

665
С89

Х. А. Суербаев

**ВВЕДЕНИЕ
В
НЕФТЕХИМИЮ**

Учебное пособие

665
С 89

Х. А. Суербаев

ВВЕДЕНИЕ В НЕФТЕХИМИЮ

Учебное пособие

*Алматы Кухучет
с дублетом
нежелательны*

С. СУЕРБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚҰБЫЛМА
ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ
БІЛІМ АЛҚАМЫ

МЕТАЛЛАНДЫҒЫ
НАҒЫЗ А. БАЙДІСТІН

Крант

16.09.2002

Алматы
"Казак университет"
2002

665.6/.7(045.8)

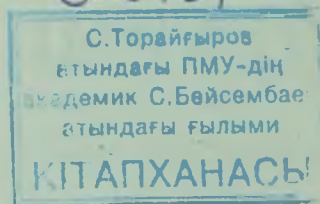
УДК 665.644.4
ББК 35.514я7
С89

Рекомендовано к изданию
Ученым советом химического факультета
и Редакционно-издательским советом КазНУ имени аль Фараби

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **К.Б.Ержанов;**
доктор химических наук, профессор **Р.Х.Ибрашева**

628704



Суербаев Х.А.

С89 Введение в нефтехимию: Учебное пособие. - Алматы: Казак университеті, 2002. - 129 с.

ISBN 9965-13-139-2

Пособие посвящено изложению основ одной из динамично развивающихся областей химии - нефтехимии. Приведены сведения о видах сырья нефтехимической промышленности, процессах выделения и разделения углеводородного сырья из нефти и газа. Большое внимание уделено химизму основных нефтехимических технологических процессов.

Предназначено для студентов старших курсов химических, химико-технологических и нефтяных высших учебных заведений.

Библиогр. 35 назв. Ил. 23. Табл. 7.

С 2804020200-071 534-02
460(05)-02

ББК 35.514я7

ISBN 9965-13-139-2

© Суербаев Х.А., 2002

СОДЕРЖАНИЕ

1.	ВВЕДЕНИЕ	5
1.1.	Предмет нефтехимии. Нефтехимическая промышленность	5
1.2.	История развития нефтехимической промышленности	7
1.3.	Характеристика основных процессов нефтехимической промышленности	9
2.	ВИДЫ СЫРЬЯ	13
2.1.	Виды сырья нефтехимической промышленности и основные направления их переработки	13
2.2.	Выделение и разделение углеводородного сырья из нефти и газа	29
3.	ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	41
3.1.	Термическое разложение углеводородов (крекинг, пиролиз)	41
3.1.1.	Производство ацетилена	42
3.1.2.	Производство сажи	50
3.2.	Окислительная конверсия углеводородов в синтез-газ	61
3.2.1.	Окислительная конверсия метана в синтез-газ	63
3.2.2.	Применение синтез-газа в нефтехимической промышленности	66
3.3.	Окисление	70
3.3.1.	Окисление парафинов	72
3.3.2.	Окисление циклоалканов	81
3.3.3.	Окисление алкенов	83
3.3.4.	Окисление ароматических углеводородов	86
3.4.	Гидратация олефинов	94
3.4.1.	Сернокислотная гидратация олефинов	95
3.4.2.	Прямая гидратация олефинов	97
3.5.	Галогенирование	99
3.5.1.	Хлорирование и фторирование алканов	104
3.5.2.	Хлорирование ненасыщенных углеводородов	108
3.5.3.	Хлорирование ароматических углеводородов	111

3.6. Нитрование	114
3.6.1. Нитрование парафиновых углеводородов	115
3.6.2. Нитрование ароматических углеводородов	117
3.7. Сульфирование	118
3.7.1. Сульфохлорирование парафинов	119
3.7.2. Сульфирование ароматических углеводородов	120
4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	124
5. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	127

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Предмет нефтехимии.

Нефтехимическая промышленность

Нефтехимия – область химии, изучающая научные основы получения полезных химических продуктов из 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 химической промышленностью.

Достижения нефтехимии на практике реализуются в нефтехимической промышленности, которая является важным и быстроразвивающимся разделом промышленной химии. 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.

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 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

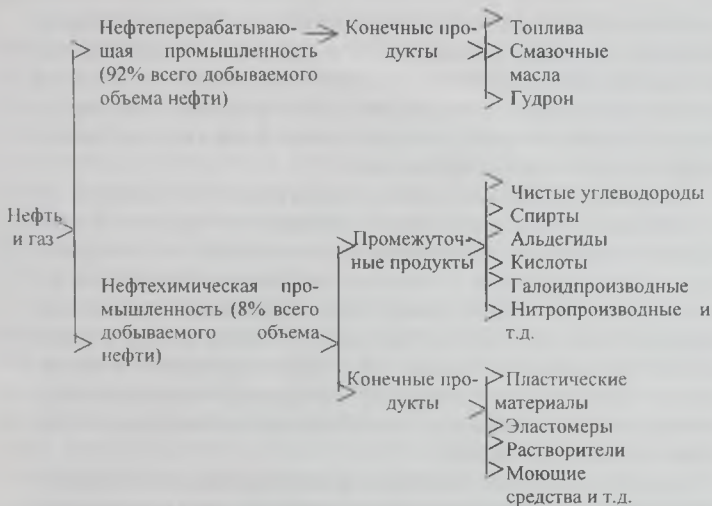
из такого же количества растительных веществ.

Следует, однако, отметить, что в некоторых случаях наряду с нефтью целесообразно использовать также каменный уголь или растительное сырье. Так, например, в настоящее время 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 возрастает 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 масштабами промышленной переработки нефти (нефтеперерабатывающая промышленность), которая, к сожалению, имеет топливное направление (моторные топлива). Поразительно, но факт: в настоящее время в нефтехимической промышленности задействовано всего около 8 % суммарной 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 г.г. В двадцатых-тридцатых годах в этой стране были разработаны промышленные методы производства и использования простейших олефинов – этилена, пропилена и бутиленов. Последние получали крекингом жидких нефтяных фракций.

Основными из разработанных промышленных процессов химической переработки олефинов в этот период были серно-кислотная гидратация, приводившая к получению спиртов (которые затем дегидрировались в альдегиды и кетоны) и получение из олефинов их окисей с помощью реакции гипохлорирования. Доступность в промышленном 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 этом направлении, которые позже легли в основу многих новых технологических процессов.

После второй мировой войны в сороковые и пятидесятые годы промышленность химической переработки нефти получила 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 крекинг-процессы стали проводить в более жестких условиях, это вызвало увеличение количества и ассортимента производных олефинов. Наладилось промышленное производство ароматических углеводородов, диолефинов и ацетиленов из нефтяного сырья.

Если первоначально основным исходным сырьем для нефтехимической промышленности были олефины, то в этот период на сцене начинают появляться парафины, диолефины, ацетилен и ароматические углеводороды. Была освоена промышленная конверсия метана с водяным паром для получения синтез-газа, из которого далее стали получать синтетический метиловый спирт.

В сороковые 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 н-

бутана и н-бутиленов) и стирола (из бензола и этилена).

Спрос на нейлон потребовал выделение из нефти циклогексана. Потребность в ацетатах целлюлозы вызвала организацию производства уксусного ангидрида, исходным сырьем для которого служили синтетический этиловый спирт из этилена и ацетон из пропилена. Для удовлетворения растущего спроса на искусственные смолы были освоены производства стирола, хлористого винила, формальдегида из синтетического метанола нефтехимического происхождения и мочевины из аммиака, в синтезе которого используется водород, получаемый конверсией нефтяных газов 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, либо олефином с очень разветвленной цепью, получаемым полимеризацией пропилена и 2) олефинов с длинной цепью, необходимые для производства сульфатов вторичных спиртов, из твердого парафина.

1.3. Характеристика основных процессов нефтехимической промышленности

Напомним о некоторых понятиях, важных для характеристики нефтехимических процессов.

Любая нефтехимическая технология кроме чисто химических процессов включает гидро- и аэродинамические физические процессы при транспортировании, смешении жидкостей и газов, процессы передачи тепла, диффузионные процессы – 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, о характере реакции (экзотермический, эндотермический), об оптимальном типе системы, в которой проводится процесс (статическая, динамическая, непрерывная, периодическая, полунепрерывная), о текучести и эффективности кон-

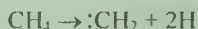
тактирования исходных реагентов, об оптимальных параметрах процесса (температура, продолжительность, давление) и т.д.

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 $\Delta G^\circ_{298\text{ K}}$ (ΔG°).

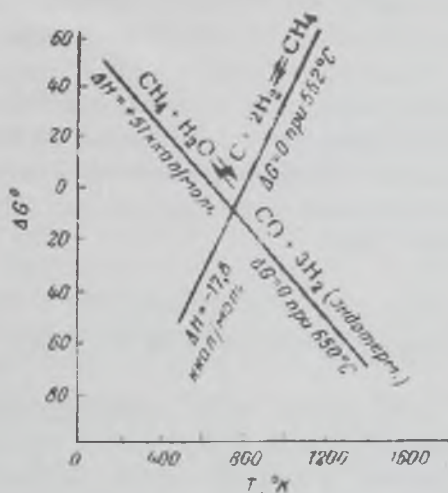
Для оценки возможного осуществления какой-либо реакции с точки зрения термодинамики изучается зависимость изменения стандартной свободной энергии G° от температуры. На рис. 1 представлена зависимость ΔG° от температуры для эндотермической реакции метана с парами воды и для экзотермической реакции образования 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.

Рис. 1. Зависимость свободной энергии образования метана из простых веществ и взаимодействия метана с парами воды от температуры.



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.

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:

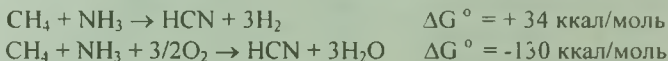
- | | |
|--|-------------------------------------|
| 1. $C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$ | $\Delta G^\circ = -22$ ккал/моль |
| $C_6H_5NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$ | $\Delta G^\circ = -11,43$ ккал/моль |
| 2. $C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$ | $\Delta G^\circ = -24$ ккал/моль |
| $C_6H_5Cl + NH_3 \rightarrow C_6H_5NH_2 + HCl$ | $\Delta G^\circ = -11,2$ ккал/моль |
| 3. $C_6H_6 + NH_3 \rightarrow C_6H_5NH_2 + H_2$ | $\Delta G^\circ = +10,28$ 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:



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 представлены некоторые физические, гидродинамические и термохимические характеристики основных процессов, применяемых в нефтехимической промышленности.

2. ВИДЫ СЫРЬЯ

2.1. Виды сырья нефтехимической промышленности и основные направления их переработки

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 алкиларилсульфонатов из крекингových бензинов, эмульгаторов из керосина и газойля, жирных кислот окислением смеси твердых и жидких парафинов, нафтеновых мыл (мылонафт) из керосиновых и масляных фракций, крезолов из бензиновых фракций (крекинга).

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

Основными жидкими фракциями нефти, которые используют как сырье для нефтехимии, являются низкооктановые бензины, полученные при отбензинивании природных попутных газов или газов крекинга, и легкие бензины первичной перегонки или крекинга.

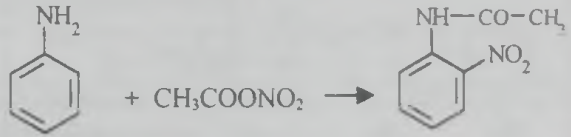
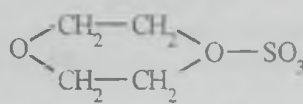
Основными соединениями, выделяемыми из бензинов, являются n- и изопентан. В нефтехимии их используют для получения хлорпентана, амиловых спиртов и изопрена, однако значительно меньше, чем в нефтеперерабатывающей промышленности для увеличения октановых чисел бензинов.

Ниже приведена схема получения различных видов сырья из нефти и газа.

Таблица 1

Характеристики основных процессов нефтехимической промышленности

Фазовое состояние исходной смеси реагентов	Система, в которой проводится процесс	Характер реакции	Процесс		Тип реактора	Примечание
Газ (гомогенное)	Статическая (периодическая)	Экзотермическая	Полимеризация этилена при высоком давлении (1000—2000 <i>атм</i>) в присутствии кислорода		Цилиндрические автоклавы	—
Газ (гомогенное, включая каталитические процессы)	Динамическая (непрерывная)	То же	Здесь часто одновременно протекают экзотермические и эндотермические реакции, однако, общий тепловой эффект соответствует экзотермическому процессу	Неполное сжигание метана для получения ацетилена $6\text{CH}_4 + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 8\text{H}_2 + 3\text{CO} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Печи	Состав продуктов реакции зависит от соотношения реагентов, гидродинамических характеристик процесса и т. д.
				Получение синтез-газа $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$, $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	То же	—
				Частичное окисление метана и этана для получения формальдегида $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{NO}} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Многотрубчатые реакторы	Роль вводимых в систему окислов азота до сих пор точно неизвестна
				Автотермический крекинг: дегидрирование этана и пропана в соответствующие олефины	Многотрубчатые печи или реакционные колонны с	—

			$2C_2H_6 + 5/2 O_2 \longrightarrow C_2H_4 + 2CO + 3H_2O + H_2$	твердым теплоносителем	
			<p>Нитрование парафинов C₁-C₄</p> $CH_3-CH_2-CH_3 + HONO_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-NO_2 + (CH_3)_2CH-NO_2 + CH_3-CH_2-NO_2 + CH_3-NO_2$ <p>Галоидирование углеводородов C₁-C₃</p> $C_3H_8 \xrightarrow{Cl_2} C_3H_7Cl + C_3H_6Cl_2 + HCl$ $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_2=CH-CH_2Cl + HCl$	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> 	То же	-
			<p>Сульфирование растворимыми комплексами SO₃</p> 	»	-

Фазовое состояние исходной смеси реагентов	Система, в которой проводится процесс	Характер реакции	Процесс	Тип реактора	Примечание
Жидкость (гомогенное)	Статическая	Экзотермическая	Полимеризация в растворе с промоторами (полистирол) в присутствии органических перекисей $\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \rightarrow \left[\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{-\text{CH}_2-\text{CH}-} \right]_n$	Цилиндрические автоклавы	-
			Поликонденсация $n \left[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \right] + n \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \left[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \right]_n \rightarrow \left[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \right]_n$	Цилиндрический реактор	-
Газ-жидкость (гетерогенное)	Статическая (периодическая)	Экзотермическая	Присоединение серной кислоты к олефинам $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HOSO}_3\text{H} \rightarrow \text{R}-\underset{\text{OSO}_3\text{H}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Реакционные колонны или автоклавы с перемешиванием	-
			Окисление уксусного альдегида для получения уксусной кислоты $\text{CH}_3-\text{CHO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	Цилиндрические реакторы	-

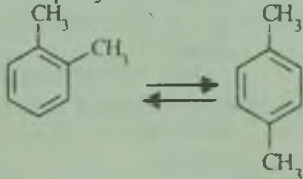
С. Торайғыров
 атындағы ПМУ-дің
 Академик Ғ. Бейсембаев
 атындағы ғылыми

628704

Жидкость --- газ	Статическая	То же	Гидрирование ароматических углеводородов $C_6H_6 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$	Цилиндрические автоклавы	-
	Динамическая (полупериодическая)	»	Окисление п-ксилола до терефталевой кислоты $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} \xrightarrow[20 \text{ ат}]{O_2} C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$	То же	-
			Присоединение хлора к этилену для получения дихлорэтана $C_2H_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{Растворитель}} C_2H_4Cl_2$	Цилиндрический реактор или реакционная колонна	-
			Присоединение хлора к ацетилену для получения тетрахлорэтана $C_2H_2 + 2Cl_2 \xrightarrow{\text{Растворитель}} C_2H_2Cl_4$	Цилиндрический реактор	-
			Хлорирование бензола $C_6H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + C_6H_4Cl_2 \text{ и т.д.} - HCl$	То же	-
жидкость	Динамическая (непрерывная)	Экзотермическая	Присоединение HCl к этилену при низких температурах для получения хлористого этила $C_2H_4 + HCl \text{ (растворитель)} \xrightarrow[-60^\circ C]{AlCl_3} C_2H_5Cl$	Цилиндрический реактор или колонна	-
газ			Косвенное нитрование олефинов (этерификация). Присоединение серной кислоты $C_2H_4 + HOSO_3H \xrightarrow{14-20 \text{ атм}} C_2H_5OSO_3H$	Реакционная колонна	-

Фазовое состояние исходной смеси реагентов	Система, в которой проводится процесс	Характер реакции	Процесс	Тип реактора	Примечание
Газ — жидкость — твердое тело (обычно гетерогенный катализ)	Статическая (периодическая)	Экзотермическая	Гидрирование углей	Автоклавы	-
Газ — жидкость — твердое тело	Динамическая (полунепрерывная)	То же	Прямая гидратация олефинов (C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₄ H ₈) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} (\text{газ}) \xrightarrow{\text{WO}_3} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (C ₃ H ₆) (C ₄ H ₈)	То же	-
			Гидрирование фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2 \xrightarrow[\text{CuO, Cr}_2\text{O}_3]{\text{Ni}} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	»	-
			Алкилирование ароматических углеводородов низшими олефинами в присутствии AlCl ₃ $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5$	Реакционная колонна	-
			Полимеризация (при средних давлениях) олефинов в присутствии органических соединений и AlCl ₃ , Na, P ₂ O ₅ $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{раств.}) \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{смазки}$	Цилиндрические автоклавы	-

			$\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TiCl}_4} \text{высшие полимеры}$ <p>Окисление жидких и твердых парафинов</p> $\text{R}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3 + 3/2 \text{O}_2 \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{R}(\text{CH}_2)_n-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	Реакционная колонна или реакторы с соотношением высоты и диаметра, равном 1	
	Динамическая (непрерывная)	»	<p>Гетерогенный катализ: получение бензина из окиси углерода и водорода</p> <p>оксосинтез Полупериодические реакторы — изотермические или адиабатические — для реакции</p> $\text{C}_7\text{H}_{14} + \text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow[175^\circ\text{C}]{2000 \text{ атм}} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ <p>Производительность — 0,4 объема превращенного олефина на один объем реактора в 2,5 ч</p>	Реакционные колонны высокого давления; реакторы с псевдооживленным слоем катализатора Цилиндрические автоклавы	
Газ — жидкость — твердое тело	То же	»	<p>Гетерогенный катализ гидрирование для получения метилового спирта</p> $\text{CO} + 2\text{H}_2 \xrightarrow[\text{Cr}_2\text{O}_3]{\text{ZnO}} \text{CH}_3\text{OH}$ <p>восстановление нитропроизводных</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Cu, Ni}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Многотрубчатые реакторы То же	

