Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

В.Г. Рябов, Л.Г. Тархов

ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Второе издание, исправленное и дополненное

Утверждено
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

Издательство
Пермского национального исследовательского
политехнического университета
2015

УДК 665.617
ББК 65.304.13
Р98

Рецензенты:

д-р техн. наук, профессор *В.З. Пойлов*
(Пермский национальный исследовательский политехнический университет);

канд. техн. наук, начальник ЦЗЛ *Е.Ю. Беляева*
(ЗАО «Сибур-Химпром», г. Пермь)

Рябов, В.Г.

Р98 Технологии органического и нефтехимического синтеза : учеб. пособие. – 2-е изд., исправл. и доп. / В.Г. Рябов, Л.Г. Тархов. – Пермь : Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2015. – 288 с.

ISBN 978-5-398-01310-8

В учебное пособие входят разделы по производству углеводородного сырья (алканов, алкенов, аренов, диенов и других углеводородов), используемого для получения синтетических полимеров и кислородсодержащих продуктов.

Рассмотрены процессы гидроформилирования и гидрокарбоксилирования. Представлены технологические схемы получения многоатомных спиртов, альдегидов, кетонов, спиртов, в том числе и высших карбоновых кислот.

Предназначено для студентов специальности «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», а также студентов, обучающихся по направлению «Химическая технология и биотехнология» (бакалавриат) дневного и заочного отделений. Может быть использовано при изучении курса «Технология нефтехимического синтеза», а именно химических процессов, связанных с использованием нефтяного углеводородного сырья, получаемого на основе нефти и природных и попутных углеводородных газов.

УДК 665.617
ББК 65.304.13

ISBN 978-5-398-01310-8 © ПНИПУ, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 7

Глава 1. Особенности развития мировой нефтехимической промышленности .. 9
1.1. Общая характеристика нефтехимической промышленности 9
1.1.1. Техническая зрелость 15
1.1.2. Темпы роста 16
1.1.3. Совершенствование сырьевой базы 19
1.1.4. Технологии 19
1.1.5. Эффективность производства 20
1.2. Объемы и темпы роста производства продукции мировой нефтехимической промышленности 21
1.2.1. Этилен 24
1.2.2. Пропилен 27
1.2.3. Бензол 28
1.2.4. Ксилолы 29
1.2.5. Бутадиен и бутилены 30
1.2.6. Метанол 31
1.2.7. Стирол 33
1.2.8. Сырьевая база нефтехимии 33
1.3. Экономическая эффективность интеграции нефте- и газопереработки с нефтехимией 34

Глава 2. Производство углеводородного сырья для проведения синтезов. Получение насыщенных и низших ненасыщенных углеводородов 43
2.1. Получение насыщенных парафиновых углеводородов 43
2.2. Получение низших ненасыщенных углеводородов 44
2.3. Процесс пиролиза углеводородного сырья 45
2.3.1. Технологическая схема процесса пиролиза 46
2.3.2. Технологическое оформление процесса пиролиза 48
2.3.3. Устройство печи пиролиза 50
2.3.4. Устройство закалочно-испарительного аппарата 52
2.4. Назначение и влияние основных технологических параметров процесса пиролиза (температуры, давления, времени, состава сырья, водяного пара) 53
2.5. Разделение продуктов пиролиза. Получение этилена, пропилена и других продуктов 55
2.5.1. Разделение газообразных продуктов 56
2.5.2. Фракционирование газа пиролиза 59
2.5.3. Очистка этилена 62
2.5.4. Выделение и концентрирование пропилена 63

Глава 3. Производство углеводородного сырья для проведения синтезов. Получение циклопарафинов, высших ненасыщенных и ароматических углеводородов 65
3.1. Получение высших ненасыщенных углеводородов 65

3.2. Получение циклопарафинов 67
3.3. Получение ароматических углеводородов 71
3.3.1. Получение ароматических углеводородов путем выделения их из катализа риформинга 72
3.3.2. Получение ароматических углеводородов путем выделения их из смол пиролиза 77
3.3.3. Получение ароматических углеводородов путем деалкилирования алкилароматических углеводородов 78
3.3.4. Получение ароматических углеводородов путем диспропорционирования алкилароматических углеводородов 81
3.4. Получение ароматических углеводородов алкилированием бензола олефинами. Получение алкилбензолов 81
3.4.1. Алкилирование бензола пропиленом 83
3.4.2. Алкилирование бензола этиленом 86
3.4.3. Получение этилбензола на твердофазном цеолитсодержащем катализаторе 88
3.4.3.1. Сущность процесса алкилирования на цеолитсодержащем катализаторе 88
3.4.3.2. Описание технологического процесса и схемы алкирования на цеолитсодержащем катализаторе 90
3.5. Производство других алкилбензолов 93

Глава 4. Производство углеводородного сырья для получения синтетических каучуков 94
4.1. Получение бутадиена-1,3 94
4.1.1. Получение бутадиена-1,3 дегидрированием *н*-бутана и *н*-бутенов 94
4.1.1.1. Двухстадийное дегидрирование *н*-бутана 95
4.1.1.2. Одностадийное дегидрирование *н*-бутана 102
4.1.1.3. Разделение контактного газа дегидрирования 106
4.1.1.4. Разделение бутан-бутеновой фракции 108
4.1.1.5. Выделение бутадиена-1,3 из бутен-бутадиеновой фракции 110
4.1.1.6. Выделение бутадиена-1,3 из газов пиролиза 111
4.2. Производство изопрена 114
4.2.1. Дегидрирование изопентана и изопентенов 114
4.2.2. Разделение углеводородов C_5 116
4.2.3. Получение изопрена из 2-метилпропена и формальдегида 116
4.3. Производство изобутилена 120
4.4. Производство стирола дегидрированием алкилбензолов 122

Глава 5. Производство кислородсодержащих продуктов на основе оксида углерода и водорода 126
5.1. Производство кислородсодержащих нефтепродуктов на основе оксида углерода и водорода 126
5.2. Производство синтез-газа 127
5.3. Оксосинтез. Гидроформилирование олефинов 130
5.3.1. Катализаторы реакции гидроформилирования 132

5.3.2. Влияние примесей на процесс гидроформилирования 134
5.3.3. Реакционные устройства процесса гидроформилирования 135
5.3.4. Технологические схемы процесса оксосинтеза 137
5.3.4.1. Схемы с термической декобальтизацией 138
5.3.4.2. Солевые схемы 141
5.3.5. Кобальтофосфиновые катализаторы оксосинтеза 142
5.3.6. Процесс оксосинтеза с использованием карбонилов родия 144
5.3.7. Технология гидроформилирования пропилена с использованием карбонилфосфинового комплекса родия 145
5.3.7.1. Подготовка сырья 145
5.3.7.2. Получение родиевого комплекса 146
5.3.7.3. Регенерация родия 149

Глава 6. Производство кислородсодержащих продуктов окислением насыщенных углеводородов 151

6.1. Получение кислородсодержащих продуктов окислением насыщенных углеводородов. Общие сведения 151
6.2. Газофазное окисление низших насыщенных углеводородов C_1–C_6 153
6.2.1. Окисление метана 153
6.2.2. Окисление пропана и бутанов 153
6.3. Жидкофазное окисление насыщенных углеводородов 155
6.3.1. Окисление насыщенных углеводородов (*н*-бутана, фракции C_5–C_8 прямогонного бензина) в низкомолекулярные кислоты 155
6.3.1.1. Окисление *н*-бутана в уксусную кислоту 156
6.3.1.2. Окисление фракции C_5–C_8 прямогонного бензина в низкомолекулярные кислоты 159
6.3.2. Окисление насыщенных углеводородов C_{10}–C_{20} в спирты 159

Глава 7. Производство кислородсодержащих продуктов окислением ненасыщенных углеводородов 165

7.1. Окисление ненасыщенных углеводородов в оксиды олефинов. Получение этиленоксида и пропиленоксида 165
7.1.1. Производство этиленоксида 165
7.1.1.1. Технологические особенности процесса 166
7.1.1.2. Аппаратурное оформление процесса 167
7.1.2. Производство пропиленоксида 171
7.1.3. Технология окисления пропилена гидропероксидами углеводородов 171
7.2. Окисление ненасыщенных углеводородов в кислоты и их производные. Получение винилацетата и уксусной кислоты 176
7.2.1. Получение винилацетата 176
7.2.2. Производство уксусной кислоты окислением *н*-бутенов 180
7.3. Окисление ненасыщенных углеводородов в карбонильные соединения. Получение ацетона и метилэтилкетона 184

Глава 8. Производство кислородсодержащих продуктов окислением ароматических углеводородов 187
8.1. Получение кислородсодержащих продуктов окислением ароматических углеводородов. Общие сведения 187
8.2. Газофазное окисление ароматических углеводородов. Получение фталевого ангидрида 187
8.3. Технология жидкофазного получения фталевого ангидрида 191
8.4. Получение фенола окислением изопропилбензола. Кумольный метод 193
8.4.1. Окисление изопропилбензола 194
8.4.2. Стадия выделения гидропероксида ИПБ 195
8.4.3. Разложение гидропероксида изопропилбензола 197

Глава 9. Синтез метанола 199
9.1. Механизм синтеза метанола 199
9.2. Основные закономерности процесса 203
9.3. Технологические схемы процесса 205

Глава 10. Разработка малостадийной технологии переработки природного газа в синтетические дизельные и реактивные топлива на малогабаритных установках низкого давления 209
10.1. Цель разработки и основание требований к технологии. Обзор проблемы 209
10.2. Технология получения моторных топлив из метана 215
10.3. Варианты конверсии природного газа в синтез-газ 217
10.4. Катализаторы процесса 221
10.5. Технологическая схема переработки природного газа в жидкое топливо 228

Глава 11. Производство карбоновых кислот и их производных 240
11.1. Производство муравьиной кислоты 240
11.1.1. Синтез HCOOH через формамид 241
11.1.2. Синтез муравьиной кислоты гидролизом метилформиата 244
11.2. Получение пропионовой кислоты 245
11.3. Производство акриловой кислоты 247

Глава 12. Некоторые новые направления развития процесса оксосинтеза 250
12.1. Получение высших синтетических жирных монокарбоновых кислот *н*-строения на базе реакции гидрокарбоксилирования 250
12.2. Технология гидрокарбоксилирования 260

Глава 13. Конденсационные процессы с участием карбонильной группы 264
13.1. Синтез 2-этилгексанола из масляного альдегида 265
13.2. Синтез многоатомных спиртов из масляных альдегидов 271
13.2.1. Синтез неопентилгликоля 272
13.2.1.1. Кинетические закономерности реакции ИМА с ФА 274
13.2.1.2. Описание технологической схемы 275
13.2.2. Синтез этриола 279

Список рекомендуемой литературы 287

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия бурно развивается относительно новая отрасль химической промышленности – нефтехимический синтез – производство химических продуктов на основе нефтяного углеводородного сырья. За относительно короткий исторический срок нефтехимическая промышленность завоевала прочные позиции практически на всех континентах и составляет 5–10 % объема экономики многих стран.

Современное нефтехимическое производство основано на потреблении твердого топлива, пищевых и растительных продуктов, нефти и газа; при этом доля химических продуктов, получаемых из нефти и газа, все время возрастает, что приводит к дальнейшей интеграции нефтехимической промышленности с нефтепереработкой.

При этом в нефтехимическом синтезе используют достижения органической химии, катализа, нефти и газа.

Продукция нефтехимии находит применение в ряде отраслей, в том числе быстрорастущих (электроника, аэрокосмическая отрасль, строительство, машиностроение и особенно автомобилестроение), а также в агропромышленном комплексе, медицине, средствах коммуникации, производстве товаров для спорта, отдыха, туризма и т.д.

В настоящее время к нефтехимическим можно отнести следующие производства:

– производство нефтехимического сырья: смесей и индивидуальных парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов на основе газообразных и жидких продуктов, получающихся при добыче и переработке природного и попутного газов, нефти и газоконденсатов;

– многотоннажное производство мономеров и технологических газов: олефинов, диенов, водорода и смеси окиси углерода и водорода на основе нефтехимического сырья;

– производство из мономеров и нефтехимического сырья многотоннажных продуктов: синтетического каучука, полиолефинов, синтетических моющих веществ, спиртов, карбоновых кислот, ангидридов и др.

Процесс поглощения нефтехимическими производствами химической промышленности продолжает расширяться. Так, основные мощности по получению аммиака и метанола уже базируются на природном газе, при переработке нефти получается значительное количество серы и т.д.

Настоящее учебное пособие ставит своей целью дать краткий обзор многотоннажного производства важнейших мономеров, получения синтез-газа, кислородсодержащих углеводородов с учетом последних достижений в Российской Федерации и за рубежом.

После изучения в полном объеме дисциплины «Технология основного органического нефтехимического синтеза» студент должен:

– иметь представление об основных направлениях развития современного нефтехимического комплекса в России и за рубежом;

– знать термодинамические показатели представленных в учебном пособии технологических процессов;

– уметь разбираться в работе технологических схем основного органического и нефтехимического синтеза.

Вследствие ограниченного объема книга не претендует на полный охват всей проблемы получения углеводородного сырья. Тем не менее она может оказаться полезной для специалистов нефтяной и химической промышленности, научных работников, работников проектных организаций, преподавательского состава и студентов высших и средних специальных учебных заведений.

Глава 1
ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ МИРОВОЙ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1.1. Общая характеристика нефтехимической промышленности

Нефтехимическая промышленность является частью всего химического комплекса. В состав нефтехимической промышленности входят производства основных (базовых) полупродуктов (этилена, пропилена, бензола, ксилолов, бутадиена, метанола), полимеризационных пластмасс (полиэтилена, полипропилена, полистирола и сополимеров стирола, поливинилхлорида, винилхлорида), полупродуктов для получения синтетических волокон, синтетических моющих средств и лакокрасочных материалов, синтетических каучуков и латексов, а также разнообразных спиртов, окисей и гликолей, альдегидов, кетонов и многих других видов продукции.

Условно нефтехимическую промышленность и ее сырьевую базу можно разбить на четыре группы: углеводородное сырье, базовые полупродукты, нефтехимикаты, конечные нефтехимические продукты. Если брать только наиболее крупнотоннажные виды сырья, полупродуктов и конечных продуктов, то можно отметить, что при переходе от группы к группе число продуктов увеличивается примерно на порядок. Соотношение количества продуктов каждой группы приведено в табл. 1.1. Как видно из табл. 1.1, основных (массовых) видов углеводородного сырья не более 10, базовых полупродуктов – порядка 10, крупнотоннажных нефтехимикатов – до 100, а конечных нефтехимических и химических продуктов, если учитывать их основные виды и марки, – более 1000.

История возникновения нефтехимической промышленности насчитывает не менее 80 лет. В 1920 г. была создана установка по полу-

чению изопропилового спирта из продуктов нефтепереработки (США, компания *Union Carbide*). Ее обычно считают первой промышленной нефтехимической установкой. В 1925 г. эта же фирма построила первую этиленовую установку в г. Саут-Чарлзтон (штат Западная Виргиния), открыв тем самым счет базовых установок нефтехимической промышленности, насчитывающих в настоящее время много сотен. В 1929 г. заработала установка по получению ацетона из нефтяного сырья (до этого ацетон получали методом ферментационного брожения сельскохозяйственных продуктов).

Таблица 1.1

Основные виды сырья, полупродуктов и конечных продуктов нефтехимической промышленности

Сырье	Базовый полупродукт	Нефтехимикаты	Конечный продукт
Природный газ Этан Пропан Бутаны Прямогонные бензиновые фракции нефти и газового конденсата	Этилен Пропилен Бензол, толуол Ксилолы суммарные Ортоксилол Параксилол Бутадиен Изопрен Метанол	Спирты Оксиды Гликоли Альдегиды Ангидриды Кислоты Кетоны Прочие	Синтетические смолы Пластмассы Синтетические волокна Синтетический каучук Синтетические моющие средства Лакокрасочные материалы и др.
Не более 10 видов	Около 10 видов	До 100 видов	До 1000 видов

В 1932 г. была разработана технология получения оксида этилена, а в 1935 г. – получения поливинилхлорида.

В 1931 г. британской компанией *ICI* был получен первый патент на синтез полиэтилена, а в 1939 г. эта компания начала промышленное производство полиэтилена низкой плотности. В США в 1940 г. был получен первый синтетический каучук, однако приоритет в производстве синтетического каучука принадлежал Советскому Союзу, где еще в начале 1930-х гг. начали получать синтетический каучук из этилового спирта. В СССР наряду с производством синтетических

каучуков и мономеров для них впервые были разработаны и практически реализованы технологии получения нефтехимических продуктов, в частности, метод совместного производства фенола и ацетона (кумольный процесс).

В начале 1950-х гг. по технологии, разработанной немецким химиком Карлом Циглером, начался выпуск полиэтилена высокой плотности. В конце 1950-х гг. заработали установки по производству полипропилена, оксида этилена и этиленгликоля. В начале 1960-х гг. был осуществлен промышленный синтез циклогексана из бензола, а в начале 1970-х гг. была реализована технология получения высокочистого параксилола, а также метанола под низким давлением.

В конце 1970-х гг. был расширен ряд полиэтиленов: появился линейный полиэтилен низкой плотности, возникло производство винилацетата из этилена и уксусной кислоты.

В 1990-х гг. был осуществлен синтез малеинового ангидрида из нормального бутана, фенола из бензола и др. Здесь приведены лишь отдельные вехи развития нефтехимической промышленности в мире.

Если рассуждать о развитии массового производства нефтехимической продукции, то основные этапы могут быть представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Этапы развития нефтехимической промышленности мира

1950-е годы	1960-е годы	1970-е годы	1980–90-е годы
Развитие нефтехимической промышленности в США, начало строительства нефтехимических предприятий в СССР	Интенсивное развитие отрасли в СССР, начало развития нефтехимической промышленности в западноевропейских странах и Японии	Интенсивное развитие нефтехимической промышленности в развитых странах	Начало и последующее широкое развитие нефтехимической промышленности в развивающихся странах

В 1950-х гг. стали возникать крупные центры нефтехимической промышленности в США (особенно в штатах Техас и Луизиана). Здесь развитие нефтехимической отрасли тесно кооперировалось

с газо- и нефтеперерабатывающей промышленностью, что вполне понятно, ибо именно в этих штатах функционировали самые крупные нефте-, газоперерабатывающие заводы. Ведущие нефтегазовые компании США начали усиленно развивать нефтехимический сектор, или, говоря образно, «нефтехимическое крыло».

В СССР в 1950-х гг. были созданы первые заводы по получению синтетического этилового спирта (Уфа, Куйбышев, Орск, Саратов, Сумгаит), некоторые из них стали затем крупными нефтехимическими комплексами. Особенно интенсивно начала развиваться нефтехимическая промышленность СССР после майского (1958 г.) Пленума ЦК КПСС, названного «пленумом по химии». На 1960–70-е гг. приходятся становление и развитие нефтехимической промышленности западноевропейских стран и Японии. В 1980–90-х гг. начался подъем нефтехимической отрасли в развивающихся странах (Южная Корея, Сингапур, Малайзия, Иран, Бразилия, Аргентина, Мексика, Саудовская Аравия и др.). Развивающиеся страны, в первую очередь те, которые обладают ресурсами углеводородного сырья, стали осваивать производство базовых полупродуктов и основных нефтехимикатов, ориентируясь в основном на их экспорт. Страны, которые не располагали ресурсами нефтехимического сырья, освоили производство нефтехимикатов широкой гаммы на базе привозного сырья и полупродуктов. В свою очередь, в тот период в развитых странах происходила структурная перестройка нефтехимической отрасли, которая выражалась в переходе на выпуск высокофункциональных и специализированных видов продукции при стабилизации темпов роста производства массовых полупродуктов и нефтехимикатов.

В настоящее время в мире насчитывается свыше 100 нефтехимических процессов, реализованных в промышленности, на которые приходится 95–98 % продукции органического синтеза.

В литературе предложено множество схем, характеризующих основные нефтехимические процессы. Ниже приведена схема (рис. 1.1), рекомендованная проф. О.П. Лыковым, которую он сам определил так: «И это далеко не все, что дает нефтехимия». На схеме представлены основные процессы, которые используются в нефтехимии для

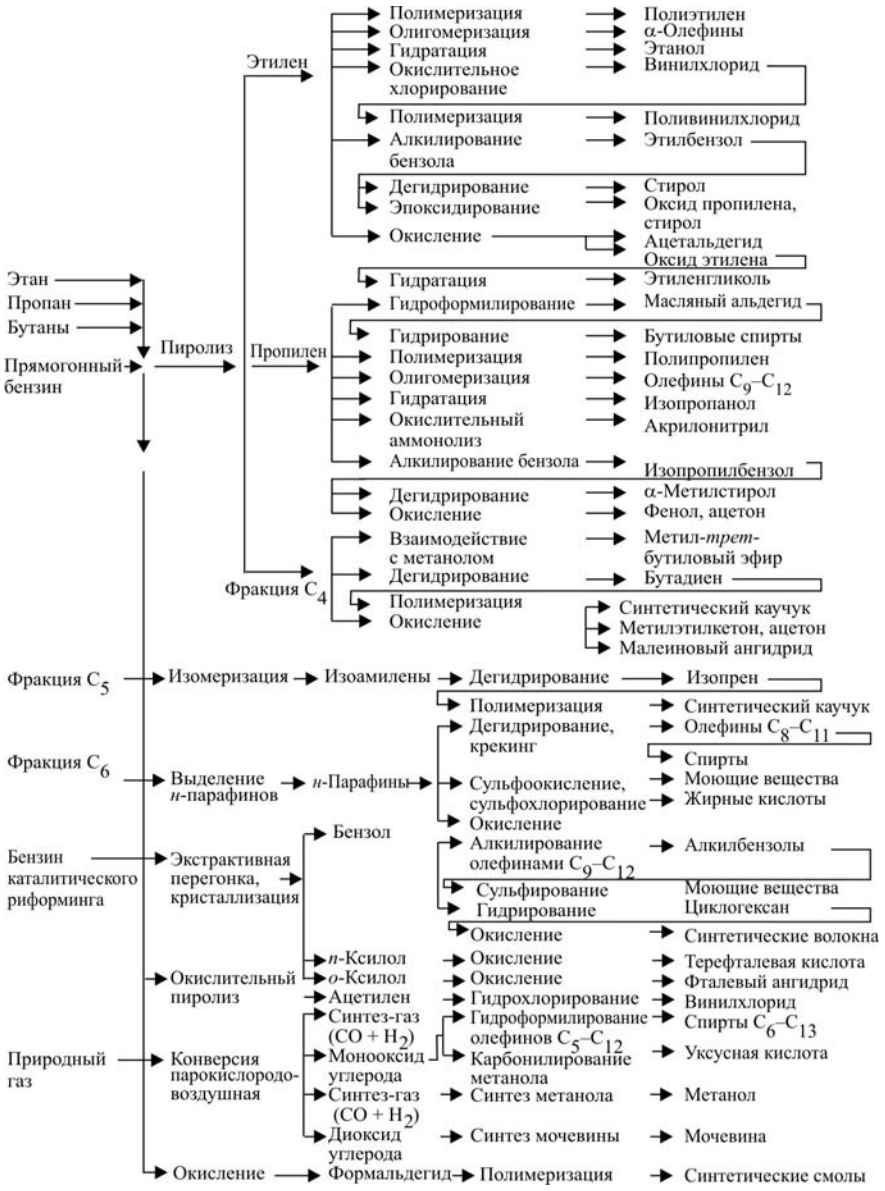


Рис. 1.1. Основные технологические процессы нефтехимической промышленности

получения конечных продуктов. Всего на базе нефти, попутного нефтяного и природного газов производится свыше 80 тыс. наименований химических продуктов, однако на страницах этой книги речь будет идти о нескольких десятках наиболее крупнотоннажных.

Немногочисленные виды нефтехимического сырья взаимозаменяемы и дают возможность получать множество видов полупродуктов и конечных продуктов, используя различные виды сырья. В свою очередь, из-за взаимозаменяемости сырья, полупродуктов, многообразия технологических способов их получения создается возможность выбрать оптимальные схемы производства, а также приспособиться к изменениям конъюнктуры рынка. Нефтехимики могут получать химические продукты с заранее заданными свойствами, что определяет многофункциональность их применения. Внутри самой нефтехимической отрасли потребляется не менее половины ее продукции. В нефтехимической промышленности производительность труда на 30–40 % выше, чем в нефтегазодобывающих отраслях.

В настоящее время в передовых технически развитых странах нефтехимическая промышленность потребляет 8–10 % ресурсов нефти, в развивающихся странах – 2,5–5 %, а в целом в мире на долю нефтехимии приходится 6,5–7,0 % добываемой в мире нефти. Суммарная выручка от реализации произведенной в мире в 1999 г. нефтехимической продукции составила порядка 1,5 трлн долл.; при этом 39 % приходилось на США, 35 % – на Западную Европу. Потребление нефтехимической продукции на душу населения составило в США 1300 долл., в западноевропейских странах – 1000 долл., в странах Восточной Европы и бывшего СССР – 160 долл.

На 1 т нефтехимических полупродуктов и продуктов расходуется от 1,5 до 4,0 т сырья, а также 1,6 т условного топлива в виде пара, горячей воды и электроэнергии, что составляет 60–80 % себестоимости нефтехимикатов. Производство и реализация продуктов в радиусе до 1000 км охватывают 60 % всей нефтехимической продукции, межрегиональный обмен – 15 %, экспорт – 25 %.

1.1.1. Техническая зрелость

Анализ развития нефтехимической промышленности во многих странах мира свидетельствует о том, что нефтехимические производства можно с полным правом отнести к технически зрелым. Это проявляется в достижении высоких выходов целевой продукции при переработке единицы углеводородного сырья. Свидетельством технической зрелости являются постоянное улучшение качественных характеристик и расширение спектра функциональных свойств нефтехимической продукции. В современной нефтехимической отрасли широко используются энерготехнологические схемы, позволяющие реально осуществлять энергосбережение. Все шире применяются технологии, «всеядные» по отношению к сырью, что позволяет наряду с традиционным сырьем использовать побочную продукцию и отходы других отраслей.

Достижение технической зрелости в нефтехимической промышленности не означает, что темпы роста научно-технического прогресса (НТП) в отрасли замедлились. Более того, направления НТП расширились, из них особенно актуальными являются:

– создание новых материалов, в том числе с заранее заданными свойствами;
– биотехнология;
– развитие химии метана;
– активизация технологий по переработке алканов;
– разработка новых катализаторов и каталитических систем.

Новые материалы, получаемые в нефтехимической и химической промышленности, позволяют повышать эффективность применяемых технологий и техники, снижать потребность в исходном сырье, решать экологические проблемы, сокращать издержки на всех стадиях переработки, особенно на конечных операциях с учетом специфических требований потребителей, в частности тех, которые производят ядерную, космическую, лазерную, оптическую и другую специальную технику. Особое место занимают материалы с заранее заданными свойствами для изготовления электронной аппаратуры, новые керамические, оптиче-

ские, магнитные, биологически активные и биологически нейтральные материалы и т.п.

Биотехнологическое направление в нефтехимической промышленности позволяет сократить материало- и энергоемкость производств, повысить их эффективность, использовать более доступные и возобновляемые виды сырья, решать проблемы охраны окружающей среды. Биотехнологические процессы являются мостиком, соединяющим нефтехимическую промышленность с фармацевтикой и агрохимией.

Особенностью биотехнологических процессов является то, что они способны методами живой природы обеспечить человека всем необходимым: питанием, одеждой, энергией и здоровой и чистой окружающей средой. Уже сейчас достигнуты успехи в биотехнологических синтезах кормового белка, микробных полисахаридов, ксилита; получены первые полимерные пленки и волокна. Разработаны технологии биокатализа в химии и нефтехимии, в частности биокаталитический процесс получения оксида пропилена (США), ксилита (Россия) и других продуктов. Биокатализ в применении к нефтехимии позволяет проводить деление цепочек углеводородов не при помощи высокой температуры или давления, а за счет деятельности ферментов, что может привести к снижению издержек вдвое, улучшению качества продукции и, что особенно важно, позволит улучшить экологическую ситуацию в местах дислокации химических и нефтехимических производств.

Развитие химии метана открывает для нефтехимической промышленности возможности использовать метан, ресурсы которого в мире велики. Среди ведущих процессов химии метана, разрабатываемых в настоящее время, – новые технологии получения из метана синтез-газа, метанола, аммиака, жидких углеводородов (альтернативных моторных топлив) и других продуктов.

1.1.2. Темпы роста

Особенностью мировой нефтехимической промышленности являются более высокие темпы роста по сравнению с темпами роста экономики в целом. Так, в период 1990–1995 гг. темпы роста валового

внутреннего продукта (ВВП) по миру в целом составляли 2,9 % в год, а химической и нефтехимической промышленности – 3,8 %. Иначе говоря, коэффициент опережения составлял 1,3. Для базовых нефтехимикатов (этилена, пропилена, бензола, ксилолов, бутадиена, метанола) это соотношение было еще выше – 1,8. Экспертами фирмы *SRI Consulting* (США) предполагалось, что в период 1997–2007 гг. темп роста мирового ВВП составит 3,1 % в год, а роста спроса на нефтехимикаты – 4,6 % в год, т.е. коэффициент опережения составит 1,5.

Основой для столь благоприятного прогноза служат перспективы роста экономики США и западноевропейских стран, динамичное развитие стран Юго-Восточной Азии, положительные тенденции в странах Центральной и Восточной Европы и бывшего СССР, оживление экономики в латиноамериканских странах. Следует отметить, что темпы роста спроса на нефтехимикаты в странах Юго-Восточной и Восточной Азии превосходят среднемировые (6 % по сравнению с 3,8 %). Эксперты предполагают, что в 2010 г. объемы потребления нефтехимикатов в Азии превысят уровень США и Западной Европы, вместе взятых.

Макроэкономический анализ состояния и тенденций развития мировой нефтехимической промышленности и приведенное выше перечисление основных характеристик отрасли позволяют сделать ряд обобщений, касающихся наиболее существенных изменений в ее развитии.

1. Несколько снизились темпы роста производства нефтехимикатов в промышленно развитых странах при одновременном интенсивном развитии нефтехимических производств в ряде развивающихся стран.

2. Усилилась роль науки, научно-исследовательских и проектно-конструкторских работ (НИОКР) в обеспечении потребителей высококачественной продукцией, в том числе новыми продуктами, материалами с заранее заданными свойствами; в решении социально-экономических и экологических задач; сохранении опережающих темпов развития отрасли и ее значимости в структуре промышленного производства.

3. Произошли заметные технологические, структурные и региональные изменения в нефтехимической промышленности: в промышленно развитых странах – в направлении преимущественного развития наукоемких производств; в развивающихся странах, обладающих нефтегазовыми ресурсами, – в направлении крупномасштабного производства базовых полупродуктов и нефтехимикатов невысокой степени переработки; в развивающихся странах, не располагающих собственными нефтегазовыми ресурсами, – в направлении производства отдельных крупнотоннажных полупродуктов и конечных продуктов, например полиэфирных волокон и сырья для них.

4. Усилилась концентрация производства на основе использования многообразных форм – покупки акций, слияния, поглощения, кооперации и т.п., иначе говоря, интенсивно развивался процесс консолидации производства.

Таблица 1.3

Направления оптимизации развития мировой нефтехимической промышленности

Направление деятельности	Основная стратегия	Запасная стратегия
Совершенствование сырьевой базы	Достижение превосходства в сырьевом обеспечении	Использование более качественного сырья
Производство базовых полупродуктов	Поиск прорывных технологий. Занятие новых ниш на рынках	Использование технологий партнеров. Изучение потребностей покупателей
Производство нефтехимикатов и конечных продуктов	Сосредоточение на основном бизнесе; оптимизация производственных расходов, минимизация рисков	Локализация границ бизнеса. Управление активами
Развитие сбытовой сети и обслуживающих отраслей	Интернационализация сбыта	Глобализация бизнеса
Прочие	Совместные усилия при инвестировании крупных проектов	Инвестирование на стадии подъема в цикле развития отрасли

5. Набрала силу тенденция вывоза предпринимательского капитала, создания совместных предприятий, использования системы патентования, лицензирования для завоевания ниш на внешнем и внутреннем рынках.

6. Возросла конкуренция, «уплотнилась» конкурентная среда, требующая поиска новых технологических, производственно-технических, финансовых, экологических и управленческих решений.

После 50 лет постепенных изменений в мировой нефтехимической промышленности, на переломе веков ситуация в отрасли стала меняться. Равенство множества конкурирующих фирм делает стратегии, базирующиеся на принципе минимизации затрат, все менее эффективными; идет поиск новых направлений бизнеса, которые могли бы дать возможность выигрывать в конкурентной борьбе и опережать других. На смену концепции минимизации затрат приходит опора на оптимизацию всех аспектов деятельности нефтехимических компаний.

Вот так (табл. 1.3) представляют себе дальнейшие направления развития нефтехимической промышленности и пути оптимизации деятельности компаний специалисты консалтинговой фирмы *Boston Consulting Group* (Сан-Франциско, США).

1.1.3. Совершенствование сырьевой базы

Совершенствование сырьевой базы заключается, прежде всего, в удешевлении добычи и переработки основных видов сырья, что, в свою очередь, позволяет повысить конкурентоспособность продукции. Увеличивается число видов используемого сырья; наряду с нефтяным сырьем расширяются сферы использования природного газа и газового конденсата. Биотехнологические процессы позволяют вовлекать в переработку возобновляемые виды сырья.

1.1.4. Технологии

Технологии в сфере производства базовых полупродуктов, нефтехимикатов и конечных продуктов развиваются за счет улучшения их технических и экологических характеристик, расширения сегмен-

тов и направлений использования; ведется поиск прорывных технологий, способных достигнуть качественного скачка в производственных возможностях.

