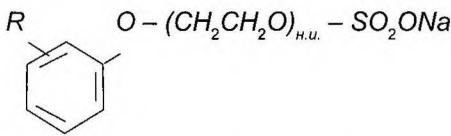
5) сульфонаты жирных кислот, имеющие формулу $RCH(SO_2ONa) - (CH_2)_n - COONa$;

6) алкиларилсульфонаты – алкилбензолсульфонаты и алкилнафталинсульфонаты:



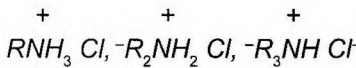
7) α – олефинсульфонаты $RCH = CH - SO_2ONa$;

8) сульфаты оксиэтилированных алкилфенолов:



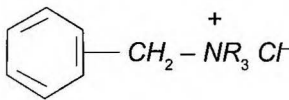
К катионоактивным мощным веществам относятся:

1) аммониевые соли первичных, вторичных и третичных аминов:



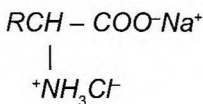
2) четвертичные аммониевые основания: $R_4N^+ Cl^-$;

3) соли бензиламмония:

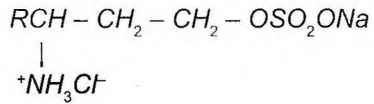


Амфолитные моющие вещества имеют следующее строение:

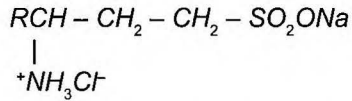
1) соединения, содержащие карбоксильную и аминогруппу:



2) соединения, содержащие сульфозфирную и аминогруппу:

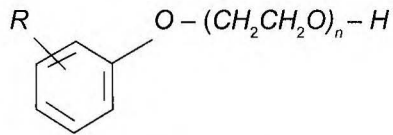


3) соединения, содержащие сульфогруппу и аминогруппу:

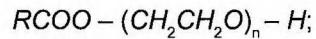


Из неионогенных поверхностно-активных веществ отметим следующие:

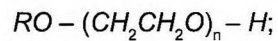
1) оксиэтилированные алкилфенолы:



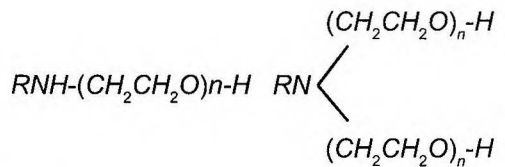
2) оксиэтилированные жирные кислоты, имеющие формулу:



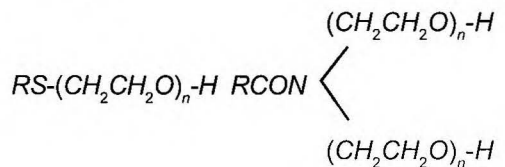
3) оксиэтилированные жирные спирты:



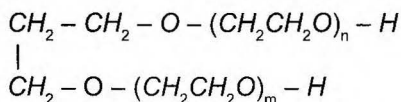
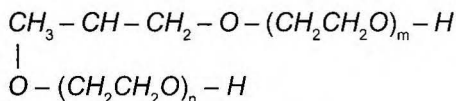
4) оксиэтилированные амины:



5) оксиэтилированные меркаптаны и амиды:



б) оксиэтилированные полипропиленгликоли:



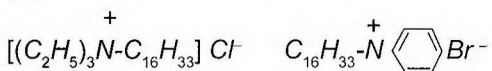
В приведенной классификации дан далеко не полный ассортимент ПАВ, указаны лишь основные их виды, применяемые в производстве синтетических моющих средств.

Анионоактивные вещества в водном растворе диссоциируют на катион щелочного металла и анион – остальную часть молекулы, например, первичные алкилсульфаты диссоциируют по схеме:



Катионоактивные ПАВ хорошо ионизируются в растворах, а четвертичные аммониевые основания ионизируются полностью.

Важнейшими представителями катионоактивных ПАВ являются триэтилцетиламмонийхлорид и цетилпиридинийбромид, которые из-за легкой ионизации изображают в ионной форме:



Катионоактивные вещества применяют как моющие и бактерицидные препараты или как бактерицидные добавки к моющим средствам. Они применяются также в медицине при стерилизации и дезинфекции.

Неионогенные моющие вещества обладают хорошими моющими свой-

ствами; лучше, чем другие моющие вещества, удерживают загрязнения в растворе, предотвращая их обратное оседание на ткань; способны к биохимическому разложению. Их получают при взаимодействии алкилфенолов, жирных кислот, спиртов с этиленоксидом, причем число оксиэтильных групп в ПАВ может быть от 4 до 20, а иногда и больше. Вместо этиленоксида можно применять пропиленоксид.

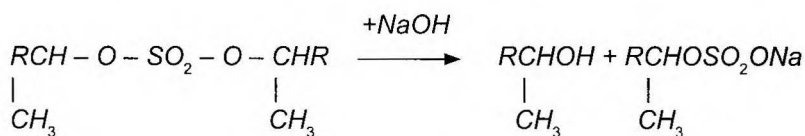
Таким образом, свойства синтетических моющих веществ можно широко варьировать за счет изменения их структуры, функциональных групп, соотношения полярных и неполярных групп. В настоящее время известно более 200 видов синтетических ПАВ и более 3000 торговых наименований различных композиций из них. Тем не менее основой для СМС и ПАВ технического назначения служит всего несколько десятков препаратов, выпускаемых промышленностью.

Производство анионоактивных моющих веществ. Производство алкилсульфатов. Алкилсульфаты получают сульфированием спиртов и α -олефинов. При этом используют либо первичные высшие жирные спирты, либо смесь первичных и вторичных спиртов, образующуюся при окислении высших парафинов в присутствии борной кислоты. Лучшими моющими свойствами обладают первичные алкилсульфаты C_{14} – C_{17} . При перемещении сульфатной группы к середине алкильной цепи моющая способность алкилсульфатов снижается. В последние годы производство алкилсульфатов увеличивается из-за их хороших моющих свойств, а главное – из-за легкой биохимической окисляемости в сточных водах. Немаловажное значение при этом имеет доступность исходных спиртов и α -олефинов C_{12} – C_{18} .