Фазовое состояние исходной смеси реагентов	Система в которой проводится процесс	Характер реакции	Процесс	Тип реактора	Примечание
Газ — жидкость — твердое тело	Динамическая (полунепрерывная)	Эндотермическая	Каталитический крекинг	То же или реакторы с псевдооживленным слоем катализатора	—
Газ — твердое тело	Динамическая (полунепрерывная)	Экзотермическая	Взаимодействие олефинов с H ₂ S, в присутствии ThO ₂ для получения меркаптанов $C_2H_4 + H_2S \xrightarrow{ThO_2} C_2H_5SH$	—	—
			Изомеризация в присутствии катализаторов SiO ₂ , AlCl ₃ 	Трубчатые реакторы	—
Газ — твердое тело	Динамическая (непрерывная)	То же	Получение цианистоводородной кислоты $CH_4 + NH_3 + O_2 \xrightarrow{Pt} HCN$	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

			$\text{C}_{10}\text{H}_8 \xrightarrow[\text{V}_2\text{O}_5]{\text{O}_2} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ / \ \backslash \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \backslash / \\ \text{CO} \end{array}$	Многотрубчатые реакторы	Катализатор — окись ванадия на силикагеле, 350-380 °С. Производительность — 35 кг фталевого ангидрида на 1 м ³ катализатора в 1 ч
	Динамическая (непрерывная)	»	$\text{C}_6\text{H}_{12} \xrightarrow[\text{(Pt)}]{\text{Ni}} \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	То же или реакторы с псевдооживленным слоем катализатора	При 427 °С и 7 ат на катализаторах с Cr_2O_3 производительность равна 0,5 моль C_6H_6 на 1 г катализатора в 1 сек; на катализаторах с 0,5% Pt производительность 1400 моль C_6H_6 на 1 г катализатора в 1 сек
Газ — жидкость — твердое тело	Динамическая (полунепрерывная)	Эндотермическая	Получение водяного газа $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	Газогенераторы	-
	То же	Экзотермическая	Гидрирование углей	Реакционные колонны	-

Фазовое состояние исходной смеси реагентов	Система, в которой проводится процесс	Характер реакции	Процесс	Тип реактора	Примечание
Газ — жидкость — твердое тело.	Динамическая (полунепрерывная)	Экзотермическая	Прямая гидратация олефинов $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{газ}) \xrightarrow{\text{WO}_3} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	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 $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{C}_6\text{H}_{12}$	Цилиндрические автоклавы	-
Жидкость-жидкость (гетерогенная)	Статическая	То же	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \rightleftharpoons$ $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ -\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6-\text{N}- \end{array}$	Цилиндрические реакторы	-
			Полимеризация в эмульсии $n\text{CH}_2=\text{CHCl} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Цилиндрические автоклавы	-

			<p>Этерификация (несмешивающиеся реагенты)</p> $3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} (\text{C}_6\text{H}_5\text{-O})_3\text{PO}$	Цилиндрические реакторы	-
			<p>Нитрование</p> $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	То же	-
			<p>Сульфирование</p> $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	»	-
	Динамическая (непрерывная)	»	<p>Сульфирование</p> $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	»	-

Виды сырья*

Газы	{	Газы газовых месторождений; состоят, в основном, из газообразных компонентов (природные газы)	}	Соединения, используемые в нефтехимической промышленности		
		Газы нефтяных месторождений (полугные газы)	}	Насыщенные углеводороды $C_1 - C_4$ и изопентан, H_2S (редко гелий)		
		Газы нефтепереработки	{	Газы первичной перегонки нефти Газы стабилизации бензинов Газы термического и каталитического крекингов (деструктивной переработки)	}	Насыщенные углеводороды и изопентан
Нефть	{	Жидкие фракции	{	Легкий бензин	}	n-Пентан, изопентан, циклогексан, метилциклогексан; бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, ароматические экстракты, крезолы
				Бензин первичной перегонки и бензины термокаталитических процессов		
		Керосин, газойль	}	Парафиновые фракции для сульфохлорирования, ароматические фракции для деалкилирования в нафталины, экстрагенты нафтенных кислот		
Твердые фракции (парафин)	{	Жирные кислоты и высшие спирты Хлорированный парафин	}			

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

Парафиновые углеводороды. В качестве исходного сырья для нефтехимической промышленности важнейшими 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, состоя-

щие из углеводородов с 18-44 атомами углерода. В табл. 2 приведены основные направления промышленной химической переработки парафиновых углеводородов.

Непредельные углеводороды. В качестве исходного сырья важнейшими являются этилен, ацетилен, пропилен, бутилены и пентены. Из диенов наиболее ценными являются бутадиен и изопрен. Этилен применяется в основном для производства синтетического этилового спирта, окиси этилена, этиленгликоля, хлорвинила, стирола и полиэтилена. Пропилен используют для получения из него ацетона, додецена и окиси пропилена. Производство ацетона является основным потребителем пропилена. Додецен является полупродуктом в производстве наиболее широкоприменяющегося синтетического моющего средства – натриевой соли изододецилбензолсульфокислоты. В табл. 3 приведены основные направления промышленной переработки непредельных углеводородов.

Ароматические углеводороды. Ароматические углеводороды находят широкое применение в нефтехимической промышленности. Наибольшее значение имеет бензол, который по объему потребления сравним с этиленом. Бензол расходуется главным образом для производства стирола, фенола и нейлона. Толуол применяют для получения полупродуктов анилиноокрасочной промышленности и взрывчатых веществ. Ксилолы служат сырьем для получения фталевого ангидрида и полиэтилентерефталата. Основные направления химической переработки ароматических углеводородов приведены в табл. 4.

Нафтеновые углеводороды. Из нафтеновых углеводородов в нефтехимической промышленности промышленное значение имеет циклогексан, применяемый в качестве растворителя и перерабатываемый в капролактам. Его выделяют четкой ректификацией из продуктов прямой переработки нефти или гидрированием бензола. Важнейшей областью промышленного использования нафтеновых углеводородов является превращение их в ароматические углеводороды путем каталитического риформинга.

Таблица 2.

Основные химические продукты, получаемые из парафиновых углеводородов

Углеводороды	Основные методы переработки	Важнейшие продукты и их производные
Метан CH_4	Электрокрекинг. Термоокислительный крекинг, окисление, хлорирование и фторирование	Ацетилен; водород; синтез-газ; аммиак; ацетальдегид; метанол → → формальдегид, этанол и др. спирты; хлорвинил; хлоропрен; хлористый метилен; хлористый метил; метилмеркаптан; хлороформ → → тетрафторэтилен → тефлон; четыреххлористый углерод → фреоны; сероуглерод; диметилдихлорсилан; дихлордифторметан; диметилсульфид; метилцеллюлоза; сажа
Этан C_2H_6	Пиролиз, нитрование, хлорирование	Этилен; ацетилен; хлористый этил; нитрометан; нитроэтан; дихлорэтан; синтез-газ
Пропан C_3H_8	Пиролиз, окисление, нитрование, дегидрирование	Этилен; пропилен; ацетилен; ацетальдегид; формальдегид; нитрометан; нитроэтан; нитропропан; 1,3-дихлорпропан; нитроспирты; ацетаты; уксусная кислота
н-Бутан C_4H_{10}	Пиролиз, окисление, дегидрогенизация, изомеризация, взаимодействие с серой или H_2S	Этилен; пропилен; бутилен; изобутан; изобутилен; бутadiен; ацетальдегид; бутиловый спирт; уксусная к-та; ацетон; метилэтилкетон; тиофен
Пентан C_5H_{12}	Хлорирование, нитрование, изомеризация, пиролиз	Хлористый амил, а из него: амилловые спирты, амилфенолы, амилнафталин, амилмеркаптан, амиламин; нитрометан; нитроэтан; нитропропан; нитробутан; нитропентаны; изопентан → изопрен; этилен; пропилен; бутилен
Изопентан C_5H_{12}	Дегидрирование, пиролиз, хлорирование	Изоамилен → изопрен → каучук; этилен; пропилен; хлористый изоамилен
Высшие парафины ($\text{C}_{18}-\text{C}_{44}$)	Крекинг, окисление, хлорирование, сульфирование, нитрование	Синтетич. масла; олефины; спирты; высшие жирные к-ты; депрессаторы; пластификаторы; сульфонаты; нитропарафины; хлорпарафины, а из них: пластификатор для поливинилхлорида, парафлю, хлоровакс для огнестойких материалов, синтетич. смазочные масла

Таблица 3.

Основные химические продукты, получаемые из непредельных углеводородов

Углеводороды	Основные методы переработки	Важнейшие продукты и их производные
Этилен C_2H_4	Полимеризация, алкилирование, хлорирование, гидратация, окисление	Полиэтилен, этилбензол → стирол → каучук; дихлорэтан → 1,1,2-трихлорэтан → винилиденхлорид → саран; хлористый этил; хлористый винил; этиловый спирт → ацетальдегид и бутадиен → каучук; этиленхлоргидрин → гликоль → полиэфирная смола (терилен); окись этилена, а из нее: этаноламины, этиленгликоль, полигликоли; уксусный альдегид → уксусная кислота, этиленхлоргидрин, диоксан, этиленциангидрин → акрилонитрил → акриловая кислота, полиакрилонитрил
Пропилен C_3H_6	Полимеризация, гидрохлорирование, оксосинтез, гидратация, алкилирование, окисление	Полипропилен; хлористый аллил → аллиловый спирт → глицерин; альдегиды и спирты; изопропанол → ацетон; изопропилбензол → α-метилстирол → каучук; додецилен → додецилбензол → додецилбензолсульфокислота; окись пропилена → пропиленгликоль; фенол
н-Бутилен C_4H_8	Гидратация, дегидрогенизация, полимеризация, хлорирование, гидроформилирование	Втор-бутиловый спирт; метилэтилкетон; дивинил → найлон и каучук; полибутилен; малеиновый ангидрид; дихлорбутан; амиловый альдегид → амиловый спирт
Изобутилен C_4H_8	Гидратация, полимеризация, сополимеризация, хлорирование, гидроформилирование	Триметилкарбинол; полиизобутилен; диизобутилен → нониловый спирт; бутилкаучук; хлористый металлил; триизобутилен → додецилмеркаптан; трет-бутилфенол → синтетич. смолы; изоамиловый альдегид → изоамиловый спирт
Ацетилен C_2H_2	Полимеризация, хлорирование, гидратация, реакция с NH_3	Бензол; купрен; циклооктатетраен; уксусный альдегид; альдоль; монохлоруксусная к-та; поливинилхлорид; акриловая к-та; хлоропрен; ацетон; поливиниловые эфиры; эфиры акриловой к-ты; акрилонитрил; ацетонитрил; ацеталь; дивинилацетилен; тетрахлорэтан

Таблица 4.

Основные химические продукты, получаемые из ароматических углеводородов

Углеводороды	Основные методы переработки	Важнейшие соединения, их производные и продукты
Бензол C_6H_6	Алкилирование, дегидрирование, хлорирование, сульфирование, окисление, нитрование	Этилбензол \rightarrow стирол \rightarrow полистирол; кумол, из которого получают ацетон и эпоксидные смолы или фенол и бакелит; додецилфенол \rightarrow неионогенные моющие средства; додецилбензол \rightarrow арилсульфонат; фенол, а из него: дезинфекционные вещества, нейлон, капролактан, фармацевтич. препараты, средства для борьбы с вредителями, моющие средства; гексахлоргексан; нитробензол; хлорбензол \rightarrow ДДТ; ангидрид малеиновой к-ты \rightarrow малеиновая к-та
Толуол $C_6H_5CH_3$	Окисление, нитрование	Бензальдегид (красители, душистые вещества); бензойная к-та (консервирующие вещества, лечебные средства и др.); тринитротолуолфтороглюцин; сахарин
Ксилолы $C_6H_4(CH_3)_2$	Окисление	Фталевая, изофталевая и терефталевая к-ты
Этилбензол $C_6H_5C_2H_5$	Дегидрирование, окисление, хлорирование	Стирол \rightarrow полистирол и др. полимеры; ацетофенон \rightarrow лаковые смолы, стирол, ω -хлорацетофенон

2.2. Выделение и разделение углеводородного сырья из нефти и газа

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:

<i>Фракция</i>	<i>T кип., °C</i>
Бензин	20-200
Керосин	175-275
Газойль	200-400
Смазочные масла	Выше 300 (могут перегоняться только в вакууме)
Мазут	-
Пек или кокс	-

Упрощенная схема первичной перегонки сырой нефти представлена на рис. 2.

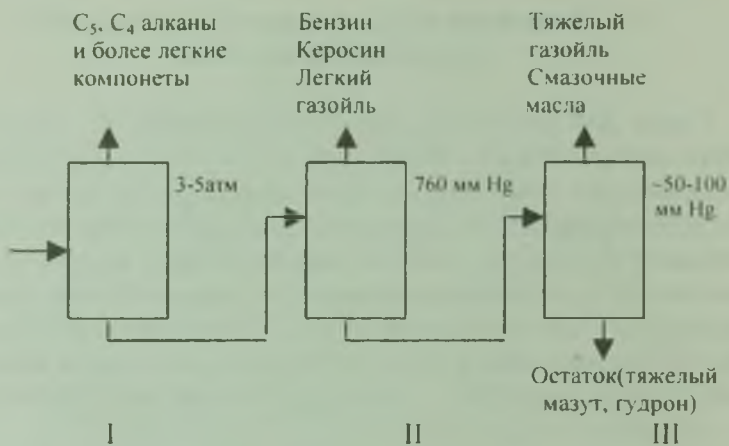


Рис. 2. Первичная перегонка нефти

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.

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 не перегоняющиеся тяжелые остатки.

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

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 эти системы (парожидкостные системы): **простая фракционированная перегонка** (менее 70-100 теоретических тарелок), **сверхчеткая ректификация** (больше 100 теоретических тарелок), **азеотропная перегонка**, **экстракционная 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). Схема этого процесса разделения и режим работы колонн изображены на рис. 3.

Пентановую фракцию можно разделить на изопентан и н-пентан 99%-ной степени чистоты на колонне, аналогичной колонне Г. Процесс разделения сжиженного конденсата (рис. 3) 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.

С помощью сверхчеткой ректификации (колонны с числом теоретических тарелок > 100) можно разделить углеводороды с разницей температуры кипения до 3° . Если разницы в температурах кипения меньше чем 3° , 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 $>$ нафтены $>$ олефины $>$ диолефины $>$ ароматические 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 $0-30^{\circ}$ 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. 4 показана принципиальная схема экстракционной перегонки.

Селективный растворитель подают в верхнюю часть ректификационной колонны А, в середину 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.



Рис. 4. Схема экстракционной перегонки.

Экстракционную перегонку применяют для отделения ароматических углеводородов от нафтенов и других веществ, для отделения нафтенов от парафинов, а также и 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. 5. Поглощающее масло вводят в верхнюю часть абсорбционной колонны, из нижней части которой вытекает так называемое «жирное» масло — растворитель, насыщенный извлеченными углеводородами. «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.

Разделение, которое этот способ позволяет осуществить, 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.

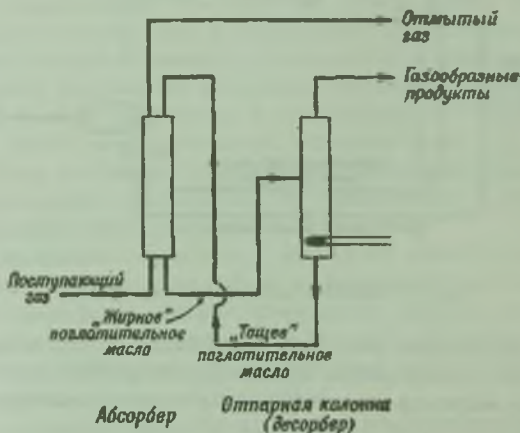


Рис.5. Масляная абсорбция

Системы жидкость – жидкость. Примером разделения систем этого типа служит экстрагирование растворителями, впервые примененное в нефтеперерабатывающей промышленности для очистки керосина и смазочных масел от ароматических углеводородов. Из применяемых в промышленности растворителей следует назвать жидкую двуокись серы, нитробензол, хлорекс (β , β -дихлордиметилвый эфир), фурфурол, фенол, жидкий пропан. В результате получают экстракт (раствор извлекаемых углеводородов в данном растворителе) и раффинат (углеводороды, нерастворимые 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 кристалли-

зация; ее применяют для выделения углеводородов с относительно высокой температурой плавления. В нефтеперерабатывающей промышленности эту операцию давно уже используют для удаления твердого парафина из нефтепродуктов. В промышленности химической переработки нефти ее применяют для выделения п-ксилола из смеси с другими ароматическими C_8 – углеводородами. Такая смесь ароматических C_8 – углеводородов нефтяного происхождения обычно содержит около 50% м-ксилола, по 20% п-ксилола и о-ксилола и 10% этилбензола. Метод основан на разности температур плавления этих углеводородов: п-ксилол (т.пл. $+13,3^{\circ}C$), м-ксилол (т.пл. $-47,9^{\circ}C$), о-ксилол (т.пл. $-25,2^{\circ}C$) и этилбензол (т.пл. $-95^{\circ}C$).

Другим примером этого класса процессов разделения является широкоприменяемая 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 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. 6.

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, десорбированными в отпарной секции аппарата; уголь избирательно поглощает более тяжелые компоненты, которые вытес-

няют 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 газ-лифта в верхнюю часть аппарата. Гиперсорбцию применяют для отделения метана от этана и метана от азота.