1.1.5. Эффективность производства

Эффективность производства повышается за счет ввода установок мирового класса как в отношении мощности, так и в отношении применяемой технологии. Производство конечной продукции ориентируется на выпуск как универсальной, так и специфической, специализированной под конкретного потребителя продукции. Важным фактором повышения эффективности является сосредоточение фирм на выпуске той продукции, в производстве которой эта фирма является доминирующей в мире. В этом отношении следует отметить достижения фирмы *Methanex* в производстве метанола, *Amoco Corp*. – чистой терефталевой кислоты, *Montell Polyolefins* – полипропилена, *Union Carbide* – оксида этилена и этиленгликоля.

Обслуживание улучшается за счет более тесного взаимодействия с потребителями, ориентации на их специфические особенности потребления, организации сервиса для постоянных покупателей, развития послепродажного обслуживания.

Взаимодействие факторов оптимизации и повышения эффективности в нефтехимической промышленности представлено на рис. 1.2.

Современные производители нефтехимической продукции поразному реагируют на эти тенденции в развитии отрасли. Ряд компаний уходят с нефтехимической сцены и сосредоточиваются на выпуске специальной химической, а также фармацевтической продукции (*Hoechst AG*, Германия; *ICI*, Великобритания; *Monsanto Co*., США; *Courtaulds*, Франция; *DSM*, Нидерланды; *EniChem*, Италия; *Sumitomo Chemical* и *Asahi Chemical*, Япония). В частности, германская компания *Hoechst AG* постепенно отказывается от деятельности в области нефтехимикатов, стремится сосредоточить свои усилия в производстве продукции, удовлетворяющей запросы населения (фармацевтика, товары широкого

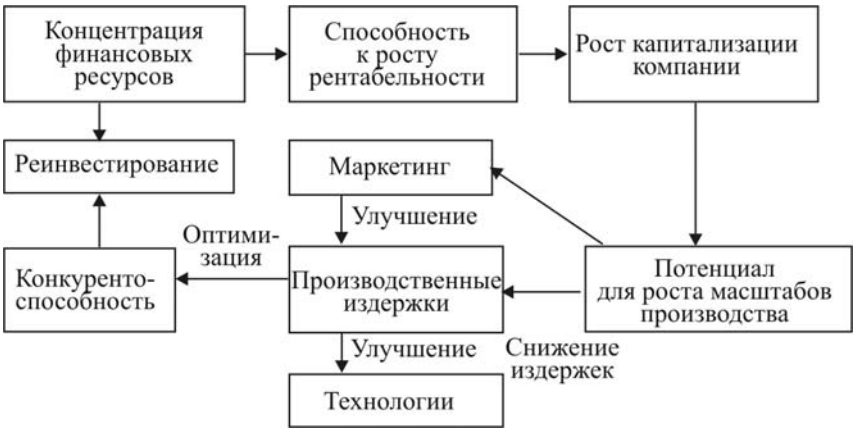


Рис. 1.2. Цикл улучшений и оптимизации на предприятиях нефтехимической промышленности

потребления). Английский концерн *ICI* избавляется от своего производства нефтехимикатов и сосредоточивает усилия на производстве специальных химикатов, лаков и красок, фармацевтической продукции. Французская компания *Courtaulds* продала свои производства полимеров, но сосредоточилась на выпуске волокон и лакокрасочных покрытий. Нидерландская фирма *DSM* расширяет свое влияние на рынке продуктов тонкого органического синтеза, фармацевтики, агрохимии, пищевых добавок, биотехнологических продуктов.

1.2. Объемы и темпы роста производства продукции мировой нефтехимической промышленности

Нефтехимическая продукция составляет основу большинства материалов, потребляемых обществом. Спрос на них определяется многими факторами, главными из которых являются рост численности населения и темпы роста экономики.

Население Земли увеличилось с 4,3 млрд чел. в 1980 г. до 5,6 млрд в 1995 г., перешагнет рубеж 6,0 млрд в 2010 г. и 8,6 млрд в 2020 г. Численность населения промышленно развитых стран в основном стабилизировалась либо имеет тенденцию к слабому повышению (США, Канада, Япония), либо немного сокращается (европейские страны, Россия). Численность населения в странах Африки, Латинской Америки и Азиатско-Тихоокеанского региона быстро увеличивается, вследствие чего предполагается, что эти регионы имеют большой потенциал роста спроса на нефтехимикаты.

Темпы роста экономики в промышленно развитых странах колеблются, но в среднем их можно оценить на уровне 1,5–2,5 %. В развивающихся странах, особенно в странах Юго-Восточной Азии, темпы роста достигают свыше 5 %, а в некоторых 7–8 % в год.

По оценкам зарубежных экспертов, коэффициент опережения роста спроса на нефтехимикаты по сравнению с ростом ВВП составляет в среднем 1,5, а в странах Юго-Восточной Азии он еще выше вследствие наличия большого населения, благосостояние которого увеличивается, что является важным дополнительным фактором повышения спроса на товары, производимые на основе нефтехимикатов.

При средней степени загрузки мощностей 90 % за 10 лет необходимо будет ввести установки общей мощностью 118 млн т, причем на долю олефинов приходится 66 %, ароматических соединений – 21 %, метанола и прочих – 13 %. В настоящее время уже объявлено о строительстве установок суммарной мощностью 71 млн т/год, в том числе 64 млн т/год из них намечено ввести в ближайшие 5 лет. В период 2001–2002 гг. ежегодный прирост мощностей установок по производству базовых нефтехимических полупродуктов составил 10 млн т, в период 2005–2010 гг. – не менее 12 млн т. Для сравнения отметим, что в период 1990–1995 гг. ввод мощностей не превышал 6,6 млн т/год.

Весьма близкие оценки темпов роста производства базовых полупродуктов, нефтехимикатов и конечных продуктов нефтехимической промышленности даны консалтинговой фирмой *SRI Consulting* (г. Менло-Парк, штат Калифорния, США). Анализ и прогноз консалтинговой фирмы охватывал 55 важнейших продуктов отрасли (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Темпы роста спроса на продукцию мировой нефтехимической промышленности (%)

Продукт	Период	
	1987–1997 гг.	1997–2007 гг.
55 основных нефтехимикатов	4,7	5,6
Олефины	4,5	5,5
Ароматика	4,4	5,6
Полимеры	5,8	6,5
Метанол	4,9	4,0
Волокна	4,5	5,6
Эластомеры	2,2	4,4
Промежуточные продукты	4,0	5,9
ВВП	2,5	3,1

Обращает на себя внимание, что в нынешнем десятилетии темпы спроса на продукцию нефтехимической промышленности выше, чем в прошлом.

По более поздним оценкам консалтинговой фирмы *Chem Systems* (г. Территаун, штат Нью-Йорк, США), в первое десятилетие XXI в. темпы роста нефтехимикатов не уменьшатся.

Кроме показателя ВВП, по темпам роста которого с учетом ожидаемого коэффициента опережения можно прогнозировать темпы роста нефтехимической промышленности, используются также показатели развития конечных сфер потребления нефтехимикатов и химической продукции.

Среди основных потребителей нефтехимикатов следует назвать **автомобильную промышленность**, которая предъявляет спрос на пластмассы, каучуки, смолы, лаки и краски, катализаторы для дожигателей выхлопных газов и др. Некоторое ослабление деловой активности в промышленно развитых странах в 2000–2002 гг. вызвало снижение выпуска автомобилей и сокращение спроса на нефтехимикаты, однако, по прогнозам экспертов инвестиционного банка «ABN AMRO», в перспективе снова ожидаются рост мирового автомобилестроения (на 3,9 %) и повышение спроса на нефтехимикаты.

Аналогичная картина ожидается в другой крупной сфере потребления нефтехимикатов – **строительстве**. После спада в 2000–2002 гг. ожидается рост на 4,2 %. Высокие темпы роста спроса на нефтехимикаты ожидаются в сфере **упаковочных материалов**. Особенно высокие темпы роста планируются в производстве упаковки для фармацевтической продукции (особенно в блистерной упаковке), упаковки для безалкогольной продукции и пива, продовольственных товаров. По прогнозам консалтинговой фирмы *Freedonia Group*, рост спроса на пластиковую упаковку в мире в период до 2015 г. составит 3–4 % в год.

По прогнозу той же фирмы *Freedonia Group*, достаточно высокими сохранятся темпы роста спроса на **лаки и краски** (3,7 % в год). Крупнейшей конечной сферой их потребления останутся строительство, автомобильная промышленность.

Благоприятными, по мнению фирмы *Freedonia Group*, будут темпы роста на **нефтехимикаты для электронной и электротехнической промышленности**. Технический прогресс будет стимулировать рост потребности в полупроводниковых материалах и, следовательно, в нефтехимикатах.

В структуре производства и потребления нефтехимической промышленности наиболее существенное место занимают базовые нефтехимикаты. Ниже рассмотрены показатели объемов и темпов роста производства олефинов, ароматических углеводородов, мономеров промышленности синтетического каучука, метанола.

1.2.1. Этилен

Этилен занимает первое место по объему производства среди базовых нефтехимикатов. На его основе вырабатывается большинство продуктов органического синтеза и полимерных материалов, таких как полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, этиленоксид и этиленгликоль, синтетический этиловый спирт и др. Можно сказать, что этиленовая ветвь является самой могучей в «дереве нефтехимии».

По материалам ежегодных обзоров *Petrochemical Report* в журнале «Oil and Gas Journal» динамика мировых мощностей по производству

этилена – демонстрация постоянного роста (млн т/год): 1985 г. – 48,0; 1987 г. – 55,0; 1989 г. – 58,5; 1991 г. – 61,0; 1993 г. – 68,0; 1995 г. – 79,6; 1997 г. – 85,0; 1998 г. – 89,6; 1999 г. – 92,7; 2000 г. – 94,0; 2001 г. – 100,6; 2002 г. – 107,0.

Распределение мощностей по производству этилена в регионах мира в 1998 г. было таким (%): Северная Америка – 33,7; Западная Европа – 22,3; Восточная Европа и СНГ – 8,4; Южная Америка – 3,8; Ближний Восток и Африка – 7,3; Азиатско-Тихоокеанский регион – 24,5. Если сравнить приведенные данные с аналогичными показателями 1980 г., то можно отметить заметную тенденцию территориальных сдвигов: уменьшение удельного веса регионов Северной Америки, Западной Европы, Восточной Европы и бывшего СССР; увеличение доли регионов Юго-Восточной Азии и Ближнего и Среднего Востока. Эта тенденция сохранилась и в 1999–2003 гг. В 2003 г. региональная структура мощностей этиленовых установок выглядела следующим образом (%): Северная Америка – 32,7; Западная Европа – 21,5; Восточная Европа и бывший СССР – 6,8; Южная Америка – 4,0; Ближний Восток и Африка – 9,1; Азиатско-Тихоокеанский регион – 25,9.

Темпы роста мощностей по производству этилена были существенно разными в различных регионах мира. В странах Восточной Европы и бывшего СССР было закрыто несколько этиленовых установок, действующие агрегаты использовались не на полную мощность. В результате этого произошло сокращение мощностей и снижение доли региона в составе мировых мощностей. Хотя в последнее время степень использования мощностей по производству этилена в странах Восточной Европы и бывшего СССР возросла, тем не менее, по мнению зарубежных экспертов, существенного прироста мощностей здесь не ожидается, и регион вряд ли станет агрессивным экспортером этилена. В связи с длившимся почти все 1990-е гг. падением объемов добычи и переработки нефти в России – основном доноре сырья для этиленовых установок региона – проблема стабильного и надежного сырьевого обеспечения этиленового производства здесь будет существовать, по крайней мере, до тех пор, пока не будут вовлечены в переработку ресурсы попутного нефтяного

и природного этансодержащего газа (этан, пропан, бутаны), а также газового конденсата. В регионе практически отсутствуют транспортные средства для поставок этилена на экспорт, сеть этиленопроводов развита слабо. Поэтому возможности поставок этилена и этиленпроизводных на мировой рынок ограничены.

В Западной Европе темпы роста производства этилена невелики (не более 1,2 %); здесь уже не раз проявлялся переизбыток мощностей по производству этого базового полупродукта. Однако в связи с тем, что в ближайшем будущем темп роста потребления этилена может достигнуть 2,5–3,0 %, потребуется рост мощностей этиленовых установок. Собственные сырьевые ресурсы (с месторождений Северного моря) ограничены, поэтому западноевропейские страны будут импортировать этилен и сырье для его производства. В Северной Америке темп роста потребления этилена составит в период до 2010 г. 3,2 %, т.е. будет достаточно высок.

Однако наиболее впечатляющие темпы роста производства и потребления этилена ожидаются в Азиатском регионе. Для стран Северо-Восточной Азии (Япония, Китай, Южная Корея) темпы роста потребления этилена ожидаются на уровне 5–6 %, а для стран Юго-Восточной Азии – еще выше. Негативные последствия азиатского финансового кризиса конца 1997 и 1998 гг., по-видимому, преодолены. Высокие темпы роста производства этилена намечены в ближневосточных странах. Так, в Саудовской Аравии введены восемь установок пиролиза в течение 2004–2009 гг. общей мощностью 7650 тыс. т с целью получения полиэтилена, моноэтиленгликоля, стирола, полиолефинов, винилацетата, бутадиенстирольных полимеров, окиси этилена.

Там же планируется построить этиленовые комплексы (в качестве сырья – сжиженный газ и этан) суммарной мощностью 5300 тыс. т. Аналогично широкое применение таких же комплексов планируется в Иране – 6340 тыс. т (7 предприятий).

В то же время основным источником этилена в Китае является нафта, планируемая мощность установок за период 2005–2010 гг. составит 3900 тыс. т.

2/3 мощностей новых этиленовых комплексов в период до 2010 г. будет находиться на Среднем Востоке.

Согласно данным американской ассоциации по изучению рынка химикатов (*CMAI*), суммарные мировые мощности по производству этилена составили (млн т/год): в 2005 г. – 116, в 2006 г. – 127. Спрос на этилен в мире с 80 млн т в 1998 г. вырос в 2000 г. до 91, в 2005 г. – до 110, в 2006 г. – до 117 млн т. По оценкам экспертов, среднегодовой темп роста потребления этилена в мире в период 1998–2005 гг. составил 5,2 %, т.е. в 1,7 раза опережает рост мирового валового внутреннего продукта. В период до 2010 г. темп роста спроса на этилен также ожидается высоким – 4,9 % в год.

1.2.2. Пропилен

Пропилен производится на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) (как побочный продукт каталитического и термического крекинга) и совместно с этиленом на установках пиролиза нафты, газойля и сжиженных газов. Наибольшие производственные мощности по выпуску пропилена в США – порядка 12 млн т, в том числе на НПЗ – 35 %, на пиролизных установках – 65 %. По миру в целом 66 % всего пропилена в 2000 г. получали совместно с этиленом на установках пиролиза, 32 % – на нефтеперерабатывающих заводах, 2 % – на установках дегидрирования пропана.

Рост спроса на пропилен в мире в период 1996–2000 гг. составил 6 %. Мировой спрос на пропилен с 39 млн т в 1995 г. увеличился до 52 млн т в 2000 г.; возрастет (по оценке специалистов *CMAI*) до 90 млн т в 2015 г. При этом основной рост намечается в Азиатско-Тихоокеанском регионе, на Ближнем Востоке и в Африке, в Южной Америке. Темп прироста потребления пропилена в США, Канаде, Японии, западноевропейских странах будет существенно ниже.

Основными экспортерами пропилена являются США, Япония и ближневосточные страны, импортерами – страны Юго-Восточной Азии и западноевропейские страны. В основном рост спроса на пропилен происходит за счет наращивания выпуска полипропилена, нитрила акриловой кислоты (полупродукта волокна нитрон), оксо-

спиртов, фенола и ацетона. Причем на долю нефтехимии приходилось 56,3 % распределения пропилена, на процесс алкилирования – 15,8 %, на процесс сжижения – 24,4 %. Выход пропилена на нефтеперерабатывающих заводах за счет использования присадок ZSM5 можно увеличить с 4 до 9 % (концентрация присадки 10 мас. %), при этом снизится выход бензина на 9 %.

По оценкам аналитиков *Chemical Market Association Inc*. (*CMAI*) и специалистов *Chem Systems*, дефицит пропилена в странах Юго-Восточной Азии, а также в Западной Европе сохранится в перспективе и будет ликвидироваться как за счет расширения местного производства пропилена, так и за счет увеличения импорта из США, ближневосточных стран, а также из России.

Поскольку пропилен получается совместно с этиленом, масштабы и региональная структура потребления пропилена влияют на выбор сырья для этиленовых установок. Как показал анализ, пиролизные установки, работающие на легком углеводородном сырье (этане и пропане) и обеспечивающие наименьшие издержки производства этилена, не позволяют удовлетворять растущий спрос на пропилен. В связи с этим требуется либо использование более тяжелого пиролизного сырья (нафты, газойля), либо применение технологии дегидрирования пропана, либо увеличение производства пропилена на НПЗ. Ожидается 5,6 % годового прироста пропилена в ближайшие 5 лет, при этом стоимость пропилена на мировом рынке относительно возрастет.

1.2.3. Бензол

Бензол является одним из крупнотоннажных базовых нефтехимикатов ароматической группы углеводородов, используется в качестве полупродукта при производстве стирола, циклогексана, фенола, алкилбензолов, анилина, т.е. исходных продуктов для выпуска пластмасс и синтетических смол, синтетических моющих средств, красителей, химических волокон. Причем 54 % получаемого бензола расходуется на получение этилбензола, 18 % – на производство кумола, 13 % – на выпуск циклогексана, 7 % – на получение нитробензола и 3 % – алкилбензола.

Суммарные мощности по производству бензола в мире составили на 1.01.2000 г. 36 млн т/год, в том числе: в Северной Америке – 10,7; Западной Европе – 9,0; Восточной Европе и СНГ – 5,0; Ближнем Востоке – 1,5; Южной Америке – 1,3; Азиатско-Тихоокеанском регионе – 8,5. Часть бензола производится на НПЗ в процессе каталитического риформинга, а также путем взаимного превращения ароматических углеводородов (деалкилирование и диспропорционирование толуола). Другим источником бензола являются этиленовые установки, работающие на нафте и газойле. При этом надо учитывать, что практически отсутствуют поставки ароматических углеводородов с Ближнего Востока, работающего на легком виде сырья.

Мировой спрос на бензол составил в 2001 г. 33 млн т, причем более половины расходовалось на получение этилбензола и стирола. По оценкам *CMAI*, в период с 2002 г. мировой спрос на бензол вырос на 4,3 % в год, в том числе в странах Юго-Восточной Азии – не менее 6,5–7,0 %. В 2008 г. потребление бензола возросло до 41,9 млн т.

В ближайшее время из баланса моторных топлив может быть исключено значительное количество бензола, использовавшегося раньше в качестве высокооктановой добавки к бензинам. Принятие законодательных актов об улучшении экологических характеристик моторных топлив (в частности, о снижении содержания бензола в автобензине и ароматических углеводородов в дизельном топливе) может привести к высвобождению в США из нефтепереработки до 1 млн т/год бензола. В Японии, западноевропейских странах также могут появиться свободные ресурсы бензола в количестве до 1,3 млн т/год. Это обстоятельство должно быть учтено при проектировании новых мощностей по производству бензола.

1.2.4. Ксилолы

Ксилолы производятся в основном на нефтеперерабатывающих заводах. Суммарные мощности по производству ксилолов в мире (без СНГ) составили в 1998 г. 20,2 млн т, в том числе: в Северной Америке – 8,3; Западной Европе – 2,9; Азиатско-Тихоокеанском регионе – 8,3; Южной Америке – 0,7. Мировой спрос на ксилолы (млн т) постоян-

но растет: 1996 г. – 11, 1997 г. – 13, 1998 г. – 14, 2000 г. – 24. Основная часть суммарных ксилолов используется для получения параксилола (77 %), остальная – для производства ортоксилола (13 %) и растворителей (10 %).

По оценкам экспертов *CMAI* и консалтинговой фирмы *Purvin and Gertz Inc*., спрос на ксилолы после 2000 г. превысит 20 млн т в основном за счет быстрого роста потребления изомера ксилола (параксилола), являющегося исходным сырьем в производстве полиэфирных волокон. В 2008 г. планировалось увеличить выход параксилола до 27,6 млн т. При этом ожидалось снижение доли параксилола, идущего на получение полиэфирных волокон, с 62 (2003 г.) до 59 % (2008 г.), возрастание потребления параксилола на выпуск полиэтилентерефталата (с 28 до 31 %).

1.2.5. Бутадиен и бутилены

Мощности по производству бутадиена в мире на 1.01.1998 г. составили 8,4 млн т, в том числе: в Северной Америке – 2,2; Западной Европе – 1,9; Восточной Европе и СНГ – 1,3; Азиатско-Тихоокеанском регионе – 2,5; на Ближнем Востоке – 0,2; в Южной Америке – 0,3.

Спрос на бутадиен в мире в 1997 г. составил 7,5 млн т, в том числе: в Северной Америке – 2,4; в Западной Европе – 1,6; Восточной Европе – 0,5; Африке и Ближнем Востоке – 0,3; Южной Америке – 0,3; Азиатско-Тихоокеанском регионе – 2,4. Спрос на бутадиен (млн т) составил: в 1998 г. – 7,6, в 2001 г. – 7,9, а в 2006 г. – до 9,6. Основными потребителями бутадиена являются синтетические каучуки и латексы (бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный), эластомеры, адипонитрил. По оценкам экспертов *Chem Systems*, спрос на бутадиен в мире в 2010 г. составит 11,2 млн т (темп роста 3,3 % в год). Это меньше, чем темп роста спроса на этилен (4,9 %), что создает определенные трудности со сбытом бутадиена, поскольку этот базовый нефтехимический полупродукт в значительной своей части получается совместно с этиленом и пропиленом на пиролизных установках.

В Северной Америке, напротив, постоянно ощущается дефицит бутадиена, который импортируют из Западной Европы и из стран Ближнего Востока. Высокие темпы роста потребления бутадиена ожидаются в Юго-Восточной Азии, но при быстром строительстве этиленовых установок и при включении в их состав блоков экстракции бутадиена из фракции C_4 пиролиза ожидается переход отдельных стран региона из нетто-импортеров бутадиена в нетто-экспортеры.

В перспективе может существенно возрасти спрос на бутилены, в частности бутен-1, используемый как сомономер при производстве наиболее перспективного вида полиэтилена – линейного полиэтилена низкой плотности. Однако бутен-1 будет испытывать конкуренцию со стороны другого сомономера – гексена-1, получаемого димеризацией этилена. Также ожидается рост спроса на изобутилен, используемый для производства МТБЭ (метилтретбутилового эфира) – компонента автобензина, улучшающего его экологические характеристики, а также химических продуктов – полиизобутилена и метилметакрилатов.

1.2.6. Метанол

Метанол относится к числу наиболее крупнотоннажных базовых химических продуктов. На его основе вырабатываются различные виды пластмасс и смол, волокон, пестицидов, фармацевтических препаратов, а также МТБЭ и ТАМЭ – кислородсодержащих добавок к бензину, улучшающих его экологические характеристики.

Мировое производство метанола быстро развивалось в первой половине 1990-х гг. (6,7 % в год), что обусловливалось высоким спросом на метанол (рост 5,7 % в год) со стороны формальдегида и МТБЭ. Во второй половине 1990-х гг. темпы роста спроса на эти продукты снизились. В связи с этим в период 1998–2001 гг. уменьшились темпы роста потребления метанола (до 2,8 % в год).

Следует отметить, что в 1994–1995 гг. мировой рынок метанола пережил экстремальные ситуации – от умопомрачительного падения до головокружительного взлета. Это было вызвано быстрым ростом спроса на метанол для выпуска МТБЭ, особенно в США. Ситуация

менялась в зависимости от масштабов ввода новых установок мирового класса, ибо только такие установки дают возможность иметь уровень издержек, обеспечивающий рентабельность производства. Ввод нескольких подобных установок сдвигал соотношение предложение/спрос в сторону предложения, и цены падали; напротив, задержка ввода подобных установок – при сохранении высоких темпов роста потребления – приводила к росту цен.

Ситуация со спросом на метанол во многом зависит от того, как будет решаться вопрос с использованием МТБЭ для получения реформулированного бензина в США, а также от того, как будет изменяться цена на природный газ.

Мощности по производству метанола в мире достигли к настоящему времени 29,2 млн т/год, в том числе: в Северной Америке – 10,2; Азиатско-Тихоокеанском регионе – 5; Западной Европе – 3,2; Южной Америке – 3,2; остальных регионах – 7,6, основная часть из которых приходится на Саудовскую Аравию и Россию. Экспортерами метанола являются нефте- и газодобывающие страны (Саудовская Аравия, Чили, Тринидад и Тобаго, Канада, Россия).

По оценкам *CMAI*, в настоящее время в стадии пуска находятся крупные предприятия по производству метанола в Саудовской Аравии, Тринидаде и Тобаго, Чили, Катаре, США. Ведется строительство метанольных производств в Экваториальной Гвинее, Иране, Венесуэле. Начато строительство установок в России вблизи Архангельска и в Эстонии (при участии Газпрома). В 1998–2001 гг. ввод метанольных установок составил около 6,0 млн т. В этот же период прирост спроса составил 3,0 млн т метанола. Иначе говоря, превышение прироста предложения над спросом достигло 3,0 млн т, т.е. как бы лишними оказались четыре вновь введенных метанольных завода мощностью, соответствующей современному уровню развития промышленности. В связи с превышением предложения над спросом степень использования мощностей по производству метанола с 82,2 % в 1998 г. снизилась до 76,7 % в 1999 г., 72,1 % – в 2000 г. и до 72,4 % – в 2001 г. Для производителей метанола незыблемым стало правило – если намереваешься ввести новые мощности, закрывай старые малорентабельные установки.

1.2.7. Стирол

В 1990-х гг. баланс производства и потребления стирола складывался в пользу перепроизводства, причем не из-за падения темпов роста потребления, которые были достаточно высокими (4,0 % в год), а вследствие более быстрых темпов роста производственных мощностей (4,7 %). Это явление привело к тому, что в настоящее время незагруженными остаются мощности порядка 800 тыс. т/год. Коэффициент использования мощностей по производству стирола составил в 2000 г. порядка 90 %. Если коэффициент загрузки мощностей падает ниже этой цифры, производители стирола начинают испытывать трудности. Мировой спрос на стирол возрос с 18,5 млн т в 1998 г. до 28,5 млн т в 2008 г. Причем ассортимент получаемой продукции из стирола изменялся следующим образом: 1998 г. – 52 % – полистирол, 13 % – акрилонитрил, бутадиен, стирол, 11 % – бутадиенстирольный каучук; 2008 г. – 46 % – полистирол, 17 % – вспененный полистирол, 16 % – акрилонитрил, бутадиен, стирол и 9 % – бутадиенстирольный каучук.

Темпы ввода мощностей и роста объемов производства различны по регионам мира. Наиболее высоки они в Азиатско-Тихоокеанском регионе, низкие темпы характерны для США и Западной Европы. Регион Юго-Восточной Азии из чистого импортера стирола превратился в чистого экспортера. Предприятия по выпуску стирола в Юго-Восточной Азии работали на полную мощность, несмотря на низкую прибыльность, однако руководители нефтехимических компаний, не считаясь с низкой прибыльностью производства стирола, упорно стремились к выходу на внешние рынки.

1.2.8. Сырьевая база нефтехимикатов

Темпы роста потребления основных видов углеводородного сырья примерно совпадают с темпами роста производства базовых полупродуктов. Некоторое уменьшение темпов роста потребления сырья связано с техническими усовершенствованиями в производстве базовых полупродуктов. При этом структура сырьевой базы меняется незначи-

тельно, что подтверждает анализ динамики масштабов и структуры сырья для выпуска наиболее крупнотоннажного базового полупродукта – этилена (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Динамика объема и структуры сырьевой базы мирового производства этилена

Вид сырья, %	Годы		
	1995	2001	2005
Нафта	52	54	52
Этан	28	29	28
Пропан	9	6	10
Бутан	3	5	3
Газойль	6	6	6
Прочие	2	–	1
Итого:	100	100	100
Объем, млн т	175	193	230

Проблема сырьевого обеспечения нефтехимических производств, входящих в состав нефтегазовых компаний, решается обычно в рамках самих компаний. Химические же фирмы для надежного и стабильного снабжения сырьем заключают соглашения с нефтяными компаниями нефтедобывающих стран о долгосрочных поставках сырья или о совместном строительстве установок по производству базовых полупродуктов.

1.3. Экономическая эффективность интеграции нефте- и газопереработки с нефтехимией

Процесс интеграции нефтепереработки и нефтехимии в рамках нефтяных компаний складывался исторически. Преимущества интеграции заключаются в наличии синергического эффекта, проявлениями которого являются:

– сокращение необходимых инвестиций и оборотных средств в результате эффективного использования инженерной инфраструктуры;

– снижение постоянных расходов в результате долевого разделения затрат;

– действие «эффекта масштаба», т.е. снижение удельных капитальных и эксплуатационных затрат при увеличении единичных мощностей установок;

– оптимизация потоков сырья, полупродуктов и конечных продуктов НПЗ;

– увеличение доли продуктов, которыми обмениваются НПЗ и нефтехимические комплексы;

– снижение трансакционных издержек за счет использования трансфертных, т.е. внутренних для компании, цен;

– регулирование и стабилизация циклов бизнеса нефтяных компаний за счет изменения объемов выпуска нефтехимической продукции.

При комбинировании и/или интеграции нефтепереработки и нефтехимии с НПЗ на нефтехимические комплексы поступают прямогонные бензиновые фракции (нафта), газойль, этан-этиленовая, пропан-пропиленовая, бутан-бутиленовая фракции от процессов каталитического крекинга и замедленного коксования, ароматические углеводороды. На нефтехимических комбинатах они превращаются в базовые нефтехимические продукты (этилен, пропилен, бензол, толуол, ксилолы, бутилены, этилбензол и др.). В свою очередь, с нефтехимических комбинатов на НПЗ возвращаются фракция углеводородов C_4 пиролиза, пироконденсат, МТБЭ, водород и другие продукты. Если упомянутые промежуточные фракции НПЗ перерабатывать в традиционные нефтепродукты (например, автобензины и его высокооктановые компоненты) или же использовать как технологическое топливо, то суммарная выручка оказывается меньше, чем та, которая получается на нефтехимическом комбинате при использовании этих фракций в качестве сырья для производства нефтехимикатов.

Схема развития нефтехимических производств на базе потоков с НПЗ приведена в табл. 1.6.

Анализ данных об уровне рентабельности (чистой прибыли на вложенный капитал) на американских НПЗ и нефтехимических комплексах за последние 10 лет, по данным экспертов журнала «Oil and Gas

Таблица 1.6

Развитие нефтехимических производств на базе потоков с НПЗ

Продукт, отходящий с НПЗ	Возможный нефтехимический продукт	Альтернативное использование продуктов, отходящих с НПЗ
Отходящие газы каталитического крекинга	Этилен	Топливный газ
Пропан-пропиленовая фракция с НПЗ	Пропилен	Алкилат или бензин полимеризации
Риформат	Бензол, толуол, ксилолы	Компоненты автобензина
Нафта и сжиженные газы	Этилен	Топливный газ
Этан-этиленовая фракция каталитического крекинга и замедленного коксования	Этилбензол	Топливный газ
Пропан-пропиленовая фракция и пропилен с НПЗ	Пропилен, изопропиловый спирт, кумол	Алкилат
Бутан-бутиленовая фракция каталитического крекинга и замедленного коксования	Метилэтилкетон	Алкилат, МТБЭ
Пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции каталитического крекинга и замедленного коксования	Олигомеры	Алкилат
Бутилены каталитического крекинга	МТБЭ	Алкилат, МТБЭ
Бензол с НПЗ	Циклогексан	Компонент автобензина
Риформат	Орто-, параксилол	Компонент автобензина
Керосиновая фракция	Нормальные парафины	Нефтепродукт
Легкие фракции каталитического крекинга	Нафталин	Компонент дизельного топлива

Journal», свидетельствует о том, что для нефтехимической промышленности он выше, чем в нефтепереработке (15 против 2,4 %). По расчетам американских специалистов, максимальный уровень рентабельности современного НПЗ топливного профиля, расположенного на побережье Мексиканского залива США, составляет 10 %. Для НПЗ в районе Роттердама (Нидерланды), в составе которого имеется ароматический комплекс, включающий в себя установки по получению ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов), разделению ксилолов

на изомеры и взаимному превращению ароматики (гидродеалкилированию, диспропорционированию толуола), уровень рентабельности повышается до 15 %. Для нового НПЗ в Сингапуре, интегрировавшего в свой состав кроме ароматического комплекса также этиленовую установку, уровень рентабельности может быть повышен до 30 %.

Расчеты показали, что при включении в состав НПЗ производства только ароматических углеводородов (бензол, толуол, смесь ксилолов, циклогексан) норма возврата на капитал (отношение чистого дохода к активам) не превышает среднеотраслевого показателя для нефтехимической промышленности (порядка 15 %). Включение в состав НПЗ таких нефтехимических производств, как этилен, стирол, нафталин, изопропиловый спирт, олигомеры C_9–C_{12}, позволяет поднять норму рентабельности НПЗ до уровня выше 15 %. Включение же в состав НПЗ производств полиолефинов, фенола, параксилола и их производных, т.е. глубокая интеграция нефтепереработки и нефтехимии, приводит к росту рентабельности до 20–50 %.