Сульфирование первичных жирных спиртов проводят 98%-ной серной кислотой (70-75 масс. ч. кислоты на 100 масс. ч. спирта) при 30-50 °С и перемешивании (рис. 3.40). В реактор сульфуратор 4 с мешалкой и охлаждающим змеевиком загружают серную кислоту из емкости 9 через мерник 3. При непрерывном перемешивании в кислоту тонкой струей подают спирт из обогреваемой емкости 8 через мерник 1. Реакцию продолжают в течение нескольких часов и считают законченной, если проба сульфомассы полностью растворяется в воде. По окончании сульфирования реакционная масса перетекает в аппарат 7, где ее нейтрализуют 20-40%-ным едким натром при 50-60 °С. Газообразные продукты из сульфуратора, а также SO₂ отсасывают через абсорбер 2. Алкилсульфаты, нейтрализованные и отбеленные гипохлоритом натрия, в виде пасты направляют на сушку или сливают в тару.

Сульфирование вторичных спиртов и α-олефинов протекает с меньшим выходом, чем сульфатирование первичных спиртов, и сопровождается образованием побочных продуктов (диалкилсульфаты, полимеры).

Для повышения выхода и улучшения качества получаемых вторичных алкилсульфатов (техническое название – типолы) ведут сульфирование 90-98%-ной серной кислотой при 510 °С и минимальном времени контакта (примерно 1 мин.). Очень важным аппаратом установки сульфирования является реактор. Он должен быть таким, чтобы обеспечивать кратковременность контакта и быстрый отвод тепла. Обычно применяют реакторы, представляющие собой корпус с рубашкой, внутри которого вращается цилиндрический ротор. Зазор между корпусом и ротором небольшой, что обеспечивает малое время пребывания реакционной смеси в аппарате – менее 30 с. Серную кислоту и олефины подают в нижнюю часть реактора 1, корпус и ротор которого охлаждают кипящим хлористым метилом или водой (рис. 3.41). Ротор вращается со скоростью 120 об./мин. Из реактора смесь поступает в нейтрализатор 2, где эфиры серной кислоты нейтрализуют 18%-ным едким натром. Диалкилсульфаты гидролизуют в аппарате 3 в течение 1 ч при 70-80 °С; при этом образуются вторичные спирты и вторичные алкилсульфаты:



Далее смесь обрабатывают 20%-ным этиловым спиртом. В нем олефины и жирные спирты не растворяются и уходят с верха сепаратора 4, а спиртовой раствор вторичных алкилсульфатов экстрагируют лигроином при 60 °С для более полного извлечения органических веществ. Лигроин уходит с верха экстрактора 5, его отгоняют от извлеченных им углеводородов в кубе

6 и возвращают в нижнюю часть экстрактора. Водно-спиртовой раствор вторичных алкилсульфатов направляют в колонну 8, где из него отгоняют спирт. Алкилсульфаты отводят в виде пасты.

Производство алкилсульфонатов. Технические алкилсульфонаты по своим свойствам хуже, чем первичные алкилсульфаты и алкиларилсульфо-

наты, они менее стабильны в жесткой воде и резко снижают в ней пенообразование. Поэтому их применяют в сме-

си с другими моющими веществами и мылом как моющие композиции в быту и текстильной промышленности.

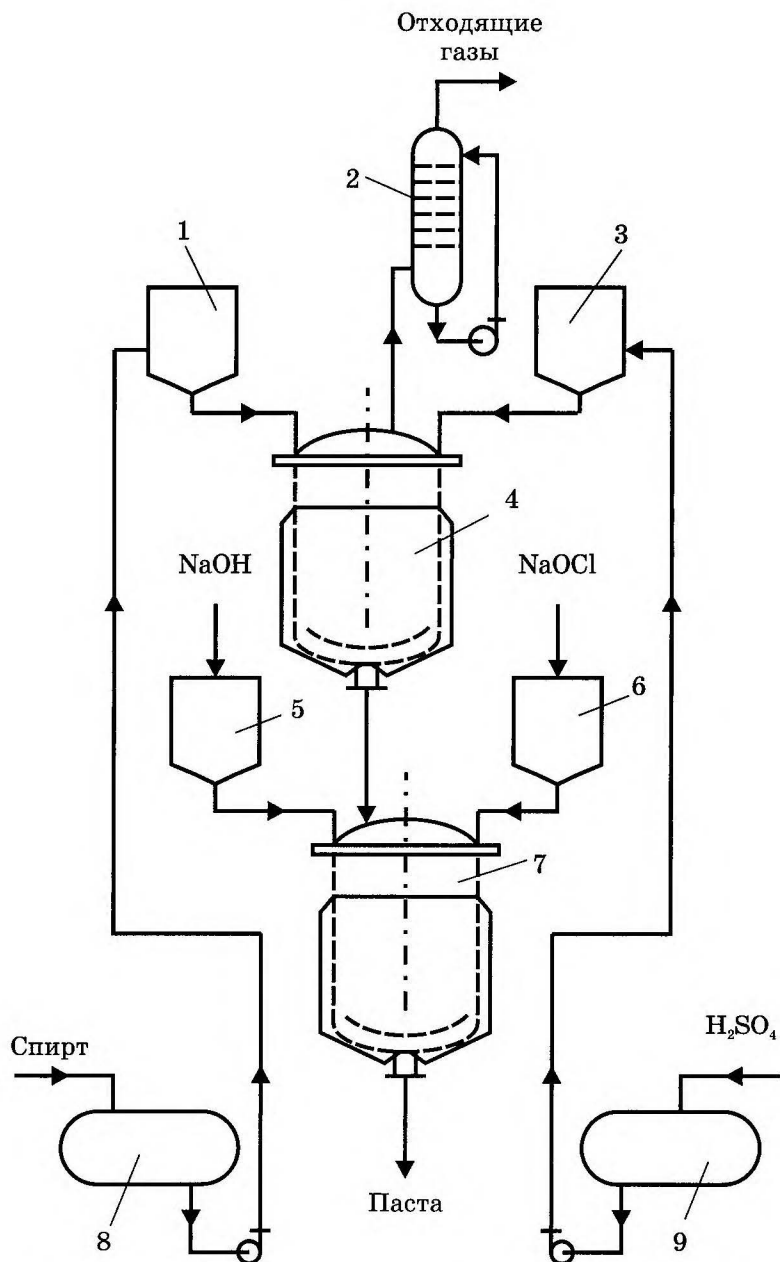


Рис. 3.40. Технологическая схема получения первичных алкилсульфатов:
1, 3, 5, 6 – мерники; 2 – абсорбер; 4 – реактор; 7 – нейтрализатор; 8, 9 – емкости