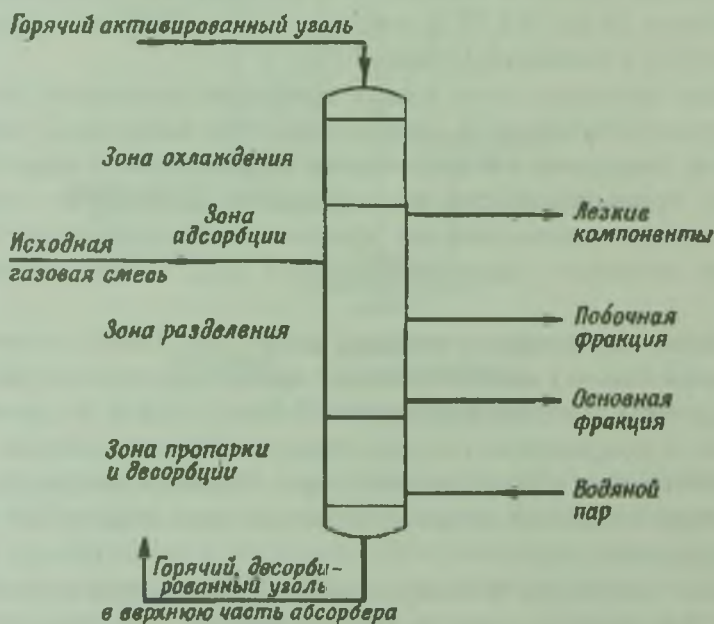
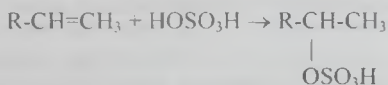


Рис. 6. Гиперсорбция

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 бутан - бутиленовых 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 мочеvine 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 компонентов приведены в нижеприведенной схеме.

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 , бутadiен, 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 , $CH_3-CN=O$

Фракционирование в системе жидкость-жидкость

Экстракция селективными растворителями (фурфуролом, диэтиленгликолем, SO_2 , $C_6H_5NO_2$)

Бензол, толуол, ксилолы, алкилнафталины

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

Фракционирование в гомогенной (газовой или жидкостной) системе

Фракционная кристаллизация
Термические диффузионные процессы

n-Ксилол, углеводороды C_6 , $C_6H_6Cl_6$, нафталин

Разделение углеводородов различных рядов

С применением H_2SO_4

Этерификация
Сульфирование

Олефиновые углеводороды
 C_2-C_4 , изо- C_4
Ксилолы

Химические

С применением комплексных соединений

Координационные соединения донорно-акцепторного типа

C_2H_4 , C_4H_6 и CO в водно-аммиачном растворе, бензол, толуол, ксилолы

Соединения включения

Аддукты

Парафины (с мочевиной), циклопарафины (с тиомочевиной)

Клатраты

C_6H_6 с $Ni(CN)_2NH_3$ и $Ni(CN)_2CH_3-NH_2$, n-ксилол с $Ni(SCN)_2$ и γ -пикколином

Цеолиты

Парафины, изопарафины, олефины и ароматические соединения

3. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

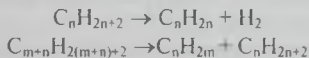
3.1. Термическое разложение углеводородов (крекинг, пиролиз)

Процессы деструктивной переработки, происходящие при термическом разложении 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 – 650⁰С, а пиролизом – термическое разложение, протекающее при температурах выше 650⁰С.

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 целью является получение химического сырья путем пиролиза, в первую очередь, олефинов для нефтехимической промышленности.

Пиролиз парафиновых углеводородов является основным методом получения таких ценных исходных соединений, как этилен, пропилен, ацетилен и низшие диолефины.

При пиролизе парафинов протекают два вида основных реакций: расщепление (разрыв) углеродной цепи и дегидрирование:



Образующиеся олефины способны подвергаться дальнейшим превращениям – разложению и конденсации. Изомеризации парафинов при пиролизе практически не происходит. Термодинамически маловероятна также циклизация.

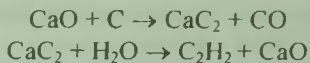
Этан при пиролизе разлагается на этилен, водород и метан, являющиеся первичными продуктами его распада. Вторичными продуктами распада являются ацетилен, углеводороды $C_3 - C_4$, высшие олефины, ароматические углеводороды, образующиеся в небольших количествах. Этан является наилучшим сырьем для получения этилена.

Пропан при пиролизе одновременно деметируется и дегидрируется, поэтому основными продуктами его распада являются этилен, пропилен, метан и водород. n-Бутан при пиролизе одновременно деметируется и претерпевает разрыв молекулы посередине. Реакция дегидрирования имеет меньшее значение. Поэтому в продуктах распада преобладают пропилен и этилен. В продуктах пиролиза изобутана, благодаря сильному дегидрированию, содержатся значительные количества изобутилена и пропилена.

По масштабу и по значимости получаемых продуктов большое значение имеет пиролиз метана (производство ацетилена, сажи).

3.1.1. Производство ацетилена

Первым промышленным способом получения ацетилена, не потерявшим значение и в настоящее время, было получение его исходя из карбида кальция:

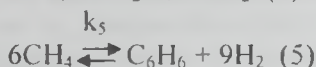
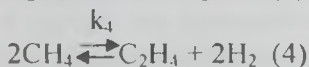
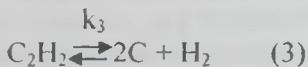
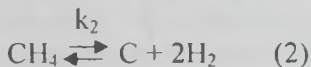
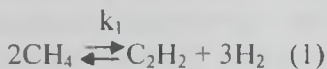


Основную часть всех расходов при производстве карбида кальция составляют затраты на электроэнергию, которая обеспечивает теплом протекание эндотермической реакции при очень высокой температуре (1900 – 1950^oC).

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 раз-

личных температурах реакций, протекающих при пиролизе метана; основными из них являются:



В табл. 5 приведены некоторые термодинамические и термодинамические характеристики трех основных реакций, протекающих при получении ацетилена пиролизом метана. Как видно из этих данных, температуру можно разделить на три зоны: ниже 1000°C , при которой метан почти полностью разлагается на C и H_2 ; $1200 - 2000^\circ\text{C}$, при которой может протекать значительная конверсия метана в ацетилен, и выше 2000°C , при которой степень конверсии в ацетилен теоретически очень велика.

Таблица 5

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

$2\text{CH}_4 \xrightleftharpoons{K_1} \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$		$\text{CH}_4 \xrightleftharpoons{K_2} \text{C} + 2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2 \xrightleftharpoons{K_3} 2\text{C} + \text{H}_2$
$(\Delta H_{298} = 91 \text{ ккал/моль};$ $\Delta G = 96\,290 - 64,7 T \text{ кал/моль};$ $\Delta G^\circ = 0 \text{ при } 1220^\circ\text{C})$		$(\Delta H_{298} = 20,4 \text{ ккал/моль};$ $\Delta G^\circ = -21\,470 + 26,0 T \text{ кал/моль};$ $\Delta G^\circ = 0 \text{ при } 552^\circ\text{C})$	$(\Delta H_{298} = -54 \text{ ккал/моль};$ $\Delta G^\circ = 53\,350 - 12,7 T \text{ кал/моль};$ $\Delta G^\circ = 0 \text{ при } 3923^\circ\text{C})$
температура $^\circ\text{C}$	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

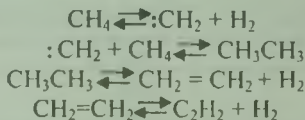
Как видно из табл. 5 в области рабочих температур существующих промышленных установок – 1500 – 1600⁰С, равновесными продуктами реакции пиролиза метана должны быть в основном углерод и водород. Практически они и являются основными продуктами реакции, если время ее достаточно для достижения равновесия. Однако относительные скорости реакции (1) и (2) при данных температурах таковы, что до достижения равновесия в реакционной смеси, имеется 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 – 1600⁰С.

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.

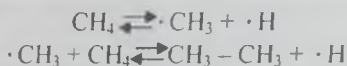


Этилен может образоваться и из двух метиленовых радикалов:



Механизм 2.

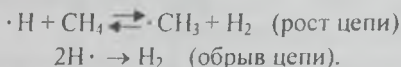
По второй схеме этан является продуктом реакции метильных радикалов, образованных на одном из первых этапов реакции:



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, осуществляется относительно легко. Обычно в поток горячих газов впрыскивают воду. Последней задачей, которую предстоит разрешить технологю, 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 электродуговых печах, приобрел промышленное значение с 1940 г. Метан быстро пропускают через вольтовую дугу между металлическими электродами. Используют постоянный ток напряжением около 8000 в. Скорость прохождения газа через дугу около $1000 \text{ м}^3/\text{сек}$; температура дуги около 5000°C , а температура, до которой нагреваются газы, около 1600°C . Выходящие газы мгновенно охлаждаются (до $150 - 200^\circ\text{C}$) впрыскиванием воды.

На рис. 7 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 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 кВт·ч/кг неочищенного ацетилена.

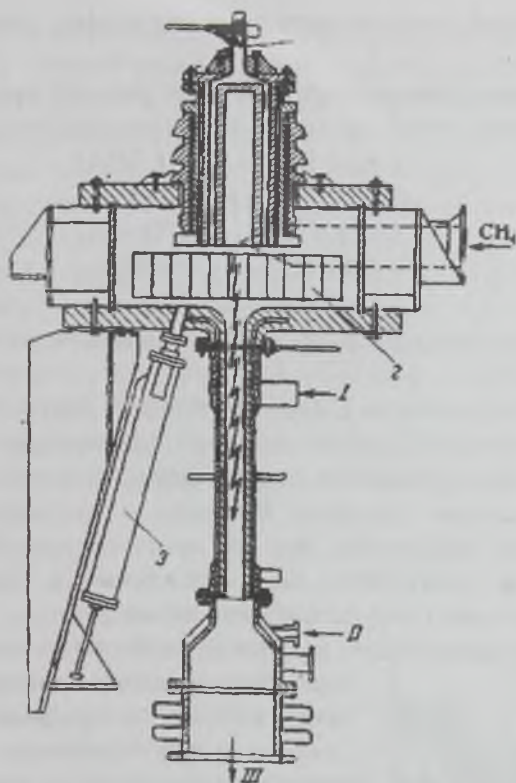


Рис. 7. Реактор для электрокрекинга метана:

I — верхний электрод; 2 — вентилятор 3 — дополнительный электрод для зажигания. I и II — вода; III — продукты реакции.

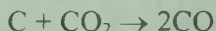
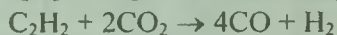
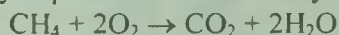
Автотермический пиролиз. Этот процесс часто называют парциальным окислением, неполным горением или термоокислительным пиролизом. Этот метод основан на нагреве за счет теплоты сгорания (внутреннего сожжения) метана (или другого углеводородного сырья) при недостаточной подаче кислорода.

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:



Поскольку необходимо достичь температуру не ниже 1500°C , 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.

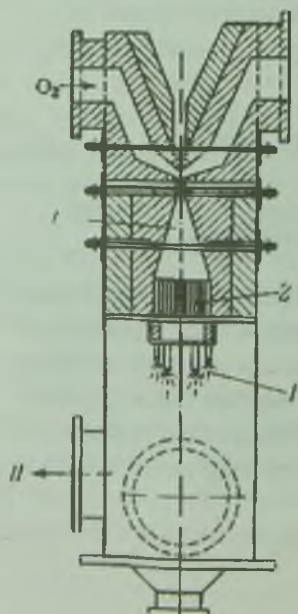


Рис. 8. Реактор для получения ацетилена из метана неполным сжиганием:

1 — смесительная камера; 2 — устройство для распределения пламени. 1 — охлаждающая вода; II — газы реакции.

На рис. 8 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 подгрева в зоне смешения обычно ограничивается температурой около 600-700⁰С. С этой же целью применяется специальный «блок горелки», предотвращающий обратное проскакивание пламени в зону смешения. Скорости подачи газа через зону смешения и блок горелки также подбираются таким образом, чтобы предотвратить обратное проскакивание пламени. Закаливание реакционного газа производится впрыскиванием тонко распыленной воды непосредственно за зоной сгорания.

«Закаленные» газы пиролиза имеют следующий состав:

	<i>объемн. %</i>
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. Несорбированные 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.

Для производства 1 т ацетилену 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 можно использовать для синтезов аммиака и метанола. Таким образом, установка может быть комбинированным предприятием для производства ацетилену и синтез-газу.

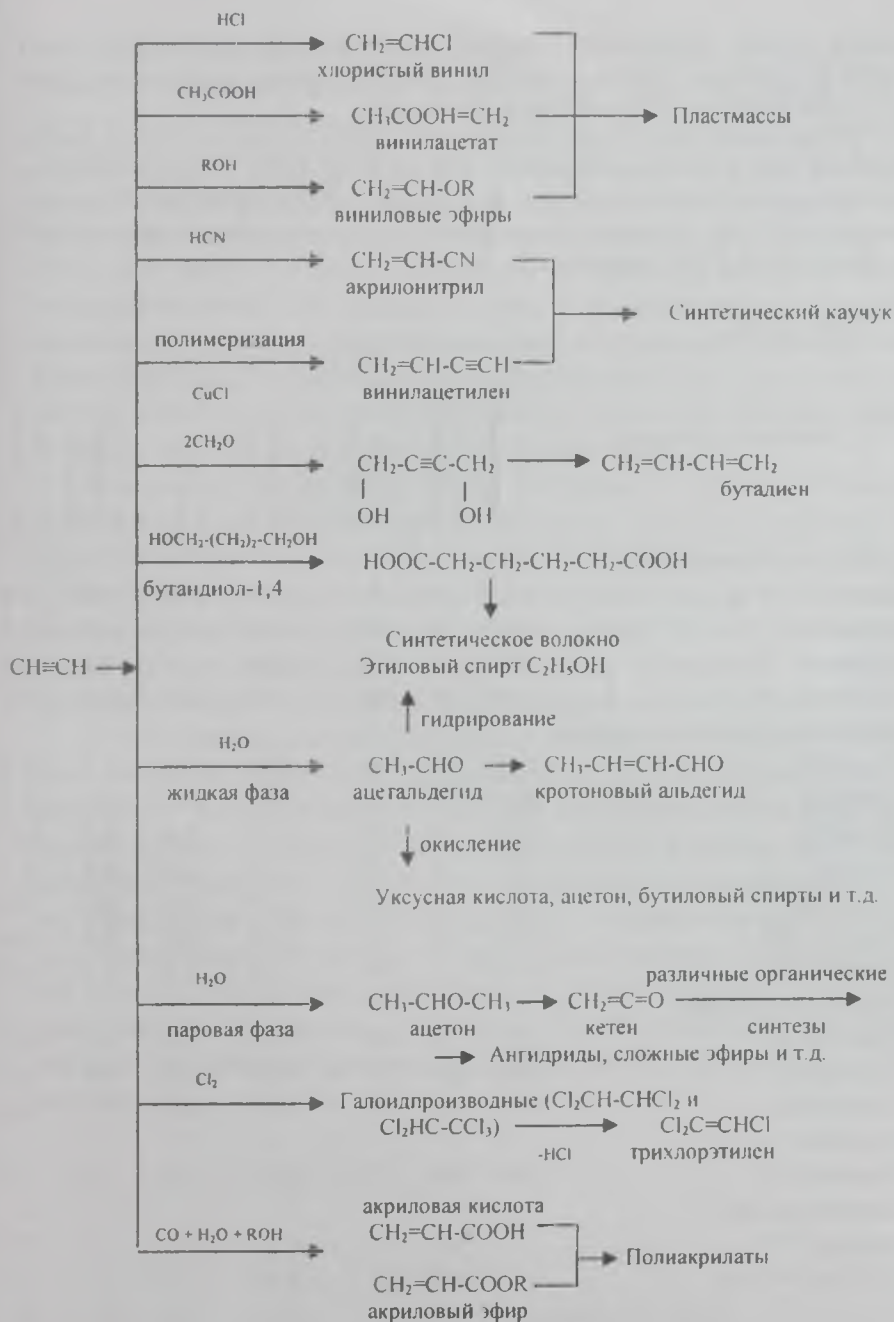
Промышленное применение ацетилену. Если раньше ацетилен использовали в основном для автогенной сварки, то в настоящее время более 50% его используют в качестве сырья для производства химических продуктов.

Основными продуктами, которые вырабатываются из ацетилену, являются мономеру (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 (хлорэтилену); применяющиеся в качестве растворителей. В нижеприведенной схеме приведены основные промышленные синтезу на основе ацетилену.

3.1.2. Производство сажи

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

Существуют 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. Существует еще два способа производства сажи неполным сжиганием, имеющие меньшее значение: процессы производства ламповой и ацетиле-



новой сажи. Промышленностью выпускается 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. 6 представлены свойства ряда сортов сажи, выпускаемые фирмой «Кэбот блэкс»: размер частиц, удельная поверхность по адсорбции азота и рН водно-сажевой суспензии.

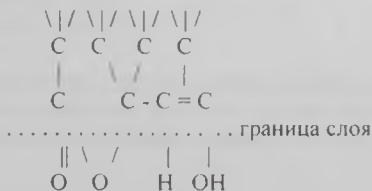
Таблица 6

Название сортов сажи	Физические свойства сажи						
	Условное обозначение	Диаметр частиц, м μ	Удельная поверхность, м 2 /г	Абсорбция масла, мл/г	Зола, %	рН водной суспензии	Летучие вещества
Канальные сорта сажи							
Сферон С	CC	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

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 разветвленных трехмерных цепей. Эти агрегаты образуют так называемую «вторичную структуру». Все частицы сажи сложены из параллельных плоских слоев графитовой решетки размером около 20\AA , 3-5 слоев решетки образуют элементарный кристаллит толщиной около 12\AA . 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.

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°C в отсутствие кислорода; при этом водород выделяется в виде молекулярного водорода, а кислород в виде CO и CO_2 . 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:



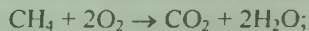
Присутствие в саже летучих веществ (примерно 1% в печной саже и от 5 до 17 % в канальной) оказывает значительное влияние на свойства сажи, применяемой в резиновом производстве и в производстве наполнителей для типографических красок и других красителей. С повышением количества летучих веществ снижается 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.

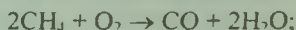
Образование сажи в пламенах. Сажа при неполном сгорании углеводородного сырья образуется как при термическом разложении сырья (аналогично процессу получения ацетилена неполным сжиганием), так и за счет разложения CO, образовавшейся по реакции неполного окисления углеводорода.