Интересным примером интеграции нефтепереработки и нефтехимии является включение в состав крупной этиленовой установки блока каталитического крекинга в псевдоожиженном слое (ККФ), что позволяет увеличить выход пропилена и тем самым откликаться на складывающуюся конъюнктуру повышенного спроса на пропилен. Данные о выходах продукции при подобной интеграции для крупной этиленовой установки приведены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Результаты интеграции пиролизной установки и установки ККФ, 1991 и 1995 гг.

Выход продукции	Материальный баланс, тыс. т/год	
	Расход сырья	
	без установки ККФ	с установкой ККФ
Этилен	700	700
Пропилен	419	535
Топливный газ	327	299
Бензин	390	421
Соотношение выхода пропилена к этилену, %	60	76

Типичным примером интеграции трех видов бизнеса (нефтяного, нефтепереработки и нефтехимии) является комплекс компании *British Petroleum* в Грэйнджмуте, близ Эдинбурга в Шотландии. Добычу нефти отделение компании *BP Exploration* осуществляет на североморском месторождении Фортис. 80 % добываемой нефти с терминала, контролируемого компанией, отправляется танкерами на НПЗ западноевропейских стран, 20 % добываемой нефти идет на НПЗ отделения компании *BP Oil* (мощность НПЗ порядка 10 млн т/год). Нафта с НПЗ поступает на две этиленовые установки (суммарной мощностью 600 тыс. т этилена и 450 тыс. т пропилена в год) нефтехимического комплекса компании *BP Chemicals*. Кроме нафты в качестве пиролизного сырья используется сжиженный нефтяной газ (пропан-бутан), выделяемый из попутного газа нефтедобычи. В составе нефтехимического комплекса имеются установки извлечения бензола из жидких продуктов пиролиза и переработки фракции C_4 пиролиза в бутадиен и полибутены. На базе этилена выпускается полиэтилен высокой плотности, линейный полиэтилен низкой плотности и синтетический этиловый спирт, на базе пропилена – полипропилен, димеры пропилена.

Интеграция дает синергический эффект благодаря комбинированию производств, оптимизации потоков, использованию объектов инфраструктуры. Нефтехимические установки имеют сырье по низким ценам. За счет эффекта комбинирования, масштаба и дешевого сырья продукция комплекса конкурентоспособна и находит широкий сбыт.

Успешная деятельность комплекса в Грэйнджмуте стимулировала компанию *BP* на модернизацию и расширение производства. Инвестиционная программа предполагает расширение терминала, модернизацию установки каталитического крекинга на НПЗ, увеличение мощностей этиленовых установок до 1 млн т/год, полиэтилена высокой плотности – до 280 тыс. т/год и линейного полиэтилена низкой плотности – до 180 тыс. т/год. Отметим, что этиленовые установки в Грэйнджмуте связаны этиленопроводами с комплексом в Моссморране, совместном предприятии химических филиалов нефтяных компаний *Exxon Chemicals Ltd* и *Shell Chemicals Ltd*, а также с комплексами химического концерна *ICI* в г. Тиссайд и Ранкорн. Упрощенная схема интегрированного комплекса в Грейнджмуте представлена на рис. 1.3.

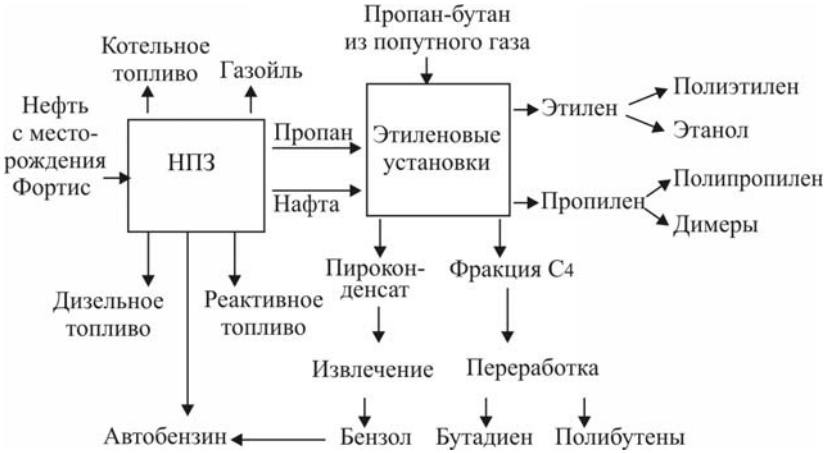


Рис. 1.3. Пример интеграции нефтедобычи, нефтепереработки и нефтехимии в комплексе компании *BP Amoco pic* в Грэйнджмуте (Шотландия)

«Кольцевание» нефтехимических центров посредством системы этиленопроводов является существенным фактором регулирования производства и потребления этилена в зависимости от изменения спроса на производные этилена. Стоит отметить, что процесс создания «нефтехимического крыла» нефтяных компаний в США шел по мере углубления переработки нефти, расширения нефтехимических производств в составе нефтяных компаний. В западноевропейских странах процесс был, скорее, обратным: химические и нефтехимические фирмы с целью стабильного обеспечения углеводородным сырьем приобретали акции или вступали в альянсы с нефтяными компаниями. По такому пути идет, в частности, западногерманский химический концерн *BASF*.

Комплекс компаний *BASF* и *Atofina* в Порт-Артуре (штат Техас, США) представляет собой НПЗ топливно-химического профиля, включающий в свой состав этиленовую установку. Схема комплекса приведена на рис. 1.4.

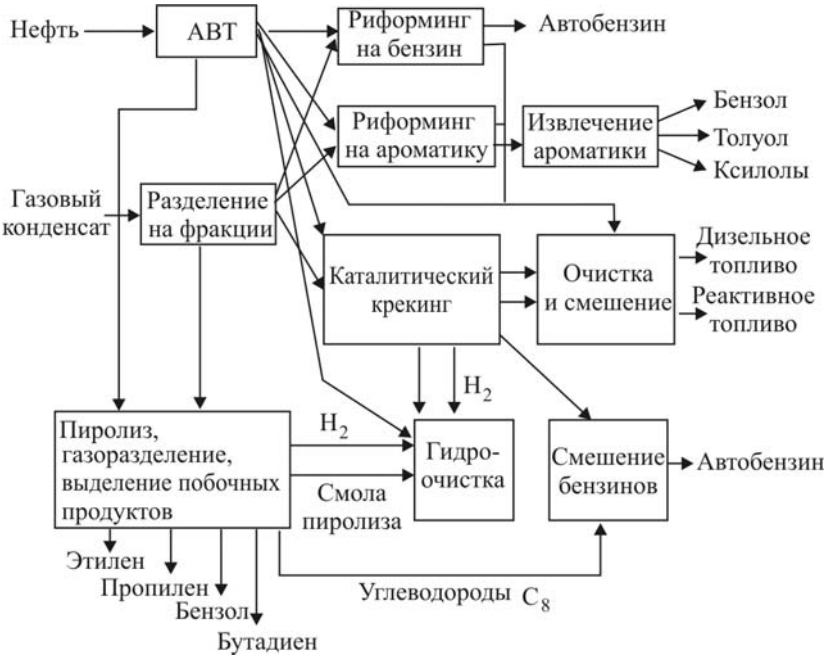


Рис. 1.4. Схема НПЗ топливно-химического профиля компаний *BASF* и *Atofina* в Порт-Артуре (штат Техас, США)

Анализ деятельности «нефтехимического крыла» нефтяных компаний и специализированных нефтехимических и химических фирм в 1990-х гг. показал, что по большинству финансовых показателей в начале 1990-х гг. химические фирмы превосходили нефтяные компании. Однако за последние годы нефтяные компании за счет реструктуризации своих химических отделений путем сокращений, приобретений, слияний, альянсов, а также не в последнюю очередь за счет синергического эффекта интеграции догнали специализированные химические и нефтехимические фирмы. Эту тенденцию можно проследить по данным рейтинговых оценок, выполненных консалтинговой группой *New Vernon Associates Inc*. В качестве критериев рейтинговых оценок использовались показатели активов, чистой прибыли к активам, суммарных доходов до вычета дивидендов и налогов, про-

цента накладных расходов в объеме суммарных продаж и ряд других. Данные о рейтинговых оценках компаний за 1991, 1994 и 1997 гг. приведены в табл. 1.8.

Таблица 1.8

Рейтинг нефтехимических отделений нефтяных компаний и специализированных химических фирм

Рейтинг	Годы		
	1991	1994	1997
1	*Georgia Gulf*	*Lyondell*	*Lyondell*
2	*Lyondell*	*Georgia Gulf*	*Georgia Gulf*
3	*Hanson/Millenium*	*Phillips*	*Exxon*
4	*Dow*	*Eastman*	*Phillips*
5	*Exxon*	*Shell*	*Shell*
6	*Eastman*	*ARCO*	*Union Carbide*
7	*Shell*	*Chevron*	*Hanson/Millenium*
8	*Occidental*	*Geon*	*Mobil*
9	*Chevron*	*Exxon*	*Amoco*
10	*Hoechst*	*Nova*	*Hoechst*
11	*ARCO*	*Amoco*	*Dow*
12	*Mobil*	*Union Carbide*	*ARCO*
13	*BASF*	*Hanson/Millenium*	*BASF*
14	*Nova*	*Occidental*	*Nova*
15	*Union Carbide*	*Mobil*	*Occidental*
16	*Geon*	*Dow*	*Geon*
17	*Amoco*	*BASF*	*Eastman*
18	*Phillips*	*Hoechst*	*Chevron*

По данным табл. 1.8 подсчитана сумма мест нефтехимических отделений нефтяных фирм и специализированных химических компаний. В 1991 г. соотношение было 101 к 70; в 1994 г. – 80 к 91; в 1997 г. – 88 к 83. Иначе говоря, эффективность производства нефтехимической и химической продукции нефтяными и химическими фирмами, которая в начале 1990-х гг. была выше у специализированных фирм, к концу 1990-х гг. выровнялась.

Особенно заметно проявляется эффективность интеграции в период падения цен на нефть. В силу того, что цены на нефтехимическую и химическую продукцию снижаются, как правило, медленнее, чем цены на нефть и нефтепродукты, а по отдельным видам продукции не снижаются вообще, нефтяным компаниям за счет реализации нефтехимической и химической продукции удается частично компенсировать потери от спада цен на нефть.

Подобный вывод сделан, исходя из выявленной в результате исследований формулы цены нефтехимической продукции:

$$y = ax_1 + вx_2 + c, \qquad (1.1)$$

где y – цена нефтехимической продукции;
x_1 – цена нефти;
x_2 – соотношение спроса и предложения нефтехимической продукции на рынке;
a, $в$, c – константы.

Если цена на нефть растет и спрос на нефтехимическую продукцию превышает предложение, то цена на последнюю тоже растет. Если цена на нефть падает, а предложение нефтехимической продукции превышает спрос, цена на продукцию падает. В случае падения цен на нефть, но превышения спроса над предложением цена нефтехимиката может не снижаться, а даже возрастать. Точно так же при росте цены на нефть, но превышении предложения нефтехимической продукции над спросом цена продукции может не расти, а снижаться.

Глава 2
ПРОИЗВОДСТВО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗОВ. ПОЛУЧЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ И НИЗШИХ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

2.1. Получение насыщенных парафиновых углеводородов

В качестве сырья для синтеза различных органических соединений применяют газообразные, жидкие и твердые насыщенные углеводороды.

Низкомолекулярные газообразные углеводороды, такие как этан, пропан, *н*- и изобутаны, выделяют из попутного нефтяного газа абсорбцией и ректификацией. Из них этан, пропан и *н*-бутан используют в основном в качестве сырья процесса пиролиза, а *н*- и изобутаны – для получения изобутена, бутадиена.

Низкокипящие жидкие парафиновые углеводороды C_5–C_7 (*н*-C_5, 2-метилбутан, *н*-гексан и др.) выделяют из газовых бензинов и легких фракций нефти. Изопентан используют для производства изопрена, другие *н*-парафины C_5–C_7 – как сырье для окисления.

Насыщенные углеводороды C_{10}–C_{20} получают методом карбамидной депарафинизации или адсорбцией на цеолитах из керосиновых и дизельных фракций нефти. Это смесь жидких и твердых парафинов нормального строения с температурой плавления около 25 °С (мягкие парафины). Для удаления из них ароматических углеводородов их подвергают дополнительной адсорбционной очистке. Парафины C_{10}–C_{20} применяют для получения синтетических жирных спиртов, синтетических жирных кислот (СЖК).

Насыщенные углеводороды C_{20}–C_{40} (твердые парафины) получают депарафинизацией масляных дистиллятов (300–400 °С, 400–500 °С). Выделяемые при депарафинизации твердые парафины (гач) содержат небольшое количество масляных фракций и ароматических углеводородов, поэтому их дополнительно подвергают обезмасливанию селективными растворителями, а ароматические и смолистые соединения удаляют с помощью адсорбентов. Твердые парафины применяют в основном для получения СЖК, α-олефинов.

Как жидкие, так и твердые парафины содержат в своем составе изопарафины и нафтены (жидкие – до 10 %, твердые – от 10 до 25 % в зависимости от химсостава нефти, из которой они получены).

В последние годы для разделения парафинов нормального и изостроения и выделения *н*-парафинов стали активно применять адсорбционный метод (адсорбция на цеолитах).

Технологии получения парафиновых углеводородов различной молекулярной массы подробно изучаются в курсе ХТТУМ и здесь не рассматриваются.

2.2. Получение низших ненасыщенных углеводородов

Низшие ненасыщенные углеводороды (олефины) занимают второе место (после парафинов) по потреблению в качестве исходного сырья для проведения органического и нефтехимического синтеза. При этом наиболее многотоннажным является производство этилена, далее следуют пропилен, бутены и более тяжелые олефины. В частности, производство этилена росло в последние десятилетия XX в. во всех странах мира (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Производство этилена в США и Западной Европе (млн т/год)

Наименование страны	Годы		
	1980	1990	2000
Западная Европа	12,0	18,1	25,5
Соединенные Штаты Америки	12,7	19,0	26,8

Аналогичные темпы развития производства этилена и других олефиновых углеводородов характерны и для нашей страны (до конца 80-х гг. XX в., начиная с 1970 г., каждые 5 лет наблюдалось удвоение их производства).

Основным источником получения низших олефинов выступает процесс пиролиза углеводородного сырья. В первую очередь – это источник получения этилена, в то же время, в зависимости от применяемого сырья, при пиролизе получаются и другие ненасыщенные углеводороды (олефиновые – пропилен, бутены; диеновые – бутадиен, изопрен; ацетиленовые).

Получают низшие олефиновые углеводороды в качестве побочных продуктов и при проведении термокаталитических процессов нефтепереработки.

2.3. Процесс пиролиза углеводородного сырья

Процесс пиролиза – это процесс глубокого расщепления углеводородного сырья под действием высоких температур. Процесс этот старый и первоначально обеспечивал потребности промышленности в ароматических углеводородах (бензоле, толуоле, ксилолах и др.) и нефтяном коксе. В качестве сырья в этом случае использовали в основном керосино-газойлевые фракции, а газ пиролиза являлся побочным продуктом.

В дальнейшем в связи с повышением потребности в низших олефинах и развитием процесса риформинга, который в настоящее время является основным процессом для получения ароматических углеводородов, сырьевая база процесса пиролиза существенно изменилась. Теперь в качестве сырья используют газообразные углеводороды и легкие бензиновые фракции, а газ пиролиза стал основным продуктом.

В настоящее время процесс пиролиза стал базовым для промышленности органического и нефтехимического синтеза, на основе которого получают свыше ¾ всей производимой продукции. На базе

продуктов пиролиза получают бутадиен, бензол, толуол, ксилолы (последние получают из смол пиролиза), этилен, пропилен, бутены и многие другие соединения.

В настоящее время с целью максимального увеличения выхода низших олефинов в качестве исходного сырья используют этан, пропан, бутан, содержащиеся в попутном и нефтезаводских газах, газовые бензины, низкооктановые бензины прямой гонки и рафинаты риформинга. Сырьем пиролиза могут служить также керосино-газойлевые фракции и даже сырая нефть.

В результате проведения пиролиза углеводородного сырья получают целую гамму продуктов: этилен, пропилен, бутены, бутадиен-1,3 (2–4,5 мас. %) и другие соединения. При пиролизе бензинов и более тяжелого сырья образуются смолы пиролиза (20–40 мас. %), содержащие большое количество ароматических углеводородов. В качестве побочных продуктов в газе пиролиза содержатся значительные количества водорода, метана, небольшие количества этана, пропана, бутана, оксида и диоксида углерода, пропандиена и ацетиленовых углеводородов.

2.3.1. Технологическая схема процесса пиролиза

Процесс производства низших олефинов пиролизом углеводородного сырья включает следующие основные стадии (рис. 2.1).

Согласно приведенной блок-схеме бензин и рециркулирующий этан поступают на пиролиз, откуда полученные продукты идут на стадию первичного фракционирования, где от газа отделяются легкие и тяжелые смолы пиролиза, направляемые на отдельную переработку. Далее газ поступает на компримирование, где от него отделяются сероводород, диоксид углерода и тяжелые фракции (углеводороды C_5 и выше).

После следующей стадии осушки газ пиролиза направляется на разделение. При этом его сначала охлаждают и выделяют из него водород и метан. Этан-этиленовая фракция подвергается очистке

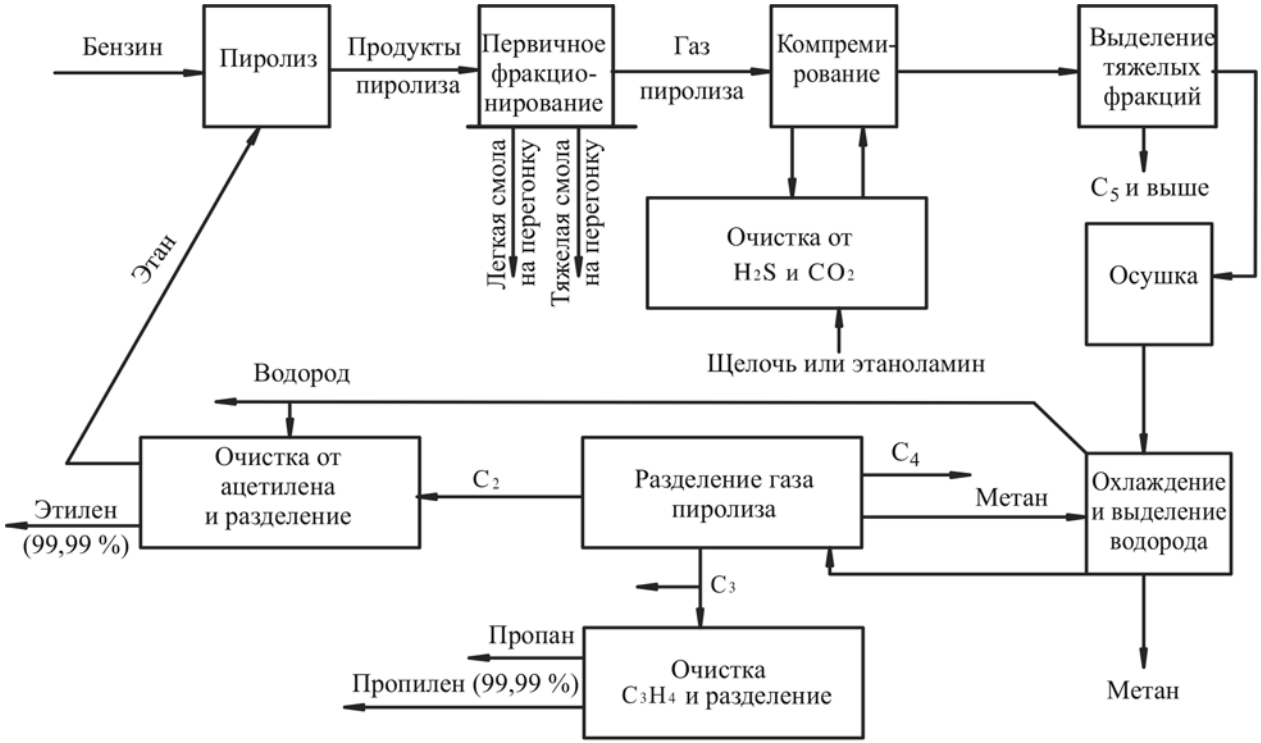


Рис. 2.1. Схема производства этилена из бензина

от ацетилена методом селективного гидрирования или абсорбции и делится на этилен (99,9 % чистоты) и этан, идущий вновь на пиролиз. При необходимости пропан-пропиленовая фракция также очищается от ацетиленовых углеводородов (метилацетилена) и пропандиена и разделяется на пропан, возвращаемый на пиролиз, и пропилен (99,9 % чистоты). Фракция C_4 идет на установки по выделению бутадиена.

2.3.2. Технологическое оформление процесса пиролиза

Процесс пиролиза – эндотермический процесс, требующий подвода большого количества тепла.

Основные особенности процесса:

– необходимость быстрого подвода тепла;

– создание высоких температур;

– необходимость закалки (охлаждения) продуктов реакции для прекращения протекания вторичных (побочных) реакций.

В настоящее время пиролиз реализован в промышленности в виде пиролиза в трубчатых печах, представляющих собой змеевиковые реакторы с внешним обогревом.

Рассмотрим технологическую схему процесса пиролиза (рис. 2.2).

Согласно схеме процесса пиролиза бензин – исходное сырье – поступает на прием насоса *1* и далее, нагреваясь до температуры 80–100 °С в теплообменнике *2* за счет тепла рециркулирующей тяжелой смолы, идет в конвекционную камеру печи *3*. Водяной пар для разбавления сырья смешивается с ним после испарения последнего в камере конвекции. Смесь сырья и водяного пара перегревается в камере конвекции до температуры 600–650 °С и направляется в радиантную камеру печи *3*.

Пиролиз протекает в радиантных трубах, на выходе из которых продукты имеют температуру 840–870 °С. Далее продукты пиролиза идут в закалочно-испарительный агрегат (ЗИА) *4*, который представляет собой трубчатый аппарат, в межтрубном пространстве которого циркулирует химочищенная вода. Отводимое в аппарате тепло используется для выработки водяного пара высокого давления. Первоначально

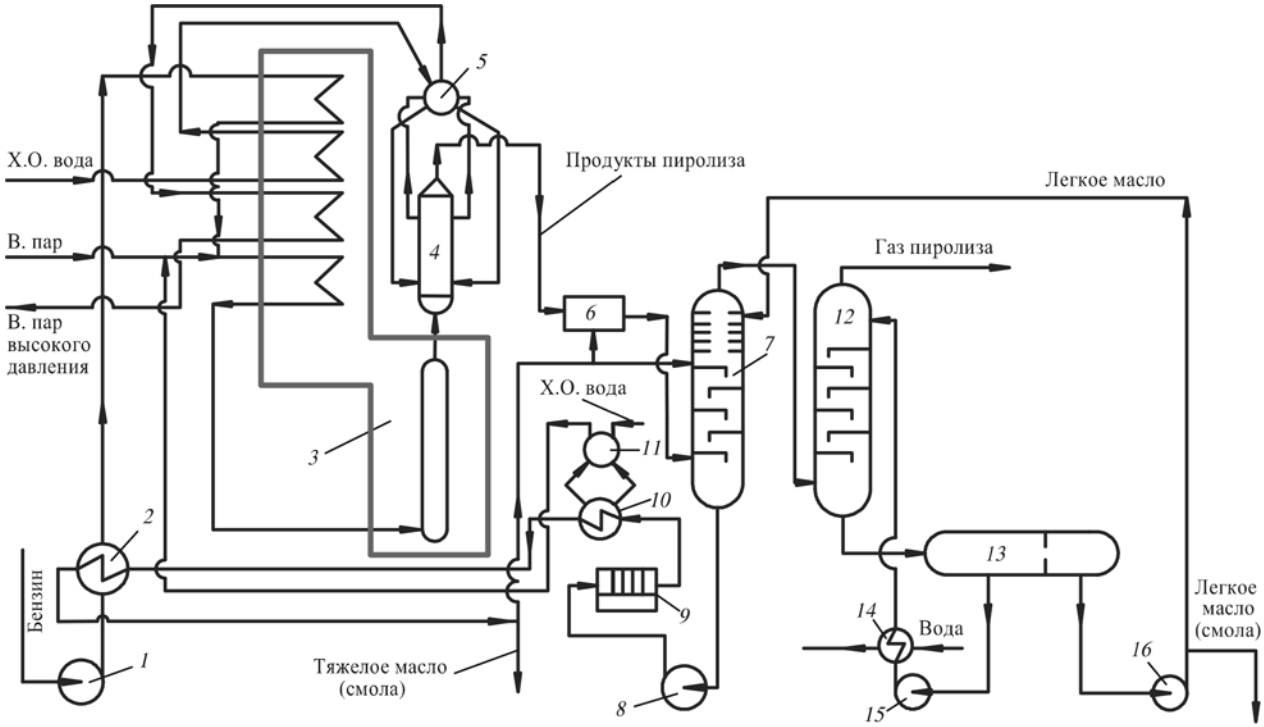


Рис. 2.2. Технологическая схема пиролиза бензина: *1*, *8*, *15*, *16* – насосы; *2* – теплообменник; *3* – печь пиролиза; *4* – закалочно-испарительный аппарат; *5*, *11* – паросборники; *6* – узел впрыска масла; *7* – колонна первичного фракционирования; *9* – фильтр; *10* – котел-утилизатор; *12* – колонна водной промывки; *13* – водоотделитель; *14* – холодильник

химочищенная вода поступает в конвекционную камеру печи *3*, далее в паросборник *5*, а затем в ЗИА.

Продукты пиролиза охлаждают в ЗИА до температуры 350–400 °С и направляют в узел дозакалки *6* путем впрыска тяжелой смолы пиролиза. В узле дозакалки газ охлаждается до температуры 200 °С, а затем продукты реакции и тяжелая смола направляются в колонну первичного фракционирования *7*, орошаемую легкой смолой пиролиза. В колонне *7* отделяются тяжелая смола, сажа и кокс, выводимые из нижней части. В средней части колонны расположены тарелки, на которых газ освобождается дополнительно от сажи и кокса циркулирующей тяжелой смолой.

Из верхней части колонны *7* выводят смесь газа, водяного пара и легкой смолы пиролиза, которая поступает в колонну водной промывки *12*, где конденсируются смола и водяной пар (основная масса). Смесь легкой смолы и воды из нижней части колонны *12* подают в водоотделитель *13*, откуда часть легкой смолы откачивают в верхнюю часть колонны *7* в качестве орошения, а воду подают на орошение колонны *12*.

Тяжелая смола из нижней части колонны *7* насосом *8* через фильтр *9* и котел-утилизатор *10*, где генерируется водяной пар для разбавления сырья, подается в узел впрыска смолы *6*. Котел-утилизатор *10* связан с паросборником *11*. Часть тяжелой смолы направляется в теплообменник *2* для предварительного подогрева сырья (бензина) и далее в среднюю часть колонны *7*. Балансовое количество тяжелой и легкой смол пиролиза выводится с установки.

2.3.3. Устройство печи пиролиза

Пиролиз углеводородного сырья осуществляется в печах с вертикальными трубами. Печи оборудованы однорядными экранами двухстороннего облучения, что позволяет обеспечить равномерность облучения и подвод большого количества тепла (теплонапряженность 64 000–116 000 Вт/м^2 и более). Это, а также возможность увеличения числа труб в печи за счет увеличения ее длины и применения

двухкамерных печей с многопоточными змеевиками позволяют существенно увеличить производительность печей пиролиза. Каждая секция змеевика (1 поток) состоит из нескольких труб (4–12 шт.), соединенных калачами. Температурные компенсации труб при этом устраняются за счет закрепления одного конца труб и свободного перемещения другого. Для обогрева печей используются настенные беспламенные или подовые факельные горелки. Реакционный змеевик печи выполняют из жаропрочной нержавеющей стали (например, Х25Н35 и др.). Длина труб составляет 6–16 м, диаметр – 76–150 мм.

Для повышения значения коэффициента теплоотдачи и уменьшения коксовых отложений на стенках труб массовая скорость сырьевого потока должна лежать в пределах 100–120 кг/(м^2·с). Ограничение вводится только по скорости паров на выходе из печи (не свыше 300 м/с) с целью исключения абразивного износа аппаратуры и трубопроводов.

Перепад давления в радиантном змеевике не должен превышать 0,1–0,15 МПа. С целью снижения потери напора применяют трубы переменного диаметра – с меньшего на больший, так как по мере прохождения сырья по трубам и его расщепления увеличивается объем паров и потеря напора максимальна.

Удаление кокса со стенок труб змеевика осуществляют через каждые 40–80 сут работы паровоздушным методом. Для снижения коксообразования применяют ингибиторы (например, карбонат калия).

На выход и состав продуктов пиролиза большое влияние оказывает распределение температур по длине радиантного змеевика, регулирование которого можно проводить с помощью горелок. Температурные кривые могут быть выпуклыми, прямолинейными и вогнутыми. При вогнутой кривой меньше выход этилена, но больше пропилена и углеводородов C_4, так как реакционная смесь мало времени находится в зоне высоких температур. При выпуклой кривой, наоборот, выше выход этилена (рис. 2.3).

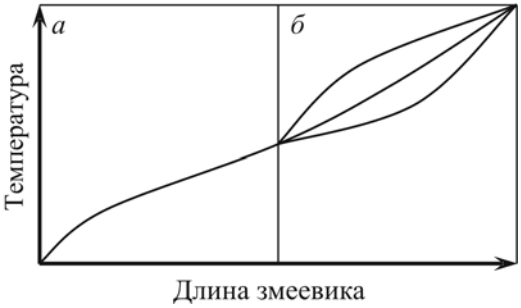


Рис. 2.3. Температурный профиль печного змеевика: *а* – конвекционная камера; *б* – радиантная камера

Существует понятие фактора профиля, который характеризует жесткость процесса:

$$\text{Фактор профиля} = \frac{\Delta t \text{ последней трети змеевика}}{\Delta t \text{ всей зоны реакции}}.$$

Чем меньше фактор профиля, тем жестче режим, а значит, выше выход этилена.

Селективность процесса пиролиза газообразного сырья определяется отношением $\Sigma(H_2 + CH_4)/C_2H_4$. Чем меньше отношение, тем выше селективность процесса.

Для жидкого сырья селективность определяется отношениями: C_3H_6/C_2H_4 или C_4H_6/C_2H_4.

Селективность процесса пиролиза зависит, в первую очередь, от характеристик исходного сырья и жесткости процесса.

2.3.4. Устройство закалочно-испарительного аппарата

Закалочно-испарительный аппарат (ЗИА) представляет собой трубчатый теплообменник. Продукты реакции поступают в трубное пространство, а в межтрубное пространство – химически очищенная вода. Это связано с тем, что при прохождении продуктов пиролиза на стенках ЗИА накапливается кокс, который удаляется из трубок

специальными шарошками под высоким давлением. Кроме того, в трубках можно создать более высокие линейные скорости, а значит, более высокие коэффициенты теплопередачи и уменьшить время закалки. В свою очередь, это способствует меньшему отложению кокса, а значит, увеличивает межремонтный пробег.

Во избежание полного закоксовывания трубок ЗИА температура на выходе из ЗИА должна быть выше температуры конденсации самых тяжелых фракций смолы. Время пребывания паров в ЗИА должно быть меньше 0,1 с.

Дозакалка продуктов пиролиза (см. рис. 2.2) идет в узле впрыска тяжелой смолы *6*. Благодаря большим линейным скоростям вся конденсирующаяся тяжелая смола выносится в колонну первичного фракционирования *7*.

2.4. Назначение и влияние основных технологических параметров процесса пиролиза (температуры, давления, времени, состава сырья, водяного пара)

Глубина процесса пиролиза определяется тремя факторами: температурой, временем контакта и парциальным давлением углеводородов. Для процесса наиболее благоприятны высокая температура, малое время контакта и малое парциальное давление углеводородов.

Обычно температура на входе сырьевой смеси в реактор (реакционную зону) составляет 500–600–650 °С, так как при этих температурах не происходит существенного разложения сырьевой смеси в конвекционной секции печи. Для минимального образования побочных продуктов скорость подогрева сырья в реакционной зоне должна возрастать от входа к выходу одновременно с повышением температуры сырьевой смеси.

Этого достигают, регулируя подвод тепла по длине реакционного змеевика.

При повышении давления в реакционной зоне увеличивается содержание в продуктах реакции *н*-парафинов и ароматических углеводородов, а содержание олефинов уменьшается. Обычно давление на выходе из реакционного змеевика печи составляет 0,03–0,12 МПа (лучше меньше).

Для снижения парциального давления углеводородов сырье разбавляют водяным паром. При этом с повышением степени разбавления сырья водяным паром растет выход этилена. Кроме того, водяной пар снижает коксообразование и повышает скорость (линейную) движения газосырьевой смеси в печи. Однако чрезмерное разбавление сырья водяным паром имеет и отрицательные последствия: повышаются расход тепла, расход охлаждающей воды, количество загрязненных сточных вод.

В современные трубчатые печи подается до 0,6 кг водяного пара на 1 кг бензина, для тяжелых видов сырья количество водяного пара может возрастать до 1 кг и более на 1 кг сырья, для газообразного сырья – снижаться до 0,2–0,3 кг на 1 кг сырья.

На состав продуктов пиролиза существенное влияние оказывает углеводородный состав исходного сырья.

Изопарафины за счет наличия большого числа метильных групп дают мало этилена, но при этом образуется много бутадиена.

Нафтены (например, циклогексан) дают мало пропилена и метана, меньше этилена, но много бутадиена.

Ароматические углеводороды обладают очень высокой термической стабильностью и почти не образуют этилена. Моноциклическая ароматика является балластом и характеризуется большим выходом кокса, однако не тормозит пиролиза парафинов. Полициклическая ароматика, наоборот, тормозит пиролиз парафинов с образованием газообразных олефинов.