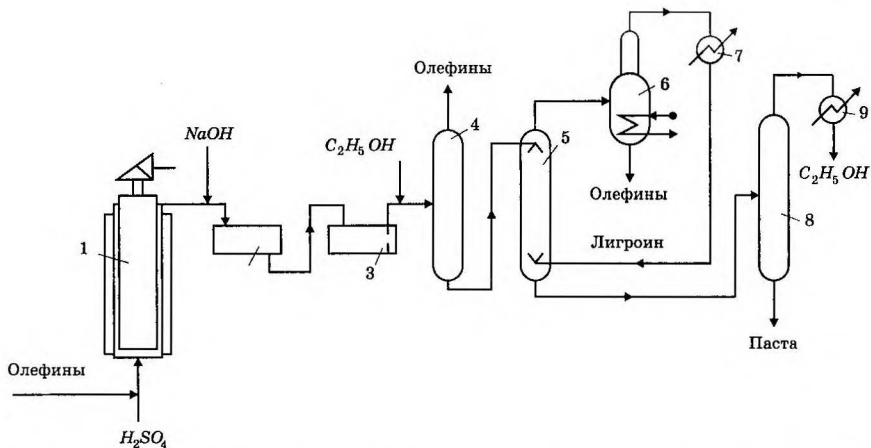


Рис. 3.41. Технологическая схема получения вторичных алкилсульфатов: 1 – реактор; 2 – нейтрализатор; 3 – гидролизер; 4 – сепаратор; 5 – экстрактор; 6 – разгонный куб; 7, 9 – конденсаторы; 8 – колонна для отгонки спирта

Производство алкилсульфонатов RSO_2ONa основано на фотохимическом сульфохлорировании и сульфохлорировании парафинов $C_{12} - C_{18}$ нормального строения, очищенных от олефинов, изопарафинов и ароматических углеводородов. Сульфохлорирование очищенного парафина (когазин) осуществляют в стальных колоннах, покрытых изнутри поливинилхлоридом, бакелитовым лаком или выложенных фарфоровыми плитками.

Лампы расположены внутри реактора вертикально по всей высоте в защитных трубках. Диоксид серы и хлор (рис. 3.42) смешивают и направляют в нижнюю часть реактора 1 через перфорированный коллектор. Парафин подают в верхнюю часть аппарата. Для отвода выделяющегося тепла реакция смесь циркулирует через выносной холодильник 3; этим достигается и перемешивание реакционной массы.

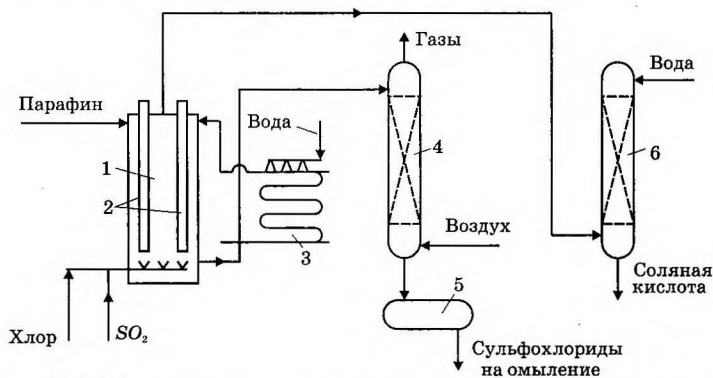
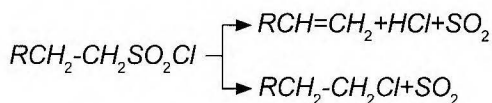


Рис. 3.42. Технологическая схема получения алкилсульфонатов: 1 – реактор; 2 – трубки для ламп; 3 – оросительный холодильник; 4 – отдувочная колонна; 5 – емкость; 6 – абсорбер

Для получения продуктов сульфохлорирования с низкой концентрацией дисульфохлоридов ведут процесс до 30%-ной степени конверсии парафина при подаче 35 м³ смеси SO₂ + Cl₂ на 10 м³ парафина в час. Длительность реакции – примерно 16 ч. На установке имеются 5-6 реакторов, работающих последовательно. В отходящих из реакторов газах содержится преимущественно хлористый водород, который абсорбируют водой в аппарате 6; при этом образуется 36-38%-ная соляная кислота. Чтобы снизить в кислоте содержание диоксида серы, который тоже поглощается водой, его отдувают воздухом (SO₂ присутствует в отходящем газе, потому что ее берут в избытке по отношению к хлору). В продуктах сульфохлорирования содержатся также хлористый водород и диоксид серы. Эти газы отдувают воздухом в колонне 4. С низа колонны продукты сульфохлорирования отводят в промежуточную емкость 5, откуда они поступают на омыление 10%-ным раствором NaOH.

Не вступившие в реакцию углеводороды и алкилхлориды (хлор в алкилхлоридах при этих условиях не омыляется) отделяют в отстойнике и подают на дегидрохлорирование в присутствии катализаторов – оксидов металлов. При этом алкилхлориды дегидрохлорируются до олефинов. Затем смесь подвергают каталитическому гидрированию и возвращают на сульфохлорирование. При нейтрализации образуется хлорид натрия, который при охлаждении солей сульфокислот уходит в нижний водный слой (его сбрасывают в канализацию). Раствор алкилсульфонатов (верхний слой) упаривают, а горячий расплав подают на барабанный кристаллизатор, где он застывает тонкой пленкой на поверхности барабана. Ее срезают ножом и подают в бункер, а оттуда на упаковку.

Кроме того, алкилсульфохлориды, являющиеся реакционноспособными соединениями, могут быть использованы для получения сложных эфиров, амидов и др. При нагревании выше 100 °С алкилсульфохлориды разлагаются:



Первая реакция идет при 200-300 °С, а разложение алкилсульфохлоридов с отщеплением SO₂ и образованием алкилхлоридов протекает при 140-150 °С. При более низких температурах диоксид серы отщепляется очень медленно, а при более высоких в заметных количествах образуются олефины. При облучении десульфирование до алкилхлоридов заметно уже при 100 °С. Эту реакцию можно использовать для получения моно- и диалкилхлоридов, которые прямым хлорированием углеводородов синтезировать весьма трудно. Сами по себе алкилсульфохлориды могут быть применены в качестве инсектицидов, дубителей и смазочных масел, работающих при высоких давлениях.