В случае метана:

реакции сгорания



$$\Delta H = -212 \text{ ккал/моль}$$



$$\Delta H = -6,1 \text{ ккал/моль}$$

реакции образования
сажи



$$\Delta H = 20,4 \text{ ккал/моль}$$



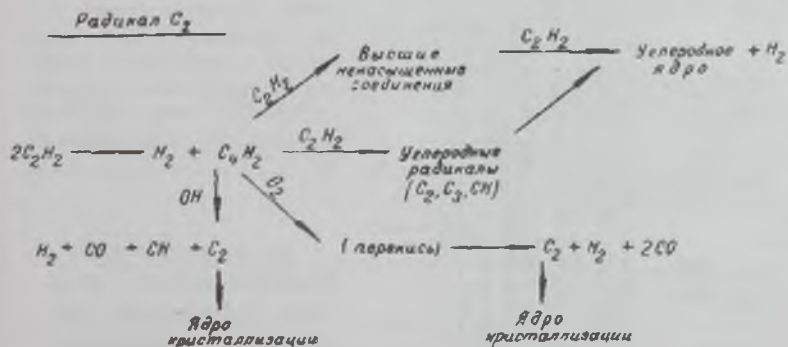
В настоящее время существуют три гипотезы механизма образования и роста частиц сажи при сжигании углеводородов в кислороде или воздухе: теория термического распада, теория

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 образование свободных радикалов $\cdot\text{CN}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{C} - \text{C}\cdot$ 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).



Радикал CN



Радикал OH



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 двуокси 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. 9.

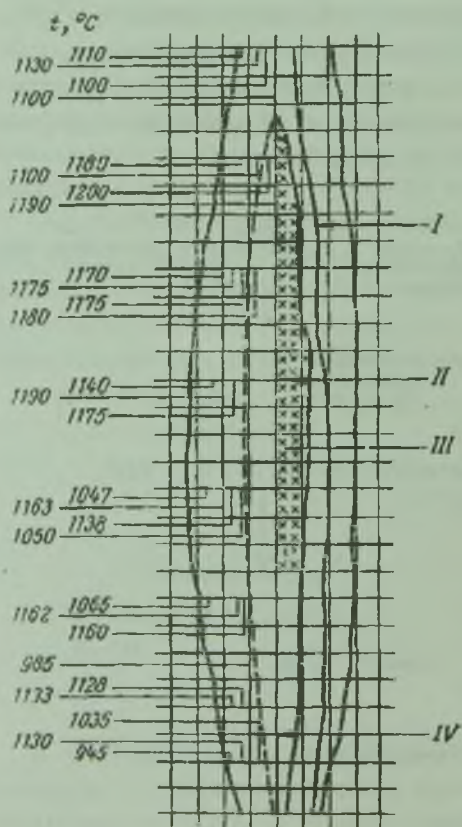


Рис. 9. Распределение зон горения и соответствующих им температур для пламени обычной формы: I — зона максимальной температуры в несветящейся области; II — зона начальной светимости; III — зона отложения углерода; IV — несгоревший газ.

Термическую сажу в промышленности получают термическим разложением углеводородного сырья с косвенным нагревом до 800 — 1000⁰С.

Промышленные процессы производства сажи

Канальный процесс. Этот процесс схематически представлен на рис. 10. 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.

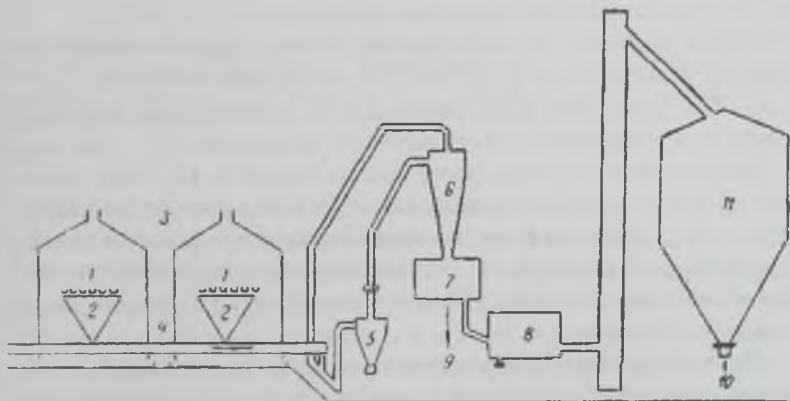


Рис. 10. Канальный процесс производства сажи.

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 $190 - 400 \text{ кг/м}^3$.

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 $300 - 540^\circ\text{C}$ и доступе атмосферного воздуха. Количество летучих, удерживаемых вместе с хемисорбированным кислородом 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 350 \AA , 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 м^3 метана, что составляет всего 3- 5 % 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. 11 показана установка для производства печной сажи, работающей как на газовом, так и жидком сырье.

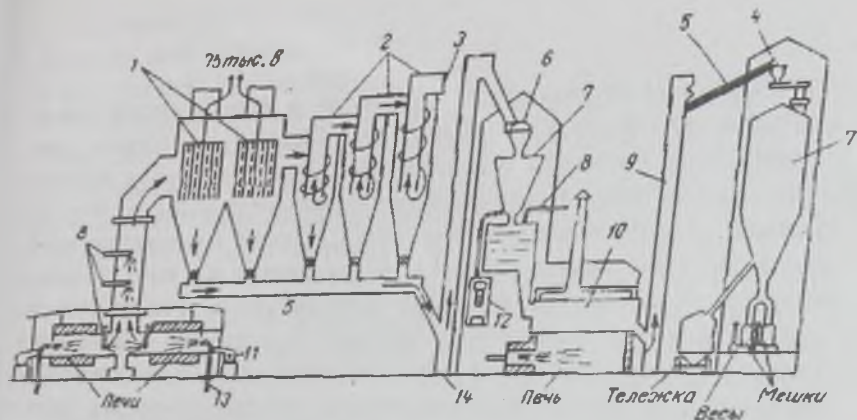


Рис. 11. Установка для получения печной сажи:

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.

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

По сравнению с канальным печной процесс дает более высокий выход продукта — $140\text{--}160 \text{ г/м}^3$ метана ($\sim 25\text{--}30\%$ от теоретического).

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. 12). Процесс осуществляется в печах периодического действия. Установка состоит из двух печей, диаметром $4\text{--}5 \text{ м}$ и высотой $7\text{--}8 \text{ м}$, 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 900-1400⁰С. 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 рабочего 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.

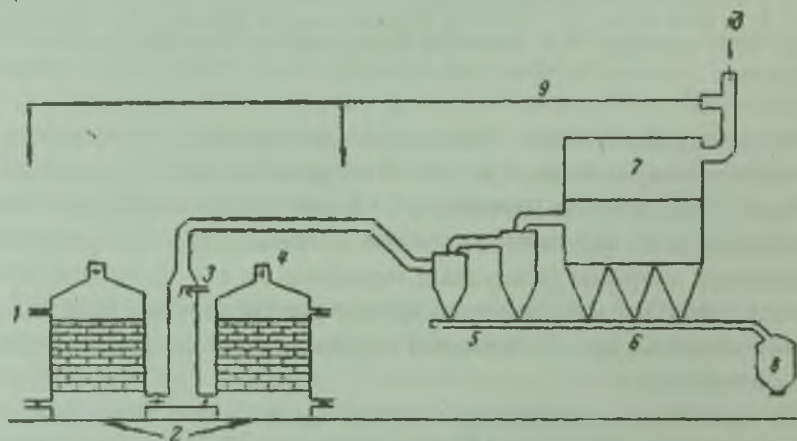


Рис. 12. Термический процесс производства сажи.

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.

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 2-3 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.

3.2. Окислительная конверсия углеводородов в синтез-газ

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

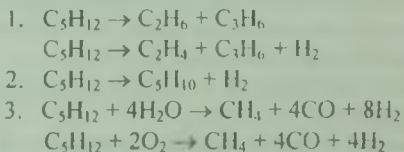
Процесс окислительной конверсии углеводородов, а также любого углеродсодержащего органического материала, лежит в основе давно известных промышленных методов газификации жидких и твердых топлив для получения горючих газов. Сущность процесса заключается в превращении органической массы топлив в горючие 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, полукокс, торф, древесина, 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, газ кислородного дутья.

Основной реакцией данного процесса является взаимодействие раскаленного угля и паров воды при температуре около 1200°C :



Газификация жидких топлив - процесс превращения жидких топлив в горючие газы путем расщепления молекул углеводородов, сопровождаемое 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 экзотермическая реакция 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 сырья. 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.

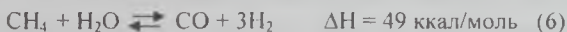
При взаимодействии углеводородов с водяным паром и кислородом увеличивается выход газа (по сравнению с процессом расщепления), и его состав изменяется в сторону образования CO, H₂ и CH₄, уменьшается саже- и коксообразование. Применение катализаторов в процессах газификации увеличивает скорости реакций, дает возможность снизить температуру процесса на 100-150⁰С, уменьшает саже- и коксообразование.

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

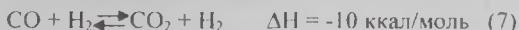
3.2.1. Окислительная конверсия метана в синтез-газ

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 H₂O (пар) – так называемая конверсия водяного газа:



[Смещению равновесия этой реакции вправо способствует понижение температуры. Константа равновесия реакции (K_p) уменьшается при увеличении температуры (при 686⁰С она равна 1,9, а при 1500⁰С – 0,2. При необходимости получения водорода

$$K_p = \frac{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

необходимо сместить равновесие в сторону образования CO_2 ; это достигается введением большого избытка водяного пара.]

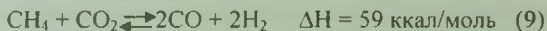
Суммарную реакцию можно выразить уравнением:



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 $700\text{-}800^\circ\text{C}$, вторая – конверсия CO [реакция (7)] при температуре $400\text{-}500^\circ\text{C}$. Процесс в целом протекает с увеличением объема, поэтому 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:



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

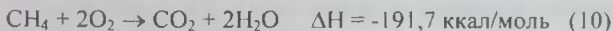
На практике для быстрого достижения равновесия (увеличение скорости реакции) и снижение температуры протекания процесса пользуются катализаторами, из которых наиболее час-

то применяют никель на инертном носителе, промотированный окисями магния или алюминия.

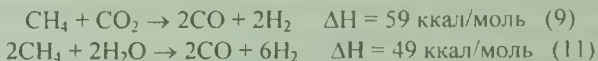
Метано-паровой процесс с целью получения водорода в промышленности проводят под небольшим давлением (6-7 атм). Сначала смесь метана и водяного пара пропускают при 870°C через трубчатый реактор, наполненный катализатором (Ni, MgO) и обогреваемый сжиганием газа. Выходящие из реактора газы состоят почти 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°C над 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 сжигания 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 полностью реагирует с частью метана с образованием воды и двуокиси углерода:



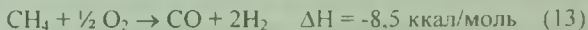
Затем за счет выделяющегося при этой реакции тепла следуют более медленные эндотермические реакции образовавшихся двуокиси углерода и воды с избытком метана, приводящие к получению смесей окиси углерода и водорода:



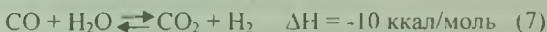
Уравнение суммарной реакции имеет следующий вид:



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 СО по реакции (7) при ~500°С. Соотношение СО и H₂ в конечном счете определяется температурой процесса и соотношением количеств водяного пара и двуокиси углерода.

3.2.2. Применение синтез-газа в нефтехимической промышленности

Синтез-газ (СО + H₂) является исходным сырьем большей части промышленного основного органического синтеза. Применение синтез-газа можно разбить на два вида: 1) применение водорода и 2) применение окиси углерода и его смеси с водородом, т.е. собственно синтез-газа.

Получение водорода из синтез-газа и его применение. 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.) производство его окислительной конверсией является наиболее экономичным, а потому наиболее широкоприменяемым.

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 $700^\circ C$ 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.

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

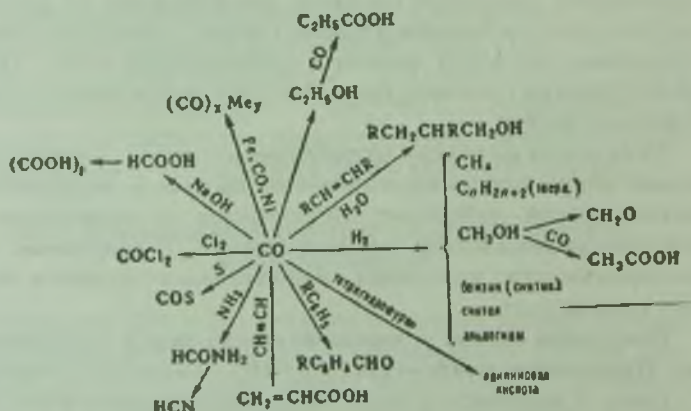
Получение оксида углерода из синтез-газа и его применение. Применение синтез-газа ($CO + H_2$). Монооксид углерода и его смесь с водородом (синтез-газ) являются чрезвычайно ценным сырьем для основного органического синтеза, поэтому конверсия метана в синтез-газ относится к наиболее масштабным нефтехимическим процессам.

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

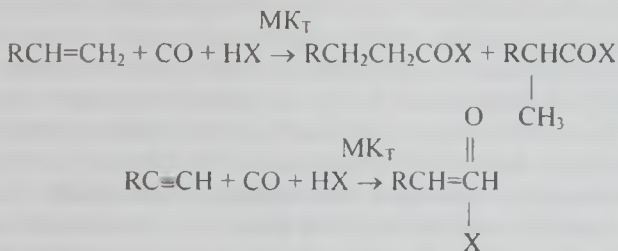
На основе окиси углерода можно синтезировать практически все кислородсодержащие органические соединения. Среди промышленно важных синтезов на основе окиси углерода прежде

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 Реппе, оксосинтез и др.). Подавляющее большинство этих синтезов являются каталитическими, 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 окиси углерода и его смеси с водородом (синтез-газ). Ниже кратко рассмотрены некоторые из этих синтезов.



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



МК_T = металлокомплексный катализатор;
 X = OR, SR, NHR, NR₂, 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 переходных металлов (источники окиси углерода). Второй – во взаимодействии алкенов с оксидом углерода в присутствии каталитических количеств комплексов переходных металлов.

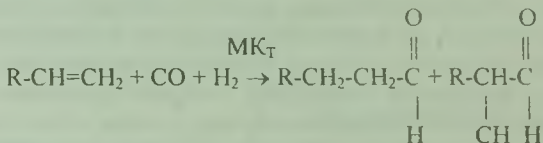
Синтез синтетического жидкого топлива (синтез Фишера – Тронша). Ф.Фишер и Г.Тронш в 1926 г. показали, что из СО и Н₂ в присутствии катализаторов (металлы VIII группы) при 200-400⁰С и 1-10атм можно получить смесь парафинов с примесью олефинов, которая может применяться взамен бензина («синтин»). Производство синтина в Германии во время 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 СО и Н₂, равным 1:2. Синтез метанола из СО и Н₂ протекает по обратимой экзотермической реакции:



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 300⁰С и давлениях 300-500 атм.

Оксосинтез (реакция гидроформилирования) является очень важной и весьма крупной областью применения синтез-газа. Синтез основан на присоединении окиси углерода и водорода к олефинам, в результате которого образуются альдегиды. Реакция открыта в тридцатых годах Реленом (Германия). Так как формально результатом реакции является присоединение атома водорода и формильной группы (СНО) к двойной связи, реакцию часто называют реакцией гидроформилирования:



Реакцию проводят при температуре 100-180⁰С и под давлением 100-200 атм в присутствии гомогенных металлокомплексных катализаторов (МК_T). Процесс гидроформилирования исторически был первым примером крупнотоннажного промышленного производства, основанного на использовании гомогенного катализа. В настоящее время этим способом производится свыше 4 млн. т альдегидов и их производных. В качестве катализаторов используются гидрокарбонильные комплексы Со и Rh.

3.3. Окисление

Окислением называют процессы, связанные с введением в молекулу органического соединения кислорода или отщеплением от нее одного (или более) атомов водорода и других электроположительных элементов. Следовательно, описанные выше методы производства ацетилена и синтез-газа окислением угле-

водорода 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 неорганические 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 они осуществимы.

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
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	-10,5	-13,9
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-8,5	-20,6
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-30,6	-26,9
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-68,3	-68,5
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-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 (гомогенная, 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 (ато-

мы, 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 в том, что разложение и образование формальдегида идут почти с одинаковой скоростью.

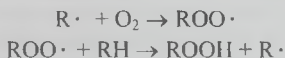
Для того чтобы избежать превращения сырья в продукты полного окисления (горения) и в то же время достичь достаточно большой степени конверсии его в необходимые продукты окисления, берут большой избыток сырья (соотношение кислорода и углеводорода 1:10 – 1:20) и применяют рециркуляцию.

3.3.1. 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 затруднений. 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 образования его окислов (полное окисление).

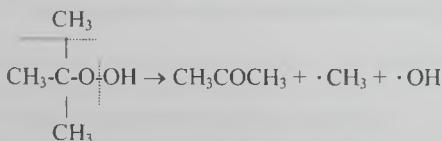
Механизм реакций окисления. Окисление углеводов кислородом протекает по цепному радикальному механизму как в жидкой, так и в газовой фазах. По этому механизму предполагается образование свободных алкильных и перекисных радикалов и гидроперекисей углеводов. За счет распада последних образуются кислородсодержащие 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 другие).

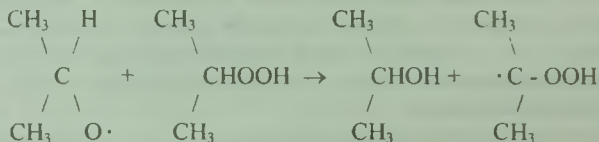
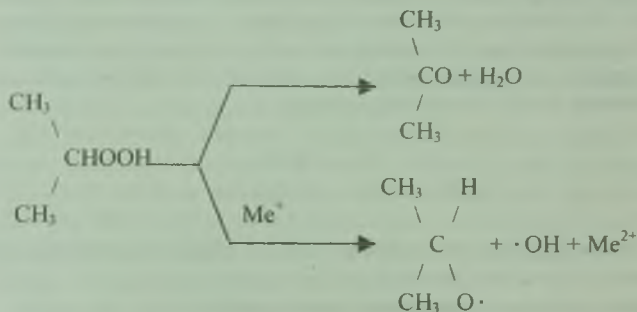
При разложении гидроперекисей третичных алкилов сначала разрывается связь O-O, а затем отщепляется радикал, который слабее других радикалов связан с атомом углерода, расположенном в α -положении к перекисной группе:



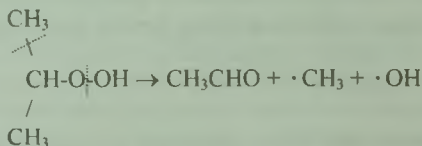
У несимметричных гидроперекисей третичных алкилов самой слабой связью C-C является та, которая удерживает алкил с наибольшим числом атомов углерода.