н-Парафины – наиболее благоприятное сырье для пиролиза. Самый высокий выход этилена наблюдается при пиролизе этана. Из пропана и бутана образуется меньше этилена, но возрастает выход пропилена и метана.

При повышении молекулярной массы *н*-парафинов их термическая стабильность снижается, и выход этилена вновь возрастает.

2.5. Разделение продуктов пиролиза. Получение этилена, пропилена и других продуктов

При пиролизе углеводородного сырья наряду с газообразными образуются и жидкие продукты (смолы пиролиза). Причем выход смолы пиролиза существенно зависит от углеводородного состава исходного сырья. В случае газообразного сырья выход смолы пиролиза находится на уровне 2–8 мас. %. При использовании более тяжелых видов сырья выход смол возрастает и может достигать 40 мас. %. В связи с этим смолы пиролиза не рассматривают как отходы производства, а стараются квалифицированно переработать. В частности, при переработке из них получают бензол, толуол, ксилолы, циклопентадиен, циклопентен, изопрен, стирол, нафталин, нефтеполимерные смолы, сырье для производства техуглерода, растворители, специальные масла.

Так, легкая смола пиролиза (температура выкипания до 200 °С) содержит нафталин и его гомологи, тетралин, конденсированные ароматические углеводороды.

Смолу пиролиза первоначально разделяют на легкую и тяжелую, каждая из которых перерабатывается отдельно. Как правило, легкую смолу делят на фракции: C_5 (из нее выделяют изопрен, циклопентадиен); 70–130 °С (ее гидрируют и выделяют из нее бензол); 130–190 °С (после ее гидрирования из нее выделяют ксилолы и сольвент).

Из тяжелой смолы выделяют, в первую очередь, нафталин и полимерные смолы. Переработка тяжелой смолы возможна и по другим направлениям.

2.5.1. Разделение газообразных продуктов

После колонны первичного фракционирования и водной промывки газ пиролиза поступает на разделение. Этилен из газообразных продуктов выделяют при низких температурах и высоких давлениях. Перед фракционированием газ предварительно компримируют. После компримирования проводят осушку газа. Она необходима, так как газообразные углеводороды при низких температурах и высоких давлениях образуют с водой гидраты, которые могут отлагаться на стенках трубопроводов и аппаратуры, вызывая их забивание и нарушение работы газофракционирующей установки. При этом осушку газа проводят после компримирования, так как при повышенном давлении и пониженной температуре часть водяных паров конденсируется и на осушку поступает газ с меньшим содержанием влаги.

Газ, как правило, компримируют до 2–4,5 МПа в 4–5-ступенчатых трубокомпрессорах. Температура газа между ступенями компрессии не должна превышать 100–110 °С, чтобы предотвратить полимеризацию олефиновых, диеновых и ацетиленовых углеводородов.

После каждой ступени компримирования газ подвергают охлаждению и сепарации для отделения сконденсированных углеводородов и воды. Промежуточное охлаждение осуществляют водой (27–30 °С) или пропиленом (от минус 15 до минус 16 °С). Ниже минус 15 °С газ не охлаждают, так как могут образоваться гидраты.

Для надежной работы газофракционирующей установки точка росы газа не должна превышать минус 65 – минус 70 °С. На современных установках для осушки газа применяют твердые адсорбенты (цеолиты). Осушку проводят в периодически работающих колоннах с циклом работы 24–36 ч. На осушку подают охлажденный газ (температура 5–15 °С), так как при повышении температуры осушки влагоемкость адсорбента снижается. Во избежание забивания пор адсорбента и его дезактивации перед осушкой газ освобождают от тяжелых углеводородов и влаги.

Компримирование и межступенчатая сепарация конденсата могут осуществляться по разным схемам:

– все конденсаты из межступенчатых сепараторов подаются в один общий сепаратор, а затем в отпарную колонну;

– конденсат из каждого сепаратора подают в последующий, что способствует более полной конденсации тяжелых углеводородов. Затем конденсат направляют в колонну отгона легких углеводородов, а газ подвергают дополнительному фракционированию;

– дросселирование и подача конденсата в сепаратор предыдущей ступени. В этом случае от конденсата полнее отделятся легкие углеводороды.

Рассмотрим одну из разновидностей схем компримирования и осушки газа пиролиза (рис. 2.4).

Согласно схеме газ пиролиза через холодильник *1* поступает в сепаратор *2*, где отделяется тяжелый конденсат. Далее газ проходит последовательно *I–V* ступени компрессоров. После каждой ступени газ охлаждается в холодильниках *3* и сепарируется в сепараторах *4–8*. Конденсат из сепаратора *2* насосом *13* подается в водоотделитель *14*, а газ идет на *I* ступень компрессии. Компримированный газ охлаждается в межступенчатых холодильниках *3* и поступает в сепаратор *4*, куда поступает и конденсат из сепаратора *5*. Конденсат из сепаратора *4* поступает в водоотделитель *14*, откуда углеводородный конденсат и водный слой раздельно подаются в колонну водной промывки установки пиролиза. Т.е. в колонну водной промывки направляются конденсаты *I–III* ступеней компрессии.

Далее газ проходит *II* и *III* ступени компрессии, холодильники, сепараторы *5* и *6* соответственно и идет на щелочную очистку от диоксида углерода и сероводорода, после чего возвращается на *IV* ступень компрессии и по той же схеме проходит соответствующие холодильники и сепараторы.

Конденсат из сепаратора *8* дросселируется, охлаждается и поступает в сепаратор *9*. Выделившийся газ возвращается на прием *V* ступени компрессии, а конденсат вместе с конденсатом из сепаратора *7*

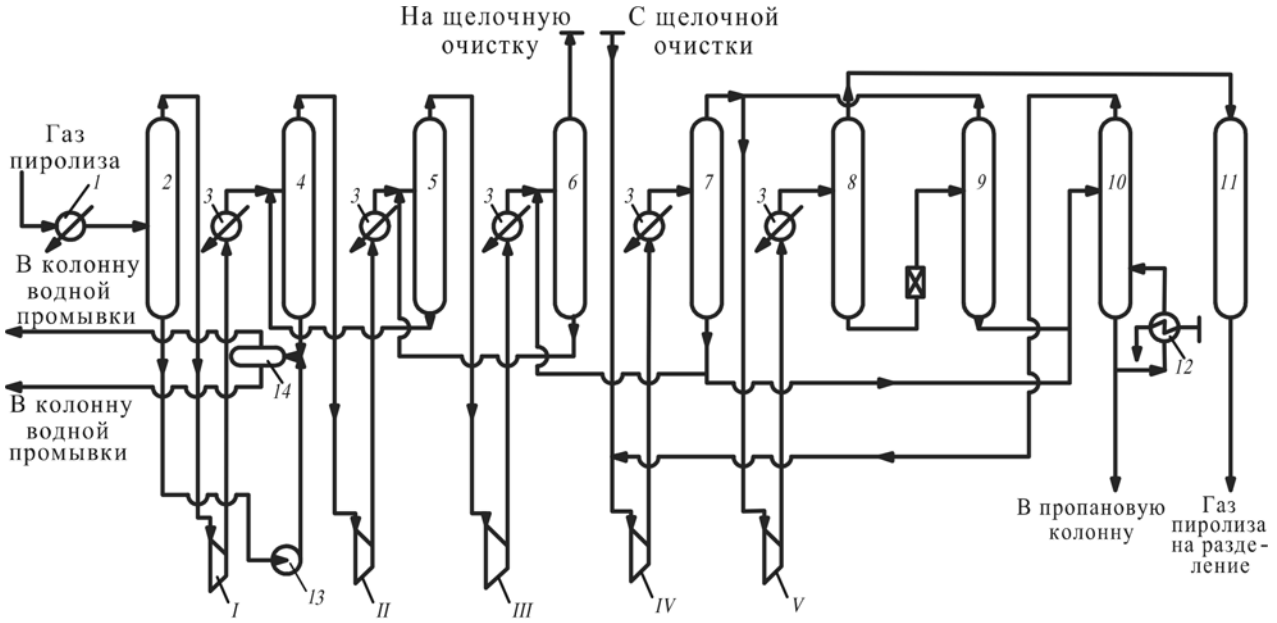


Рис. 2.4. Технологическая схема компрессии и осушки газа пиролиза: *1*, *3* – холодильники; *2*, *4–9* – сепараторы; *10* – отпарная колонна; *11* – осушитель; *12* – кипятильник; *13* – насос; *14* – водоотделитель; *I–V* – ступени компрессора

направляется в отпарную колонну *10* для выделения легких фракций (легче C_3). Пары из колонны *10* направляются на *IV* ступень компрессии, а остаток – в пропановую колонну газофракционирующей установки.

Газ пиролиза из сепаратора *8* с температурой 15 °С поступает в осушитель *11*, которых может быть два или три, работающих поочередно в режиме осушки и регенерации. Регенерация проходит горячим метаном при температуре 220 °С.

2.5.2. Фракционирование газа пиролиза

Для разделения газа пиролиза применяют методы низкотемпературной ректификации с применением аммиачного, метанового, этиленового или пропанового циклов или абсорбционно-ректификационный. При последнем методе все компоненты тяжелее метана выделяют абсорбцией с последующим разделением компонентов низкотемпературной ректификацией. Более экономичным является метод низкотемпературной ректификации.

Как тот, так и другой методы требуют применения холода, с чем и связаны основные затраты. В связи с этим большое значение имеет эффективность и экономичность применяемых холодильных циклов.

Разделение газа пиролиза методом низкотемпературной ректификации (как более экономичным) идет как при высоком, так и при низком давлении.

В случае разделения газа пиролиза при низком давлении (давление 0,127–0,196 МПа, температура минус 120 °С) расширяется интервал температур кипения разделяемых углеводородов. Вследствие этого требуется меньше тарелок, меньше флегмовое число, при одновременном возрастании четкости разделения. Однако для создания низких температур приходится применять метановый холодильный цикл, который требует более сложного оборудования и менее экономичен. Эти установки малопроизводительны, чувствительны к изменению состава газа, их трудно автоматизировать.

Как в нашей стране, так и в ряде других стран, в частности в США, в основном применяется метод разделения газа пиролиза при высоком давлении (в Западной Европе – в основном при низком давлении).

Рассмотрим технологическое оформление разделения газа пиролиза при высоком давлении (рис. 2.5).

Согласно схеме компримированный и осушенный газ поступает в блок охлаждения и выделения водорода *1*. Для его охлаждения используют отходящие холодные потоки пропилена, этилена, метана. В результате конденсации углеводородов (метана и выше) удается получить водород чистотой 90–95 %.

Конденсат подается в метановую колонну *2*, в которой конденсируются углеводороды C_2–C_4, а из верхней части колонны *2* отбирается метановая фракция с небольшим содержанием водорода. Последняя идет в блок *1*.

Углеводороды C_2–C_4 подаются в этановую колонну *3* для выделения этан-этиленовой фракции, которая идет на селективное гидрирование в аппарат *4* с целью удаления ацетилена. Далее фракция C_2 поступает в колонну *5* для удаления водорода и метана, после чего разделяется на этилен и этан в колонне *6*.

Остаток из колонны *3* – смесь углеводородов C_3–C_4 – направляется в пропановую колонну *7*, из верхней части которой отбирается пропан-пропиленовая фракция. Последняя может выводиться или подвергаться селективному гидрированию для удаления пропандиена и метилацетилена в колонне *8* и последующему разделению на пропилен и пропан в колонне *9*.

Технико-экономические показатели схемы низкотемпературного разделения газа пиролиза под высоким давлением в значительной степени определяются энергетическими затратами на создание холода, а они, в свою очередь, зависят от выбранной схемы охлаждения. Это сочетание методов дросселирования, расширения газа в детандере, каскадного охлаждения за счет теплообмена с испаряющимся высококипящим компонентом (например, охлаждение этилена пропаном, метана – этиленом) и др.

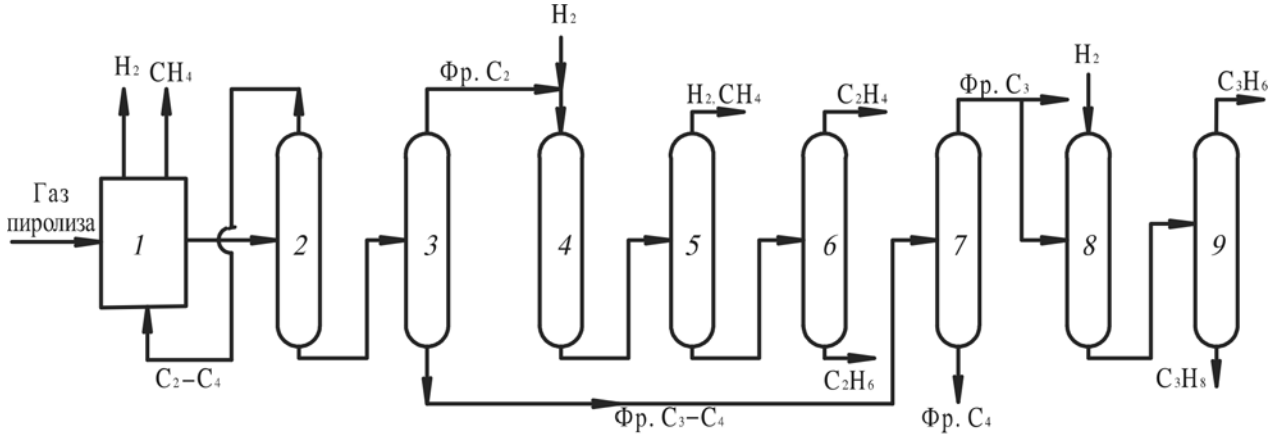


Рис. 2.5. Принципиальная схема разделения газа пиролиза при высоком давлении: *1* – охлаждение и выделение водорода; *2* – метановая колонна; *3* – этановая колонна; *4* – реактор гидрирования C_2H_2; *5* – колонна отдувки H_2 и CH_4; *6* – этиленовая колонна; *7* – пропановая колонна; *8* – реактор гидрирования фракции C_3; *9* – колонна разделения пропан-пропиленовой фракции

Дросселирование – это адиабатическое расширение газа, сопровождающееся изменением температуры, которое обусловлено тем, что энтальпия газа зависит не только от температуры, но и от давления. Дроссельный эффект положительный, если температура газа снижается при дросселировании, и наоборот.

Детандер – газовый двигатель, в котором происходит адиабатическое расширение газов с одновременным совершением внешней работы (перемещение поршня, вращение колеса турбины). При этом газ охлаждается, так как совершаемая газом внешняя работа производится за счет его внутренней энергии.

2.5.3. Очистка этилена

Очистка этилена сводится к удалению из него сероводорода, оксида и диоксида углерода, ацетилена и кислорода.

Сероводород, диоксид углерода и органические сернистые соединения удаляются из этилена за счет промывки газа в скруббере 10%-м раствором NaOH. При этом протекают следующие химические реакции:

$$H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O; \quad (2.1)$$

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O; \quad (2.2)$$

$$COS + 4NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + Na_2S + 2H_2O; \quad (2.3)$$

$$CS_2 + 6NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2Na_2S + 3H_2O \quad (2.4)$$

Существенное снижение содержания сернистых соединений (до 0,0001 %) и диоксида углерода (до 0,001 %) достигается при двухступенчатой промывке щелочью.

Очистка от ацетилена проводится либо промывкой ацетоном при низких температурах, либо селективным гидрированием. Содержание ацетилена в газе пиролиза колеблется от 0,1 до 1 %. После очистки оно должно быть снижено до 0,001–0,002 %.

При промывке газа ацетоном ацетилен растворяется в нем. После этого ацетон регенерируют путем отгонки ацетилена и вновь подают на абсорбцию. При большой мощности установок пиролиза ацетилен можно получать как целевой продукт.

Очистка этилена от ацетилена селективным гидрированием основана на реакции:

$$CH{\equiv}CH + H_2 \rightarrow CH_2{=}CH_2 \qquad (2.5)$$

Условия выбираются такими, чтобы исключить гидрирование этилена. Одновременно с этим этан-этиленовая фракция освобождается от кислорода и оксида углерода по реакциям:

$$O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O; \qquad (2.6)$$

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \qquad (2.7)$$

В качестве катализатора гидрирования применяют никель на кизельгуре, палладий на активированном угле, платину на оксиде алюминия. Условия: температура 100–180–200 °С, давление 2–3 МПа. Процесс идет в реакторах трубчатого или колонного типа.

2.5.4. Выделение и концентрирование пропилена

Для проведения ряда синтезов требуется пропилен высокой чистоты (например, для гидроформилирования), поэтому получаемую в ходе фракционирования пропан-пропиленовую фракцию первоначально очищают от ряда примесей (пропандиена, метилацетилена, сероводорода, диоксида углерода, кислорода и др.).

Удаление сероводорода и диоксида углерода проводят путем промывки щелочью. Пропандиен и метилацетилен удаляют селективным гидрированием. Суммарное их содержание в пропан-пропиленовой фракции достигает 0,4–0,5 %.

Концентрация пропилена в пропан-пропиленовой фракции доходит до 80 %. Для разделения фракции используют в основном ректифи-

кацию, хотя можно также применять и экстрактивную или азеотропную дистилляцию.

При разделении пропан-пропиленовой фракции используют схемы либо с повышенным давлением (до 2 МПа) и водяным охлаждением, что требует большого числа тарелок и повышенной кратности орошения, либо с применением пропиленового и пропанового тепловых насосов.

Гидрирование пропандиена и метилацетилена идет, как правило, в жидкой фазе (температура 10–15 °С, давление 0,5–1,5 МПа). Катализатор – палладий на оксиде алюминия.

Можно удалять пропандиен и метилацетилен из пропан-пропиленовой фракции и ректификацией, но требуемое флегмовое число равно 20.

Глава 3
ПРОИЗВОДСТВО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗОВ. ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОПАРАФИНОВ, ВЫСШИХ НЕНАСЫЩЕННЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

3.1. Получение высших ненасыщенных углеводородов

Кроме низших (газообразных) олефинов, важным видом углеводородного сырья, используемого при проведении различных синтезов, являются высшие (жидкие) олефины: α-олефины, олефины с внутренней двойной связью, разветвленные олефины.

Жидкие α-олефины с прямой цепью (C_8–C_{20}) применяются в основном для производства синтетических моющих средств. Их получают термическим крекингом *н*-парафинов, а также олигомеризацией этилена на катализаторах Циглера.

Процесс термокрекинга *н*-парафинов реализован в промышленности и по аппаратурному оформлению аналогичен термокрекингу нефтяного сырья в трубчатых печах.

В качестве сырья при этом применяют как мягкие (фракция 260–370 °С, температура плавления 23 °С), так и твердые (фракция 400–500 °С, температура плавления 62 °С) парафины. Процесс ведут в паровой фазе при температуре 550 °С и небольшом избыточном давлении в присутствии водяного пара. Глубина крекинга за проход не превышает 25–30 %. Предусмотрена рециркуляция непрореагировавшего парафина.

Полученные жидкие фракции крекинга содержат в своем составе до 75 % непредельных углеводородов с открытой цепью. При этом больше олефинов образуется при крекинге мягких парафинов.

В частности, фракция 180–240 °С, используемая для алкилирования бензола, содержит 75–83 % α-олефинов, 8–14 % парафинов, 1 % сопряженных диенов, 2–7 % несопряженных диенов, 1,5–2,5 % циклических и 1–4 % ароматических углеводородов.

α-Олефины также могут быть получены путем олигомеризации этилена на катализаторах Циглера. При этом получается смесь α-олефинов, в которой содержится до 50 % целевых α-олефинов C_{10}–C_{14}. Получение α-олефинов идет по следующей схеме:

$$Al + 3H_2C{=}CH_2 + 1{,}5H_2 \rightarrow Al(C_2H_5)_3 \text{ триэтилалюминий;} \qquad (3.1)$$

$$Al(C_2H_5)_3 + 3nH_2C{=}CH_2 \xrightarrow{\text{синтез}} Al[-(C_2H_4)_n-C_2H_5]_3; \qquad (3.2)$$

$$Al[-(C_2H_4)_n-C_2H_5]_3 \xrightarrow{\text{замещение}}$$

$$\rightarrow Al(C_2H_5)_3 + 3H-(C_2H_4)_{n-1}-HC{=}CH_2 \qquad (3.3)$$

Реакция роста цепи (синтез) протекает при давлении 10 МПа и температуре 100–120 °С. Реакция замещения проходит при температуре 250–320 °С и давлении ниже 1 МПа. Реакция ускоряется при введении в систему Ni. $Al(C_2H_5)_3$ из смеси выделяют перегонкой и возвращают в процесс.

Олефины с внутренней двойной связью в основном применяют для получения альдегидов и спиртов методом оксосинтеза и частично для получения синтетических моющих средств (СМС).

Их получают дегидрированием на Pt-содержащих катализаторах соответствующих фракций парафинов (C_8–C_{10}, C_{10}–C_{13}, C_{11}–C_{14}, C_{15}–C_{18}), полученных выделением на цеолитах и очищенных олеумом для удаления ароматических и сернистых соединений.

В процессе используют кислотный алюмоплатиновый катализатор, промотированный Li, K, Ge или другими металлами группы германия. Процесс ведут в стационарном слое катализатора (процесс Пекол) с рециркуляцией водородсодержащего газа. Условия процесса: давление 0,3–0,4 МПа, температура 450–500 °С, мольное соотношение водород : сырье равно (6–8) : 1. Продолжительность цикла 30 сут. Конверсия сырья за проход 10 %, селективность по моноолефинам 90 %.

В процессе получают олефины, имеющие двойную связь преимущественно в средней части углеводородной цепи. Ценным продуктом является и водородсодержащий газ, в котором содержится не менее 95 % водорода.

В случае использования получаемых олефинов для алкилирования их не выделяют, а весь продукт используют в процессе. Если же олефины используют в оксосинтезе, то их концентрируют с применением методов адсорбции.

В настоящее время в производстве ПАВ и СМС применяют также тетрамеры пропилена. Для получения тетрамера проводят олигомеризацию пропилена, содимеризацию с димерами и тримерами на фосфорно-кислом катализаторе $P_2O_5 \cdot 2H_2O \cdot SiO_2$ (твердая фосфорная кислота). Он содержит пирофосфорную кислоту $H_4P_2O_7$ на кизельгуре (природный материал из мелкодисперсного SiO_2).

Расход катализатора: 1 кг на 140–150 кг тетрамера. Продолжительность работы катализатора 1200–1300 ч. Процесс протекает по карбоний-ионному механизму.

Процесс олигомеризации пропилена – ступенчатый; при этом последовательно образуются ди-, три-, тетра- и другие олигомеры.

Этот процесс проводят в реакторах типа «труба в трубе», трубки в которых заполнены катализатором. В межтрубном пространстве циркулирует химочищенная вода. Процесс ведут при температуре 180–210 °С на входе в реактор и 225–230 °С на выходе из него и при давлении 7–8 МПа. Процесс осуществляют с рециркуляцией низших олигомеров, ввиду чего наблюдается повышенный выход тетрамеров.

3.2. Получение циклопарафинов

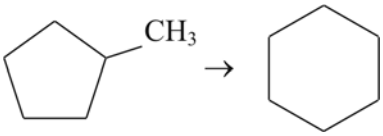
Из циклопарафинов наибольшее применение в нефтехимии получили циклогексан (сырье для производства полиамидных волокон) и метилциклопентан (как источник получения циклогексана).

Циклогексан получают различными методами:

а) извлечение циклогексана из нефтяных фракций с использованием ректификации и экстрактивной перегонки для нефтей, содержа-

щих большое количество нафтеновых углеводородов в своем составе. Для нефтей Восточных районов характерно небольшое количество нафтенов (5–6 %). Однако большое количество нафтенов содержится в конденсатах, получаемых из газов газоконденсатных месторождений;

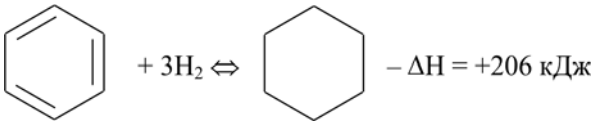
б) получение циклогексана из метилциклопентана путем изомеризации последнего на катализаторе $AlCl_3$, промотированном HCl:



(3.4)

Процесс идет в жидкой фазе при температуре 80 °С. Изомеризации подвергается фракция 66–85 °С, содержащая помимо основных компонентов *н*-C_6H_{14} бензол и другие соединения. Для получения циклогексана с чистотой 99 % требуется его дополнительная очистка с использованием экстрактивной перегонки и ректификации;

в) получение циклогексана гидрированием бензола по реакции



(3.5)

Реакция обратима и идет с уменьшением объема и выделением тепла. В связи с этим сдвигу равновесия вправо способствуют повышенное давление и умеренные температуры.

Процесс гидрирования бензола может проводиться как в паровой, так и в жидкой фазах. Наиболее распространен жидкофазный процесс.

В качестве катализатора гидрирования бензола могут применяться металлические и сульфидные катализаторы. Металлические (Pt, Ni) работают при температуре 150–200 °С и давлении 5 МПа. В этих условиях достигается полное превращение бензола в циклогексан. Однако эти катализаторы чувствительны к примесям, в частности к тиофену. Поэтому требуется предварительная очистка бензо-

ла. Сульфидные катализаторы (NiS, MoS), наоборот, эффективны только на сернистом бензоле, но требуются более жесткие условия: температура 350–370 °С и давление 30 МПа.

На этих катализаторах не удается добиться полной конверсии бензола в циклогексан, кроме того, идет частичная изомеризация циклогексана в метилциклопентан. Непревращенный бензол и метилциклопентан необходимо отделять от циклогексана, что значительно удорожает процесс.

Аппаратурное оформление процесса определяется необходимостью отвода большого количества тепла (1750 кДж на 1 кг бензола). Для гидрирования используют реакторы с непрерывным и ступенчатым отводом тепла. Реакторы первого типа – трубчатые, напоминающие кожухотрубчатые теплообменники, в трубках которых засыпан катализатор, а в межтрубном пространстве циркулирует конденсат. Тепло отводится за счет испарения конденсата и образования водяного пара. Отвод тепла регулируется давлением (так как оно влияет на температуру кипения, а следовательно, и на испарение конденсата и отвод тепла).

Реакторы со ступенчатым отводом тепла представляют собой аппараты колонного типа. Отвод тепла в этом случае осуществляется либо поддувом холодного водорода между слоями катализатора, либо охлаждением реакционной смеси в выносных холодильниках при циркуляции циклогексана.

Рассмотрим схему гидрирования бензола в жидкой фазе (рис. 3.1), где использован реактор колонного типа, заполненный стационарным слоем платинового катализатора. Тепло отводится циркулирующим циклогексаном. Бензол и циркулирующий циклогексан в смеси с циркуляционным и свежим водородом нагреваются до температуры реакции (250–280 °С) и поступают в реактор *1*. Реакционная смесь из реактора *1* направляется в газосепаратор высокого давления *3*, откуда водород возвращается в процесс, а часть циклогексана попадает в реактор для регулирования температуры. Остальной циклогексан поступает в газосепаратор низкого давления *4*, где отделяются газообразные угле-

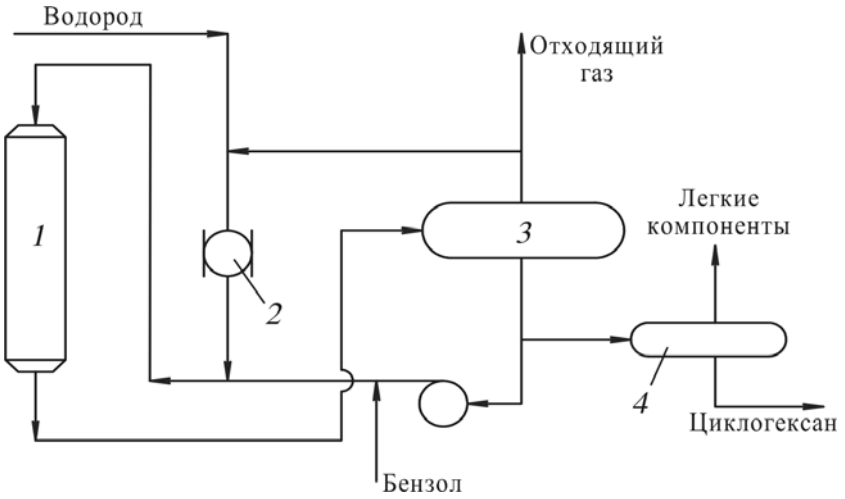
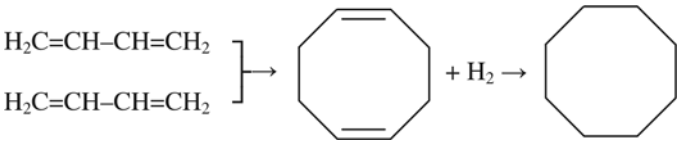


Рис. 3.1. Технологическая схема гидрирования бензола в жидкой фазе: *1* – реактор; *2* – компрессор; *3* – газосепаратор высокого давления; *4* – газосепаратор низкого давления

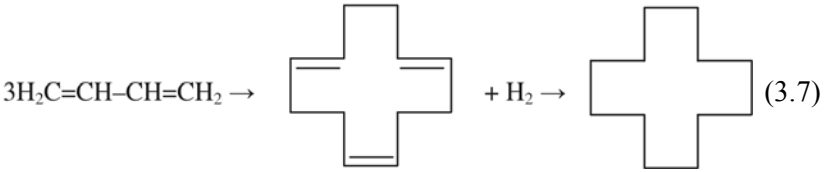
водороды. На технологической схеме (рис. 3.1) *2* – это компрессор для создания давления (3,5 МПа). Производительность установок от 30 до 120 тыс. т/год.

Циклооктан в настоящее время получают в промышленности циклодимеризацией (в растворителе) бутадиена-1,3 в циклооктадиен-1,5 на катализаторе $(C_6H_5O)_3PNi(Co)_4$ при температуре 165 °С и давлении 4 МПа с последующим гидрированием последнего (выход 65 %):



(3.6)

Циклододекан получают в промышленности циклотримеризацией бутадиена-1,3 в присутствии комплексного катализатора $Al(C_2H_5)_2Cl\text{-}TiCl_4$ в циклододекантриен-1,5,9 с последующим его гидрированием:



(3.7)

Циклотримеризацию бутадиена-1,3 проводят в растворе толуола при атмосферном давлении, температуре 50–60 °С и мольном соотношении компонентов «сырье : катализатор» от 4 : 1 до 5 : 1. Выход циклододекантриена-1,5,9 составляет около 80 %.

3.3. Получение ароматических углеводородов

Ароматические углеводороды, нашедшие применение в нефтехимии в качестве сырьевых компонентов, – это, в первую очередь, бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, изопропилбензол, нафталин, стирол, α-метилстирол.

Ароматические углеводороды находят различное применение в нефтехимсинтезе, в частности:

– бензол – в производстве стирола, фенола, моющих средств, пестицидов и других продуктов;

– толуол – на его основе получают пластмассы, взрывчатые вещества;

– ксилолы используют для получения терефталевой кислоты, диметилтерефталата и других продуктов;

– этилбензол – в основном для получения стирола;

– изопропилбензол – сырье для получения фенола, ацетона, α-метилстирола.

В настоящее время основные источники получения ароматических углеводородов – это катализат риформинга (выделение бензола, толуола, ксилолов) и смолы пиролиза.

3.3.1. Получение ароматических углеводородов путем выделения их из катализата риформинга

Получаемый при проведении риформинга бензиновых фракций на платиновом катализаторе (Pt на γAl_2O_3 катализатор, модифицированный рением, придием и другими добавками) катализат содержит в своем составе много ароматических (помимо нафтеновых и парафиновых) углеводородов: бензол, толуол, ксилолы. При этом в зависимости от использования того или иного сырья (бензинов различного фракционного состава) соотношение ароматических компонентов может изменяться.

Выделение ароматических углеводородов высокой степени чистоты (99–99,9 %) из катализата риформинга – весьма сложная задача, так как ароматические углеводороды образуют с близкокипящими парафиновыми и нафтеновыми углеводородами азеотропные смеси. Для выделения ароматики применяют либо азеотропную и экстрактивную ректификации, либо селективную экстракцию. Последний метод получил наибольшее применение в промышленности. При этом в ходе экстракции выделяется смесь ароматических углеводородов, которая затем разделяется на бензол, толуол, ксилолы.

Процесс селективной экстракции основан на избирательном растворении ряда компонентов смеси (ароматических) в растворителе при ограниченной растворимости или ее отсутствии по отношению к другим компонентам. В связи с этим важное значение приобретает выбор растворителя. В промышленности в качестве растворителей нашли применение диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ), сульфолан, N-метилпирролидон, N-формилморфолин и др.

На отечественных заводах в качестве растворителя применяют в основном ТЭГ.

Рассмотрим технологическую схему процесса селективной экстракции ароматических углеводородов из катализата риформинга с применением ТЭГа (рис. 3.2).

Согласно схеме катализат риформинга направляется в стабилизатор *1* для удаления легких парафиновых углеводородов до C_5.