По технологическому и аппаратурному оформлению процесс сульфохлорирования в значительной степени сходен с сульфохлорированием. Парафин обрабатывают смесью 70% диоксида серы и 30% кислорода при УФ-облучении. Газовая смесь циркулирует в системе (так как ее степень конверсии за один проход невелика) и по мере расходования пополняется свежей.

Производство алкилбензолсульфонатов. Алкилбензолсульфонаты в промышленности производят сульфированием нефтяных фракций, содержащих алкилбензолы и другие алкилароматические углеводороды, а также сульфированием высших алкилбензолов,

специально синтезированных для этой цели путем алкилирования бензола олефинами.

Алкилароматические углеводороды в составе нефтяных фракций очень разнообразны по строению (по длине и числу алкильных групп и наличию нафталиновых и других колец), поэтому получаемые из них алкиларилсульфонаты являются сложной смесью веществ. В зависимости от средней молекулярной массы исходного сырья образующиеся алкиларилсульфонаты могут быть водо- или маслорастворимыми. Например, сульфированием керосиновых и газойлевых дистиллятов получают водорастворимые нефтяные сульфонаты под названием «контакт Петрова». У нефтяных сульфонатов поверхностная активность ниже, чем у синтетических, но зато нефтяные дешевле. Они обладают неприятным запахом и окрашены в темный цвет. Поэтому их применение для приготовления моющих средств ограничено, но они широко используются в технике как смачиватели, эмульгаторы и деэмульгаторы, фотореагенты, а также как катализаторы кислотного характера. Алкиларилсульфонаты, полученные сульфированием нефтяных масел, в виде кальциевых и бариевых солей являются важными моющими присадками к моторным смазочным маслам и производятся в значительных масштабах.

Синтетические алкилбензолсульфонаты натрия (сульфонолы) производят на основе α -олефинов $C_{10} - C_{14}$, хлорпарафинов $C_{10} - C_{18}$ или тетрамеров пропилена. Предпочтительным является применение α -олефинов, поскольку получаемые из них линейные алкилбензолсульфонаты обладают удовлетворительной скоростью биохимического разложения в сточных водах, вследствие чего при их исполь-

зовании не загрязняются водоемы и не нарушается работа очистных сооружений. Сульфонол, получаемый на основе тетрамеров пропилена, не разлагается в воде за 25 суток и лишь на 65% – за 60 суток. Сульфонол, производимый из хлорпарафинов, занимает промежуточное положение по степени биохимического разложения. В связи с этим производство сульфонолов на основе тетрамеров пропилена и хлорпарафинов постепенно сокращается.

Ключевым процессом в производстве алкилбензолсульфонатов натрия является сульфирование, которое реализуют в промышленности в основном по описанным ниже схемам.

Сульфирование алкилбензолов проводят в аппаратах с мешалками – сульфураторах (рис. 3.43). Изододецилбензол или другой алкилбензол подают в сульфуратор 2 первой ступени, куда одновременно подают олеум. Реакционную массу тщательно перемешивают при 34-45 °С. Выделяющееся тепло отводят в выносном холодильнике 1. Из сульфуратора 2 реакционная смесь поступает в сульфуратор 3 второй ступени для завершения сульфирования. В аппарате 4 сульфомассу разбавляют водой при 60-75 °С (при более высокой температуре масса темнеет, а при более низкой плохо отстаивается серная кислота).

В отстойнике 8 слои разделяются. Нижний слой содержит 75-78%-ную серную кислоту с примесью алкилбензолов, верхний слой представляет собой алкилбензолсульфокислоты с примесью серной кислоты (10-15%). Серную кислоту используют или «доукрепляют», а сульфокислоты подают в нейтрализатор 6 первой ступени (на приемную линию насоса, перекачивающего пасту через холодильник 5). Сульфокислоты разбавляются нейтрализованной пастой, которая поглощает

часть выделяющегося тепла. На приемную линию того же насоса подают 15-17%-ную щелочь. Соотношение сульфокислот и пасты составляет 1 : (30 ÷ 40). Температура при нейтрализации равна 45-55 °С. Концентрация щелочи ниже 15% не допускается, так как паста получается жидкой и пенится, а при концентрации щелочи выше 17% – паста очень густая, и это затрудняет отвод тепла и перекачку пасты.

В нейтрализаторе 7 второй ступени доводят pH до 7,5 ÷ 8, если нужно, отбеливают гипохлоритом натрия и вводят наполнители. Паста содержит 40-50% воды и 50-60% твердых веществ (83-85% алкилбензолов, 13-15% сульфата натрия, 1,5-2% несульфированных углеводородов). После нейтрализатора 7 пасту можно направить в дополнительный аппарат, где при интенсивном перемешивании вводят в пасту наполнители, улучшающие моющие, отбеливающие и другие свойства синтетических моющих веществ. При повышении вязкости разбавляют пасту водой, поддерживая ее вязкость на заданном уровне.

Пасту сушат в башнях горячим восходящим потоком газов, в который пасту вводят через форсунки в верхней части башни. Топочные газы, используемые для сушки, имеют температуру на входе 250-350 °С, на выходе 105-120 °С, в зоне распыления температура равна 160-200 °С. Унесенные газовым потоком частицы СМВ задерживаются в циклонах и фильтрах. Современные сушильные агрегаты задерживают до 99,8% порошка СМВ.

Более совершенной является технология сульфирования алкилбензолов триоксидом серы, имеющая следующие преимущества по сравнению с использованием олеума:

- 1) меньшая стоимость сульфлирующего агента;
- 2) отсутствие отработанной серной кислоты (и, следовательно, сложностей, связанных с ее утилизацией);
- 3) повышение содержания активного вещества в алкилбензолсульфонатах за счет отсутствия сульфата натрия;
- 4) сокращение расхода едкого натра на 12-15% на стадии нейтрализации.