Гидроперекиси вторичных радикалов разлагаются по нескольким направлениям. При низкой температуре образуются кетоны; одновременно получают спирты, особенно в присут-

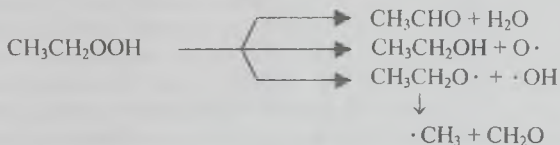
ствии катализаторов (поливалентных металлов). Разложение при низкой температуре протекает по следующей схеме:



При высокой температуре в газовой фазе разрыв происходит по связи O-O и по слабейшей из соседних с кислородом связей C-C, как в случае гидроперекисей третичных алкилов. В этом случае продуктами окисления являются альдегиды:



Гидроперекиси первичных алкилов разлагаются так же, как и гидроперекиси вторичных алкилов. При разложении могут получаться альдегиды или первичные спирты.



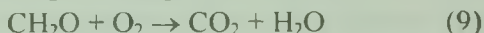
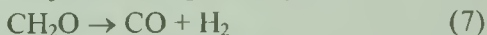
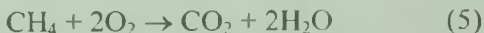
Определение места в молекуле углеводорода, на которое первоначально направляется действие кислорода, находится в соответствии с обычными представлениями, существующими в органической химии, а именно: в первую очередь действие кислорода испытывает третичный атом углерода, затем вторичный и, наконец, первичный, что отвечает порядку ослабления связи С-Н.

Метан и его гомологи реагируют с кислородом в газовой фазе при температуре от 250°С 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, составляет небольшую 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.

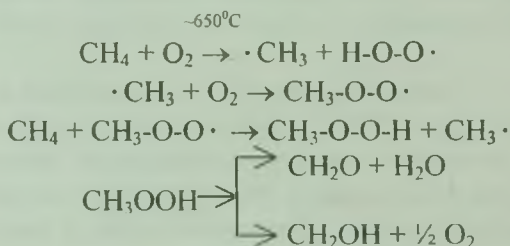
Для нефтехимии наибольший интерес представляют окисление метана (получение формальдегида и метанола) и окисление высших парафинов (получение жирных кислот).

Газофазное окисления метана (природного газа) для получения формальдегида и метанола. Метан при атмосферном давлении не окисляется с заметной скоростью ниже 600°С, 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 сколько-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 получения 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 сек) 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.13.

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% метанола и 63% воды. Выход формальдегида (в пересчете на 100%-ный) 120 г на 1 м^3 метана (около 10%).

Формальдегид используют в водном растворе или в виде твердого легко транспортируемого параформальдегида, который

получают концентрированием в вакууме водных растворов формальдегида.

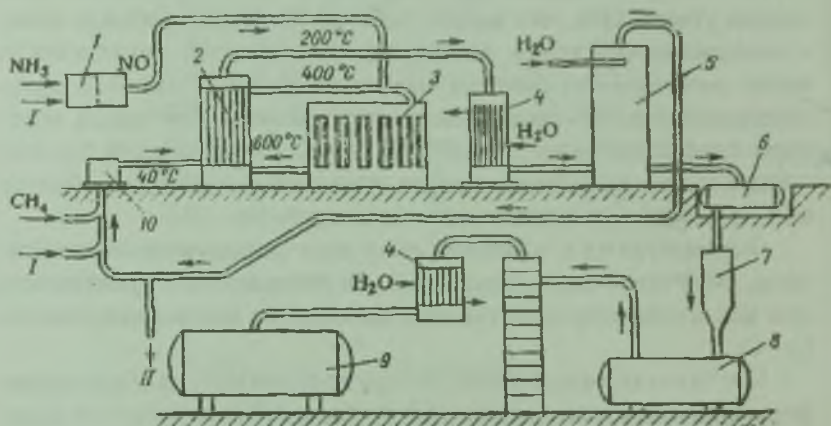


Рис. 13. Схема установки окисления метана в формальдегид:

1 — конвертор; 2 — теплообменник; 3 — реактор с нихромальными 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.

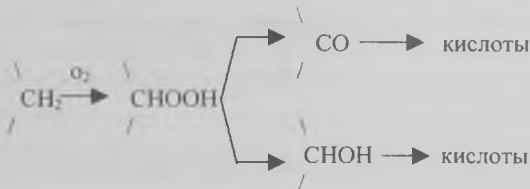
Основной целью этих процессов является получение кислот, аналогичных тем, которые входят в состав природных жиров ($C_{12}-C_{18}$), применяемых для производства моющих веществ. В последние годы расширено производство насыщенных спиртов ($C_{12}-C_{18}$) и дикарбоновых кислот этим же процессом.

Установлено, что при окислении в жидкой фазе высших парафинов образуются в основном (до 50%) жирные кислоты, которые содержат в среднем вдвое меньше атома 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, идентифицированная 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. = $48-52^{\circ}C$.

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.

Промышленные процессы окисления высших парафинов. Процесс проводят в периодически действующих реакторах из нержавеющей кислотоупорной стали при $100-180^{\circ}C$ и 1-20 атм. Условия реакций могут изменяться в широких пределах. Иногда применяют растворимые катализаторы – стеараты цинка и марганца, нафтенат кобальта и, чаще всего, перманганат калия (около 0,1%).

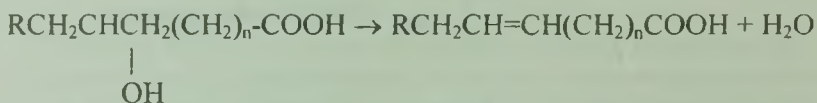
Периодический процесс при $130^{\circ}C$ и степени конверсии в продукты окисления около 50% требует времени контакта 15-30 ч. Это время может быть уменьшено увеличением давления.

Продукты реакции представляют собой смеси жирных кислот, окси- и кетокислот, сложных эфиров, лактонов и неомыляемых веществ (неокисленного парафина, спиртов и кетонов).

Выход вторичных продуктов (оксикислот и сложных эфиров) возрастает с увеличением конверсии, поэтому процесс обычно проводят со степенью конверсии не выше 50%. Кислот-

ное число полученной смеси в зависимости от технологических условий составляет 60-100, число омыления 100-200.

Выделить жирные кислоты из реакционной смеси довольно трудно. Существуют несколько способов. Сначала экстрагируют теплой водой низшие кислоты (муравьиную, уксусную, пропионовую), затем омыляют оставшиеся кислоты и гидролизуют сложные эфиры и лактоны щелочами под давлением при 150⁰С. Из продуктов гидролиза выделяют отстаиванием и возвращают в сырье неомыляемую фракцию – верхний слой; нижний представляет собой водный раствор мыл, в котором кроме натриевых солей жирных кислот содержатся соли оксикислот. При нагревании раствора (300-350⁰С и 80-120 атм) в трубчатой печи происходит дегидратация оксикислот с образованием ненасыщенных кислот



Снижение давления на выходе из печи приводит к испарению оставшихся летучих неомыляемых компонентов из массы расплавленного мыла. Повторным растворением массы в воде и подкислением раствора (H₂SO₄ или CO₂) выделяют кислоты; в результате перегонки последних с парами воды в вакууме (3 мм рт. ст.) получают следующие фракции кислот:

с 4-9 атомами углерода; содержит от 7 до 15% всех кислот; фракцию можно использовать в качестве смачивающего агента и пенообразователя в жидкостных огнетушителях;

с 10-20 атомами углерода – основная фракция; содержит 40-50% всех кислот (из них около 82 % насыщенных кислот нормального строения, около 7% ненасыщенных и около 10% окси- и кетокислот); ее используют в производстве мыл вместо пищевых жиров;

с 20-25 атомами углерода; содержит около 2,5% всех кислот; фракцию используют в производстве смазок и специальных мыл;

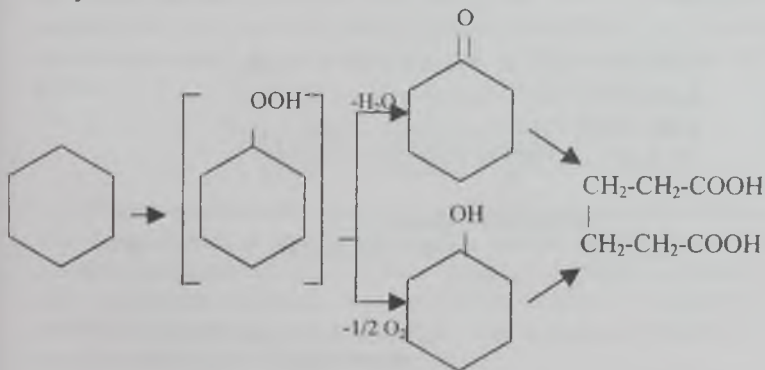
с числом углеродных атомов более 25; содержит 5-20% всех кислот; ее используют в производстве технических вазелинов и консистентных мыл.

Этот процесс приобретает все большее значение благодаря широкому использованию жирных кислот, получаемых в результате окисления парафина.

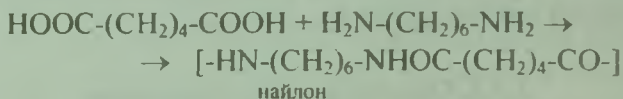
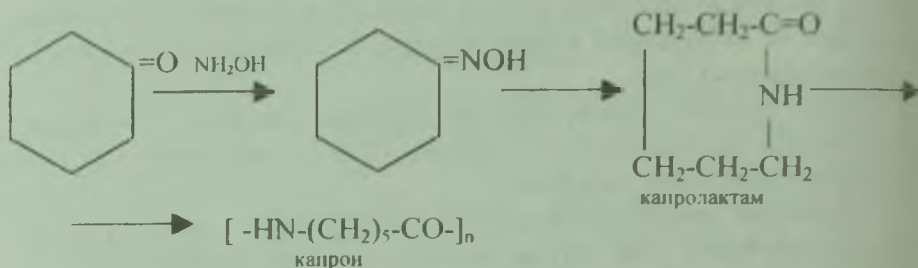
Развитие процессов окисления парафинов открыло перспективу получения этим путем высших спиртов, используемых в производстве моющих веществ, и дикарбоновых кислот – сырья для получения пластических материалов.

3.3.2. Окисление циклоалканов

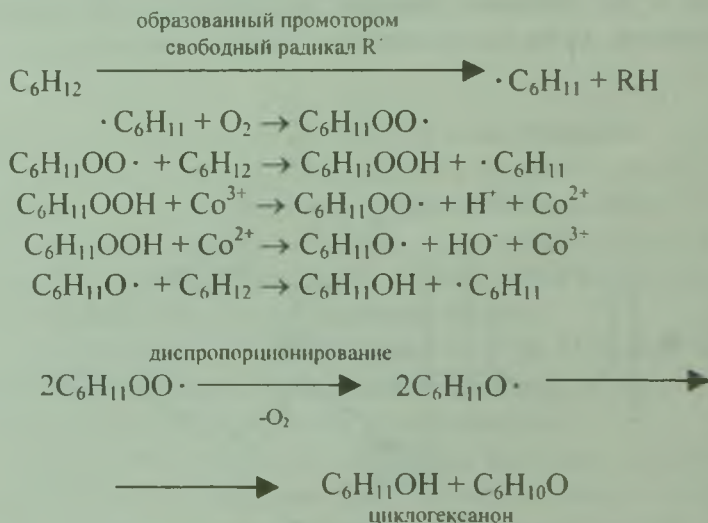
Самым важным процессом окисления нафтенов является окисление циклогексана в циклогексанон и адипиновую кислоту. Адипиновую кислоту получают окислением циклогексана в одну или в две ступени. Вначале получают циклогексанол и циклогексанон, затем последние окисляют в адипиновую кислоту:



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 3-5 атм и 120-130⁰С 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 и др.) реакцию проводят при небольших степенях конверсии (10-25%) и интенсивной рециркуляции циклогексана. Выход циклогексанона доходит до 60-65%.

Циклогексанон можно выделить из продуктов реакции (после промывки и щелочного гидролиза кислот и сложных эфиров) азеотропной перегонкой, экстракцией водой или через его бисульфитное производное.

Для второго этапа – окисления в адипиновую кислоту, используют чистую смесь циклогексанона и циклогексанола. Существует непрерывный метод выделения, нашедший применение в промышленности: при 80⁰С и времени контакта 5 мин смесь обрабатывают 50-60%-ной азотной кислотой; катализатор состоит из солей меди и ванадия. Весовое соотношение HNO₃ (в пересчете на 100%-ную) и окисляемой смеси составляет 2,5-6.

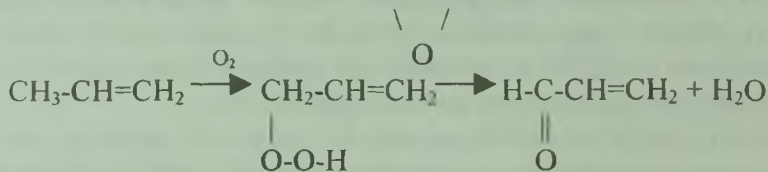
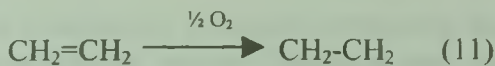
Выделение адипиновой кислоты из продуктов реакции требует удаления окислов азота, что достигается продуванием горячего воздуха (90⁰С), и летучих продуктов окисления низших жирных кислот (перегонкой с водяным паром) и упариванием остаточной воды, из которой кристаллизуется адипиновая кислота.

3.3.3. Окисление алкенов

Из многочисленных реакций окисления олефинов кислородом применение в промышленности нашли лишь немногие: прямое окисление этилена в окись этилена, пропилена в акролеин и н-бутенов в малеиновый ангидрид. Однако последнее из названных производств сокращается, так как малеиновый ангидрид более выгодно получать из бензола.

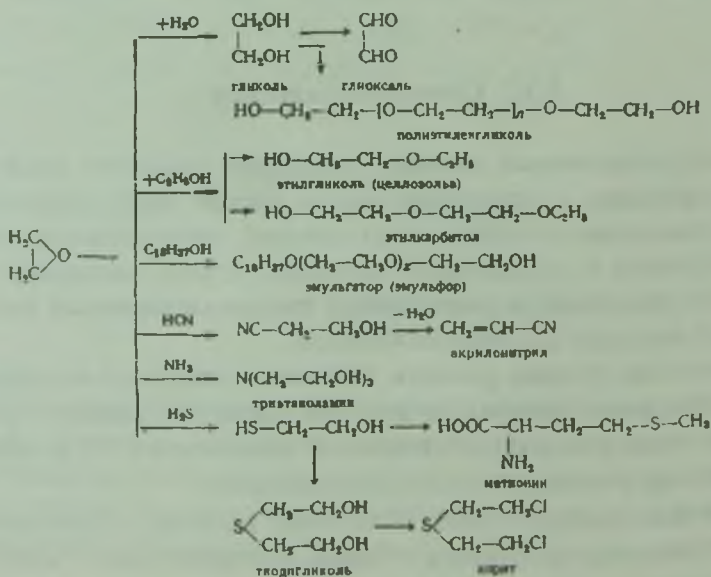
Основными типами реакции окисления олефинов являются: 1) реакции присоединения по двойной связи и 2) реакции замещения у атома углерода в аллильном положении (т.е. у атома, находящегося в α-положении к двойной связи).

Примером первого типа окисления является образование окиси этилена при окислении этилена, а второго типа – образование акролеина при окислении пропилена:

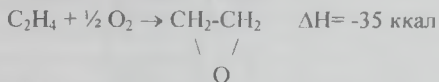


Эти типы превращения не являются единственно возможными. В зависимости от условий процесса могут иметь место и другие превращения, приводящие к образованию различных побочных продуктов.

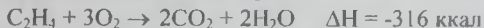
Окисление этилена в окись этилена [реакция (11)] в настоящее время является основным методом производства окиси этилена. Реакция протекает в присутствии металлического серебра. Значение этого процесса для химической промышленности определяется многообразием продуктов, получаемых из окиси этилен (см. нижеприведенную схему). Кроме того, метод прямого окисления этилена имеет ряд преимуществ перед другим промышленным способом получения окиси этилена через этиленхлорхидрин.



Прямое окисление этилена обычно производят при 200-300⁰С, пропуская его в смеси с газами, содержащими молекулярный кислород, над катализатором – серебром на носителе. При этом одновременно протекают две основные реакции: реакция неполного окисления этилена в окись



и полное сжигание этилена в CO₂ и H₂O



Основной трудностью при осуществлении процесса является установление таких рабочих условий, при которых соотношение между скоростями этих двух экзотермичных 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 260-290⁰С. 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 этилен-воздушной смеси, содержащей 4-5% этилена, при 200-240⁰С, атмосферном давлении, времени контакта 1-5 сек. Катализатором 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. 14); в первом подвергается

конверсии наибольшая часть этилена, во втором окисляется оставшийся (2-5%) 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%.

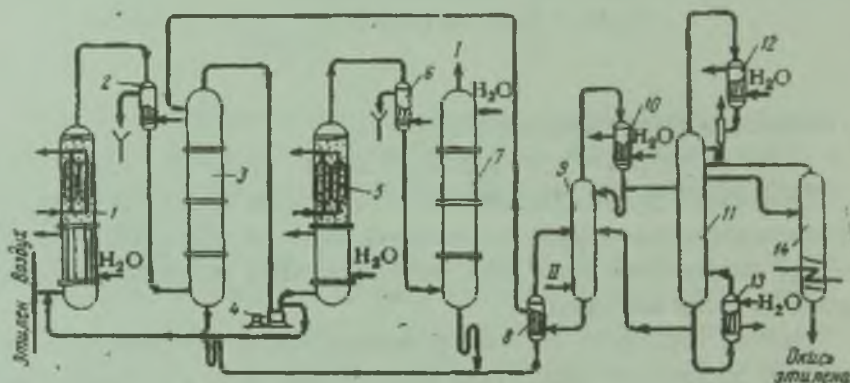


Рис. 14. Схема установки окисления этилена в псевдооживленном слое катализатора:

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.