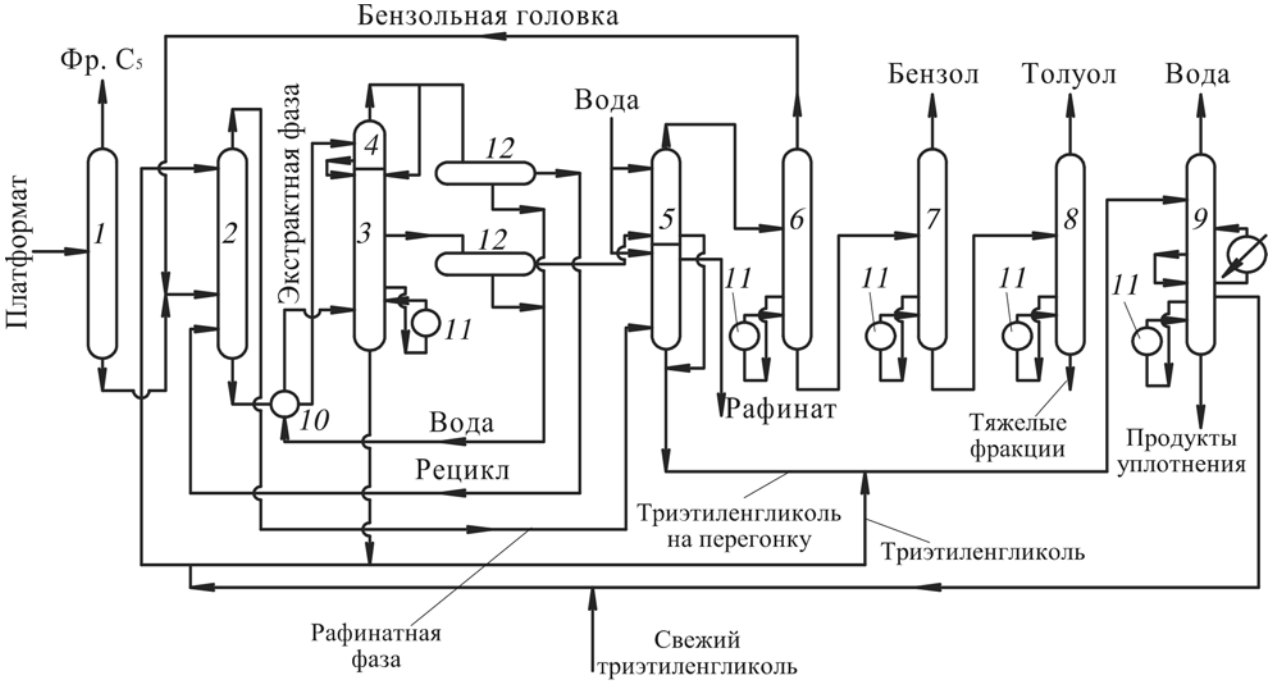


Рис. 3.2. Принципиальная технологическая схема установки экстракции триэтиленгликолем: *1* – стабилизатор; *2* – колонна экстракции; *3* – колонна экстрактивной дистилляции; *4* – секция однократного испарения; *5* – колонна промывки экстракта и рафината; *6* – колонна отгона бензольной головки; *7* – бензольная колонна; *8* – толуольная колонна; *9* – колонна очистки триэтиленгликоля; *10* – теплообменники; *11* – кипятильники; *12* – отстойники

Стабилизированный катализат поступает в колонну селективной экстракции *2*. Туда же подается бензольная головка из колонны *6*, в верхнюю часть которой поступает водный растворитель ТЭГ. При этом создается противоток сырья и растворителя. Содержание воды в ТЭГе – 7 %. Деароматизированная рафинатная фаза из верхней части экстракционной колонны *2* идет в нижнюю часть промывочной колонны *5* для отмывки растворителя водой и далее выводится из системы. В нижнюю часть колонны *2* подается рециркулят из колонны *4*, который вытесняет часть оставшихся неароматических углеводородов из экстрактной фазы, при этом часть ароматики рециркулята переходит в экстрактную фазу. Последняя через теплообменник *10* выводится и направляется в колонну экстрактивной дистилляции для удаления оставшихся в экстракте неароматических углеводородов. Эта колонна состоит из двух частей: секции однократного испарения *4* и ректификационной части *3*. В секции однократного испарения *4* испаряются наиболее низкокипящие углеводороды, а остаток перетекает в колонну экстрактивной дистилляции *3*, в которой в качестве экстрагента используют водный ТЭГ.

Продукт из верхней части колонны представляет собой неароматические углеводороды, содержащие небольшое количество легкой ароматики. Пары из колонн *3* и *4* конденсируются, конденсат отделяется от воды в отстойнике *12* и направляется в виде рециркулята в колонну экстракции *2*. Ароматический экстрагент, который содержит не более 0,02–0,2 % парафинов, из средней части колонны *2* через отстойник *12* следует на промывку в верхнюю часть колонны *5*.

В нижней части колонны *3* выводят ТЭГ, часть которого вместе с промывными водами колонны *5* направляется в колонну *9* на очистку, после чего очищенный растворитель вместе с неочищенной частью ТЭГа вновь возвращается в колонну экстракции *2*.

Разделение ароматических углеводородов осуществляется в ректификационных колоннах *6*, *7* и *8*. Ректификат колонны *6* возвращается в колонну экстракции, а в колоннах *7* и *8* отбираются соответственно бензол и толуол.

Среди используемых экстрагентов ароматических углеводородов наибольшее применение получил сульфолан (процесс экстракции, разработанный фирмой *UOP*). Это связано с тем, что сульфолан обладает более высокой растворяющей способностью и селективностью по сравнению с ДЭГом и ТЭГом, что, в свою очередь, позволяет уменьшить расход растворителя на экстракцию и улучшить показатели процесса. Однако вследствие низкого парциального давления ароматических углеводородов над растворителем процесс экстрактивной дистилляции приходится вести под вакуумом во избежание термического разложения сульфолана. Более сложен и процесс отмывки рафината и экстракта от сульфолана водой из-за его низкой растворимости в последней.

Рассмотрим принципиальную технологическую схему экстракции ароматических углеводородов из катализата риформинга сульфоланом (рис. 3.3).

Согласно схеме сырье поступает в нижнюю часть колонны экстракции *1*, ниже подается рециркулят из сепаратора-водоотделителя *3*, а на верхнюю тарелку – водный растворитель сульфолан. Рафинатная фаза направляется в промывочную колонну *6*, где растворитель отмывается водой, а из верхней части уходят неароматические углеводороды. Экстрактивная фаза из нижней части колонны *1* идет в колонну экстрактивной дистилляции *2*.

Пары из колонны *2* (смесь неароматических и ароматических углеводородов и воды) конденсируются и поступают в водоотделитель *3*. Углеводородный слой (рециркулят) направляется в колонну *1*, а вода – в колонну выделения ароматических углеводородов *5*.

Также в колонну *5* подается раствор ароматических углеводородов из нижней части колонны *2*. В колонне *5* ароматические углеводороды отгоняются от растворителя при температуре 150 °С и давлении 0,05 МПа. Отпаренный растворитель возвращается в колонну *1*, пары ароматических углеводородов конденсируются, и конденсат поступает в вакуумный сепаратор-водоотделитель *3*, где ароматические углеводороды отделяются от воды, и часть их подается на орошение, а балансовое количество идет на ректификацию.

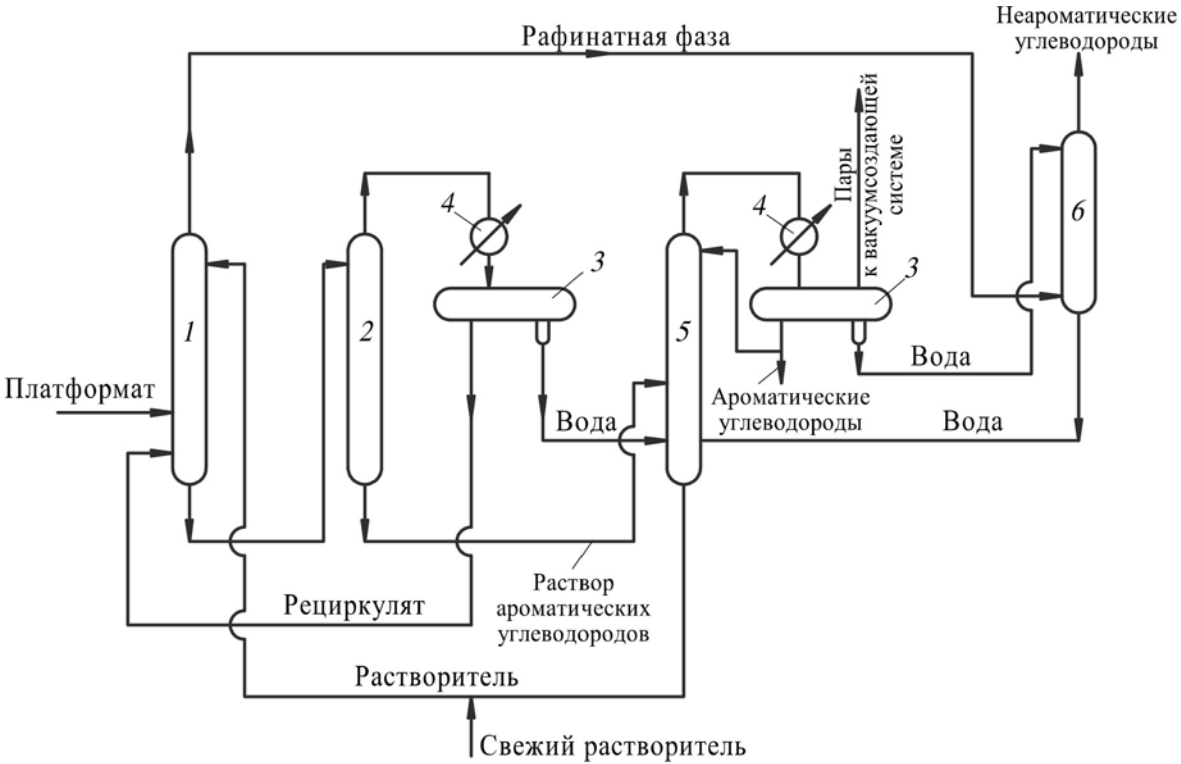


Рис. 3.3. Принципиальная технологическая схема установки экстракции сульфоланом: *1* – колонна экстракции; *2* – колонна экстрактивной дистилляции; *3* – отстойники-водоотделители; *4* – водоотделители; *5* – колонна выделения ароматических углеводородов; *6* – колонна промывки рафината

Отделившаяся вода направляется в колонну промывки *6*, откуда водная фаза поступает в ректификационную колонну *5*.

Процессы селективной экстракции с применением ТЭГа и сульфолана позволяют получать ароматические углеводороды с чистотой 99,9 % при глубине отбора 99,9, 99,0 и 95,0 % бензола, толуола и ксилолов соответственно.

3.3.2. Получение ароматических углеводородов путем выделения их из смол пиролиза

Получаемые в процессе пиролиза побочные продукты – смолы пиролиза – содержат в своем составе много ароматических углеводородов, в частности бензол, толуол, ксилолы, много стирола (до 4–6 мас. %). При этом наиболее целесообразно извлекать стирол из фракции C_8, в которой содержание стирола доходит до 30–40 %.

В процессе выделения стирола из указанной фракции наибольшую трудность представляет удаление *о*-ксилола из-за малой разности температур кипения (0,8 °С). Поэтому для выделения стирола применяют метод экстрактивной ректификации. Рассмотрим схему процесса (рис. 3.4).

Согласно схеме после предварительной химической очистки в блоке *1* сырье (фракция C_8) направляют в среднюю часть колонны *2*, где благодаря подаче сверху растворителя с ингибитором идет экстрактивная ректификация (ингибитор добавляется для подавления полимеризации стирола в количестве 0,1 %). Из верхней части колонны *2* отбирают ксилолы и неароматические компоненты с примесью растворителя. Кубовая жидкость, состоящая из стирола и растворителя, идет в отгонную колонну *3*, из верхней части которой выводится стирол (99,7 %), а из нижней – растворитель, который возвращается в основную колонну. Часть растворителя регенерируется в колонне регенерации *4*. От него отгоняются полимеры и другие примеси.

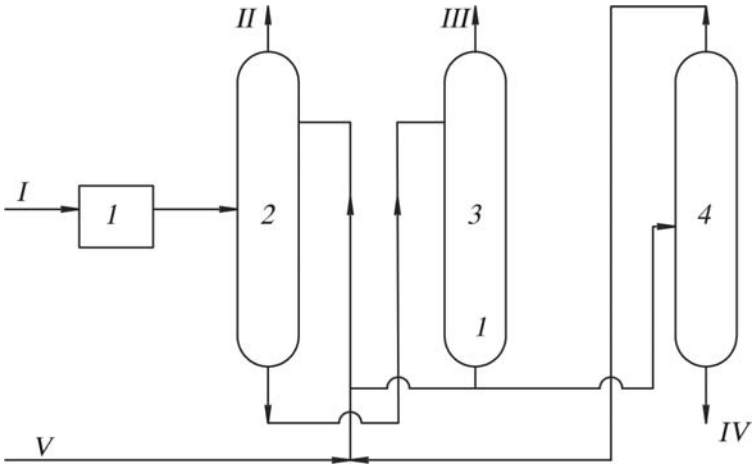


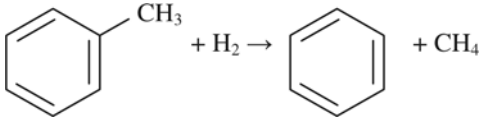
Рис. 3.4. Выделение стирола экстрактивной ректификацией из узкой фракции пиролизной смолы: *1* – установка для предварительной очистки; *2* – колонна экстрактивной ректификации; *3* – колонна выделения стирола; *4* – колонна выделения растворителя. *I* – сырье; *II* – сырые ксилолы; *III* – стирол; *IV* – тяжелые продукты; *V* – растворитель с ингибитором

Выделение других ароматических углеводородов из смол пиролиза проводят так же, как и из катализатов риформинга, с использованием методов селективной экстракции.

3.3.3. Получение ароматических углеводородов путем деалкилирования алкилароматических углеводородов

Повышенная потребность в бензоле по сравнению с толуолом для проведения различных синтезов требует проведения процессов, позволяющих получать бензол из толуола, в частности, путем деалкилирования и диспропорционирования. Процесс деалкилирования применяется и для получения нафталина из алкилнафталинов.

Существует ряд разновидностей проведения процесса деалкилирования толуола, в частности гидродеалкилирование. Процесс заключается в отделении боковых цепей в присутствии акцептора свободных алкильных радикалов, например, водорода:



(3.8)

Процесс ведут либо при высокой температуре и повышенном давлении (термический), либо при более низких температурах (каталитический). В качестве катализаторов деалкилирования применяют оксиды переходных металлов (Cr_2O_3, Ni_2O_3, Co_2O_3, MoO_3). Условия процесса: температура 650–700 °С (каталитического) и температура 700–790 °С (термического). Выход бензола составляет 60–80 %, селективность 95 %.

Для подавления побочных реакций (распада, уплотнения) в реактор вводят водяной пар:

$$C_6H_5CH_3 + 10H_2 \rightarrow 7CH_4; \quad (3.9)$$

$$2C_6H_6 \rightarrow C_6H_5–C_6H_5 + H_2 \quad (3.10)$$

Гидродеалкилированию могут также подвергаться ксилолы и более высокомолекулярные гомологи бензола.

Рассмотрим принципиальную технологическую схему деалкилирования толуола (ксилолов) (рис. 3.5).

Согласно схеме сырье в смеси с водородсодержащим газом нагревается в печи *1* до температуры реакции и поступает в реактор *2* с катализатором. Продукты реакции из реактора *2* охлаждаются и поступают в газосепаратор *3* для отделения газов от жидких продуктов (смеси бензола, толуола, ксилолов и более тяжелой ароматики). Жидкий продукт подается в стабилизатор *4* для удаления легких компонентов. Остаток из колонны *4* подвергается контактной очистке в аппарате *5* и далее поступает на ректификацию в колонну *6* для выделения бензола. Непрореагировавшее сырье возвращается обрат-

но в процесс. Рециркулирующий водород из газосепаратора *3* также поступает в систему гидродеалкилирования. При этом часть водорода идет на очистку, а часть сбрасывается в топливную сеть.

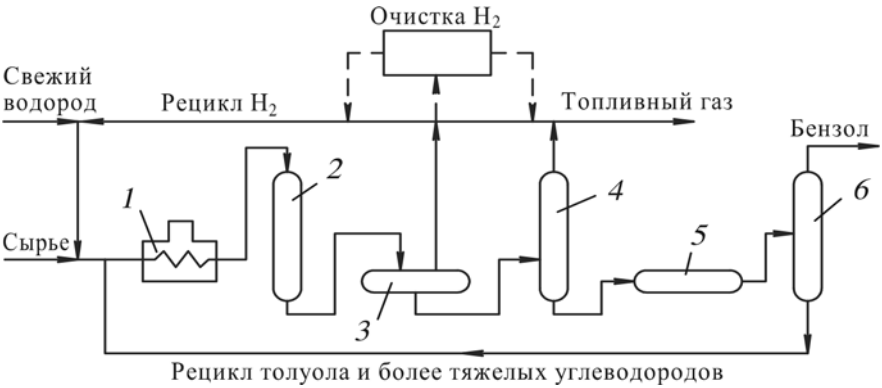


Рис. 3.5. Принципиальная схема гидродеалкилирования толуола и ксилолов: *1* – трубчатая печь; *2* – реактор; *3* – газосепаратор; *4* – стабилизатор; *5* – аппарат контактной очистки; *6* – ректификационная колонна

Наряду с водородом для деалкилирования может применяться и водяной пар на никелевом катализаторе. При этом протекают следующие реакции:

$$C_6H_5CH_3 + H_2O \Leftrightarrow C_6H_6 + 2H_2 + CO; \quad (3.11)$$

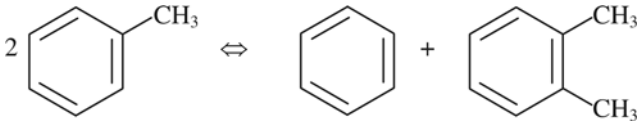
$$C_6H_5CH_3 + 2H_2O \Leftrightarrow C_6H_6 + 3H_2 + CO_2 \quad (3.12)$$

Процесс идет при температуре 500–550 °С. Выход бензола составляет 28 % за проход и 75 % на превращенный толуол.

Наряду с никелевым катализатором разработаны более эффективные родиевые катализаторы. На этих катализаторах ведут процесс при температуре 400–520 °С и давлении 0,5–2 МПа. Степень конверсии толуола достигает 60 %, селективность – 95 %.

3.3.4. Получение ароматических углеводородов путем диспропорционирования алкилароматических углеводородов

Диспропорционирование, или переалкилирование, толуола и триметилбензола позволяет получать бензол и ксилолы. В частности, при диспропорционировании толуола образуется смесь бензола и ксилолов:



(3.13)

Процесс идет при температуре 350–520 °С и давлении 1–1,2 МПа. Для подавления коксообразования процесс ведут в присутствии водорода. Конверсия толуола составляет около 60 %. Выход бензола по отношению к ксилолам (мольное соотношение) 0,7 : 1.

В случае применения в качестве исходного сырья триметилбензолов в продуктах реакции преобладают ксилолы.

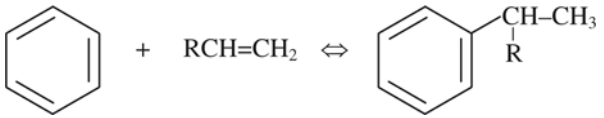
3.4. Получение ароматических углеводородов алкилированием бензола олефинами. Получение алкилбензолов

Со времени открытия реакции алкилирования было разработано много различных методов замещения водородных атомов в молекулах бензола и других ароматических углеводородов на алкильные радикалы. Для этого используют различные агенты алкилирования и катализаторы.

В процессах алкилирования ароматических углеводородов олефинами применяют катализаторы, имеющие характер сильных кислот (H_2SO_4 (85–95%-ная), фосфорная и пирофосфорная ($H_4P_2O_7$) кислоты, безводный HF, синтетические и природные алюмосиликаты, иониты, гетерополикислоты).

Большую группу катализаторов для данного процесса составляют апротонные катализаторы (кислоты Льюиса) – галогениды металлов, которые проявляют активность в присутствии промоторов, с которыми катализатор образует продукты, имеющие характер сильных протонных кислот. Это $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$ и др.

Промышленное применение из них получил только $AlCl_3$. Реакция алкилирования бензола и его гомологов описывается следующим уравнением:



(3.14)

Алкилирование бензола и его гомологов протекает по карбонийионному механизму.

Полученные алкилзамещенные бензола могут иметь различное строение алкильной группы, поскольку присоединение протона к олефину идет по правилу Морковникова, в связи с чем строение алкильной группы зависит от строения олефина.

Расчет равновесных выходов моно- и диалкилбензолов показывает, что они возрастают при увеличении мольного избытка бензола и с повышением давления при данной температуре.

При использовании в качестве катализатора $AlCl_3$ наряду с реакцией алкилирования протекает реакция переалкилирования:

$$C_6H_4R_2 + C_6H_6 \rightarrow 2C_6H_5R, \qquad (3.15)$$

и устанавливается равновесный состав реакционной массы с содержанием моноалкилбензола до 50 %. При этом мольное соотношение бензол : олефин в случае использования в качестве катализатора $AlCl_3$ должно лежать в пределах от 3 : 1 до 2 : 1, для остальных катализаторов – в пределах от 4 : 1 до 10 : 1.

Сырье для алкилирования должно быть очищено от сернистых соединений (H_2S, меркаптанов). С целью исключения разложения катализатора водой необходима осушка бензола и олефина.

В качестве сырья для процесса алкилирования применяют либо этан-этиленовую, либо пропан-пропиленовую фракции, содержащие 60–70 и 40–80 % соответственно этилена и пропилена или концентрированные этилен и пропилен.

Рассмотрим более подробно процессы алкилирования бензола этиленом и пропиленом.

3.4.1. Алкилирование бензола пропиленом

В процессе алкилирования бензола пропиленом получают изопропилбензол, или кумол. Для его получения широкое распространение получил процесс алкилирования на твердом фосфорнокислом катализаторе, содержащем пирофосфорную кислоту (75 %), на кизельгуре (25 %), Al_2O_3 или силикагеле.

В данном процессе смесь бензола и пропилена при мольном соотношении (4–6) : 1 пропускается через слой катализатора при температуре 200 °С и давлении 2,8–4,2 МПа. Катализатор работает 700–800 ч, а затем теряет активность и заменяется свежим. Недостатком фосфорнокислого катализатора является невозможность протекания реакций переалкилирования с образующимися полиалкилбензолами. Кроме того, получаемый изопропилбензол содержит 0,5–1 % олефинов, которые ингибируют его окисление в фенол и ацетон, и требуется проведение специальной гидроочистки.

В настоящее время свыше 90 % мирового производства изопропилбензола осуществляется алкилированием на фосфорно-кислом катализаторе.

На отечественных заводах наибольшее применение получил процесс алкилирования бензола пропиленом на $AlCl_3$. Преимущество этого катализатора заключается в отсутствии олефинов в изопропилбензоле и возможности переалкилирования полиалкилбензолов, что повышает выход изопропилбензола.

Сырьем для производства изопропилбензола служат пропан-пропиленовая фракция (40–80 % пропилена) и бензол после азеотропной осушки. $AlCl_3$ вводится в количестве 8–10 % от алкилата. Потери не превышают 1,5–2 %.

Процесс алкилирования проводят в реакторе, представляющем собой пустотелый аппарат колонного типа, футерованный изнутри графитом для предотвращения коррозии. Перемешивание реакционной массы осуществляется самим газом, подаваемым в реактор. Отвод тепла идет за счет испарения части бензола, который затем конденсируется и вновь возвращается в процесс.

Условия процесса: температура 90–130 °С и давление 0,5 МПа, что связано с протеканием реакции переалкилирования полиалкилбензолов, так как сама реакция алкилирования идет с достаточной скоростью при температуре 35–40 °С.

Рассмотрим принципиальную технологическую схему процесса получения изопропилбензола на $AlCl_3$ (рис. 3.6).

Согласно схеме бензол нагревается до 65 °С в теплообменнике *1*, обогреваемом осушенным бензолом, и направляется в колонну азеотропной осушки *2*, из верхней части которой отбирается азеотроп при температуре 75–78 °С, а из нижней части – сухой бензол (температура 83–84 °С). Пары проходят конденсатор *3*, водоотделитель *5*, где бензол отделяется от воды. Верхний бензольный слой направляется в колонну *2*, а вода сливается в канализацию. Сухой бензол (содержание воды 0,001–0,003 мас. %), охлажденный до 30 °С, направляется в алкилатор *7*, куда поступает $AlCl_3$ в виде комплекса с ПАБами из емкости *6* и пропан-пропиленовая фракция, а также ПАБы на переалкилирование.

Отходящие из алкилатора *7* газы, содержащие пары бензола, проходят конденсатор *8*, где большая часть бензола конденсируется. Газы поступают в скруббер *10* на промывку ПАБами, поглощающими остатки паров бензола. Затем газ, содержащий в основном C_3H_8, нейтрализуют в колонне *11*, промывают водой и направляют на пиролиз.

Алкилат из верхней части алкилатора *7* идет в отстойник *9*, где отделяется от катализатора, который возвращается в алкилатор. Далее алкилат охлаждается в холодильнике *12* и идет в емкость *13* для разложения водой растворенного катализатора. Смесь воды и алкилата разделяется в отстойнике *14*, далее алкилат нейтрализуется щелочью в аппарате *15*, промывается водой в емкости *16* и идет на ректификацию, которая осуществляется в пяти колоннах: в первой отгоняется бензол, который вновь возвращается на алкилирование; во второй отго-

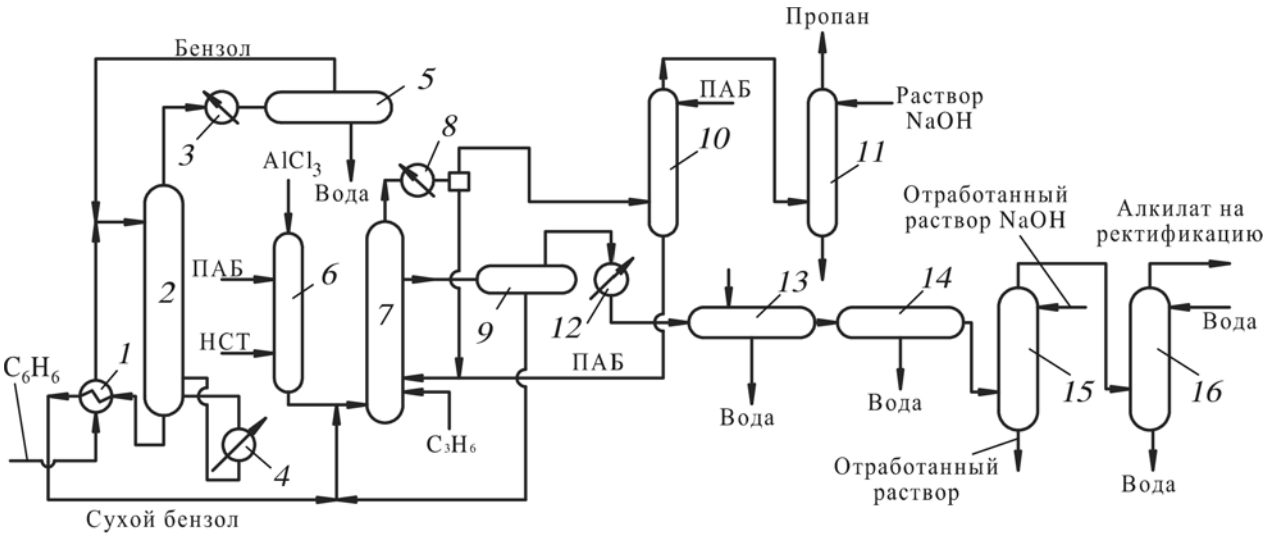


Рис. 3.6. Технологическая схема алкилирования бензола пропиленом: *1* – теплообменник; *2* – колонна азеотропной осушки; *3*, *8* – конденсаторы; *4* – кипятильник; *5* – водоотделитель; *6* – емкость катализаторного комплекса; *7* – алкилатор; *9*, *14* – отстойники; *12* – холодильники; *10* – скруббер; *11*, *15* – нейтрализационные колонны; *13* – разлагатель; *16* – промывная колонна

няется изопропилбензол с примесью бутил- и этилбензола; в третьей от остатка отгоняются ПАБы, возвращаемые в процесс; в четвертой от ректификата второй колонны отгоняется этилбензол; в пятой от изопропилбензола отгоняются бутилбензолы.

Типичный состав алкилата (мас. %): бензол – 55–60; моноалкилбензол – 30–35; диалкилбензолы – 5–10; полиалкилбензолы и смолы – до 5. Выход изопропилбензола 87 % на пропилен.

Сравнивая процессы на фосфорнокислом катализаторе и на $AlCl_3$, следует отметить, что в первом случае аппаратурное оформление проще, менее коррозионная среда, меньше сточных вод. Поэтому процесс на фосфорно-кислом катализаторе более экономичен.

3.4.2. Алкилирование бензола этиленом

Для получения этилбензола в промышленности получил применение только $AlCl_3$. Процесс осуществляется по той же схеме, что и для получения изопропилбензола, только в качестве алкилирующего агента применяется этилен, в связи с чем несколько отличаются параметры процесса, а именно: температура 80–100 °С; мольное соотношение «этилен : бензол» равно 1 : 2.

Фирмой «Монсанто» был разработан процесс гомогенного высокотемпературного алкилирования бензола этиленом (температура 150 °С и выше). Особенности процесса – подача малого количества катализатора и отсутствие рециркуляции катализаторного комплекса. Рассмотрим технологическую схему данного процесса (рис. 3.7).

Наряду с реактором алкилирования в схеме имеется реактор переалкилирования *2*. Катализатор в данной схеме используется однократно и выводится из системы.

Согласно схеме в реактор *1* подаются реагенты и катализатор. Тепло реакции используется для генерации водяного пара в парогенераторе *7*. Из реактора *1* алкилат поступает в реактор переалкилирования *2*, куда подаются и рециркулирующие полиалкилбензолы. Смесь находится в реакторе *2* необходимое для достижения равновесия время.

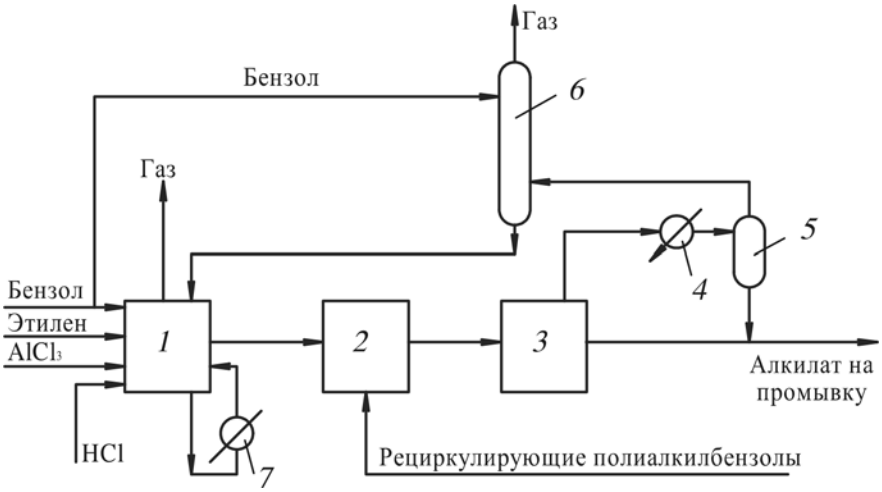


Рис. 3.7. Технологическая схема высокотемпературного гомогенного алкилирования бензола этиленом: *1* – реактор алкилирования; *2* – реактор переалкилирования; *3* – испаритель; *4* – конденсатор; *5* – сепаратор; *6* – абсорбер; *7* – котел-утилизатор (парогенератор)

Выходящий из реактора *2* продукт освобождается от газообразных компонентов в испарителе *3* за счет снижения давления и далее направляется на промывку. Пары через конденсатор *4* и сепаратор *5* поступают в абсорбер *6*, где промываются бензолом. Жидкая фаза из абсорбера *6* возвращается в реактор *1*, а газ отдувается.

Преимущества процесса:

– уменьшенное смолообразование и сниженные потери с катализаторным комплексом;

– уменьшение коррозии;

– уменьшенный расход $AlCl_3$ и HCl (1,9 и 0,6 кг на 1 кг бензола соответственно).

3.4.3. Получение этилбензола на твердофазном цеолитсодержащем катализаторе

3.4.3.1. Сущность процесса алкилирования на цеолитсодержащем катализаторе

Процесс алкилирования бензола этиленом протекает в жидкой фазе. В этих условиях (t = 220…250 °С и P = 3,4 МПа) этилен практически полностью вступает в реакцию с избыточным бензолом с образованием этилбензола (ЭБ). Реакция алкилирования носит экзотермический характер, что приводит к постепенному повышению температуры от одного слоя катализатора к другому (тепловой эффект реакции 27,6 ккал/моль).

Часть бензола алкилируется при этом с образованием ди- и триэтилбензолов–полиэтилбензолов (ПЭБ), которые на стадии трансалкилирования с бензолом превращаются снова в этилбензол.

Количество образовавшихся ПЭБ зависит от моноалкилированной избирательности катализатора, соотношения «бензол : этилен» (оптимальное 2,47–2,80/1), содержания ЭБ в подаваемом в реактор бензоле, слоев катализатора.

Низкая величина ПЭБ позволяет снизить затраты на очистку ЭБ от примесей ПЭБ, уменьшить объем реактора трансалкилирования и объем подаваемого в него бензола. Кроме того, чем меньше рецикл ПЭБ, тем меньше образуется побочных продуктов в реакторе трансалкилирования. Соответственно повышаются производительность процесса и качество продукции (ЭБ).

При увеличении соотношения «бензол : этилен» (Б/Э) падает доля образующихся ПЭБ, но при этом повышаются затраты по извлечению бензола. Применение катализатора алкилирования EBMax обеспечивает низкий выход ПЭБ даже при небольшом соотношении Б/Э.