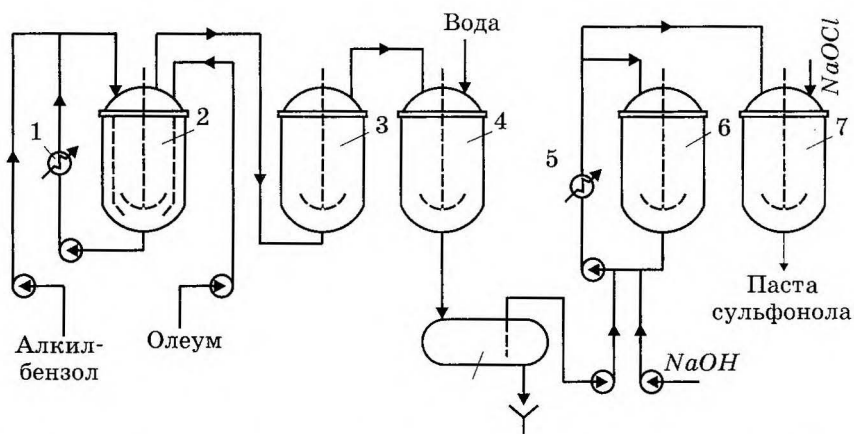


Рис. 3.43. Технологическая схема получения алкилбензолсульфонатов: 1, 5 – холодильники; 2, 3 – сульфураторы; 4 – аппарат для разбавления; 6, 7 – нейтрализаторы; 8 – отстойник

В то же время при сульфировании триоксидом серы возникают сложности при его транспортировании и хранении: повышается тепловыделение, побочно образуются ангидриды алкилбензолсульфокислот, продукты окисления, деструкции и осмоления алкилбензолов. Однако эти недостатки в значительной мере можно уменьшить с помощью определенных технологических приемов.

В настоящее время все методы сульфирования триоксидом серы можно разделить на две группы по его фазовому состоянию: 1) газообразным SO_3 в смеси с инертными газами, воздухом или газообразными парафиновыми углеводородами; 2) жидким SO_3 в смеси с жидкими инертными растворителями.

Сульфирование углеводородов газообразным триоксидом серы прово-

дят при 45-50 °С. Концентрацию SO_3 поддерживают от 67 до 15-20%. Сульфураторы представляют собой либо аппараты с мешалками, либо колонные реакторы пленочного типа. Сульфирование газообразным триоксидом серы, разбавленным воздухом, применяют при производстве алкилбензолсульфонатов из линейных алкилбензолов.

Более перспективен метод сульфирования жидким триоксидом серы в растворе диоксида серы. Процесс проводят при температуре кипения SO_2 (10 °С). Жидкий SO_2 снижает вязкость реакционной смеси, а за счет его испарения отводится выделяющееся тепло. После конденсации диоксид серы возвращают в процесс. При таком низкотемпературном сульфировании можно избежать потемнения сульфомассы.

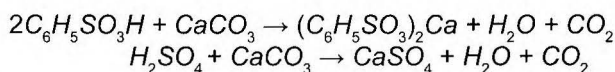
3.10.3.2. Производство бензолсульфокислоты

Бензолсульфокислоту получают сульфированием бензола в жидкой или паровой фазе.

Сульфирование в жидкой фазе. Бензол сульфируют олеумом, содержащим 56% SO_3 . Сульфатор, куда вводится бензол, снабжен рубашкой для подогрева (или охлаждения), перемешивающим устройством и конденсатором. В него загружают бензол и небольшими порциями вводят олеум так, чтобы температура не превышала 40 °С. Олеум обычно вводят в количестве вдвое больше количества бензола. Для реактора, рассчитанного на 500-

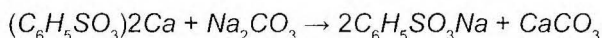
1000 кг бензола, прибавление олеума производится в течение 68 ч. После этого поднимают температуру до 100-110 °С, пропуская через рубашку нагретый пар; при этом непрореагировавший бензол начинает кипеть. Приблизительно через 3 ч реакция прекращается, непрореагировавший бензол (около 0,4%) отгоняют, а реакционную массу разбавляют водой, взятой в количестве, равном четырехкратному количеству бензола, вступившего в реакцию.

Раствор нейтрализуют известковым молоком (водная суспензия $CaCO_3$):



Серная кислота при этом образует $CaSO_4$ (практически нерастворимый в воде), который отделяют фильтрова-

нием. Фильтрат (раствор сульфоната кальция) обрабатывают Na_2CO_3 и получают сульфонат натрия:



Нерастворимый карбонат кальция отделяют от водного раствора фенолсульфоната натрия фильтрованием.

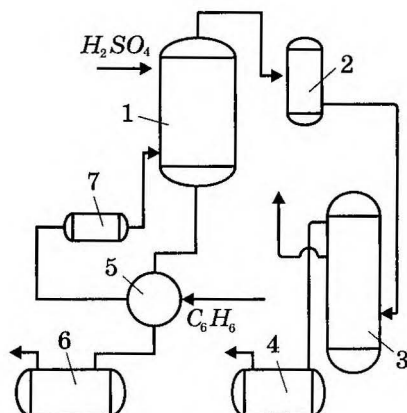


Рис. 3.44. Схема установки непрерывного сульфирования бензола:
 1 – реактор; 2 – холодильник; 3 – промывная колонна; 4 – емкость для летучих несulfированных углеводородов; 5 – теплообменник;
 6 – емкость для бензосульфокислоты; 7 – испаритель для бензола

Сульфирование в паровой фазе осуществляют барботированием избытка парообразного бензола в перегретом состоянии (160-170 °С) через 90-92%-ную серную кислоту при 160-180 °С. Большая часть (около 90%) реакционной воды отгоняется с парами непрореагировавшего бензола, поэтому концентрация кислоты остается высокой (используется 97% кислоты). Скорость прохождения паров около 1,25 вес. ч. бензола на 1 вес. ч. кислоты в 1 ч.

Схема одной из промышленных установок непрерывного сульфирования бензола этим методом представлена на рис. 3.44. Бензол сульфировать в непрерывной системе противотоком с серной кислотой; иногда берут бензол в большом избытке, которым экстрагируется сульфокислота. Если сульфировать бензол при более высоких температурах (200-250 °С), то образуется *m*-бензолдисульфокислота.