Окись этилена выделяют из газовой смеси продуктов реакции отмывкой водой под нормальным или повышенном давлении; после перегонки водного раствора получают окись этилена высокой степени очистки.

3.3.4. Окисление ароматических углеводородов

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. В начале окисляются боковые цепи в условиях ана-

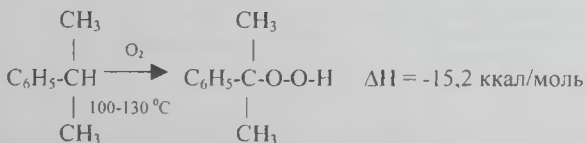
логичных окислению парафинов. В более жестких условиях происходит разрыв цепи у атома углерода в α -положении к ароматическому ядру и образуются ароматические кислоты. Атомы углерода в ароматическом ядре окисляются, как правило, непосредственно после окисления алкильных цепей. Полициклические ароматические 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 мета- и параксилолов, фенола и ацетона окислением изопропилбензола.

В табл. 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.

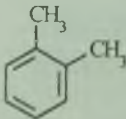
Скорость окисления кумола кислородом в системе газ-жидкость достаточно велика, даже без инициаторов, благодаря высокой реакционной способности атомов водорода, связанных с третичными атомами углерода, расположенных в α -положении к ароматическому кольцу:



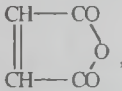
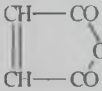
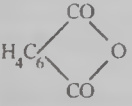
Эта реакция обладает всеми характерными особенностями автоокисления, протекающего по радикальному механизму с относительно большим периодом индукции и без промоторов.

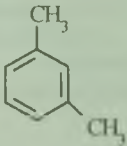



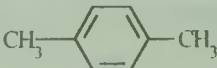
Таблица 7

Условия промышленных процессов

Углеводород	Фазовая система	Процесс	Катализатор (промотор)	Агент окисления	Давление атм
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
C_6H_6	Газ — твердое тело (гетерогенный катализ)	То же	V_2O_5 или V_2O_5 на Al_2O_3	Воздух (объемное соотношение воздух : $C_6H_6 \approx 25 : 100$)	1
$C_6H_5-CH_3$	То же	»	V_2O_5 , Mo_2O_3 (ванадат олова)	Воздух (объемное соотношение воздух : $C_6H_5CH_3 = 40:120$)	1
$C_6H_5-CH_3$	Газ— жидкость— твердое тело (гетерогенный катализ)	Статический	Fe_2O_3 (нафтенат кобальта)	Кислород	50—60
$C_6H_5-C_2H_5$	Газ— жидкость	То же	Нафтенаты металлов	Воздух	4—5
	Газ— твердое тело (гетерогенный катализ)	С катализатором в неподвижном или в псевдооживленном слое	V_2O_5 на Al_2O_3	Воздух	1

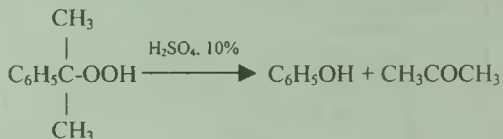
окисления ароматических углеводов

Температура °С	Время контакта сек	Продукты реакции	Количественные характеристики процесса	Примечания
400—500	20—30	Фенол, дифенил, терфенилы и другие кислородсодержащие продукты, H ₂ O	Степень конверсии в фенол 4—5%; выход 30—50%	Результаты зависят от соотношения поверхности и объема реактора
350—550	1-3	 бензохинон, CO, CO ₂ , малеиновый ангидрид, H ₂ O, гудроны	Степень конверсии в малеиновый ангидрид 40—50%; выход 60—80%	Данные промышленных процессов
420—450 290	0,2—0,7	C ₆ H ₅ CH=O, C ₆ H ₅ -COOH.  O, CO, и т. д.	Степень конверсии в бензойную кислоту 50%	
235— 305	-	В основном C ₆ H ₅ -CH=O и C ₆ H ₆ -COOH		В присутствии растворимого нитрата кобальта реакция идет при 140°С и 2-3 атм
115—120	-	C ₆ H ₅ -CH-CH ₃ , O-OH C ₆ H ₅ -CH-CH ₃ , OH C ₆ H ₅ -CO-CH ₃ , C ₆ H ₅ -COOH	Степень конверсии 60%; выход ацетофенона 86%	Процесс применяют для получения стирола (дегидратацией фенолметилкарбинола)
425	0,01-0,1		Степень конверсии во фталевый ангидрид 42-62% в малеиновый — 10%	

Углеводород	Фазовая система	Процесс	Катализатор (промотор)	Агент окисления	Давление ат
	Газ-жидкость	Периодический	Растворимые кобальтовые соли (нафтены, олеаты)	Воздух	5
	Газ-жидкость	Периодический	Растворимые соли кобальта или марганца	Воздух	14
	То же	То же	Соли марганца (1,1%) + NH_4Br (1%)	Воздух	15—30
	Жидкость	Статический	-	Сера (на 1 моль ксилола 6 г-атом серы); HNO_3 (на 1 моль ксилола 2,4 моль HNO_3)	17—42
	Газ-жидкость	То же	-	HNO_3 (25—40%-ная)	20

Температура °С	Время контакта сек	Продукты реакции	Количественные характеристики процесса	Примечания
120—130	10—200	<p>I. $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ + побочные продукты</p> <p>II. $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3 \xrightarrow[140^\circ\text{C, 20 ч}]{\text{O}_2}$</p> <p>$\longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{matrix} +$</p> <p>изофталевая кислота</p> <p>$+ \begin{matrix} \text{CH} & \text{CO} \\ \parallel & / \\ \text{CH} & \text{O} \\ & \backslash \\ & \text{CO} \end{matrix}$</p>		
130—140	10—20	<p>I. $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$</p> <p>II. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3 \xrightarrow[120^\circ\text{C}]{3\text{O}_2}$</p> <p>$\longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{COOCH}_3 \\ \diagdown \text{COOH} \end{matrix}$</p> <p>монометилевый эфир терефталевой кислоты</p>	Степень конверсии 20—40%; выход терефталевой кислоты 92-96%	
200	-	<p>$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{matrix}$ и $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{COOH} \end{matrix}$</p> <p>терефталевой кислоты п-толуиловая кислота</p>	Степень конверсии в терефталевую кислоту 20%	
315—360	-	<p>После щелочного гидролиза</p> <p>$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{matrix}$</p> <p>терефталевая кислота</p>		
200—230	-	<p>I. $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ п-толуиловая кислота</p> <p>II. $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH} \longrightarrow$</p> <p>$\longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{matrix}$</p> <p>терефталевая кислота</p>	Выход 85% Выход 98%	

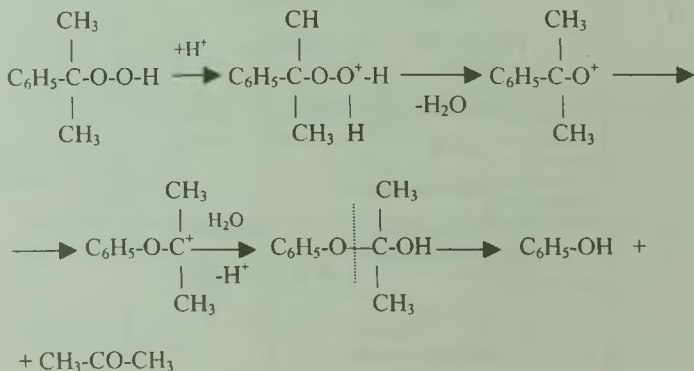
Кислотный гидролиз гидроперекиси изопропилбензола в мягких условиях приводит к ее распаду в основном на фенол и ацетон:



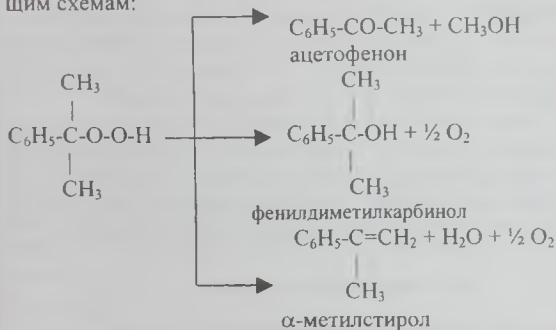
Гидролиз обычно осуществляют с помощью разбавленной серной кислоты. Кроме основных продуктов (фенол, ацетон), попутно образуются ацетофенон, α -метилстирол и высшие фенолы.

Основная трудность при осуществлении этого процесса – сохранение в промышленных условиях оптимальных 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:



Скорости этих реакций зависят от технологических условий.

В промышленности реакцию окисления осуществляют барботированием воздуха через водную эмульсию изопропилбензола 5-10 атм и 100-130⁰С. Контактное взаимодействие 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 95-85⁰С.

При разложении гидроперекиси используют 3-10%-ные растворы серной кислоты; концентрация гидроперекиси в смеси, подвергаемой гидролизу, поддерживается на уровне 1-3%, чтобы реакция не протекала слишком бурно.

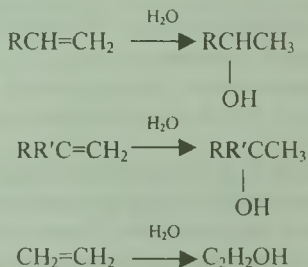
В настоящее время на промышленных установках достигают довольно высоких выходов фенола и ацетона (до 95%). Такие установки имеют большую производительность (порядка десятка тысяч тонн в год), поэтому побочные продукты (фенилдиметилкарбинол, ацетофенон, метанол, α -метилстирол), выход которых составляет 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.

3.4. 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:

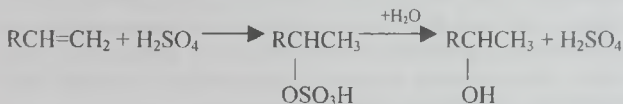
а) сернокислотная гидратация – поглощение олефинов серной кислотой с образованием алкилсерных кислот; после разбавления раствора водой эти кислоты гидролизуют в соответствующие спирты;

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 серно кислотной 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.

3.4.1. Серно кислотная гидратация олефинов

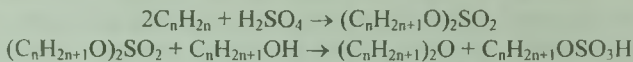
При серно кислотной гидратации протекают следующие основные реакции:



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 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:



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.

Промышленный процесс производства этанола. В качестве сырья можно использовать как чистый этилен, так и газы крекинга или коксования, содержащие 30-40% этилена, в которых остальными компонентами обычно являются этан и метан.

Основные стадии производства – абсорбция этилена H_2SO_4 , разбавление и гидролиз сложных эфиров серной кислоты, отгонка спирта и, наконец, регенерация H_2SO_4 высокой концентрации. Скорость абсорбции этилена серной кислотой возрастает с увеличением концентрации кислоты, температуры, давления, эффективности катализатора и времени контакта.

Даже при небольшом уменьшении концентрации кислоты – с 98 до 93% скорость абсорбции снижается почти вдвое.

Абсорбцию осуществляют противотоком в колоннах, футерованных свинцом. В процессах, проводимых под давлением, рабочая температура равна 80-82⁰С, а при атмосферном давлении – несколько выше, 85-90⁰С. Реакция экзотермична, поэтому предусмотрено охлаждение колонны.

Принципиальная схема установки производства этилового спирта из этилена при 14-17 атм представлена на рис. 15.

В верхнюю часть скруббера поступает 97,5-98%-ная серная кислота, снизу выходит смесь серной кислоты, моно- и диэтилсульфата. Ее охлаждают и разбавляют водой в две стадии, пока концентрация серной кислоты не достигнет 35%. В результате гидролиза образуется смесь этилового спирта, эфиров, серной кислоты и воды, содержащая также следы полимеров. Ее разде-

ляют предварительной перегонкой на смесь спирта, эфира и воды, с одной стороны, и 35%-ную H_2SO_4 – с другой.

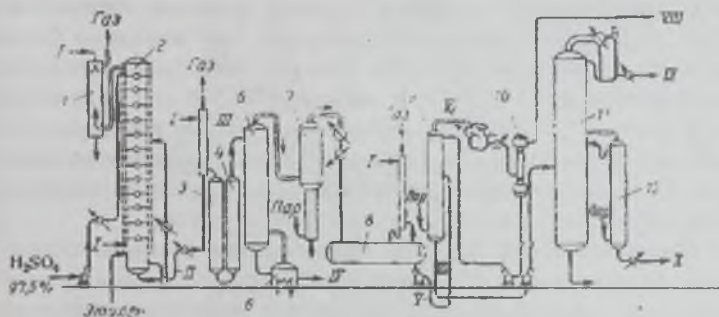


Рис. 15. Схема установки получения этилового спирта методом сернокислотной гидратации этилена:

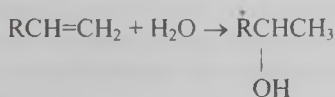
1 — газоотделитель; 2 — контактор; 3, 4 — скрубберы; 5 — колонна для отгонки H_2SO_4 ; 6 — подогреватель; 7, 12 — отпарные колонны; 8 — отстойник; 9, 11 — ректификационные колонны; 10 — разделитель.
 I — вода; II — этилсульфат; III — смесь спирта, кислоты и воды; IV — кислота на регенерацию; V — сырой спирт; VI — подача раствора соли; VII — спирт с примесями; VIII — эфир; IX — побочные продукты; X — чистый спирт.

Последующая ректификация (система из трех колонн) обеспечивает получение 98-99%-ного спирта и этилового эфира. Выход этих продуктов составляет 80-90 и 5% соответственно.

Серную кислоту концентрируют, отгоняя воду под вакуумом (0,1 атм) в оцинкованных аппаратах или в аппаратах из кремнистого чугуна (14% Si).

3.4.2. 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 серноокислотной гидратации, а поэтому, чтобы получить практически приемлемую скорость процесса, каталитическую гидратацию приходится проводить при возможно более высокой температуре. Обычно прямую гидратацию проводят при температурах 150-300⁰С и давлениях 10-300 атм. В качестве катализаторов применяют разбавленные водные растворы серной и фосфорной кислоты и обычные твердые дегидратирующие катализаторы: фосфорную кислоту, простые и сложные фосфаты и активную смесь аммония с промоторами и без них.

Промышленный процесс производства этанола. Основными трудностями при промышленном осуществлении прямой гидратации этилена являются достижение оптимального выхода этилового спирта на единицу объема катализатора в 1ч и подбор такого катализатора, который сохранял бы активность в течение длительного времени (ортофосфорная кислота на аморфном носителе; катализатор на основе гетерополиоксидов W и Mo и т.д.).

Принципиальная схема установки прямой гидратации этилена в присутствии катализатора на основе фосфорной кислоты при давлении около 80 атм, 200-300⁰С и отношении H₂O:C₂H₄, равном 0,6-0,75, представлена на рис. 16.

Основные недостатки этой установки – низкая степень конверсии за один проход (около 4-5%), что требует интенсивной рециркуляции непрореагировавшего газа, а также увлечение фосфорной кислоты из реактора, что уменьшает срок службы катализатора и приводит к коррозии аппаратуры.

В реакторе можно получить 180-200 кг/ч спирта на 1 м³ катализатора при времени контакта около 18-20 сек.

Еще одним недостатком является то, что активность катализатора снижается из-за отложения на его поверхности смолистых веществ. Около 95% прореагировавшего этилена превращается в спирт; 2% в уксусный альдегид, остальное в полимеры и другие продукты.

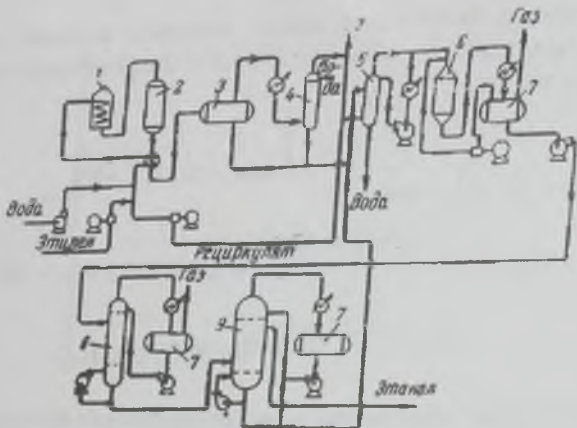


Рис. 16. Схема установки прямой гидратации этилена в присутствии фосфорнокислотных катализаторов:

1 — печь; 2 — реактор с неподвижным слоем катализатора; 3 — сепаратор высокого давления; 4 — скруббер; 5 — сепаратор низкого давления; 6 — реактор для восстановления следов уксусного альдегида; 7 — емкости; 8 — колонна для отгонки летучих компонентов; 9 — колонна окончательной перегонки этанола.

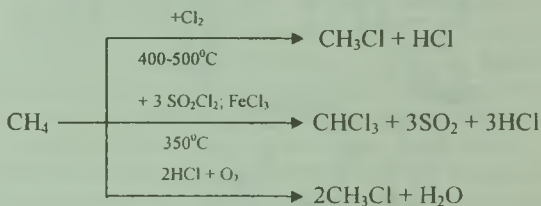
3.5. Галоидирование

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.

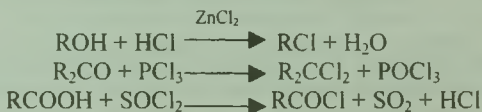
Галоидирование можно осуществить непосредственно хлором, бромом, йодом и (редко) фтором, либо при помощи некоторых галоидсодержащих соединений — галоидводородных кислот (HF, HCl, HBr, HI) и других галоидсодержащих соединений (COCl₂, SO₂Cl₂, PBr₃ и т.д.).