В ходе алкилирования в реакторе образуются также некоторые побочные продукты, которые не удается сразу превратить в ЭБ. Главную роль здесь играет реакция олигомеризации этилена с образованием бутена:

$$2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8. \quad (3.16)$$

В свою очередь, бутен может реагировать с бензолом с образованием бутилбензола:

$$C_6H_6 + C_4H_8 \rightarrow C_6H_5C_4H_9. \quad (3.17)$$

Количество олигомеров, образующихся над катализатором EBMax, чрезвычайно мало. Однако из-за протекания побочных реакций внутри реактора алкилирования образуется небольшое количество бутилбензола и неароматических углеводородов.

Кроме того, в реакторе алкилирования образуется небольшое количество тяжёлых соединений, которые представлены в основном диарилалканами типа дифенил этана, а также более глубоко алкилированными соединениями. Указанные тяжёлые продукты удаляются дистилляцией в колонне выделения ПЭБ в виде кубового остатка.

Превращение ПЭБ в ЭБ в реакторе трансалкилирования происходит также на катализаторе EBMax. Для увеличения степени превращения внутрь реактора трансалкилирования подаётся небольшой избыток бензола. Основные протекающие реакции в реакторе трансалкилирования:

$$C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_6H6 \rightarrow 2C_6H_5C_2H_5, \quad (3.18)$$

$$C_6H_3(C_2H_5)_3 + 2C_6H_6 \rightarrow 3C_6H_5C_2H_5. \quad (3.19)$$

Небольшие количества бутилбензола, образующиеся на стадии алкилирования, превращаются в соединения, которые легко отделяются перегонкой. В основном они представлены бутаном, который удаляется со сбросным газом и дифениловыми соединениями, отводимыми в виде кубового остатка колонны ПЭБ. Небольшая часть бутилбензола превращается в пропилбензол и ЭБ.

Исходный сырьевой бензол, как правило, содержит порядка 0,05–0,1 мас.% неароматических соединений (в основном цикло- и изопарафины). Их температуры кипения близки к температуре кипения бензола, и их не удается удалить ректификацией. Они удаляются в первую очередь за счет реакции трансалкилирования с обра-

зованием тяжелых соединений, которые покидают установку вместе с кубовыми остатками. Наличие высоких концентраций неароматических соединений (свыше 0,1 мас.%) может повысить выход тяжелых соединений в реакторе трансалкилирования.

3.4.3.2. Описание технологического процесса и схемы алкилирования на цеолитсодержащем катализаторе

Рассмотрим технологическую схему процесса алкилирования (рис. 3.8), которая состоит из следующих основных и вспомогательных систем:

– системы подачи этилена;

– системы алкилирования;

– системы трансалкилирования;

– систем извлечения бензола, этилбензола, ПЭБ и легких фракций;

– системы очистки бензола;

– системы регенерации адсорбента и очистки реакторов;

– систем котловой питательной воды, опорожнения парогенератора и других вспомогательных систем.

Согласно технологической схеме процесса исходный этилен (система подачи этилена) поступает с установки ЭП-60 в сепаратор *1* на прием этиленового компрессора *2* (P = 0,45 МПа; t = –5…30 °С). Сепаратор *1* необходим для отделения капель жидкости из газового потока (сырьевого или охлажденного рециркуляционного). Из сепаратора *1* этилен поступает в компрессор *2*, после которого с P = = 3,5 МПа охлаждается в конденсаторе *3* и подается в низ адсорбера *4* для очистки от сернистых и азотистых соединений на адсорбенте *SELEXSORB®СД*. Далее очищенный этилен проходит фильтр *5* для отделения частиц адсорбента и далее в реакторы *6* и *7*.

В системе алкилирования бензол в присутствии катализатора *EBMAX* взаимодействует с этиленом с образованием ЭБ. Катализатор гранулированный, цеолитсодержащий содержится в неподвижных слоях. Первым слоем является реактор *7*. В реакторе *6* находятся еще

6 слоев катализатора. Газосырьевая смесь проходит через реактор *7*, а затем через *6*.

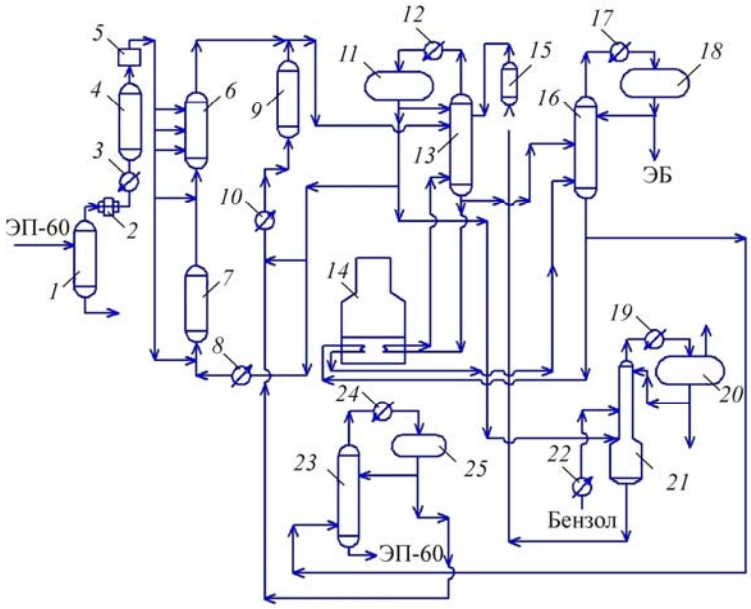


Рис. 3.8. Технологическая схема алкилирования на цеолитсодержащем катализаторе: *1*, *11*, *18*, *20*, *25* – сепараторы; *2* – компрессор; *3*, *12*, *17*, *19*, *24* – конденсаторы; *4* – адсорбер; *5* – фильтр; *6*, *7* – реакторы; *8*, *10*, *22* – подогреватели; *9* – реактор трансалкилирования; *13*, *16* – колонны извлечения бензола и этилбензола; *14* – печь; *15* – система очистки от азотистых соединений; *21* – фракционирующий абсорбер; *23* – система извлечения ПЭБ

Бензол подается в систему алкилирования из насосной бензола через систему извлечения легких фракций, очистки бензола и его извлечения. При этом часть бензола подается через подогреватель бензола *8* в реактор *7*, а другая его часть в систему трансалкилирования *9*.

Расход бензола в реакторах *7* и *6* регулируется для поддержания заданного соотношения «бензол : этилен» (2,47–2,80/1). Подогретый бензол из подогревателя *8* смешивается с этиленом и поступает в реактор *7* и далее, смешиваясь со свежим этиленом, смесь проходит слои реактора *6*. Между слоями катализатора подается поток свежего этилена, а для снятия избыточного тепла газопродуктовая смесь после 2-го, 4-го слоев охлаждается в промежуточных холодильниках.

В системе трансалкилирования ПЭБ смешиваются с бензолом, и в реакторе *9* образуется дополнительное количество ЭБ. Реакция протекает в жидкой фазе. Реактор содержит один слой катализатора *EBMax EM-3700*. Этот катализатор более медленно теряет активность в процессе поглощения тяжелых соединений. Система трансалкилирования устроена так, что при повышении рабочей температуры на 30 °С происходит значительное увеличение скорости превращения ПЭБ за счет незначительного снижения активности катализатора. Подаваемый в систему трансалкилирования бензол смешивается с потоком ПЭБ, проходит подогреватель *10* и поступает в низ реактора *9*.

Для удаления бензола из газопродуктовой смеси реакторов *6* и *9* предназначена колонна *13* (система извлечения бензола). Содержание бензола в продуктовом ЭБ не должно превышать 0,0002 мас.%. Минимализация содержания ЭБ в дистилляте колонны *13* снижает скорость образования ПЭБ в системе алкилирования.

Продуктовая смесь из реактора *6* поступает в систему *13*. Туда же поступает продуктовая смесь и из реактора *9*. Осушенный бензол идет на 52-ю тарелку колонны *13* из системы очистки бензола. Подвод тепла в колонну *13* производится путем нагрева части кубового продукта в печи *14*. Часть паров бензола поступает в абсорбер *21* (для осушки бензола), а именно в куб *21* и в среднюю часть.

Бензол из сепаратора *11* подается в системы алкилирования и трансалкилирования и на орошение в колонну *13*. Куб *13* идет в колонну *16* для разделения ($t_в$ = 180 °С, $t_н$ = 257 °С, $P_в$ = 0,92 МПа, $P_н$ = 0,97 МПа).

Система извлечения этилбензола *16* служит для выделения продуктового ЭБ из смеси алкилбензолов. Подвод тепла в колонну осуществляется через подачу кубового продукта в печь *14* ($t_в$ = 173 °С, $t_н$ = 233 °С, $P_в$ = 0,15 МПа, $P_н$ = 0,2 МПа).

Для извлечения ПЭБ (система извлечения ПЭБ) служит колонна *23*. При этом в кубе концентрируются полициклические соединения, которые не могут быть превращены в ЭБ в реакторе *9*. Колонна *23* работает под вакуумом ($t_в$ = 140 °С, $t_н$ = 232 °С, $P_в$ = 29,33 МПа, $P_н$ = 42,66 МПа).

Система извлечения легких фракций представлена колонной *21*, предназначенной для осушки и отделения легких фракций из свежего бензола. Сырьевой бензол предварительно подогревается в подогревателе *22*, после чего подается в куб *21*. Из куба *21* осушенный бензол подается в систему *15* для очистки на цеолитах от азотистых соединений и далее в систему *13*. Жидкая фаза из сепаратора *20* полностью идет в систему *13* ($t_в$ = 114 °С, $t_н$ = 126 °С, $P_в$ = 0,23 МПа, $P_н$ = 0,25 МПа).

Вспомогательные системы представлены системами регенерации адсорбента и очистки реакторов, котловой питательной воды и опорожнения парогенератора, системами сброса горючих газов и паров, сбора конденсата, сбора ливневых и пропарочных вод, сжатого азота, воздуха, водяного пара.

3.5. Производство других алкилбензолов

Промышленный интерес представляют собой алкилбензолы, получаемые алкилированием бензола высшими α-олефинами. Получаемые алкилбензолы используются в основном для производства ПАВ. В качестве катализатора применяется $AlCl_3$.

Технологическое оформление процесса практически не отличается от технологического оформления при получении изопропилбензола. Процесс проводят при мольном отношении «бензол : олефин», равном 7,5 : 1, температуре 45–59 °С, атмосферном давлении, времени контакта 45–59 мин. Выход целевой фракции составляет 87–90 %.

Глава 4
ПРОИЗВОДСТВО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

4.1. Получение бутадиена-1,3

Бутадиен-1,3 – это основной мономер при получении каучуков общего и специального назначения. На его основе получают полибутадиеновые, бутадиен-стирольные каучуки, он входит в состав бутадиен-нитрильных каучуков.

В Западной Европе и Японии бутадиен-1,3 получают в основном из фракции C_4 газов пиролиза, в США – на 80 % из газов пиролиза, а остальное – дегидрированием *н*-бутана и *н*-бутенов. В России бутадиен-1,3 получают как дегидрированием, так и из газов пиролиза.

4.1.1. Получение бутадиена-1,3 дегидрированием *н*-бутана и *н*-бутенов

Дегидрирование *н*-бутана и *н*-бутенов – это последовательная обратимая реакция:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \underset{+H_2}{\overset{-H_2}{\Leftrightarrow}} \left\{ \begin{array}{l} CH_2{=}CHCH_2CH_3 \\ CH_3CH{=}CHCH_3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{цис} \\ \text{транс} \end{array} \underset{+H_2}{\overset{-H_2}{\Leftrightarrow}} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \quad (4.1)$$

Условия равновесия реакции дегидрирования неблагоприятны, так как для получения приемлемой глубины превращения требуются высокие температуры, которые, в свою очередь, приводят к протеканию побочных реакций. Поэтому процесс ведут при пониженных температурах, но в присутствии катализатора.

Поскольку реакция дегидрирования протекает с поглощением тепла и увеличением объема, то для нее благоприятны высокая температура и низкое давление.

В промышленных условиях процесс дегидрирования ведут в ограниченном оптимальном интервале температур, чтобы предотвратить протекание побочных реакций распада и уплотнения, снижающих выход бутенов и бутадиена и приводящих к образованию углеводородов C_1–C_3 и закоксовыванию катализатора.

Дегидрирование *н*-бутана может осуществляться в одну или в две стадии с возвратом в реактор непрореагировавшего сырья. Основными факторами, определяющими конструктивное оформление процесса дегидрирования *н*-бутана и *н*-бутенов, являются:

– необходимость подвода в зону реакции большого количества тепла;

– обеспечение высокой температуры и малого времени контакта;

– необходимость выжига кокса с поверхности катализатора;

– необходимость быстрого охлаждения продуктов реакции.

4.1.1.1. Двухстадийное дегидрирование н-бутана

При двухстадийном процессе *н*-бутан и полученные на первой стадии *н*-бутены дегидрируются раздельно на двух самостоятельных установках. В этом случае на каждой стадии удается создать оптимальные условия с обеспечением максимального выхода бутенов и бутадиена и максимальной селективности.

Поскольку на каждой стадии достигается за проход лишь частичное превращение сырья, а за счет протекания побочных реакций образуются побочные газообразные продукты, контактный газ после каждой стадии направляется на разделение. Поэтому помимо установок дегидрирования на заводе имеются и установки разделения продуктов.

Весь процесс дегидрирования включает следующие стадии:

– дегидрирование *н*-бутана до бутенов – первая стадия;

– разделение контактного газа дегидрирования первой стадии абсорбцией и ректификацией с выделением бутан-бутеновой фракции;

– разделение бутан-бутеновой фракции экстрактивной дистилляцией с возвратом *н*-бутана на первую стадию дегидрирования;

– дегидрирование *н*-бутенов до бутадиена-1,3 – вторая стадия;

– разделение контактного газа второй стадии дегидрирования абсорбцией и ректификацией с выделением бутен-бутадиеновой фракции;

– разделение бутен-бутадиеновой фракции на бутены и бутадиен. Смесь бутенов возвращается на вторую стадию дегидрирования, товарный бутадиен направляется на дальнейшую переработку.

Рассмотрим подробно каждую из стадий дегидрирования.

Дегидрирование *н*-бутана в *н*-бутены – первая стадия. На этой стадии применяется алюмохромовый катализатор (Cr_2O_3 на Al_2O_3). В качестве промоторов катализатора применяют оксиды калия, цезия, магния и др. При этом содержание Cr_2O_3 доходит от 10 до 40 % от массы катализатора. Ядом для данного катализатора является вода.

Катализатор достаточно селективен, но протекает и ряд побочных реакций, в основном крекинг и изомеризация:

$$\begin{array}{l} CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + CH_4 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \searrow \qquad\qquad\qquad\qquad \text{(крекинг)} \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_2{=}CH_2 + C_2H_6 \end{array} \qquad (4.2)$$

$$\begin{array}{l} CH_3CH_2CH_2CH_3 \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \text{(изомеризация)} \\ CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \end{array} \right. \\ \quad\uparrow\downarrow \qquad\qquad\qquad\quad \uparrow\downarrow \\ CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \Leftrightarrow CH2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_3 \end{array} \qquad (4.3)$$

Кроме того, идут реакции уплотнения с образованием кокса. Роль реакций изомеризации невелика, однако накапливающийся в системе 2-метилпропен (изобутилен) требуется удалять.

В процессе дегидрирования *н*-бутана применяют различные типы реакторов, что связано со способом подвода тепла. В частности, более широкое применение получил (в том числе и в нашей стране)

реактор с псевдоожиженным слоем катализатора. Этот реактор имеет ряд преимуществ:

– процесс протекает в изотермических условиях благодаря интенсивному перемешиванию катализатора:

– повышается скорость внутренней диффузии благодаря высокой степени измельчения катализатора;

– интенсифицируются процессы массо- и теплопередачи;

– упрощенное аппаратурное оформление;

– повышенная мощность реакторов (установок).

На установках дегидрирования, оборудованных реакторами псевдоожиженного слоя, дегидрирование и регенерацию катализатора проводят в отдельных аппаратах. В связи с тем, что тепла, образующегося при выжиге кокса, не хватает для нагрева катализатора до требуемой температуры, в регенераторе дополнительно сжигается топливо.

Реактор и регенератор представляют собой секционированные пустотелые аппараты, расположенные соосно один над другим или параллельно. Для секционирования применяются перфорированные провальные решетки (степень перфорации 20–30 %).

Одна из причин снижения активности катализатора – образование в нем воды за счет его восстановления (сначала Cr^{+3} переходит в Cr^{+6}, а затем под действием водорода снова в Cr^{+3} с выделением трех молекул воды на одну молекулу восстановленного Cr_2O_3). Выделившаяся вода является ядом для катализатора. Поэтому в регенераторе предусмотрен десорбер-восстановитель, куда подается топливный газ для восстановления Cr_2O_3 и азот для десорбции паров воды и кислорода. Тем самым обеспечивается поступление в реактор уже восстановленного катализатора и не происходит отравления его водой.

Рассмотрим принципиальную технологическую схему дегидрирования *н*-бутана в псевдоожиженном слое катализатора с параллельным расположением реактора и регенератора (рис. 4.1).

Согласно схеме смесь свежей и циркулирующей бутановой фракции после осушки в осушителе *1* молекулярными ситами до содержания воды 0,01–0,001 % проходит через испаритель *2*, перегреватель *3* и змеевики закалочного охлаждения реактора *5*, после чего

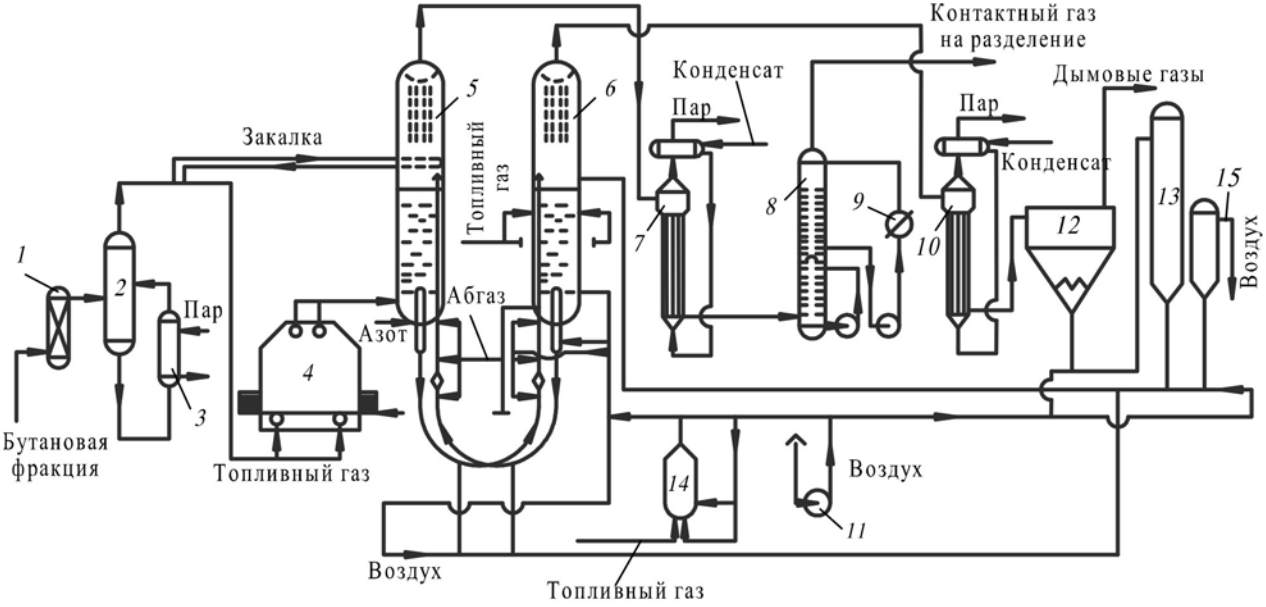


Рис. 4.1. Технологическая схема дегидрирования *н*-бутана в *н*-бутены в псевдоожиженном слое катализатора с параллельным расположением реактора и регенератора: *1* – осушитель; *2* – испаритель; *3* – перегреватель; *4* – трубчатая печь; *5* – реактор; *6* – регенератор; 7, *10* – котлы-утилизаторы; *8* – скруббер; *9* – холодильник; *11* – воздуходувка; *12* – электрофильтр; *13*, *15* – бункеры для катализатора; *14* – топка под давлением

направляется в трубчатую печь *4*, откуда газ с температурой 550 °С поступает под газораспределительную решетку реактора *5*, создавая псевдоожиженный слой и контактируя с регенерированным катализатором.

Из реактора контактный газ поступает в котел-утилизатор *7*, где охлаждается до 250 °С. В котле-утилизаторе генерируется водяной пар с давлением 0,6 МПа.

Из котла-утилизатора *7* контактный газ направляется в скруббер *8*, где промывается водой и охлаждается до 70 °С. Окончательное охлаждение газа осуществляется в холодильнике *9*.

Закоксованный катализатор из реактора *5* проходит десорбер и идет в регенератор *6* для выжига кокса. Туда же подаются воздух и топливный газ. Регенерированный катализатор возвращается в реактор *5*, а газы регенерации проходят котел-утилизатор *10*, электрофильтр *12* и далее уходят в атмосферу.

Запуск и разогрев системы осуществляются при помощи воздуходувки *11* и топки под давлением *14*. Из бункера *13* катализатор транспортируется воздухом в регенератор *6* по системе труб, и при помощи пневмоподъемника налаживается циркуляция между реактором и регенератором. После этого катализатор нагревается сначала горячим воздухом, нагнетаемым в регенератор *6* воздуходувкой *11* через топку *14*, а затем топливным газом, подаваемым в регенератор.

В процессе работы пополнение катализатора в систему идет путем добавки его в регенератор *6* из бункера *15* сжатым воздухом, нагнетаемым воздуходувкой *11*.

Транспорт катализатора между реактором и регенератором осуществляется двумя пневмоподъемниками в форме лиры, в которых катализатор аэрируется в нескольких точках по высоте напорного и подъемного стояков. Такое устройство обеспечивает высокую концентрацию катализатора в пневмоподъемнике при линейной скорости транспортирующего агента 2–3 м/с.

Дегидрирование *н*-бутенов в бутадиен – вторая стадия. Вторая стадия дегидрирования бутенов проводится при высокой темпе-

ратуре и низких парциальных давлениях углеводородного сырья, так как при атмосферном давлении низок выход бутадиена-1,3. Снижение парциального давления достигается за счет разбавления бутенов водяным паром (но не N_2, CH_4, CO_2; из-за увеличения объема контактного газа, подлежащего разделению).

В качестве катализатора на второй стадии дегидрирования применяют катализаторы, содержащие оксиды Fe, Cu, Mg, Zn и другие, а также хромкальцийникельфосфатный катализатор.

Основные побочные реакции: полимеризация бутенов и бутадиена и крекинг бутенов и бутадиена.

В присутствии водяного пара идут реакции взаимодействия кокса, откладывающегося на катализаторе, с водой с образованием CO и H_2.

В связи с малым временем контакта бутенов и катализатора вторая стадия дегидрирования осуществляется в реакторах со стационарным слоем катализатора. Наиболее распространен за рубежом и в нашей стране процесс в реакторах адиабатического типа с использованием водяного пара в качестве теплоносителя, т.е. в процессе дегидрирования *н*-бутенов водяной пар играет роль разбавителя, регенерирующего агента и теплоносителя.

В процессе дегидрирования *н*-бутенов нашли применение два типа катализаторов: железосодержащие (содержащие Fe_2O_3, K_2CO_3, Cr_2O_3 или Cr_2O_3, Fe_2O_3, ZnO, SiO_2) и хромкальцийникельфосфатный ($Ca_8Ni(PO_4)_6$, стабилизированный Cr_2O_3).

Железосодержащие катализаторы характеризуются малым выходом бутадиена за проход (17–19 %), однако могут длительное время работать без регенерации.

Хромкальцийникельфосфатные катализаторы обеспечивают выход бутадиена в 2 раза выше, но имеют короткие циклы дегидрирования из-за быстрого закоксовывания, так как катализатор слабо регенерируется водяным паром.

Рассмотрим принципиальную технологическую схему второй стадии дегидрирования *н*-бутенов (рис. 4.2).

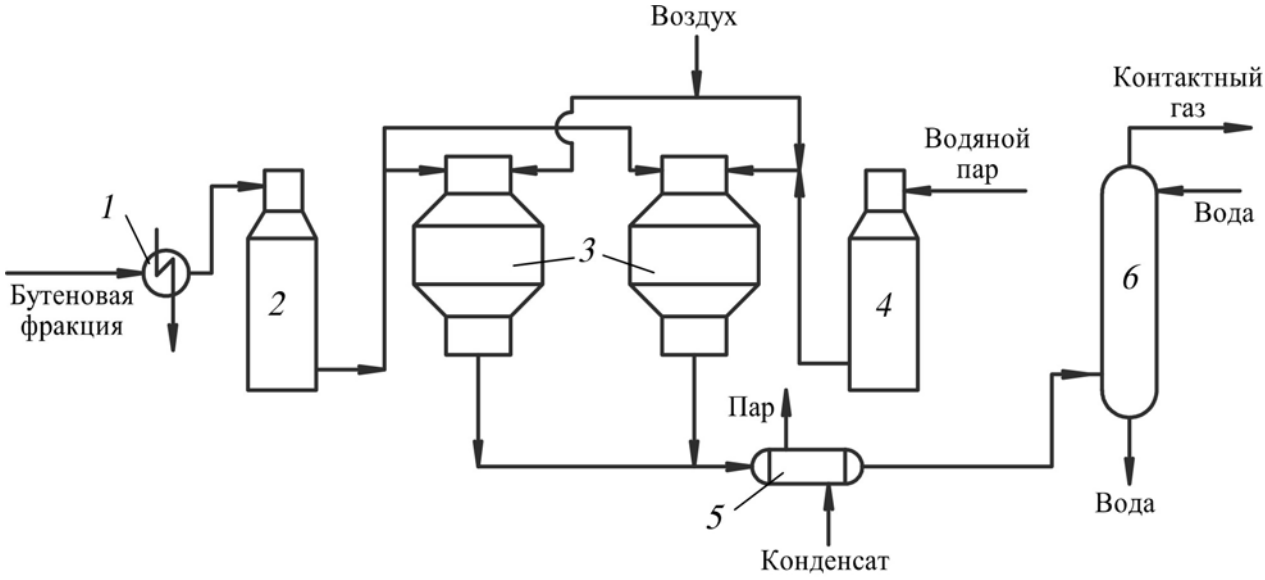


Рис. 4.2. Технологическая схема дегидрирования *н*-бутенов: *1* – испаритель; *2* – нагреватель; *3* – реакторы; *4* – пароперегреватель; *5* – котел-утилизатор; *6* – скруббер

Согласно схеме бутадиеновая фракция в смеси с рециркулирующими бутенами в испарителе *1* испаряется и нагревается до 80 °С, проходит через нагреватель *2*, где подогревается до 550 °С и поступает в верхнюю часть реактора *3*. Туда же подается водяной пар, перегретый в трубчатом пароперегревателе *4* до 700–760 °С. В итоге температура на входе в реактор *3* поддерживается на уровне 650 °С. Пары бутенов и водяной пар смешиваются в верхней части реактора в специальных смесителях инжекционного или диафрагменно-дискового типа.

Реактор представляет собой пустотелый аппарат, в нижней части которого имеется решетка, на которой находится катализатор.

Вторая стадия дегидрирования является весьма энергоемкой: расход топлива в 5 раз выше, чем на первой стадии, из-за необходимости перегрева больших количеств водяного пара.

4.1.1.2. Одностадийное дегидрирование н-бутана

При одностадийном дегидрировании *н*-бутана упрощается схема производства (исключается первая стадия дегидрирования и разделение продуктов данной стадии). Выход бутадиена при одностадийном дегидрировании составляет 50 % на *н*-бутан.

Процесс одностадийного дегидрирования основан на том, что при повышенных температурах и давлении равновесие реакции дегидрирования *н*-бутана сдвинуто в сторону образования бутадиена-1,3:

$$C_4H_{14} \Leftrightarrow C_4H_8 + H_2 \Leftrightarrow C_4H_6 + 2H_2 \qquad (4.4)$$

Процесс одностадийного дегидрирования идет на алюмохромовом катализаторе. При этом наряду с бутадиеном-1,3 образуется значительное количество бутенов, которые вновь возвращаются в процесс.

Поскольку на дегидрирование поступает смесь *н*-бутана с *н*-бутенами, для процесса существенно, чтобы количество *н*-бутенов в контактном газе после реактора было не меньше их содержания в исходном газе, иначе будут дегидрироваться только *н*-бутены, а не будет обеспечена одностадийность процесса.

Процесс одностадийного дегидрирования идет при температуре 610–630 °С и давлении 0,015–0,02 МПа.

Процесс проводят в реакторах регенеративного типа. В связи с тем, что применяется алюмохромовый катализатор, разбавление сырья водяным паром исключается и разряжение создается вакуум-компрессорами.

Регенеративный тип реакторов обусловливает то, что циклы дегидрирования и регенерации катализатора чередуются в одном и том же реакторе. Выделяющееся при регенерации тепло аккумулируется катализатором и используется при дегидрировании. Однако этого тепла не хватает, и для его компенсации в реактор подводится тепло за счет сжигания топлива и подачи на регенерацию горячего кислородсодержащего газа.

Для улучшения теплообмена между газом и катализатором последний смешивается с инертным теплоносителем, представляющим собой плавленый Al_2O_3, при массовом соотношении 1 : 3.

Катализатор для одностадийного дегидрирования должен обладать высокой активностью и повышенной прочностью, стабильностью и высокой регенерационной характеристикой. Это связано с тем, что во время чередующихся циклов дегидрирования и регенерации катализатора значительно меняются условия, а циклы регенерации очень короткие.

Рассмотрим принципиальную технологическую схему одностадийного дегидрирования *н*-бутана (рис. 4.3).

Процесс дегидрирования идет в нескольких группах реакторов (3–8 реакторов в каждой группе). Согласно схеме сырье – бутан-бутеновая фракция, содержащая 25–35 % *н*-бутенов – перегревается в печи *1* до 600–620 °С и поступает в часть реакторов *2*, где контактирует с катализатором. Температура процесса колеблется в пределах 590–630 °С в конце и начале цикла дегидрирования. Разряжение создается при помощи двух вакуум-компрессоров.

Контактный газ из реактора *2* поступает на охлаждение и далее идет на разделение. После окончания цикла дегидрирования поток сырья переключается на следующую группу реакторов, а реакторы,

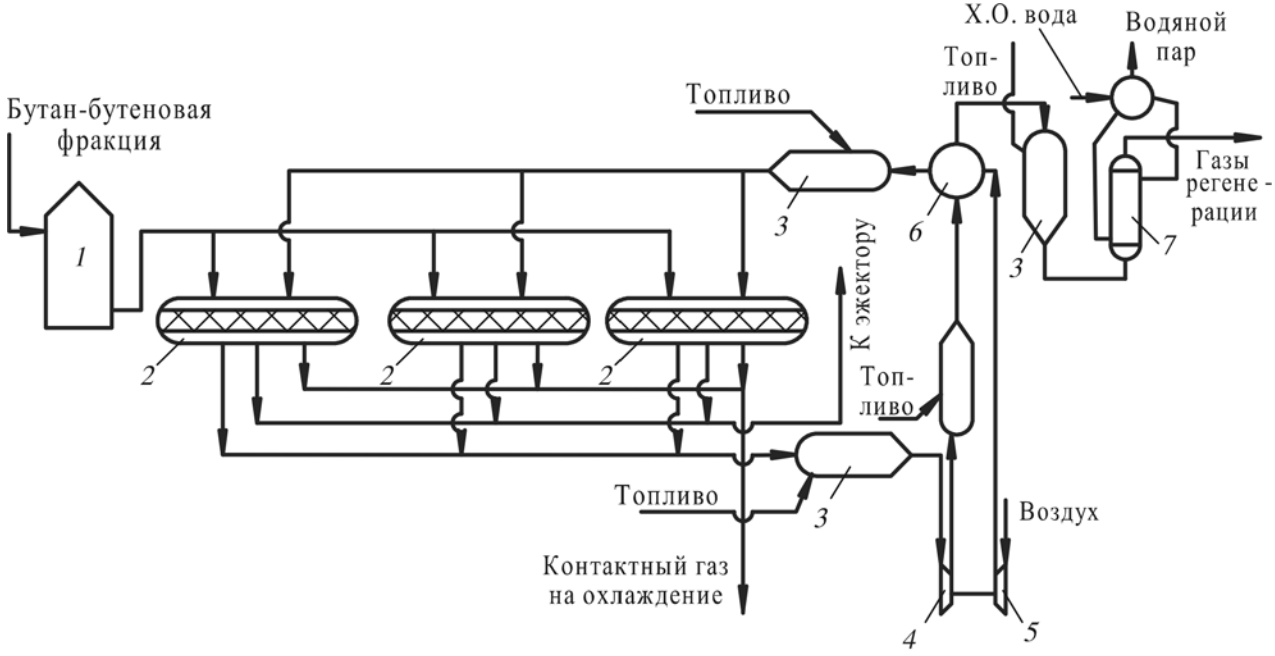


Рис. 4.3. Принципиальная схема одностадийного дегидрирования *н*-бутана: *1* – трубчатая печь; *2* – реакторы; *3* – топки под давлением; *4* – газовая турбина; *5* – компрессор; *6* – теплообменник; *7* – котел-утилизатор

бывшие в работе, продуваются для удаления углеводородных паров. После продувки реакторы переключаются на регенерацию топочными газами, содержащими небольшое количество кислорода. Затем идет эвакуация продуктов сгорания пароструйным эжектором, после чего в реакторы вновь начинает поступать поток сырья.