3.11. Производство серы и серной кислоты из нефтяного сероводорода

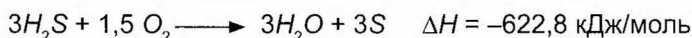
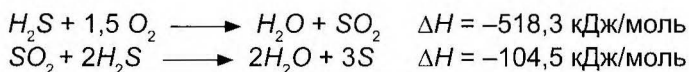
3.11.1. Производство серы

Сероводород, полученный при очистке нефтяных газов и гидроочистке нефтяных фракций, можно непо-

средственно перерабатывать в серную кислоту либо сначала получать из него свободную серу.

Для получения свободной серы сероводород сжигают до диоксида серы (на 1/3 от общего его количества), ко-

торый затем, взаимодействуя с сероводородом, дает серу:



Окисление сероводорода при 1000 °С протекает в отсутствие катализатора. При 700 °С окисление происходит на катализаторах: силикагеле, глиноземе, боксите.

На рис. 3.45 приведена схема получения свободной серы из сероводорода. В обжиговую печь 1 подают кислые газы (H_2S и CO_2) и воздух для окисления сероводорода. Температура в печи около 450 °С. Продукты сгорания, содержащие диоксид серы, сероводород, диоксид углерода, водяные пары, пары серы и азот, охлаждаются в котле-утилизаторе 2 до 300 °С. Сера, сконденсировавшаяся в топке печи 1 и котле-утилизаторе, стекает в серопровод. Газы

после котла-утилизатора охлаждаются в холодильнике 3 до 140-160 °С и поступают в нагреватель 4 (печь подогрева), в котором нагреваются до 280-340 °С за счет сжигания топливного газа или смеси сероводорода с воздухом. В последнем случае состав газозвушной смеси регулируется таким образом, чтобы не нарушалось требуемое соотношение сероводорода и воздуха в основном потоке. После нагревателя газы поступают в контактный аппарат 5, в котором на боксите при 300-500 °С происходит образование серы из сероводорода. При этом температура газов повышается на 10-20 °С.

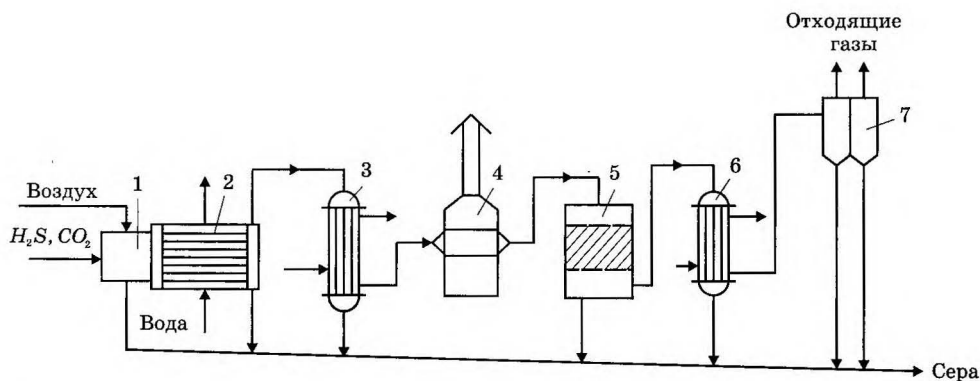


Рис. 3.45. Технологическая схема получения серы из сероводорода:

- 1 – печь для сжигания сероводорода; 2 – котел-утилизатор; 3, 6 – холодильники; 4 – нагреватель; 5 – контактная печь; 7 – мультициклоны

После охлаждения газов в холодильнике 6 сера конденсируется и стекает в серопровод, а сера, остающаяся в газах, улавливается в мультициклонах 7. Выход серы достигает 85%. Степень конверсии сероводорода – 96-97%. Сера перекачивается в хранилище или ящики, в которых она затвердевает. Сера выпускается трех сортов. Чистота первого сорта – 99,6%, второго – 98,6%, третьего – 96,5%.

Из мультициклонов отходящие газы направляются в печь дожигания, где при 500-700 °С на бокситовой насадке

оставшиеся сера и сероводород сжигаются до диоксида серы. Дымовые газы, содержащие кроме SO_2 еще CO_2 , азот и водяные пары, выбрасываются в атмосферу через дымовую трубу с содержанием диоксида серы не выше 0,2%. Дымовые трубы устанавливаются высотой 50-80 м во избежание загрязнения диоксидом серы воздуха в прилегающих к заводу районах. В последние годы дымовые газы подвергаются очистке с целью извлечения кислых компонентов.

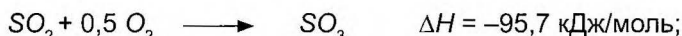
3.11.2. Производство серной кислоты

Процесс получения серной кислоты из серы включает следующие основные стадии:

получение диоксида серы:



окисление диоксида серы в триоксид:



поглощение триоксида серы водой (или серной кислотой).

Триоксид серы хорошо растворяется в серной кислоте, поэтому можно получать олеум с любым содержанием свободного SO_3 .

Окисление диоксида серы в триоксид протекает медленно. Поэтому на практике окисление проводят в присутствии катализаторов, вследствие чего этот метод производства серной кислоты получил название *контактного*.

Применение серы вместо флотационного колчедана существенно упрощает процесс, так как диоксид серы практически не содержит примесей. Перед подачей в печь серу плавят и подают в печь через форсунку. Сера испаряется и сгорает в газовой фазе.

Процесс проводят в избытке воздуха; при этом обжиговый газ содержит около 12% SO_2 . Температура горения серы в воздухе – 1240 °С. Окисление диоксида серы в триоксид протекает при 450-600 °С в присутствии катализаторов – платины и пентоксида ванадия, содержащего некоторые добавки, которые повышают активность катализатора, его термическую и механическую прочность. Более активным катализатором является платина, однако ванадиевые катализаторы имеют более низкую стоимость. Сильным ядом для катализатора являются оксиды мышьяка, так как отравление триоксидом мышьяка необратимо, а пентоксид мышьяка, накапливаясь на катализаторе, заметно снижает его активность. Поэтому газ

нужно очищать от мышьяковистых соединений.