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 метан:



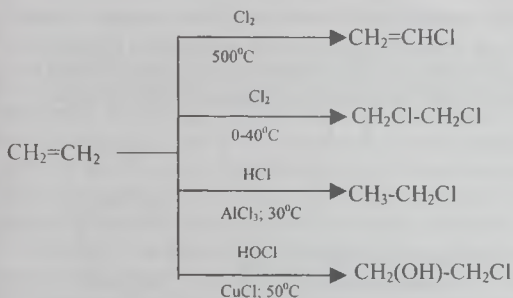
Некоторые функциональные группы могут быть полностью замещены галоидами; так получают галоидпроизводные из спиртов, кетонов или кислот:



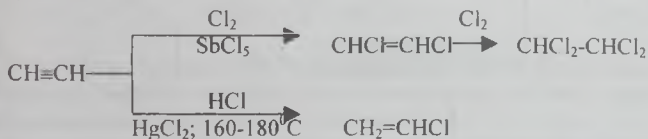
Некоторые фтор и йодпроизводные, которые нельзя получить прямым галоидированием, получают косвенно – перезамещением хлора в хлорпроизводных:



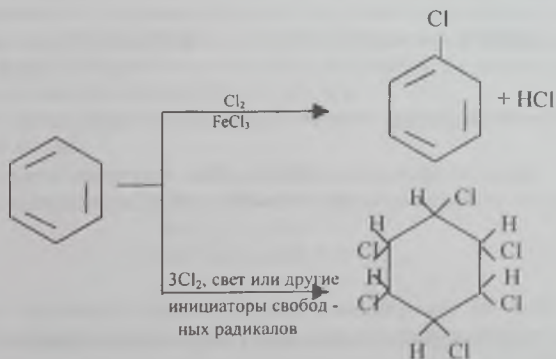
Галоидировать присоединением можно ненасыщенные углеводороды с двойными или тройными связями, обрабатывая их галоидами, галоидводородными кислотами или хлорангидридами кислот. В зависимости от условий в этом случае может происходить присоединение или замещение (водорода на галоид):



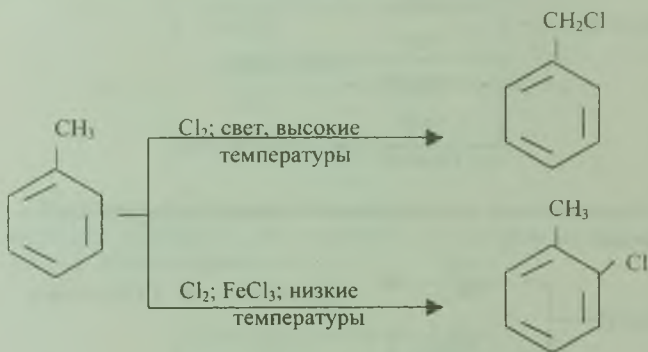
Ацетилен при галоидировании образует продукты присоединения:



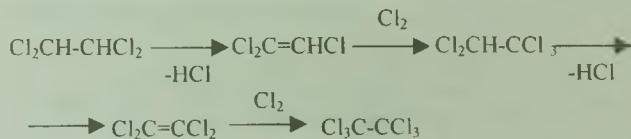
Ароматические углеводороды могут реагировать с галоидами по-разному (замещение или присоединение):



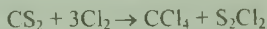
При галоидировании ароматических углеводородов, имеющих боковые цепи, на свету происходит замещение водорода в цепи на галоид, в то время как в темноте или в присутствии катализаторов происходит хлорирование ароматического кольца:



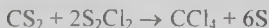
Некоторые галоидпроизводные можно получить дегалоидированием, например, гексахлорэтан и несколько промежуточных хлорпроизводных – из четыреххлористого этана:



Одним из промышленных способов получения четыреххлористого углерода является получение его из сероуглерода и хлора:



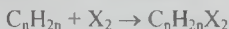
Попутно образующуюся хлористую серу используют в качестве агента хлорирования в присутствии катализаторов (SbCl_5 , FeCl_3):



Выделившуюся серу снова возвращают в процесс.

Термодинамика, кинетика и механизм реакции галоидирования. Величина ΔG^0 для реакции замещения типа $\text{R-H} + \text{X}_2 \rightarrow \text{R-X} + \text{HX}$, где $\text{R} =$ алкильный или арильный радикал; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}$, имеет отрицательное значение в широком интервале температур. Величина ΔH^0 этих реакций отрицательна и имеет большую абсолютную величину (реакции сильно экзотермичны), а величина ΔS^0 невелика. Следовательно, равновесие сильно смещено в сторону образования галоидпроизводных.

Величина ΔG^0 в реакциях присоединения галогенов к двойным (олефиновым) связям типа

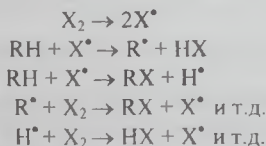


также имеет отрицательные значения в широком интервале температур, а именно до 1000°C при хлорировании, до 700°C – при бромировании и лишь до 50°C – в случае йода.

На кинетику реакций галоидирования оказывают большое влияние температура, давление, природа реагентов, фазовое состояние реакционной системы (гомогенная, гетерогенная, газовая, жидкая и т.д.) и условия инициирования 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 приме-

няемый 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 N₂ или проводя процесс в жидкой фазе в инертном по отношению к галоиду растворителе (CCl₄, CHCl₃, CS₂).

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, расположенным вблизи источника света. Обычно в качестве источника света используют ртутные лампы (3000-5000А⁰).

Для получения продуктов замещения парафиновых и низших олефиновых углеводородов применяют термическое хлорирование при 300-500⁰С.

При фотохимическом галоидировании (хлорировании) иницирование проходит быстро и без нагрева; в пределах реакции отсутствуют ненасыщенные углеводороды, гудроны и кокс. Термическое же хлорирование протекает с большим выходом (по хлору) и с большей производительностью.

3.5.1. Хлорирование и фторирование алканов

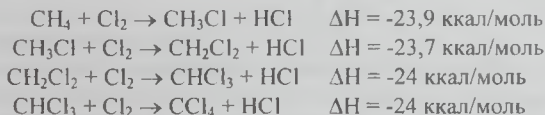
Хлорирование алканов. При парофазном хлорировании парафинов скорости замещения водорода при первичных, вторичных и третичных атомов углерода относятся как 1,00 : 3,25 : 4,43. При более высокой температуре эти скорости приближаются к одной и той же величине независимо от того, происходит

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.

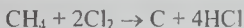
Промышленное значение имеют продукты хлорирования алканов C_1 - C_5 и высших парафинов (C_{12} - C_{13}).

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:



(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. 17. представлена зависимость состава продуктов хлорирования от исходного соотношения хлора и метана.

На промышленной установке, где получают четыре хлорпроизводных метана, используют чистые метан и хлор. Хлорирование осуществляют при 450 - 500°C , 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°C) и CH_2Cl_2 (т.кип. = 40°C).

Остаток из абсорбционной колонны, содержащей немного CCl_4 (т.кип. = $46,8^\circ\text{C}$) и CHCl_3 (т.кип. = $61,2^\circ\text{C}$), вновь хлорируют в жидкой фазе. В результате получают двойную смесь, содержащую только CCl_4 и CHCl_3 , которые можно разделить ректификацией.

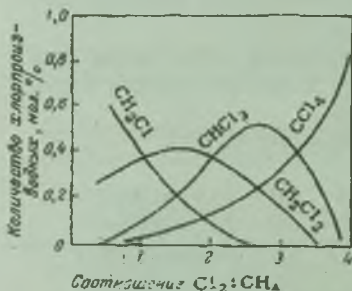
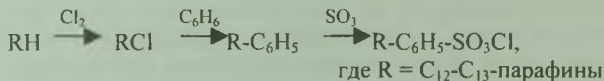


Рис. 17. Зависимость состава продуктов хлорирования метана от исходного мольного соотношения хлора и метана.

Хлорирование высших парафинов. Хлорирование C_{12} - C_{13} -парафинов, входящих в фракцию керосина,

кипящей при 220 - 245°C , проводят для получения «керилхлорида»; последний используется для производства синтетических моющих средств. Хлорирование проводят при 60°C 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).



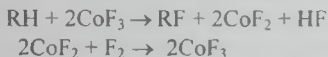
Фторирование алканов. Развитие промышленности фторпроизводных (полифторпроизводных низших алканов и высокомолекулярных фторированных продуктов) объясняется ценными свойствами этих соединений.

Низшие фторпроизводные (CCl_2F_2 , CClF_3 и др.) широко используют в холодильных машинах (фреон), а полимеры $[(-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n]$ — в качестве защитных материалов против коррозии; последние способны выдерживать температуры до 400 - 450°C (тефлон).

Фторпроизводные можно получать аналогично хлорпроизводным: прямым и косвенным фторированием.

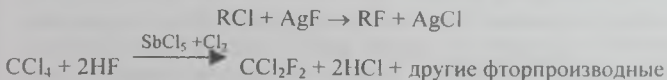
При прямом фторировании тепловой эффект реакций замещения водорода на фтор намного выше (-103 ккал/моль), чем в случае хлорирования (-23 ккал/моль). Это приводит к местным перегревам, в результате чего реакции между углеводородами и фтором имеют взрывной характер. Поэтому для прямого фторирования совершенно необходимо обеспечить температурный контроль реакции, например, разбавляя реакционную смесь инертным газом (N₂) 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 металлического серебра или используя агенты фторирования – фториды поливалентных металлов (AgF₂, CoF₃ и т.д.).



При помощи этих реакций можно замещать на фтор все атомы водорода в молекуле и получать перфторуглероды.

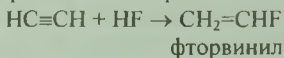
В других промышленных методах фторпроизводные получают обработкой хлорпроизводных фторидами металлов (или HF в их присутствии):



Термическим разложением некоторых фторпроизводных получают перфторированные непредельные соединения, например тетрафторэтилен [мономер для получения чрезвычайно стабильного полимера – тефлона (-CF₂-)_n] из дифторхлорметана.



Ненасыщенные фторпроизводные для получения полимеров можно синтезировать также присоединением HF к ацетилену:



3.5.2. 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°C , образуя продукты разложения вплоть до кокса. Реакция сильно экзотермична:



Реакцию можно контролировать, проводя процесс в жидкой (при $0-40^\circ\text{C}$) и в газовой ($80-100^\circ$) фазах, или разбавляя газовую смесь азотом при более высоких температурах. Конверсия увеличивается с температурой, достигая максимума при 315°C . 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 представлены на рис. 18.

По некоторым данным при $450-500^\circ\text{C}$ 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 служат 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 дости-

гают выхода дихлорэтана 90-95%. Образуются и продукты замещения (2-7%) – хлористый винил, дихлорэтилен и т.д.

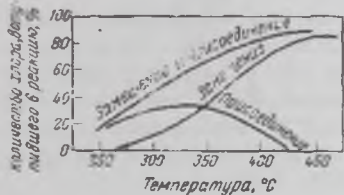


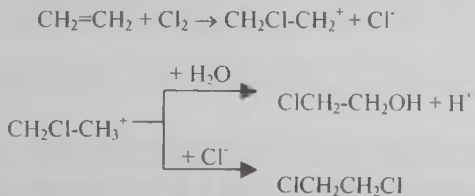
Рис. 18. Зависимость степени конверсии в продукты присоединения и замещения от температуры при хлорировании этилена.

Получение хлористого этила из этилена. В промышленности процесс осуществляют барботированием при -30°C смеси этилена и HCl (в избытке около 0,1 моль) через суспензию хлористого алюминия (0,5%) в хлористом этиле. Этилен предварительно сушат охлаждением до -30°C , 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 $40-50^{\circ}\text{C}$ в присутствии и без катализаторов (CuCl):



Реакция слабо экзотермична; чтобы не образовывалось слишком много дихлорэтана, избегают местных скоплений хло-

ра, и реакцию проводят так, чтобы концентрация этиленхлоргидрина в реакционной среде не превышала 4-5%. Используют 6-8%-ный избыток этилена.

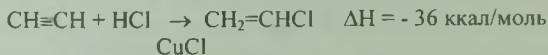
В промышленности процесс проводят непрерывно в реакционных колоннах высотой 10-12 м и диаметром 1,5-2 м, футерованных каучуком. Снизу подают хлор и (несколько выше) этилен; 4-5%-ный раствор этиленхлоргидрина непрерывно удаляют сверху колонны. Процесс проводят при атмосферном давлении; побочными продуктами являются дихлорэтан (5-10%) и дихлорэтиловый эфир ($\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$).

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°C через растворитель ($\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$), который непрерывно рециркулируется.



На современных установках (рис. 19) смесь газов проходит через систему из двух аппаратов высотой 6-7 м и диаметром 0,8-0,9 м каждый. Ацетилен и хлор подают под колпак, который заполнен тетрахлорэтаном и расположен в первом аппарате. Жидкость интенсивно перемешивается и постоянно пропускается через переливную трубу во второй аппарат, из которого непрерывно удаляется образующийся продукт. Оба аппарата снабжены предохранительными свинцовыми дисками.

Производство хлористого винила хлорированием ацетилена. Реакция может протекать в жидкой или газовой фазах:



В первом случае ацетилен барботирует при 90°C через насыщенный раствор хлористой меди в концентрированной соляной кислоте.

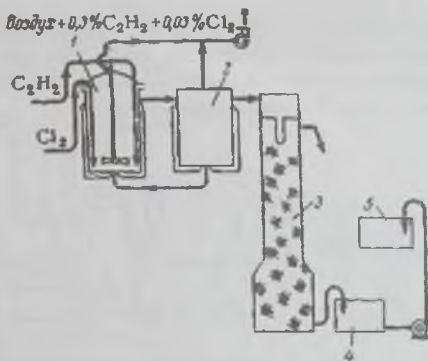


Рис. 19. Схема установки хлорирования ацетилена:

1 — хлоратор; 2 — разделитель; 3 — абсорбционная колонна; 4 — промежуточная емкость; 5 — сборник сырого продукта.

В промышленных условиях используют процесс в газовой фазе — абсолютно сухие ацетилен и HCl (в мольном соотношении 1,1:1) пропускают при $160-180^{\circ}C$ над хлорной ртутью, нанесенной на активированный уголь, или при $180-200^{\circ}C$ — над хлористым барием.

Для предотвращения резкого увеличения температуры применяют многотрубчатые реакторы (из нескольких сот труб), которые снаружи нагревают или охлаждают жидкостью. На рис. 20 представлена схема промышленной установки производства хлористого винила.

Газообразные продукты реакции (хлористый винил, HCl , ацетилен, дихлорэтан, хлористый этилиден) охлаждают и направляют на промывку горячей водой ($70^{\circ}C$) для удаления HCl ; затем газы поступают в скруббер, заполненный KOH . После этого газы охлаждают до $-30^{\circ}C$ и в жидком виде перегоняют.

3.5.3. 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 при соединении — около 33 ккал/моль.

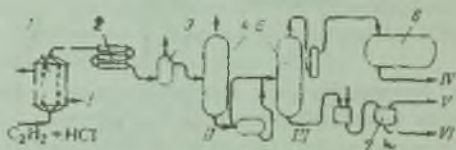


Рис. 20. Схема производства хлористого винила:

I — 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.

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°C или в жидкой фазе при 40°C в присутствии железа или алюминия.

В промышленных условиях реакцию проводят в жидкой фазе в непрерывной или периодических системах, пропуская хлор

через бензол, обеспечивая наилучший контакт реагентов. На рис. 21 показана принципиальная схема установки непрерывного получения монохлорбензола.

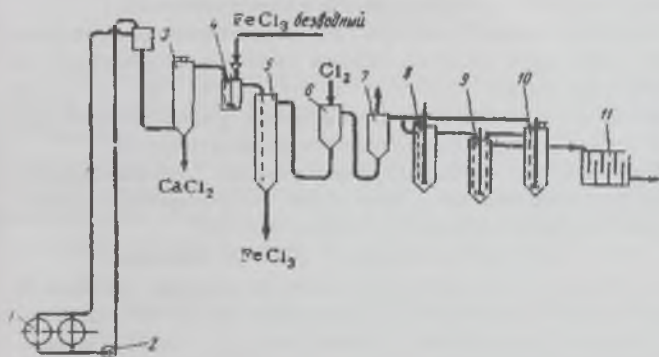


Рис. 21. Схема установки хлорирования бензола:

1 — емкости для бензола; 2 — насос; 3, 11 — осушители; 4 — смеситель; 5 — отстойник; 6, 7 — хлораторы; 8, 9, 10 — блок нейтрализации.

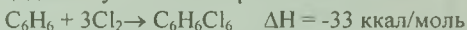
Бензол, поступающий из резервуара, сушится хлористым кальцием, затем смешивается с FeCl₃ (0,2-0,4% на бензол) и поступает в реакторы хлорирования, изготовленные обычно из чугуна или стали и футерованные свинцом. Они расположены так, чтобы бензол мог последовательно перетекать из одного в другой. Каждый 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 монохлорбензол; для этого лишь 60-70% бензола превращают в хлорпроизводные. При большей конверсии (75%) образуется до 6-8% 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 моноклорбензол.

Остаток из первой колонны (ди- и трихлорбензолы) перегоняют в небольшой колонне, отделяя часть п-дихлорбензола. Из остатка дистиллята, состоящего из о-, п-, ди- и 1,2,4-трихлорбензолов, выделяют о-дихлорбензол кристаллизацией при -30°C с последующим фильтрованием на фильтрпрессе.

Производство гексахлорциклогексана (гексахлорана) хлорированием бензола. Гексахлоран – широкораспространенный инсектицид – получают из хлора и бензола:



По одному из промышленных методов реакцию проводят в жидкой (гетерогенной) системе, пропуская при $20-40^{\circ}\text{C}$ хлор через бензол в присутствии 2%-ного раствора NaOH. Процесс инициируют световым излучением (солнечным или искусственным) или перекисью бензоила.

Производство хлористого бензила хлорированием толуола. Хлористый бензил ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$) получают при обработке толуола хлором при 130°C (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 $80-100^{\circ}\text{C}$ (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 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$), фенилтрихлорметана ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$) и продуктов хлорирования в ядро.

3.6. Нитрование

Нитрование – это введение в молекулу органического соединения нитрогруппы – NO_2 ; в более узком смысле, важном для

нефтехимической промышленности, - замещение водорода С-Н 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 (0-15⁰С) 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).

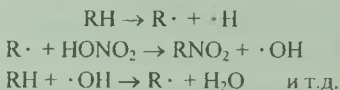
Нитрование может протекать по радикальному и ионному механизмам в зависимости от условий и природы реагентов.

Для нефтехимической промышленности имеют значение нитрование парафиновых и ароматических соединений.

3.6.1. Нитрование парафиновых углеводородов

Хотя реакция нитрования парафиновых углеводородов была открыта М.И. Коноваловым в конце XIX века, эта реакция нашла практическое применение в промышленности лишь в 40-х годах XX века.