Воздух для регенерации поступает на прием компрессора *5* (давление 0,6 МПа), нагревается в теплообменнике *6* до температуры 520–540 °С, в топке *3* до температуры 630 °С и далее направляется в реактор *2*.

Газы регенерации, выходящие из реактора *2*, дополнительно нагреваются в топке до температуры, отвечающей рациональному режиму работы газовой турбины *4*, из которой охлажденные газы за счет совершения работы с температурой 450 °С поступают в топку *3*, нагреваются и далее отдают часть тепла воздуху в теплообменнике *6*. После дополнительного подогрева газов регенерации в следующей топке *3*, они используются для генерации водяного пара в котле-утилизаторе *7*.

Такая схема позволяет работать без потребления водяного пара и электроэнергии со стороны, но требует повышенного давления в реакторе в процессе регенерации.

Имеются схемы с пятью, шестью, семью и восьмью реакторами в группе. Переключение реакторов с режима на режим происходит автоматически.

Реакторы представляют собой горизонтальные пустотелые аппараты из стали, футерованные изнутри керамической плиткой. Смесь катализатора и теплоносителя (алунда) насыпается на решетку невысоким слоем. Решетка также выполнена из керамики во избежание коррозии, вызванной восстановительно-окислительной средой при высоких температурах.

Основные достоинства одностадийного процесса:

– более простая схема;

– снижение расходных коэффициентов по сырью;

– уменьшение энергетических затрат.

Недостатки одностадийного процесса:

– короткие периоды контактирования, что требует сложной автоматики;

– низкий выход бутадиена-1,3 за проход.

4.1.1.3. Разделение контактного газа дегидрирования

Контактный газ дегидрирования *н*-бутана и *н*-бутенов содержит наряду с углеводородами C_4 водород, продукты распада (C_1–C_3) и углеводороды с числом углеродных атомов больше 4. Из этого газа необходимо, прежде всего, выделить фракцию C_4 (бутан-бутеновую или бутен-бутадиеновую), направляемую на дальнейшее разделение. В случае одностадийного дегидрирования выделяется фракция, состоящая из бутана, бутенов и бутадиена.

Рассмотрим принципиальную технологическую схему выделения фракции C_4 из газа дегидрирования (рис. 4.4).

Согласно схеме газ, сжатый компрессором *1* до 1,3 МПа, охлаждается рассолом до 10 °С в холодильнике-конденсаторе *2*. Несконденсировавшийся газ из холодильника-конденсатора *2* направляется в абсорбер *3*, где из него извлекаются компоненты C_2 и выше. В качестве абсорбента используется остаток колонны *12* (тяжелая фракция контактного газа дегидрирования). Смесь метана и водорода ($CH_4 + H_2$) направляется в топливную сеть, а насыщенный абсорбент поступает через теплообменник *6* в десорбер *5*, где отпариваются поглощенные углеводороды. Абсорбент из десорбера *5* после его регенерации возвращается в абсорбер *3*. Отпаренные углеводороды из десорбера *5* после конденсации подаются в колонну *11* для выделения фракции C_3. Сюда же подается конденсат из холодильника-конденсатора *2*.

Из верхней части колонны *11* отбирается фракция C_3, которая далее направляется в топливную сеть. Остаток колонны *11* идет в колонну *12* для отделения фракции C_5, которая уходит из нижней части, а из верхней части колонны *12* уходит фракция C_4.

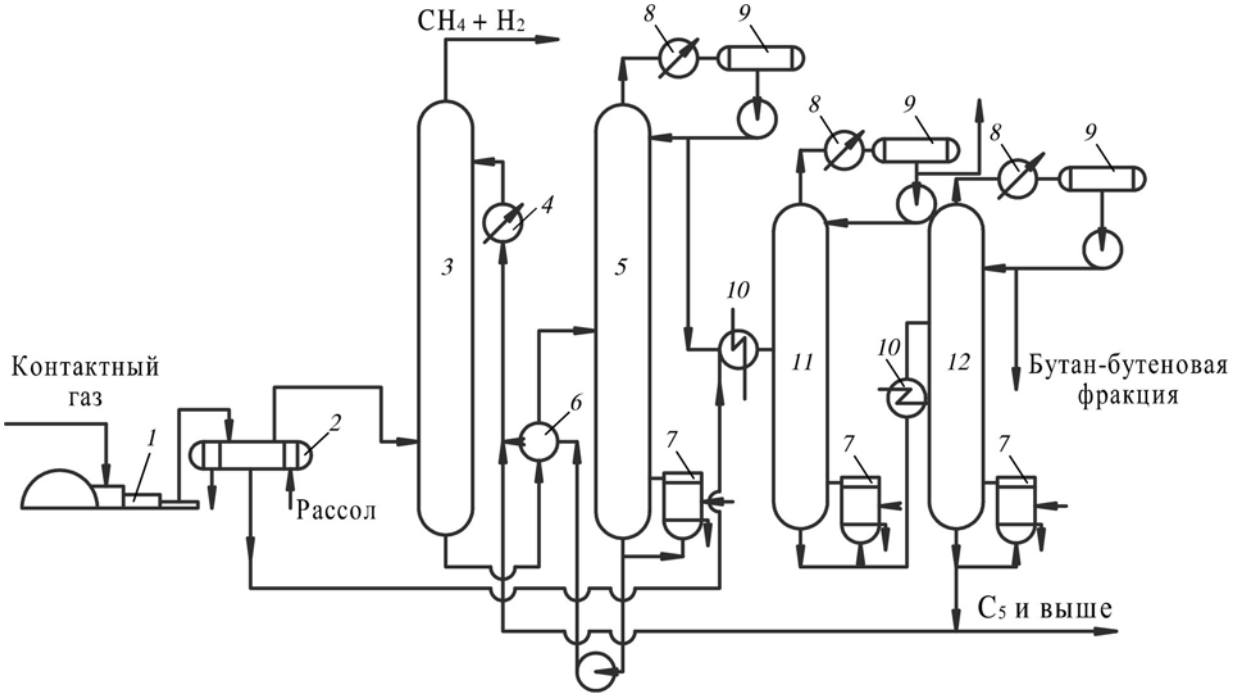


Рис. 4.4. Технологическая схема выделения бутан-бутеновой фракции из контактного газа дегидрирования *н*-бутана: *1* – компрессор; *2* – холодильник-конденсатор; *3* – абсорбер; *4* – холодильник; *5* – десорбер; *6* – теплообменник; *7* – кипятильник; *8* – конденсаторы; *9* – емкости для орошения; *10* – нагреватели; *11* – ректификационная колонна для отделения фракции C_3; *12* – ректификационная колонна для выделения бутан-бутеновой фракции C_4

Получаемый абгаз ($CH_4 + H_2$) содержит в своем составе значительные количества CO_2, N_2, но не более 1,5 % углеводородов C_4.

Потери целевой фракции C_4 с тяжелыми углеводородами не превышают 0,4–0,5 %.

Процесс разделения контактного газа дегидрирования на второй стадии аналогичен данному процессу разделения контактного газа на первой стадии дегидрирования.

4.1.1.4. Разделение бутан-бутеновой фракции

Для разделения бутан-бутеновой фракции используется метод экстрактивной дистилляции ввиду близости температур кипения углеводородов, подлежащих разделению.

В качестве экстрагентов при этом нашли применение ацетон, ацетонитрил, фурфурол, диметилформалид, N-метилпирролидон.

Процесс экстрактивной дистилляции проходит в тарельчатой колонне, куда наряду с сырьем подается экстрагент. В ректификате колонны концентрируются более насыщенные компоненты, а остаток состоит из экстрагента и ненасыщенных компонентов.

Установка включает отпарную колонну для выделения бутенов из экстрагента, а также аппаратуру для выделения и регенерации растворителя из конечных углеводородных фракций.

Наибольшее применение как наиболее низкокипящий и более эффективный экстрагент получил ацетонитрил (заменив ацетон). Он более селективен, при его использовании в большей степени расширяется интервал летучести бутана и бутенов, он обладает большей растворяющей способностью по сравнению с ацетоном.

Рассмотрим принципиальную технологическую схему процесса экстрактивной дистилляции бутан-бутеновой фракции (рис. 4.5).

Согласно схеме бутан-бутеновая фракция поступает в испаритель *5*, где частично испаряется и направляется в нижнюю часть колонны экстрактивной дистилляции *2*, которая, в свою очередь, разбита на две колонны по 65 тарелок в каждой. Колонна *2а* снабжена кипятильником *1*, а колонна *2б* – конденсатором *3* и сборником орошения *4*.

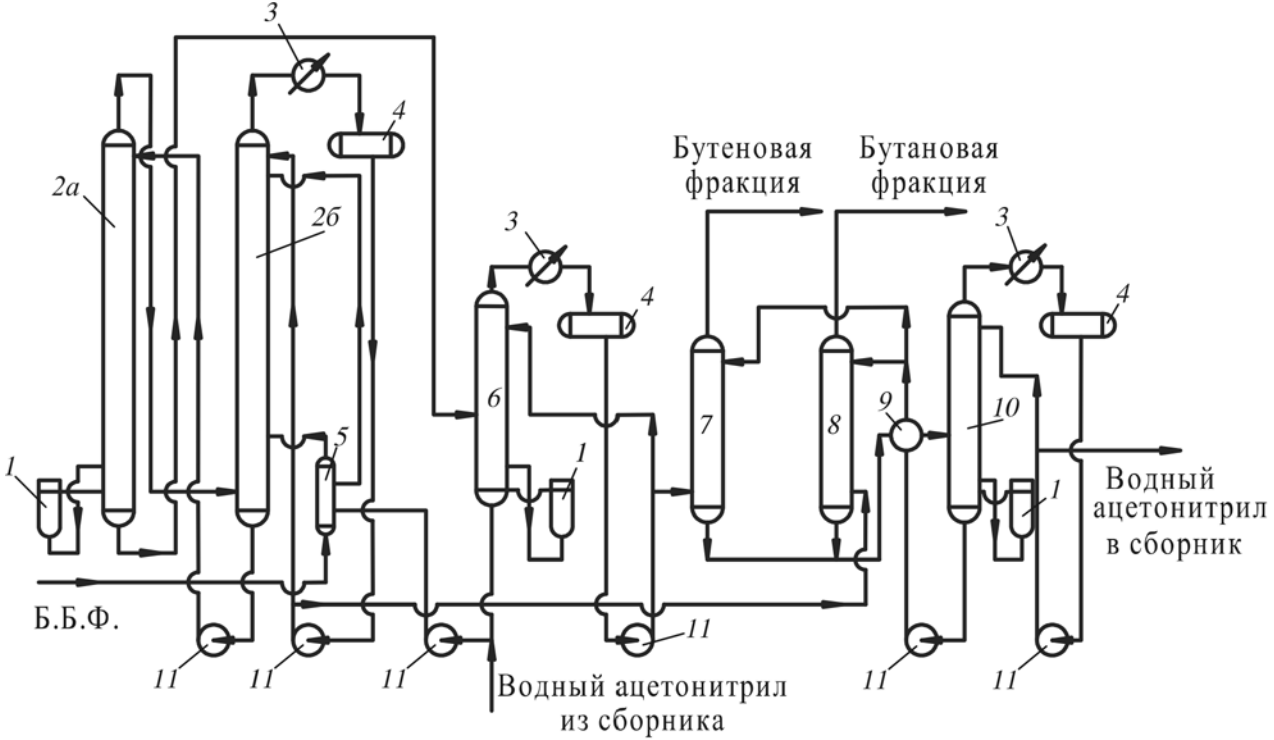


Рис. 4.5. Технологическая схема разделения бутан-бутеновой фракции экстрактивной дистилляцией с водным ацетонитрилом: *1* – кипятильник; *2а*, *2б* – колонны экстрактивной дистилляции; *3* – конденсаторы; *4* – сборники орошения; *5* – испаритель; *6*, *10* – отпарные колонны; *7*, *8* – промывные колонны; *9* – теплообменник; *11* – насосы

В верхнюю часть колонны *2б* подается предварительно охлажденный водный ацетонитрил, который стекает по тарелкам вниз навстречу парам углеводородов. Остаток из колонны *2б* подается на верхнюю тарелку колонны *2а*, а пары из верхней части колонны *2а* – под нижнюю тарелку колонны *2б*. Из верхней части колонны *2б* выходит непоглощенная бутановая фракция, а остаток из колонны *2а* представляет собой раствор бутенов в экстракте. Бутеновая фракция направляется в промывную колонну *8*, а раствор бутенов в экстракте – в колонну *6* на десорбцию бутенов. Пары бутенов из колонны *6* конденсируются, часть конденсата возвращается на орошение в колонну *6*, а балансовое количество идет на промывку водой в колонну *7*. Отмытые фракции выводятся с установки.

Промывные воды из колонн *7* и *8* поступают в отпарную колонну *10* для отгона ацетонитрила от избыточной воды. Вода после отгона ацетонитрила из нижней части колонны *10* используется для орошения колонн *7* и *8*.

Ацетонитрил из верхней части колонны *10* конденсируется, часть его идет на орошение, а остальное количество направляется в качестве экстрагента в колонну экстрактивной дистилляции *2б*. Для предотвращения накопления в экстрагенте тяжелых углеводородов часть его (до 3 %) подвергается очистке ректификацией.

4.1.1.5. Выделение бутадиена-1,3 из бутен-бутадиеновой фракции

Бутадиен высокой чистоты (именно такой нужен для полимеризации) не может быть выделен обычной ректификацией из бутен-бутадиеновой фракции вследствие незначительной разности температур кипения разделяемых углеводородов. Для этого применяются методы азеотропной и экстрактивной дистилляции и хемосорбции.

Выделение бутадиена методом хемосорбции основано на различной способности олефинов и диенов образовывать комплексные соединения с солями одновалентной меди и серебра. На практике в качестве хемосорбента получил применение водно-аммиачный рас-

твор ацетата одновалентной меди, обладающий высокой поглотительной способностью, стабильностью при нагревании, имеющий низкую температуру застывания, не коррозионно-активный.

Идущая на хемосорбцию бутен-бутадиеновая фракция должна содержать не более 0,05 % ацетиленовых углеводородов, так как из-за поглощения ацетиленов теряются рабочие свойства хемосорбента. В связи с этим перед хемосорбцией исходную фракцию подвергают селективному гидрированию в присутствии катализатора (Pd или Ni на носителях), при температуре 10–20 °С и давлении 0,29–0,98 МПа.

Комплексообразование бутадиена идет по реакции

$$(CH_3COO)_2Cu(NH_3)_4 + C_4H_6 \Leftrightarrow C_4H_6(NH_3)_3CH_2(CH_3COO)_2 + NH_3 \quad (4.5)$$

Количество бутадиена, выделяемого на 1 м^3 поглотительного раствора, зависит от концентрации бутадиена в исходной смеси и от температуры хемосорбции. Чем выше концентрация и ниже температура (оптимальная – минус 8 °С), тем выше количество выделяемого бутадиена.

В настоящее время для выделения бутадиена используется более эффективный метод экстрактивной дистилляции с применением тех же экстрагентов, что и при разделении бутан-бутеновой фракции (ацетонитрил, диметилформамид, N-метилпирролидон). Аналогичны и технологические схемы выделения бутадиена из соответствующих фракций.

4.1.1.6. Выделение бутадиена-1,3 из газов пиролиза

В процессе пиролиза бензина и более тяжелых нефтепродуктов образуется много бутенов и до 5 % бутадиена. Таким образом, фракция C_4 газа пиролиза является источником получения бутадиена-1,3, *изо*- и *н*-бутенов. Причем себестоимость получаемого при этом бутадиена ниже, чем стоимость бутадиена, получаемого дегидрированием. Основная трудность – очистка получаемого бутадиена от примесей.

Выделение бутадиена-1,3 из фракции C_4 газа пиролиза в промышленности проводится методами экстрактивной дистилляции (рис. 4.6)

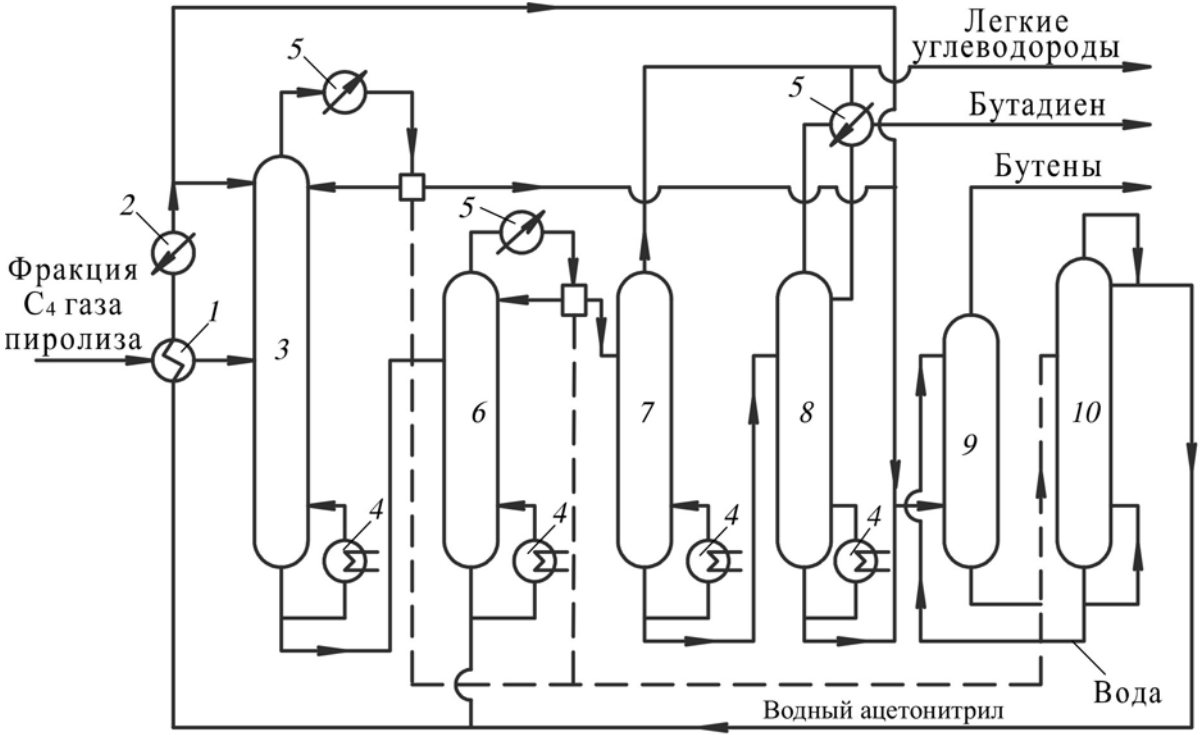


Рис. 4.6. Технологическая схема выделения бутадиена-1,3 из фракции C_4 газа пиролиза экстрактивной дистилляцией с ацетонитрилом: *1* – теплообменник; *2* – холодильник; *3* – колонна экстрактивной дистилляции; *4* – кипятильники; *5* – конденсаторы; *6* – отпарная колонна; *7* – колонна выделения легких компонентов; *8* – колонна выделения тяжелых компонентов; *9* – скруббер; *10* – колонна регенерации растворителя

и экстракции. В качестве экстрагента высокую эффективность проявил ацетонитрил.

Рассмотрим принципиальную технологическую схему экстрактивной дистилляции при выделении бутадиена-1,3 из фракции C_4 газа пиролиза (см. рис. 4.6).

Согласно схеме фракция C_4 газа пиролиза нагревается и частично испаряется в теплообменнике *1* за счет тепла регенерированного экстрагента, далее она направляется в среднюю часть колонны экстрактивной дистилляции *3*, а охлажденный в холодильнике *2* ацетонитрил поступает в верхнюю часть колонны *3*. Колонна снабжена кипятильником *4* и конденсатором *5*. Бутадиен и примеси поглощаются экстрагентом, а бутан-бутеновая фракция отбирается из верхней части колонны *3* и конденсируется в конденсаторе *5*. Часть конденсата используется в качестве орошения, а балансовое количество поступает на водную отмывку от растворителя в скруббер *9* и выводится с установки.

Насыщенный экстрагент из колонны *3* поступает в отпарную колонну *6* для отпарки углеводородов. Бутадиен-1,3 с примесью других диеновых и ацетиленовых углеводородов, выходящих из верхней части колонны *6*, проходит последовательно колонны ректификации *7* и *8*. Легкие примеси (пропан, пропилен, пропандиен, метилацетилен) удаляются в виде верхнего продукта колонны *7*. Остаток колонны *7* – смесь бутадиена-1,3 с более тяжелыми примесями (бутадиен-1,2 и тяжелые ацетиленовые углеводороды) – подвергается ректификации в колонне *8*, где бутадиен выделяется в виде ректификата, а в кубовой жидкости остаются тяжелые примеси.

Вода из скруббера *9* поступает на отпарку ацетонитрила в колонну *10*, а вода из нижней части колонны *10* возвращается на орошение скруббера *9*. Ацетонитрил из колонн *6* и *10* вновь направляется в колонну *3*.

По данной схеме получается бутадиен с чистотой 99,5 %, содержащий не более 0,005 % ацетиленовых углеводородов. Степень извлечения бутадиена 96 %.

4.2. Производство изопрена

Изопрен (или 2-метилбутадиен-1,3) является мономером при получении стереорегулярного цисполиизопренового каучука – прототипа натурального каучука. Используется изопрен и для получения бутилкаучука.

Синтез изопрена может быть осуществлен различными методами, из которых промышленное использование получили следующие:

– дегидрирование изопентана и изопентенов;

– синтез из изобутилена и формальдегида;

– синтез из пропилена;

– синтез из ацетона и ацетилена.

В России изопрен получают в основном первыми двумя методами, в США – в основном из изопентана и небольшое количество – из пропилена, в Японии – в основном из смол пиролиза.

Остановимся подробнее на методах получения изопрена, применяемых в нашей стране.

4.2.1. Дегидрирование изопентана и изопентенов

Процесс дегидрирования изопентана и изопентенов осуществляется по той же технологии, что и дегидрирование *н*-бутана и *н*-бутенов. Отличие только в стадиях разделения продуктов и более мягких температурных условиях. Промышленное применение нашел только двухстадийный процесс.

В качестве сырья дегидрирования применяются либо изопентановая фракция газовых бензинов, либо изопентан-изопентеновая фракция бензина каткрекинга. Для увеличения ресурса по изопентану подвергают изомеризации *н*-пентан, получаемый из тех же источников, что и изопентан. Изопентановая фракция должна содержать 97–98 % изопентана.

Дегидрирование изопентана, как и *н*-бутана, ведут на алюмохромовом катализаторе. В результате первой стадии образуется смесь

изомеров изопентена (3 изомера), которая далее дегидрируется в изопрен.

Процессы дегидрирования изопентана и изопентенов проводят при повышенной температуре, в результате чего одновременно с основными протекают и побочные реакции распада (образование углеводородов C_1–C_4) и уплотнения (так как изопентены и изопрен еще сильнее, чем углеводороды C_4, склонны к уплотнению, то количество образующегося кокса еще больше возрастает).

При дегидрировании изопентена более заметна роль реакций изомеризации, приводящих к образованию изомера изопрена – пиперилена (пентадиена-1,3) и циклопентадиена. Кроме того, из-за изомеризующей способности алюмохромового катализатора идет образование *н*-пентана и *н*-пентена, которые на второй стадии дают также пиперилен. Выход пиперилена достигает 10–15 % от суммы диеновых, а содержание *н*-пентенов в изопентеновой фракции составляет 10–12 %. Количество образующегося циклопентадиена не превышает 1 % от прореагировавших изопентенов. При дегидрировании в небольшом количестве образуются и ацетиленовые углеводороды.

Получаемые побочные продукты нежелательны в изопрене и требуют его специальной очистки для их удаления.

Первую стадию дегидрирования изопентана в нашей стране проводят в псевдоожиженном слое на микросферическом алюмохромовом катализаторе в секционированных реакторе и регенераторе. Условия процесса: давление немного выше атмосферного, температура 525–540 °С, объемная скорость 1,5–2 $ч^{-1}$. Выход изопентенов 30–32 % на пропущенный изопентан, селективность 68–72 %. Технологическое оформление аналогично схеме дегидрирования *н*-бутана.

Вторая стадия дегидрирования изопентенов проводится в реакторах адиабатического типа с неподвижным слоем катализатора (хромкальцийникельфосфатный). Технологическая схема второй стадии аналогична схеме стадии дегидрирования *н*-бутенов.

Ввиду повышенной склонности изопрена к полимеризации, на второй стадии дегидрирования и на установках разделения в систему вводят ингибиторы полимеризации.

4.2.2. Разделение углеводородов C_5

Разделение контактного газа первой и второй стадий дегидрирования изопентана и изопентенов аналогично процессу разделения контактного газа дегидрирования *н*-бутана и *н*-бутенов. Путем сочетания процессов абсорбции и ректификации можно выделить фракции C_5 из контактного газа, однако разделение между собой углеводородов C_5 удается только за счет применения экстрактивной дистилляции вследствие близости температур кипения разделяемых углеводородов. При этом в качестве экстрагентов используют: N-метилпирролидон, диметилформамид, диметилсульфолан.

Процесс разделения фракции C_5 экстрактивной дистилляцией аналогичен процессам разделения углеводородов C_4. В связи с тем, что изопрен после выделения идет на полимеризацию в присутствии комплексных металлорганических катализаторов, его необходимо тщательно отмывать от следов экстрагента.

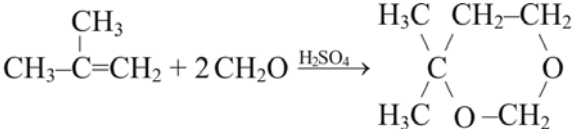
При экстрактивной дистилляции вместе с изопреном поглощаются и другие диены (пиперилен и циклопентадиен). Очистка изопрена от них проводится четкой ректификацией, однако процесс энергоемкий, так как приходится отгонять изопрен от более высококипящих примесей.

От ацетиленовых углеводородов изопрен очищают селективным гидрированием над никелевым катализатором.

4.2.3. Получение изопрена из 2-метилпропена и формальдегида

Этот метод разработан в нашей стране Н.С. Немцовым. Метод освоен в промышленном масштабе. Процесс двухстадийный.

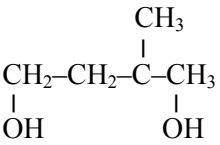
Первая стадия – конденсация 2-метилпропена с формальдегидом с образованием 4,4-диметил-1,3-диоксана по реакции:



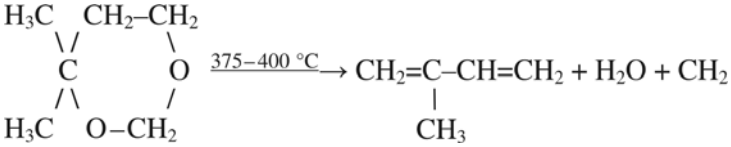
(4.6)

Реакция протекает при температуре 70–90 °С и давлении 1–1,6 МПа, катализатор – серная кислота. Выход 4,4-диметил-1,3-диоксана достигает 66–68 %, при конверсии 2-метилпропена – 88–92 %, формальдегида – 92–96 %.

Образуется на данной стадии и ряд побочных продуктов: карбинолы, метилаль, диоксановые спирты, диолы, эфиры и др. Особенно много образуется 3-метилкарбинола $(CH_3)_3COH$ (15 %) и 3-метилбутандиола-1,3 (5–7,5 %):



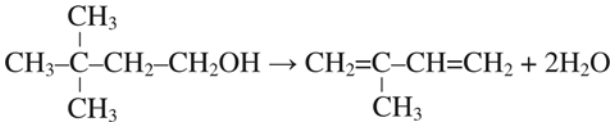
Вторая стадия представляет собой газофазное каталитическое расщепление 4,4-диметил-1,3-диоксана с образованием изопрена:



(4.7)

Катализатор процесса – фосфорная кислота на алюмосиликате (оксид алюминия с 25 % оксида кремния), смесь фосфатов и другие вещества кислотного характера. Разбавление водяным паром 1 : 2. Глубина расщепления – до 90 %, выход изопрена 83–84 % от разложенного и 70–75 % от пропущенного диоксана.

3-метилбутандиол-1,3 в указанных условиях также превращается в изопрен:



(4.8)

В продуктах второй стадии наряду с изопреном содержатся: 2-метилпропен (10–12 %), продукты уплотнения, незначительные количества циклопентадиена (0,0002 %), формальдегид (86–99 % от стихоометрии).

В качестве сырья для получения изопрена используется изобутан – изобутиленовая фракция, содержащая не менее 40 % 2-метилпропена, не более 0,0005 % серы и 0,001 % ацетиленовых углеводородов.

Формалин должен содержать 37 % формальдегида и не более 1 % метанола.

Рассмотрим принципиальную технологическую схему процесса получения и расщепления диоксана (рис. 4.7).

Согласно схеме изобутан-изобутиленовая фракция направляется в нижнюю часть второго реактора *1* (спаренного), туда же поступает и серная кислота. Смесь свежего и возвратного формалина подвергается очистке и поступает в верхнюю часть первого реактора *1*. Реакционная масса из реактора *1* направляется на нейтрализацию и отмывку от формальдегида в нейтрализатор *2*, а затем в отстойник *3*. Углеводородный слой из отстойника *3* подается в колонну *4* для выделения бутан-бутиленовой фракции, которая в колонне *5* разделяется на изобутан-изобутиленовую фракцию и бутены-2. Далее в колоннах *6* и *7* из углеводородного слоя отгоняются метилаль-метанольная фракция и триметилкарбинол. В колонне *8* идет отгонка 4,4-диметил-1,3-диоксана от высококипящих компонентов.

Водный слой из аппаратов *2* и *3* нейтрализуется щелочью, после чего в колонне *10* отгоняются низкокипящие органические соединения. Ректификат из колонны *10*, состоящий из метилаля, метанола, триметилкарбинола и диоксана, присоединяется к углеводородному слою, а остаток – водный слой – направляется в колонны *11* и *12* для выделения возвратного формалина. Диоксан из колонны *8* вместе с возвратным диоксаном поступает на расщепление в реакторы второй стадии *13*, куда подается водяной пар и H_3PO_4.

Продукты реакции подвергаются ректификации. В колонне *16* выделяются высококипящие продукты, а в колонне *17* – изобутилен. Колонна *18* служит для очистки изопрена от высококипящих побочных

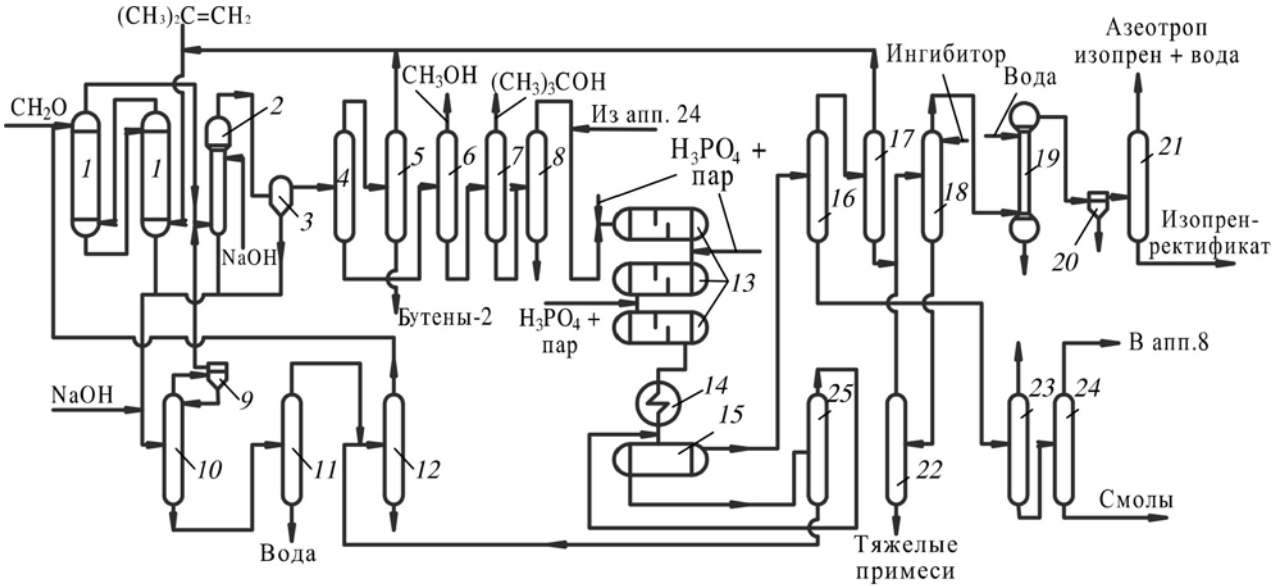


Рис. 4.7. Схема производства изопрена из 2-метилпропена и формальдегида: *1* – реакторы конденсации; *2* – нейтрализатор; *3*, *9*, *15*, *20* – отстойники; *4–8*, *10–12*, *16–18*, *22–25* – ректификационные колонны; *13* – реакторы расщепления 4,4-диметил-1,3-диоксана; *14* – конденсатор; *19* – колонна отмывки от карбонильных соединений; *21* – колонна азеотропной осушки

продуктов (доочистка). В колонне *19* проводится отмывка карбонильных соединений, в колонне *21* – азеотропная осушка. В колонне *22* идет дополнительное выделение изопрена-сырца из остатка колонны *18*. В колоннах *23* и *24* из высококипящих продуктов, выделенных в колонне *16*, извлекают непревращенный диоксан. Остатки из колонн *22* и *24* содержат ряд ценных кислородсодержащих продуктов.

Технологическое оформление **первой стадии** процесса определяется необходимостью вести процесс при высокой концентрации 2-метилпропена. Это обеспечивается применением реактора идеального вытеснения. Для отвода тепла применяют реактор трубчатого типа. 2-Метилпропен и формальдегид подаются в реактор противотоком.