Скорость окисления диоксида серы в триоксид зависит от температуры процесса, однако при высокой температуре конверсия диоксида серы в триоксид снижается. Поэтому на практике поступают следующим образом. В контактную камеру вводят диоксид серы при 450 °С. После первой зоны катализатора газ нагревают до 600 °С за счет теплоты реакции. Затем газы охлаждаются в котле-утилизаторе до 450 °С и пропускают через вторую зону катализатора. При таком режиме время контакта составляет 4 с; степень конверсии достигает примерно 90% после первой зоны и 99,5–99,7% после второй.

Схема процесса приведена на рис. 3.46. Сера из бетонного плавильника 2 подается в форсунки печи 3 для сжигания, куда поступает воздух, высушенный моногидратом в сушильной башне 1. Газы, выходящие из печи, охлаждаются до 450 °С в котле-утилизаторе 4 и направляются в контактный аппарат 5. Пройдя первую зону катализатора, газы охлаждаются в выносном котле-утилизаторе 6, затем проходят вторую зону катализатора, охлаждаются в воздуш-

ном теплообменнике 7 и в холодильнике 8 и поступают вначале в олеумный абсорбер 9, а затем в моногидратный абсорбер 10. Абсорбция серного ангидрида протекает с поглощением тепла, поэтому циркулирующие олеум и моногидрат охлаждаются в холодильниках 12 и 14. Часть моногидрата циркулирует через сушильную башню 1. Кислота насыщается до заданной концентрации свободного SO_3 , после чего олеум направляется на склад.

Методом сухого катализа (в контактный аппарат не поступают водяные пары) обычно получают олеум; для этого устанавливается специальный олеумный абсорбер, в котором поглощается 40–60% SO_3 . По мере повышения концентрации олеума его разбавляют моногидратом, а накапливающийся избыток отводят на склад. Необходимое количество моногидрата в установке поддерживается путем ввода его извне, например, с сернокислотного производства.

Контактные аппараты с выносными теплообменниками просты и удобны в эксплуатации. Число слоев катализатора, равное 3–5, обеспечивает высокую степень конверсии SO_2 .

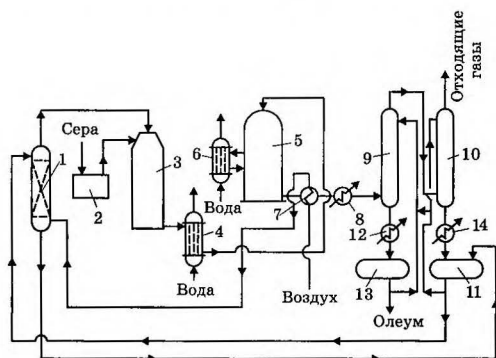


Рис. 3.46. Технологическая схема получения серной кислоты методом сухого катализа: 1 – сушильная башня для воздуха; 2 – плавильник серы; 3 – печь для сжигания серы; 4, 6 – котлы-утилизаторы; 5 – контактный аппарат; 7 – теплообменник; 8, 12, 14 – холодильники; 9 – олеумный абсорбер; 10 – моногидратный абсорбер; 11 – емкость для моногидрата; 13 – емкость для олеума

Для уменьшения потерь SO_3 с отходящими газами и защиты атмосферы от вредных выбросов процесс проводят с большой степенью поглощения. Полнота абсорбции зависит от концентрации серной кислоты. При концентрации кислоты ниже 98,3% равновесное давление SO_3 мало, а для воды – значительно. Десорбция молекул воды происходит с поверхности серной кислоты. Основная масса SO_3 абсорбируется серной кислотой, но часть молекул SO_3 встречается с молекулами воды, испарившимися с серной кислотой, и образует пары серной кислоты. Пары конденсируются, образуя туман, который плохо улавливается и уносится с отходящими газами в атмосферу. Наибольшую абсорбционную способность имеет 98,3%-ная серная кислота, что обеспечивает меньшие потери SO_3 и выбросы в атмосферу тумана серной кислоты.

Объем производства серной кислоты из серы продолжает возрастать; такая тенденция сохранится и в будущем. Поскольку в процессе используется чистая сера с теплотой сгорания 10000 кДж/кг, на таких установках можно устанавливать газовые или паровые турбины с генераторами, которые будут вырабатывать электроэнергию. После использования тепла газов они поступают на производство серной кислоты. Такое комбинированное производство называется энерготехнологическим – одновременно получается серная кислота и «товарная» электроэнергия.

Совершенствование процесса производства серной кислоты связано с увеличением мощности агрегатов, повышением давления в печах для окисления SO_2 . Окисление протекает с уменьшением объема: увеличение давления способствует сдвигу равновесия в сторону образования SO_3 . Це-

лесообразно при окислении вместо воздуха применять кислород, что помогает разгружать аппаратуру от балластного азота, существенно увеличивает производительность установок, улучшает технико-экономические показатели производства серной кислоты.

Сероводород можно перерабатывать в серную кислоту методом мокрого катализа, при котором диоксид серы, полученный сжиганием H_2S , окисляется на ванадиевом катализаторе в триоксид серы. Газ с диоксидом серы содержит значительное количество паров воды (отсюда название – метод мокрого катализа).

Схема производства серной кислоты из сероводорода приведена на рис. 3.47. Сероводород концентрацией 80-90% вместе с воздухом поступает в печь 1, в которой сгорает при 900-1100 °С. Из печи газы поступают в котел-утилизатор 2, где охлаждаются до 450 °С. Окисление диоксида серы в триоксид происходит в четырехслойном контактном аппарате 3.

На второй, третий и четвертый слои катализатора подают воздух для обеспечения более полной глубины окисления. Из контактного аппарата триоксид серы вместе с серной кислотой направляется в абсорбер 4, орошаемый 90-94%-ной серной кислотой. Серная кислота образуется за счет воды, поступающей в контактный аппарат вместе с диоксидом серы. В абсорбере триоксид серы превращается в серную кислоту. Основная масса образующейся кислоты поглощается в абсорбере 4, а кислота, унесенная газом, улавливается в электрофильтре 7, откуда стекает в емкость 5. Из емкости кислота насосом подается на орошение абсорбера через холодильник 6 для отвода тепла поглощения и поддержания температуры в абсорбере не выше 60 °С. Часть кислоты отводится на склад.