Промышленное нитрование низших парафинов осуществляют в газовой фазе при 150-500⁰С. 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 150-475⁰С 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 HNO₃ в паровой фазе при 400⁰С образуются следующие соединения:



Наиболее трудно нитруется метан: при 475⁰С, соотношении CH₄: HNO₃, равном 9:1, и времени контакта 0,2-0,3 сек выход нитропроизводного составляет 13% (по азотной кислоте). Реакция с этаном проходит легче: при 440⁰С, 10 атм, соотношении C₂H₆: HNO₃, равном 10:1, и времени контакта 0,2-0,3 сек выход нитропроизводных (нитрометана и нироэтана) составляет 33% (по азотной кислоте). Пропан при 400⁰С 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 теплоносителями – 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.

3.6.2. Нитрование ароматических углеводородов

Ароматические углеводороды в промышленных условиях нитруют в жидкой фазе (ионный механизм) нитрующей смесью ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) 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 пара-положение. Заместители второго рода (электроноакцепторные) – в мета-положение.

Обычно нитрующую смесь прибавляют к AgH при непрерывном энергичном размешивании и строгом соблюдении температурного режима. Промышленные нитраторы представляют собой чугунные реакторы емкостью 4-5 м³ с пропеллерной быстходной мешалкой, рубашкой и змеевиком для охлаждения и нагревания.

Производство нитробензола. Нитрование бензола включает следующие этапы: приготовление нитрующей смеси, собственно нитрование, разделение, нейтрализация и перегонка полученного нитробензола, регенерация кислот. Нитрование можно проводить периодически и непрерывно.

Процесс ведут при температуре $\sim 60^\circ\text{C}$ и интенсивном размешивании реакционной смеси. Общая продолжительность цикла достигает 5-6 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 реакцию 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. 22 приведена схема установки производства нитробензола. Выход нитробензола в процессе составляет 95-98%.

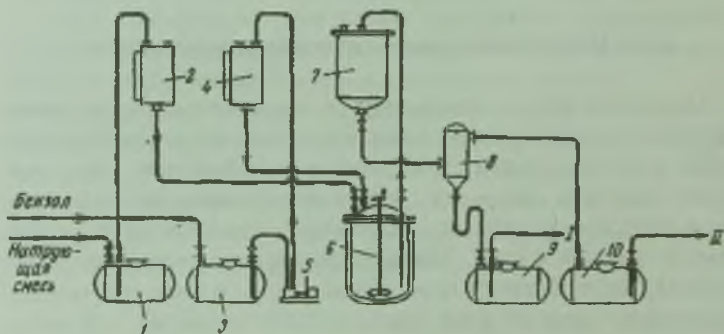


Рис. 22. Схема установки для производства нитробензола:

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 — montage для нитробензола.
I — отработанная кислота; II — кислый нитробензол.

3.7. Сульфирование

Сульфирование — введение сульфогруппы ($-\text{SO}_3\text{H}$) в органические соединения с образованием связи S-C. Продукты сульфирования — сульфокислоты, находят широкое применение как полупродукты в синтезе красителей, лекарственных средств, моющих средств и эмульгаторов (поверхностно-активных соединений) и для других целей.

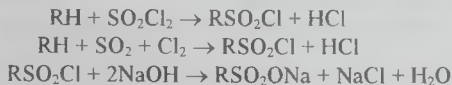
Сульфирование может быть осуществлено прямым и косвенным путем. К прямому сульфированию относится: замещение водорода в алифатических или ароматических соединениях сульфогруппой; присоединение сульфогруппы по кратной связи олефинов. К косвенному сульфированию относится замещение сульфогрупп других атомов 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).

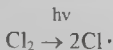
3.7.1. Сульфохлорирование парафинов

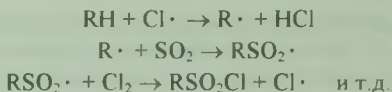
Парафиновые углеводороды устойчивы к действию обычных сульфирующих агентов. Высшие парафины (C_6 и более) могут быть сульфированы олеумом при их температуре кипения, при этом они одновременно подвергаются значительному окислению. Значительно легче сульфируются углеводороды при совместном действии сернистого 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 – алкилсульfoxлориды, являются ценными полупродуктами для производства синтетических моющих веществ; последние получают обработкой алкилсульfoxлоридов растворами щелочей:

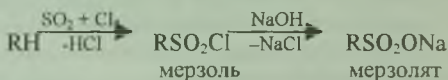


Эта реакция протекает по цепному механизму:





В промышленном масштабе применяется сульфохлорирование нормальных C_{10} - C_{18} -парафинов. Смесь парафинов обрабатывают при обычных температуре и давлении двуокисью серы и хлором, подвергая их одновременно действию ультрафиолетовых лучей. Чтобы подавить реакцию хлорирования*, уменьшить образование дисульфохлоридов, а также чтобы получить продукты, в которых группа SO_2Cl располагалась бы как можно ближе к концу углеродной цепи, процесс проводят при степени превращения не более 50-70%. Моносульфохлорид («мерзоль») отделяли от непрореагировавшего углеводорода, который возвращали обратно в процесс. Моносульфохлорид обрабатывают затем раствором едкого натра и получают натриевую соль алкилсульфо кислоты («мерзольят»). В производстве стиральных порошков мерзольят смешивают с силикатом натрия или с натрийкарбоксиметилцеллюлозой.



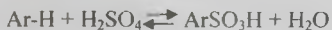
где $\text{R} = \text{C}_{10}$ - C_{18} -парафины

3.7.2. Сульфирование ароматических углеводородов

Наиболее легко сульфируются полициклические ароматические углеводороды (антрацен, фенантрен и др.), труднее – нафталин и еще труднее бензол.

Сульфирование серной кислотой – обратимый процесс:

* Интересно отметить, что при реакции сульфохлорирования у парафинов замещение хлором происходит в очень незначительной степени, тогда как для других углеводородов хлористый сульфурил является энергичным хлорирующим агентом.

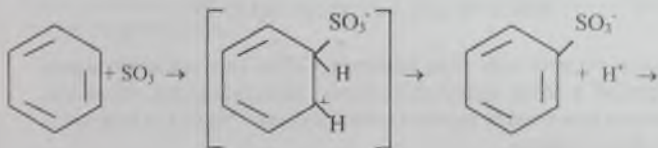


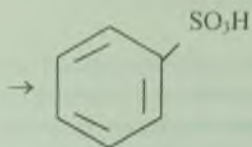
Поэтому обычно применяют большой избыток серной кислоты или используют олеум с таким содержанием серного ангидрида, который достаточен для связывания выделяющейся воды. Температура сильно влияет на соотношение изомерных продуктов сульфирования. При сульфировании соединений с заместителями 1-го рода повышение температуры способствует увеличению выхода п-изомера. Так, сульфирование фенола на холоду приводит преимущественно к о-фенолсульфо кислоте, а при 100°C почти только к п-изомеру. Сульфирование нафталина при 35-40°C приводит главным образом к α-нафталинсульфо кислоте, а при 160°C – к β-изомеру.

В некоторых случаях место вступления сульфогруппы зависит от катализатора: при сульфировании антрахинона без катализатора образуется, главным образом β-антрахинонсульфо кислота, а в присутствии солей ртути – α-антрахинонсульфо кислота. В качестве 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-SO₂-R, полисульфоновые кислоты, продукты окисления (оксипроизводные и другие кислородсодержащие соединения), dealкилирования и изомеризации.

Сульфирование ароматических соединений является типичной реакцией электрофильного замещения:

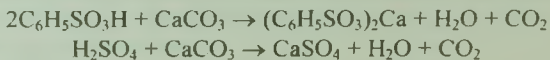




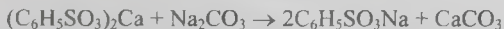
Промышленные процессы сульфирования бензола (производство бензолсульфоокси кислоты). Бензолсульфоокислоту получают сульфированием бензола в жидкой или паровой фазе.

Сульфирование в жидкой фазе. Бензол сульфировать олеумом, содержащим 5-6% 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°C . Олеум обычно вводят в количестве вдвое больше количества бензола. Для реактора, рассчитанного на 500-1000 кг бензола, прибавление олеума производится в течение 6-8 ч. После этого поднимают температуру до $100-110^\circ\text{C}$, 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 фильтрованием. Фильтрат (раствор сульфоната кальция) обрабатывают Na_2CO_3 и получают сульфат натрия:



Нерастворимый карбонат кальция отделяют от водного раствора фенолсульфоната натрия фильтрованием.

Сульфирование в паровой фазе осуществляют барботированием избытка парообразного бензола в перегретом состоянии (160-170⁰С) через 90-92%-ную серную кислоту при 160-180⁰С. 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.

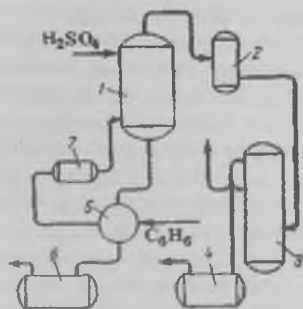


Рис. 23. Схема установки непрерывного сульфирования бензола:

1 — реактор; 2 — холодильник; 3 — промывная колонна; 4 — емкость для летучих несulfированных углеводородов; 5 — теплообменник; 6 — емкость для бензосульфокислоты; 7 — испаритель для бензола.

Схема одной из промышленных установок непрерывного сульфирования бензола этим методом представлена на рис. 23. Бензол сульфуют в непрерывной системе противотоком с серной кислотой; иногда берут бензол в большом избытке, которым экстрагируется сульфокислота. Если сульфировать бензол при более высоких температурах (200-250⁰С), то образуется м-бензолдисульфокислота.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Будущее промышленного органического синтеза во многом будет зависеть от того, как широко будут использоваться в качестве сырья углеводороды нефти и природного газа. В настоящее время химическая переработка нефти играет роль основного поставщика многотоннажного сырья и полупродуктов для химической промышленности. Безусловно, это направление использования нефти будет развиваться и имеет большие перспективы. Однако возможно развитие и другого направления использования нефти – выделение полезных нативных органических соединений. В первую очередь это касается сероорганических соединений, содержание которых в некоторых нефтях достигает до 70%. Рентабельным и перспективным считается также выделение в промышленном масштабе и таких компонентов нефти, как ванадий и никель. Развитие этого нового направления нефтехимии во многом будет определяться успехами в разработке новейших эффективных физических и химических методов выделения и разделения веществ (мембранная технология и т.д.).

Таким образом, нефть и природные газы в настоящее время рассматриваются как важнейшие источники сырья для химической промышленности. Нефтяное сырье для производства нефтехимических продуктов можно разделить на три основные группы: низшие олефины, низшие парафины и ароматические углеводороды.

Из низших олефинов (этилен, пропилен и бутилены) важнейшим продуктом является этилен. Простое выделение последнего из отходящих газов нефтепереработки не может обеспечить всю потребность в нем нефтехимической промышленности. Поэтому этилен приходится получать пиролизом этана, пропана и жидких нефтяных фракций.

Этилен расходуется в основном для производства синтетического этилового спирта, окиси этилена, этиленгликоля, хлористого этила, хлорвинила, стирола и полиэтилена.

Пропилен используют для получения из него ацетона, додецена (тетрамера пропилена), глицерина и окиси пропилена.

Среди ненасыщенных C_4 -углеводородов нефти наиболее важную роль в нефтехимии играют дивинил и изопрен. Наиболее экономичным способом получения дивинила считается дегидрирование *n*-бутанов и бутиленов.

Низшие парафиновые углеводороды нефти являются много-тоннажным сырьем для производства низших олефинов. Весьма перспективна переработка метана и других низших парафинов окислительной конверсией в синтез-газ (производства метанола, аммиака, производных карбоновых кислот, водорода). Крупнотоннажным потребителем метана (природного газа) является производство ацетилена и сажи.

Нефть становится основным источником получения ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы, нафталин). В нефтехимической промышленности бензол расходуется главным образом на производство стирола, фенола и нейлона. Толуол применяют для получения полупродуктов анилиноокрасочной промышленности и взрывчатых веществ. Ксилолы и нафталин служат сырьем для получения фталевого ангидрида

По областям применения основные конечные продукты нефтехимической промышленности можно разделить на 10 видов: 1) душистые вещества; 2) лаки и красители; 3) химико-фармацевтические препараты; 4) вспомогательные вещества для резино-технической промышленности; 5) пластификаторы; 6) пестициды; 7) синтетические моющие средства и поверхностно-активные вещества; 8) синтетические каучуки; 9) синтетические волокна и 10) пластмассы и смолы. Последние четыре вида продуктов по масштабу (по весу) составляют основную часть готовых нефтехимических продуктов (изделий).

Основными представителями синтетических моющих средств являются продукты типа натриевой соли додецилбензолсульфокислоты, которые получают из тетрамера пропилена, и сульфаты высших вторичных спиртов, сырьем для которых служат олефины, полученные крекингом твердого парафина.

Основными типами синтетических каучуков являются сополимеры дивинила и стирола, бутилкаучуки и полиизопрен. Все мономеры для производства этих каучуков получают из нефтяного сырья.

К основным синтетическим волокнам нефтяного происхождения относятся найлон, терилен и орлон. Для производства адипиновой кислоты, составляющей половину молекулы найлона, применяют нефтяной циклогексан; гексаметилендиамин, из которого состоит вторая половина молекулы найлона, также получают из нефтяного дивинила. Терилен получают целиком из сырья нефтяного происхождения, поскольку для производства терефталевой кислоты применяют нефтяной п-ксилол, а для производства этиленгликоля – нефтяной этилен. Орлон и другие типы полиакрилонитрильного волокна получают либо из этилена, либо из ацетилена, получаемого из нефти.

Наиболее важными представителями пластмасс и смол нефтяного происхождения являются полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и фенолформальдегидные смолы. Производство этих полимерных материалов составляет миллионы тонн в год.

5. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азингер Ф, Химия и технология парафиновых углеводов. Пер. с нем. М., 1959.
2. Азингер Ф, Введение в нефтехимию. Пер. с нем. М.: Госхимиздат, 1961.
3. Борисович Г.Ф., Трутнев Н.А., Хохряков П.А. Углеводородные газы – сырьевые ресурсы нефтехимии. М.: Гостопхимиздат, 1960. 76с.
4. Брунштейн Б.А. и др. Производство синтетических кислот из нефтяного и газового сырья. Л., 1970. 158с.
5. Введение в нефтехимию. Пер. с англ. М.: Гостоптехиздат, 1962. 234 с.
4. Введенский А.А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. М., 1960.
7. Вынту В. Технология нефтехимических производств. М.: Химия, 1968. 351 с.
8. Гориславец С.П. Пиролиз углеводородного сырья. Киев: Наукова думка, 1977.
9. Гольдштейн Р. Химическая переработка нефти. М.: ИЛ, 1961. 423 с.
10. Далин М.А. Нефтехимические синтезы. М.: Госхимиздат, 1961.
11. Жермен Дж. Каталитические превращения углеводов. М.: Мир, 1972.
12. Зимаков П.В. Окись этилена. М.: Госхимиздат, 1946.
13. Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. М.: Госхимиздат, 1953.
14. Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Под ред. П.Эммета. Пер. с англ. Кн.1 и 2. М.: Химия, 1961.
15. Конь М.Я., Зельнин Е.М., Шершун В.Г. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность за рубежом. М.: Химия, 1986.
16. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. Технология синтетического метанола. М.: Химия, 1984. 240 с.

17. Крылов О.В. Парциальное каталитическое окисление метана в кислородсодержащие соединения // Успехи химии. 1992. Вып. 11. С. 2040-2061.
18. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М.: Химия, 1976.
19. Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки. Пер. с англ. Т. 1-10. М., 1961-1970.
20. Новые нефтехимические процессы и перспективы развития нефтехимии. М., 1970. 328с.
21. Основы технологии нефтехимического синтеза. Под ред. А.И.Динцес и Л.А. Потоловского. М.: Гостоптехиздат, 1960.
22. Петров Ал.А. Химия нафтенов. М.: Наука, 1971.
23. Радченко Е.Д., Поезд Д.Ф., Колесников И.М. Промышленные катализаторы для нефтепереработки и нефтехимии. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976.
24. Розовский А.Я. Современные проблемы синтеза метанола // Успехи химии. 1989. Вып. 1. С.68-93.
25. Рихе А. Основы технологии органических веществ. Пер. с нем. М.: Госхимиздат, 1959.
26. Синев М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. Механизм парциального окисления метана// Успехи химии. 1989. Вып. 1. С.38.
27. Суербаев Х.А., Жубанов К.А., Шалмагамбетов К.М. Катализ в нефтепереработке. Части 1 и 2. Алматы: Казак университеті, 2001. 78с.
28. Суербаев Х.А., К.А. Жубанов. Металлокомплексные катализаторы с фосфоросодержащими лигандами. Алматы: Казак университеті, 2000. 492 с.
29. Топчиев А.В. и др. Значение нефти в производстве современных синтетических материалов. М., 1959. 128 с.
30. Фурман М.С., Шестакова А.Д., Бадриан А.С. Прямое окисление низших парафиновых углеводородов. М.: ВИНТИ, 1960. 41 с.
31. Химия углеводородов нефти. Под ред. Брукс Б.Т. и др. Пер с англ. Т. 1-3. И.: Гостоптехиздат, 1958-1959.
32. Химия нефти и газа. Л.: Химия, 1989. 421 с.
33. Черный И.Р. Подготовка углеводородного сырья для нефтехимического синтеза. М.: ГосИНТИ, 1961.

34. Шехтер Ю.Н. Крейн С.Э. Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья. М.: Химия, 1971. 488с.
35. Эстль М. Продукты химической переработки нефти. Пер. с англ. М.: Гостоптехиздат, 1959.

Учебное издание

Суербаев Хаким Абдрахмимлы

ВВЕДЕНИЕ В НЕФТЕХИМИЮ

Выпускающий редактор *В.Н. Сейткулова*

Оформление обложки *Э.Т. Акажановой*

ИБ № 1584

Подписано в печать 11.03.2002. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Печать RISO. Объем 8,0625 п.л. Тираж 500 экз. Заказ № 1833.
Издательство "Казак университеті" Казахского национального
университета им. аль-Фараби. 480078 г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазГУ.
Отпечатано в типографии издательства "Казак университеті".