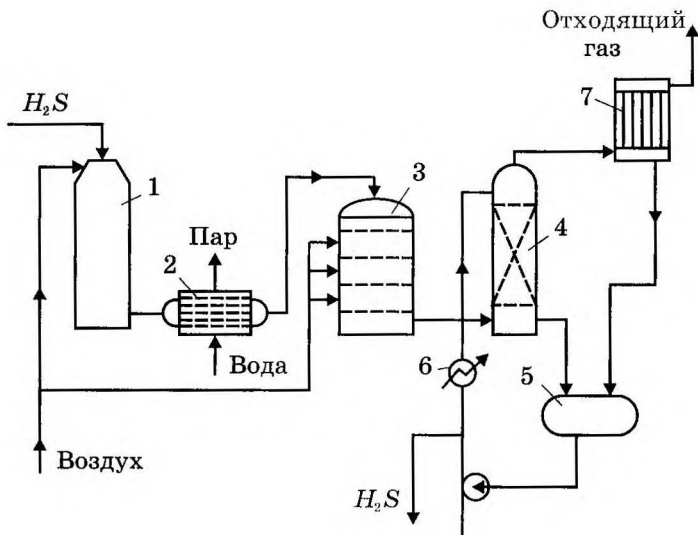


Рис. 3.47. Технологическая схема получения серной кислоты методом мокрого катализа: 1 – печь для сжигания сероводорода; 2 – котел-утилизатор; 3 – контактный аппарат; 4 – абсорбер; 5 – емкость для серной кислоты; 6 – холодильник; 7 – электрофильтр

Капитальные затраты на строительство серноокислотного цеха завода, перерабатывающего 6 млн. т сернистой нефти с содержанием 1,5%

серы, в 2-3 раза ниже, чем затраты на строительство завода такой же мощности, работающего на колчедане.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каково назначение каталитического крекинга? Химические основы каталитического крекинга.
2. Назначение каталитического риформинга и его химические основы.
3. Технологическая схема установки пиролиза для получения олефинов.
4. Промышленные процессы производства ацетилена пиролизом метана.
5. Промышленные процессы производства сажи термическим разложением углеводородного сырья.
6. Производство синтез-газа окислительной конверсией метана.
7. Промышленные синтезы на основе синтез-газа. Оксосинтез. Синтезы Реппе. Синтез метанола.
8. Получение бензола и нафталина гидродеалкилированием нефтепродуктов.
9. Получение циклогексанола, тетралина и декалина гидрированием бензола и нафталина.
10. Производство высших жирных кислот и высших жирных спиртов окислением высших парафинов.
11. Получение адипиновой кислоты окислением циклогексана.

-
13. Получение фенола и ацетона окислением изопропилбензола (кумола).
 14. Получение этанола сернокислотной и прямой гидратацией этилена.
 15. Производство изомербензина изомеризацией алканов $C_5 - C_6$.
 16. Производство алкилбензина алкипированием изобутана бутенами.
 17. Производство полимербензина олигомеризацией пропилена и бутилена.
 18. Производство хлорметанов и «керилхлорида» хлорированием метана и высших парафинов $C_{12} - C_{13}$.
 19. Производство хлористого этилена, этиленхлоргидрина, хлористого винила, хлорбензола и гексахлорциклогексана хлорированием этилена, ацетилена и бензола.
 20. Производство нитробензола нитрованием бензола.
 21. Производство мерзолята сульфохлорированием $C_{10} - C_{18}$ парафинов.
 22. Производство бензолсульфокислоты сульфированием бензола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бардик Д.Л., Леффлер У.Л. Нефтехимия / Пер. с англ. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2001. – 409 с.
2. Гурвич Я.А. Химия и технология продуктов нефтехимического и основного органического синтеза. – М.: Химия, 1992. – 271 с.
3. Калинин Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника, 2001. – 384 с.
4. Леффлер У.Л. Переработка нефти / Пер. с англ. – М.: ЗАО «ОлимпБизнес», 2001. – 223 с.
5. Суербаяев Х.А. Основы нефтегазового дела. – Астана: Фолиант, 2008. – 384 с.
6. Химия нефти и газа / Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. – Л.: Химия, 1989. – 421 с.
7. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. – М.: Химия, 1977. – 424 с.

Рис. 3.47. Технологическая схема получения серной кислоты методом окисления серы: 1 – печь для сжигания серы; 2 – котел-утилизатор; 3 – контактный аппарат; 4 – абсорбер; 5 – емкость для серной кислоты; 6 – холодильник; 7 – электрофильтр

Капитальные затраты на строительство серноокислотного цеха завода, перерабатывающего 6 млн. т сернистой нефти с содержанием 1,5%

серы, в 2-3 раза ниже, чем затраты на строительство завода такой же мощности, работающего на колчедане.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каково назначение дегалитинового крекинга? Химические основы каталитического крекинга.
2. Назначение каталитического окисления и его химические основы.
3. Технологическая схема установки окисления для получения олефинов.
4. Промышленные процессы производства этилена и пропилена метаном.
5. Промышленные процессы производства бижэ термическим разложением углеводородного сырья.
6. Производство синтез-газа окислительной конверсией метана.
7. Промышленные синтезы на основе синтез-газа. Оксидантес, Синтез и Релле, Синтез метанола.
8. Получение бензола и нафталина гидродеароматизацией нефтепродуктов.
9. Получение циклогексанола, тетралина и декалина гидроароматизацией бензола и нафталина.
10. Производство высших жирных кислот и высших жирных спиртов окислением высших парафинов.
11. Получение адипиновой кислоты окислением циклогексана.

Серия «Профессиональное образование»

Суербаев Хаким Абдрахимулы

ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Учебник

Подписано к печати 06.01.2016.
Формат 70x100 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. п.л. 17,55. Тираж 500 экз. Заказ №0373.

Редактор Б. Кудасова
Технический редактор Р. Турлынова
Художественный редактор Ж. Казанкапов
Дизайнер С. Козлов
Корректор О. Ниязова
Компьютерная верстка А. Скаковой

Издательство «Фолиант»
010000, г. Астана, ул. Ш. Айманова, 13
тел./факс: 39-60-70, 39-54-59, 39-72-49

Отпечатано в типографии «РЕГИС СТ-ПОЛИГРАФ»
010000, г. Астана, ул. Ш. Айманова, 13

ISBN 978-601-302-398-4



9 786013 023984

FOLIANT