Вторая стадия расщепления диоксана идет с поглощением тепла. Для подвода тепла применяют реакторы полочного типа со стационарным слоем катализатора. В качестве теплоносителя используется перегретый водяной пар, подаваемый в реактор ступенчато, что обеспечивает почти изотермический режим.

Регенерация катализатора осуществляется каждые 5–6 ч в начале работы катализатора и каждые 2–3 ч в конце его работы.

Продолжительность циклов работы и регенерации катализатора одинакова. Активность катализатора со временем падает из-за отложения кокса (регенерация проводится каждые 3 ч).

4.3. Производство изобутилена

Изобутилен используется при производстве бутилкаучука (сополимера с 2–3 % пропена), полиизобутилена.

Существуют различные методы получения изобутилена. В частности, один из них – дегидратация изобутанола:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH \xrightarrow{380\ ^\circ C,\ Al_2O_3} CH_3C=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}}+H_2O \qquad (4.9)$$

Более выгодно получать изобутилен из бутан-бутеновой фракции газов крекинга. При этом из-за близости температур кипения смесь бутенов разделяют химическими методами.

Так, при обработке 60–65 % серной кислотой при температуре 35–40 °С изобутилен реагирует с H_2SO_4 с образованием третбутилсерной кислоты:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{+H_2SO_4} (CH_3)_3COSO_2OH, \qquad (4.10)$$

и небольшого количества полимеров за счет протекания побочных реакций.

Гидролиз третбутилсерной кислоты дает третбутанол, который в присутствии серной кислоты дегидратируется в изобутилен:

$$(CH_3)_3COSO_2OH \xrightarrow{+H_2O} (CH_3)_3COH \xrightarrow{+H_2SO_4} (CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2O \qquad (4.11)$$

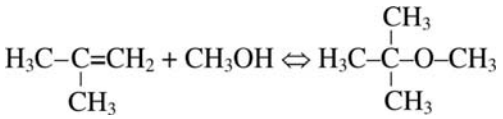
Гидролиз и дегидратация проводятся в колонне-регенераторе, в которую пропускают водяной пар. Из верхней части колонны отбирают изобутилен, который отделяется от примесей и конденсируется.

Из нижней части колонны выходит серная кислота (45 %), которую регенерируют упариванием до 65 %. Выход изобутилена составляет 90–95 %.

Более совершенным методом выделения изобутилена из бутан-бутеновой фракции является его прямая гидратация на катионите КУ-2 в третбутанол (температура 90–100 °С, давление 1–1,5 МПа), который на том же катализаторе при температуре 100–105 °С и давлении 0,34 МПа дегидратирует в изобутилен:

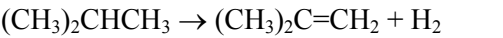
$$(CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{+H_2O} (CH_3)_3COH \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_2C{=}CH_2 \qquad (4.12)$$

Изобутилен может быть выделен из бутан-бутеновой фракции и при помощи низших спиртов (метанола), образующих с изобутиленом эфиры (метилтретбутиловый эфир – МТБЭ). МТБЭ далее разлагается на изобутилен и метанол (катализатор – оксид алюминия, оксиды и сульфаты переходных металлов). Условия: температура 100–300 °С, давление 1 МПа. Для подавления побочных реакций разложение ведут в присутствии водяного пара:



(4.13)

В нашей стране изобутилен получают дегидрированием изобутана на алюмохромовом катализаторе при температуре 550–580 °С по реакции:



(4.14)

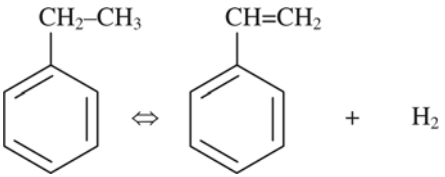
Процесс идет в псевдоожиженном слое катализатора. Выход изобутилена на изобутан составляет 38–42 %, селективность 80 %. Образующаяся в процессе изобутан-изобутиленовая фракция выделяется из контактного газа абсорбцией и ректификацией, а разделение изобутана и изобутилена происходит при помощи серной кислоты.

4.4. Производство стирола дегидрированием алкилбензолов

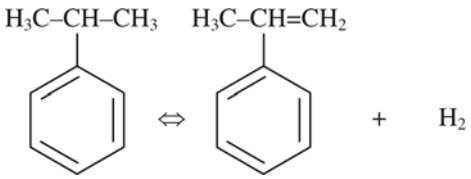
Стирол и α-метилстирол являются дополнительными мономерами при производстве синтетических каучуков общего назначения. Но основное количество стирола идет на получение полистирола.

Основным промышленным методом производства стирола является дегидрирование этилбензола. Сырьем для производства α-метилстирола служит изопропилбензол.

Дегидрирование этилбензола и изопропилбензола протекает по реакциям:



(4.15)



(4.16)

Реакции идут с увеличением объема и поглощением тепла. Следовательно, наиболее благоприятными для них являются повышенная температура и низкие парциальные давления. Для повышения глубины превращения сырья его разбавляют водяным паром.

Одновременно с основной реакцией протекают и побочные – распада и уплотнения. В результате образуются бензол и этилен (в случае этилбензола) и бензол, метилбензол и стирол (в случае изопропилбензола), а кроме того, идет образование этилена, пропилена, метана и этана.

В процессе дегидрирования этилбензола и изопропилбензола в основном используются катализаторы на основе оксидов железа. В частности, отечественный катализатор К-22 содержит 69–73 мас. % Fe_2O_3.

Подаваемый в систему водяной пар газифицирует углистые отложения на катализаторе, благодаря чему срок службы катализатора возрастает до 1,5–2 лет без регенерации.

Процесс ведут при температуре 560–580 °С. Аппаратурное оформление процесса дегидрирования этилбензола и изопропилбензола аналогично оформлению процесса дегидрирования бутенов. Чаще всего применяются реакторы адиабатического типа с использованием в качестве теплоносителя перегретого водяного пара.

Рассмотрим работу технологической схемы дегидрирования изопропилбензола (рис. 4.8).

Согласно схеме смесь свежего и возвратного изопропилбензола подается в смесительную камеру *4*. Испарение идет в токе водяного пара (50 % от изопропилбензола) за счет тепла контактного газа, поступающего из перегревателя *3*.

Испаренный и нагретый до 150 °С изопропилбензол из испарителя *4* поступает в перегреватель *3*, где нагревается до 450 °С за счет тепла контактного газа из аппарата *2*.

Перегретые пары из перегревателя *3* направляются в смесительную камеру контактного аппарата *2*, где они смешиваются с водяным

паром, имеющим температуру 675 °С (водяной пар перегревается в трубчатой печи *1*).

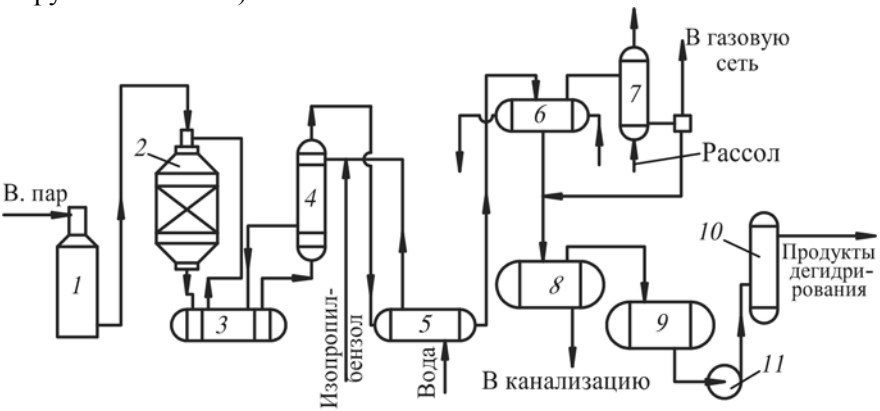


Рис. 4.8. Технологическая схема дегидрирования изопропилбензола в α-метилстирол: *1* – пароперегреватель; *2* – контактный аппарат (реактор); *3* – перегреватель изопропилбензола; *4* – испаритель; *5* – котел-утилизатор; *6*, *7* – конденсаторы; *8* – отстойник; *9* – сборник; *10* – осушитель; *11* – насос

Парогазовая смесь на входе в реакционную зону контактного аппарата *2* имеет температуру 590 °С, на выходе – 550 °С (реакция эндотермична).

Контактный газ охлаждается в перегревателе *3* и испарителе *4* и далее идет на доохлаждение в котел-утилизатор *5*. Затем он поступает в конденсатор *6*, где жидкие углеводороды частично конденсируются. Окончательная конденсация происходит в конденсаторе *7* рассолом.

Конденсаты из аппаратов *6* и *7* стекают в отстойник *8*, откуда углеводородный слой через сборник *9* подается в осушитель *10* и далее на разделение.

Водный слой из отстойника *8* после дополнительного отстаивания сбрасывается в канализацию. Несконденсировавшиеся углеводородные газы направляются в газовую сеть.

Процесс дегидрирования этилбензола отличается от процесса дегидрирования изопропилбензола только температурным режимом и наличием аппарата с мешалкой для добавления к стиролу ингибитора полимеризации – гидрохинона (температура 600–615 °С).

Особенностью стирола является его склонность к самопроизвольной полимеризации, что значительно затрудняет его выделение и очистку. Процесс выделения и очистки идет при невысоких температурах и низком давлении (0,004 МПа) в присутствии ингибитора.

Рассмотрим принципиальную технологическую схему выделения и очистки стирола (рис. 4.9).

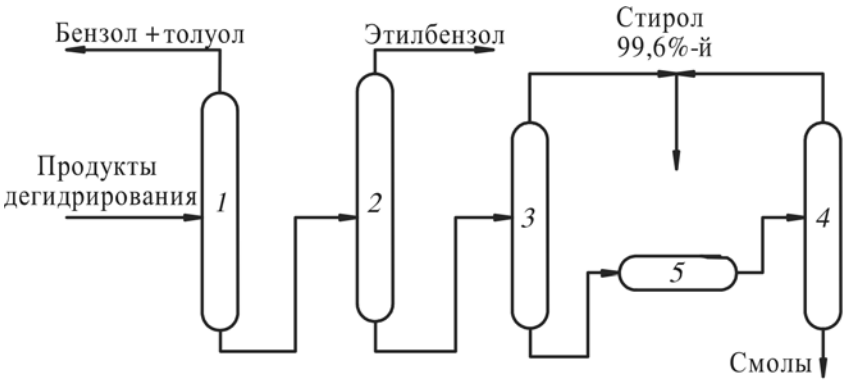


Рис. 4.9. Принципиальная схема выделения и очистки стирола: *1* – колонна выделения бензол-толуольной фракции; *2* – колонна отгонки этилбензола; *3* – колонна выделения товарного стирола; *4* – колонна отгонки остаточного стирола; *5* – емкость

Согласно схеме жидкие углеводороды с установки дегидрирования поступают в колонну *1* для удаления бензол-толуольной фракции. Остаток из колонны *1* идет в колонну *2*, где отбирается этилбензол. Остаток из колонны *2*, представляющий собой смесь стирола и высококипящих примесей, поступает в колонну *3* для отделения стирола. Из верхней части колонны *3* отбирается стирол с чистотой 99,6 %, из нижней части – смола. Смола, в свою очередь, идет в емкость *5* и пропускается через колонну *4* для отгонки остаточного стирола.

Выделение и очистка α-метилстирола проводятся по аналогичной технологии.

Глава 5
ПРОИЗВОДСТВО КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

5.1. Производство кислородсодержащих нефтепродуктов на основе оксида углерода и водорода

Еще в начале XX в. было установлено, что при взаимодействии CO и H_2 в присутствии катализатора можно получить различные углеводороды. Так, в 1902 г. Собатье получил метан на металлическом Ni:

$$CO + H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \quad (5.1)$$

В 1908 г. Орлов показал возможности получения на Ni–Cd-катализаторе углеводородов с большей молекулярной массой, чем CH_4:

$$2CO + 4H_2 \leftrightarrow CH_2{=}CH_2 + 2H_2O; \quad (5.2)$$

$$2CO + 5H_2 \leftrightarrow CH_3{-}CH_3 + 2H_2O \quad (5.3)$$

В 1942 г. Фишер и Тропш разработали метод получения смеси углеводородов и кислородсодержащих соединений при давлении 10–15 МПа и температуре 360–420 °С в присутствии Fe-содержащего катализатора, промотированного KOH. На Co-содержащем катализаторе при давлении 3 МПа и температуре 200 °С получались преимущественно углеводороды. На основе этого метода в 1930-х гг. в Германии было организовано производство синтетического топлива.

В дальнейшем было показано, что на Zn–Cr-катализаторе из CO и H_2 можно получить метанол по реакции

$$CO + H_2 \leftrightarrow CH_3OH \quad (5.4)$$

В настоящее время это основной метод получения метанола в промышленности.

В 1970–80-х гг. интерес к синтезам на основе CO и H_2 вновь возрос. Это связано с мировым энергетическим кризисом 1970-х гг., а также с тем, что мировые запасы угля примерно в 6 раз превышают мировые запасы нефти и газа. Кроме того, CO и H_2 можно получать газификацией из возобновляемых видов сырья (биомасса, отходы сельского хозяйства, городские отходы).

Исследования показали, что из CO и H_2 можно производить целую гамму различных органических соединений: парафиновые, олефиновые, ароматические углеводороды различной молекулярной массы, разнообразные кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды, кислоты и др.).

5.2. Производство синтез-газа

Смесь CO и H_2 принято называть синтез-газом. Получать его можно из различных видов сырья, в частности из каменного угля, бытовых и сельскохозяйственных отходов. Однако в настоящее время его в основном получают из углеводородного сырья (природных и попутных газов, бензинов, мазута).

Основной метод получения синтез-газа – каталитическая конверсия углеводородного сырья водяным паром при высокой температуре. При этом могут протекать следующие реакции:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2; \quad (5.5)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2; \quad (5.6)$$

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2; \quad (5.7)$$

$$CH_4 + 0{,}5O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2 \quad (5.8)$$

Все реакции обратимы и идут с увеличением объема. (5.5) и (5.7) – эндотермичны, (5.6) и (5.8) – экзотермичны. Выходы продуктов близки к равновесным.

Различают три разновидности каталитической конверсии углеводородов:

– конверсия водяным паром;

– конверсия смесью водяного пара и CO_2;

– конверсия смесью водяного пара с кислородом.

Конверсию водяным паром с CO_2 применяют с целью получения синтез-газа с повышенным содержанием CO (смесь используется в производстве метанола, в оксосинтезе). Соотношение $CH_4 : CO_2$ может составлять 0,3 : 1 и более. Содержание CO в синтез-газе можно регулировать и меняя соотношение H_2O и CH_4 в ходе конверсии.

Конверсию смесью водяного пара и кислорода ведут при использовании тяжелого углеводородного сырья (мазута).

В качестве катализатора конверсии CH_4 применяют NiO, осажденный на α-Al_2O_3, в частности, отечественный катализатор ГИАП-5 представляет собой цилиндры или кольца, содержащие 5–25 % NiO на α-Al_2O_3 + промоторы (γ-Al_2O_3, MgO, щелочные добавки).

Направляемый на конверсию газ (сырье) не должен содержать сернистые и непредельные соединения. Первые дают сероводород, который отравляет катализатор, переводя его в NiS – неактивное в данном процессе соединение; непредельные дают кокс на поверхности катализатора.

Каталитическую конверсию метана проводят при температуре 800–900 °C и мольном соотношении $H_2O : CH_4$ от 2 : 1 до 6 : 1. Процессы ведут в трубчатых реакторах с однорядными вертикальными экранами двухстороннего облучения. В трубах находится катализатор. Трубы объединяются коллекторами, расположенными в верхней и нижней частях печи.

Парокислородную конверсию углеводородного сырья проводят в вертикальных цилиндрических конверторах, изготовляемых из углеродистой стали, футерованных изнутри огнеупорным кирпичом (температура 1500 °C). Катализатор располагается на специальных решетках.

Рассмотрим технологическую схему паровой каталитической конверсии углеводородного сырья (рис. 5.1).

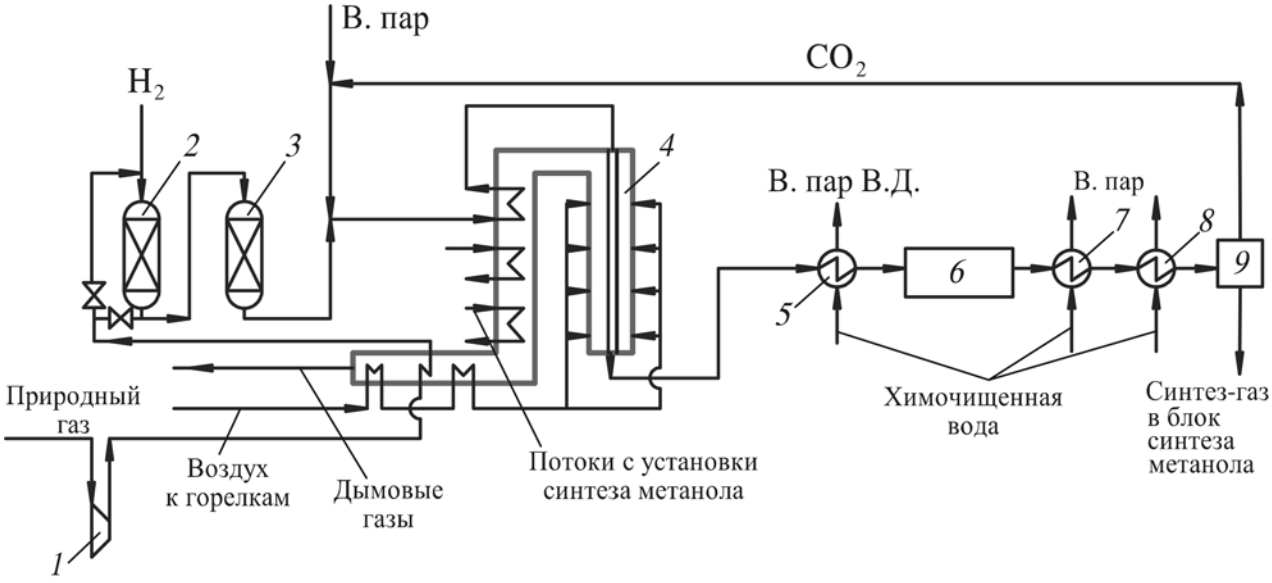


Рис. 5.1. Принципиальная схема установки паровой конверсии метана или жидкого углеводородного сырья: *1* – компрессор; *2* – реактор гидрирования сернистых соединений; *3* – реактор очистки от сероводорода; *4* – печь конверсии; *5*, *7* – котлы-утилизаторы; *6* – кипятильники отделения ректификации метанола-сырца; *8* – подогреватель питательной воды; *9* – очистка от CO_2

Согласно схеме углеводородный газ компримируется в компрессоре *1* до давления 2,3–2,5 МПа, подогревается в дымоходе печи конверсии *4* (за счет тепла дымовых газов) и идет на очистку от сернистых соединений. В случае необходимости направляется в реактор гидрирования *2* для перевода сернистых соединений в H_2S. Далее сырье идет в реактор *3*, где обессеривание идет на ZnO при температуре 400 °С. Если сырье не требует гидроочистки, оно сразу идет в реактор *3*, затем смешивается с водяным паром (при необходимости с CO_2) и подогревается в камере конвекции за счет тепла дымовых газов до температуры 500–550 °С. После этого сырье поступает в радиантные трубы печи *4*, заполненные Ni катализатором. На выходе из радиантных труб температура составляет 850–880 °С. Дымовые газы из радиантных труб идут в камеру конвекции, где подогревается сырье, воздух – к горелкам, образуется пар высокого давления. Далее дымовые газы отсасываются дымососом и выбрасываются в дымовую трубу.

Получаемый синтез-газ проходит котлы-утилизаторы *5* и *7*, где генерируется пар высокого и низкого давления, и кипятильник *6*. Далее он идет в подогреватель питательной воды котлов-утилизаторов *8*, направляется в блок очистки от CO_2 *9*, а затем на синтез. CO_2 идет на конверсию, смешиваясь с водяным паром.

Если в качестве сырья используют тяжелые нефтяные остатки (мазут) или уголь, их подвергают газификации путем парокислородной конверсии. После этого проводят частичную конверсию CO с использованием сероустойчивого катализатора. Далее синтез-газ подвергается очистке от H_2S и избытка CO_2.

5.3. Оксосинтез. Гидроформилирование олефинов

Реакция гидроформилирования (оксосинтеза) была открыта в 1938 г. Роеленом. Термин же «оксосинтез» относится ко всему технологическому циклу получения альдегидов и соответствующих спиртов, включающему все стадии процесса (гидроформилирование, получение и выделе-

ние катализатора, разделение продуктов синтеза и гидрирование альдегидов в соответствующие спирты).

В настоящее время ассортимент вырабатываемых промышленностью оксопродуктов превышает 50 наименований: пропанол, бутанолы, спирты C_7–C_{19}, изодеканол, тридециловый спирт, адипиновая кислота и многие другие.

Крупнейшие фирмы-производители оксопродуктов: *Union Carbide*, *Monsanto*, *Shell*, *Mitsubishi* и др.

Первая промышленная установка оксосинтеза по производству 2-этилгексанола и изодецилового спирта была пущена в 1948 г. в США. Мировое производство оксопродуктов в настоящее время превышает 7 млн т/год.

Большое количество оксопродуктов производит и Россия – около 400 тыс. т/год.

Из продуктов гидроформилирования наиболее значимые – спирты C_3–C_{19}, применяемые в качестве растворителей, стабилизаторов. Оксоспирты применяются при производстве пластификаторов ПВХ, моющих средств, синтетических смазочных масел, фармацевтических препаратов, лакокрасочных покрытий.

Реакция гидроформилирования – присоединение CO и H_2 по двойной связи к олефину. При этом образуются альдегиды *н*- и изостроения:

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO; \qquad (5.9)$$

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow \underset{\displaystyle CHO}{\overset{\displaystyle |}{RCHCH_3}} \qquad (5.10)$$

В зависимости от используемого катализатора реакция протекает при температуре 120–200 °С и давлении 1–30 МПа.

Из получаемых альдегидов наибольшее практическое применение имеют продукты нормального, а не изостроения.

5.3.1. Катализаторы реакции гидроформилирования

Реакцию гидроформилирования в той или иной степени катализируют соединения Fe, Mn, Ru, Co, Rh и др.

В промышленности в процессе гидроформилирования получили применение гомогенные системы, содержащие комплексы переходных металлов трех видов:

1) гидрокарбонил кобальта $HCo(CO)_4$;

2) гидрокарбонил кобальта, модифицированный третичными фосфинами, например трибутилфосфинами $HCo(CO)_3PБут_3$;

3) гидрокарбонильные комплексы родия с координированным третичным фосфином, например, $[HRh(CO)(PБут_3)_3]$.

Процесс гидроформилирования на катализаторе $HCo(CO)_4$ характеризуется температурой 140–180 °С, давлением 25–30 МПа (соотношение продуктов *н*- и изостроения (3–4) : 1, из которых 80 % – альдегиды, 10 % – спирты); на катализаторе $HCo(CO)_3PБут_3$ процесс протекает при температуре 160–200 °С, давлении 5–10 МПа (соотношение продуктов *н*- и изостроения составляет (6–8) : 1, из которых 80 % – спирты и 10–20 % – альдегиды); на катализаторе $[HRh(CO)(PБут_3)_3]$ процесс идет при температуре 80–100 °С, давлении 1,5–2,5 МПа (соотношение продуктов *н*- и изостроения составляет (15–20) : 1, из которых 96 % – альдегиды).

В настоящее время 50 % оксопродуктов в мире вырабатывается с использованием катализатора $HCo(CO)_4$.

Выбор условий проведения процесса гидроформилирования диктуется не термодинамикой, а необходимостью перевода катализатора в активную форму, в частности, $Co_2(CO)_8$ в $HCo(CO)_4$, высокое же давление стабилизирует эту активную форму.

Реакция гидроформилирования экзотермична. Скорость реакции пропорциональна концентрации олефина, катализатора и температуре. Зависит она и от строения олефина.

Из большого числа побочных реакций лишь гидрирование протекает параллельно основной реакции:

$$RCH{=}CH_2 + H_2 \rightarrow RCH_2CH_3 \qquad (5.11)$$

Остальные побочные реакции идут с участием образующихся альдегидов и протекают последовательно по отношению к реакции гидроформилирования.

Основные побочные реакции:

– гидрирование альдегидов в спирты:

$$RCHO + H_2 \rightarrow RCH_2OH; \qquad (5.12)$$

– альдольная конденсация:

$$2CH_3(CH_2)_2CHO \rightarrow CH_3(CH_2)_2CH{=}C(C_2H_5){-}CHO + H_2O; \qquad (5.13)$$

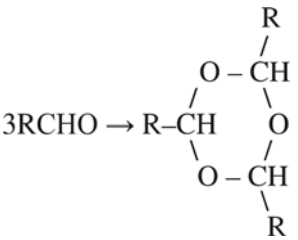
– образование ацеталей:

$$RCHO + 2HOCH_2R \rightarrow RCH(OCH_2R)_2 + H_2O; \qquad (5.14)$$

– сложноэфирная концентрация:

$$2RCHO \rightarrow RCOOCH_2R; \qquad (5.15)$$

– реакция уплотнения:



(5.16)

Поскольку среди продуктов оксосинтеза наиболее предпочтительны продукты с прямой цепью, то при использовании того или иного катализатора определены наиболее оптимальные условия его применения, так как выход продуктов нормального строения зависит от температуры и давления.

В качестве растворителей реакции гидроформилирования обычно используют: толуол, кубовые продукты самого оксопроцесса, простые эфиры, алифатические спирты, кетоны, пентан-гексановую фракцию.

5.3.2. Влияние примесей на процесс гидроформилирования

Как олефиновое сырье, так и синтез-газ могут содержать примеси, влияющие на протекание основной реакции. Основные из них: диеновые, ацетиленовые, сернистые и перекисные соединения, кислород, аммиак.

Так, кислород окисляет карбонилы кобальта до CoO (аналогично ведут себя и перекисные соединения):

$$Co_2(CO)_8 + O_2 \rightarrow 2CoO + 8CO \qquad (5.17)$$

Несмотря на то, что CoO вновь переходит в условиях процесса в $Co_2(CO)_8$:

$$2CoO + 8CO + 2H_2 \rightarrow Co_2(CO)_8 + H_2O, \qquad (5.18)$$

реакция протекает медленно, а это сказывается на скорости самого процесса.

Диеновые и ацетиленовые углеводороды оказывают ингибирующее действие на реакцию гидроформилирования, образуя комплекс диолефина с $HCo(CO)_4 \rightarrow C_4H_6 \cdot HCo(CO)_4$.

Аналогично ведут себя и ацетиленовые соединения:

$$RC{\equiv}CR + Co(CO)_8 \rightarrow \underset{(CO)_3Co\ Co(CO)_3}{RC{=}CR} + 2CO \qquad (5.19)$$

Примеси аммиака образуют с $HCo(CO)_4$ соль, неактивную в реакции гидроформилирования:

$$NH_3 + HCo(CO)_4 \rightarrow NH_4Co(CO)_4 \qquad (5.20)$$

Сернистые соединения тормозят реакцию гидроформилирования, связывая Co в сульфаты:

$$Co_2(CO)_8 + 2H_2S \rightarrow 2CoS + 8CO + 2H_2; \qquad (5.21)$$

$$Co_2(CO)_8 + C_2S \rightarrow 2CoS + 8CO + C \qquad (5.22)$$

До настоящего времени механизм реакции гидроформилирования еще полностью не выяснен. Общепризнанной считается схема механизма, предложенная Бреслоу и Хеком в 1961 г. Согласно данной схеме реакция гидроформилирования протекает по механизму цепного типа, при этом роль активных частиц, ведущих цепь, играют координационно-ненасыщенные соединения.

5.3.3. Реакционные устройства процесса гидроформилирования

Основное требование к реакционным устройствам – это обеспечение минимального выхода побочных продуктов. Максимально это достигается при проведении реакции в реакторе идеального вытеснения, в котором обеспечивается минимальная средняя концентрация альдегидов, а следовательно, создаются условия для минимального образования побочных продуктов.

По способу съема тепла применяемые реакторы делятся:

– на реакторы с внутренним теплосъемом;

– реакторы с внешним теплосъемом;

– реакторы комбинированного типа.

В **реакторах с внутренним теплосъемом** тепло снимается за счет подачи холодного сырья или продуктов гидроформилирования прямо в зону реакции. Все компоненты реакции подаются в зону реакции снизу (рис. 5.2).

Достоинством аппаратов данного типа является простота конструкции и изготовления, недостатком – повышенный выход побочных продуктов.

Реакторы с внешним теплосъемом (рис. 5.3). Наиболее оптимальны в процессе гидроформилирования колонные аппараты со встроенными трубчатками либо теплообменные аппараты типа «труба в трубе». В качестве охлаждающей жидкости используется деминерализованная вода. Такие аппараты, в частности, работают в Перми и Салавате. Преимущество таких аппаратов – близость к реактору идеального вытеснения, а значит, пониженный выход побочных продуктов.



Рис. 5.2. Реактор с внутренним теплосъемом

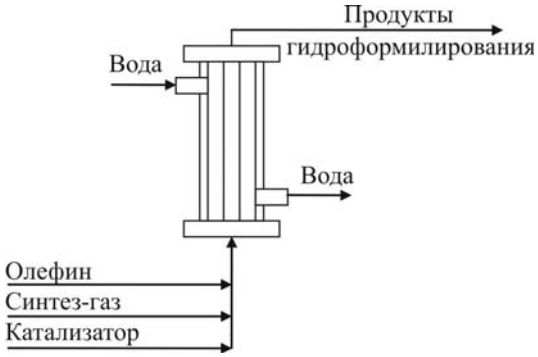


Рис. 5.3. Реактор с внешним теплосъемом

Реакторы комбинированного типа (рис. 5.4) позволяют совместить достоинства рассмотренных реакторов с внутренним и внешним теплосъемом. В этом аппарате первая зона (нижняя) работает как аппарат идеального перемешивания, а вторая зона (верхняя) – как аппарат идеального вытеснения. В первой зоне осуществляется первая часть реакции гидроформилирования до степени превращения олефина 50–70 %. Во второй зоне реакция проходит окончательно, наиболее рационально, с минимальным выходом побочных продуктов.



Рис. 5.4. Реактор комбинированного типа

Реакторы изготавливаются из обычной углеродистой стали, а их внутренняя часть футеруется тонким (2–3 мм) слоем хромоникелевой стали Х18Н9Т, устойчивой к CO, H_2 и гидрокарбонилу кобальта.

5.3.4. Технологические схемы процесса оксосинтеза

Классический процесс оксосинтеза включает в себя следующие стадии:

1) кобальтизацию (карбонилобразование) – получение карбонилов кобальта из металлического кобальта или из его солей:

$$2Co + 8CO \rightarrow [Co(CO)_4]_2 \leftrightarrow 2HCo(CO)_4; \qquad (5.23)$$

2) гидроформилирование – взаимодействие олефина с CO и H_2 в присутствии карбонилов кобальта:

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \begin{cases} \rightarrow RCH_2CH_2CHO \\ \rightarrow RCHCH_3 \\ \quad\quad\quad\

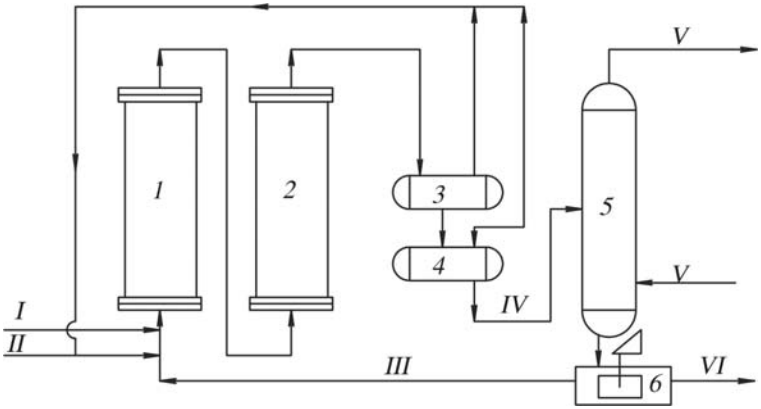


Рис. 5.5. Кизельгурная схема оксопроцесса: *1* – реактор карбонилобразования и гидроформилирования; *2* – реактор гидроформилирования; *3*, *4* – сепараторы; *5* – реактор декобальтизации; *6* – магнитный сепаратор; *I* – олефин; *II* – синтез-газ; *III* – катализатор; *IV* – продукты синтеза; *V* – горячий водород; *VI* – декобальтизированный продукт на гидрирование

Процесс осуществляется в двух последовательно работающих реакторах. В первом реакторе *1* при температуре 150–170 °С и давлении 25–30 МПа идет образование карбонилов кобальта и частично реакция гидроформилирования. Заканчивается реакция во втором реакторе *2*, в котором поддерживается температура на 10–15 °С выше по сравнению с первым реактором. Далее продукты гидроформилирования в сепараторах *3* и *4* отделяются от непрореагировавшего синтез-газа и поступают в реактор декобальтизации *5*, которая идет при температуре 120–130 °С и давлении водорода 2,5–3 МПа. Осажденный на кизельгуре кобальт отделяется от продукта на магнитном сепараторе *6*.

2. Кобальт выделяется в виде суспензии порошка в жидком продукте. Далее, после отделения от продуктов реакции, суспензия кобальта возвращается на стадию кобальтизации – порошковая схема. Эта схема практически идентична кизельгурной и обладает теми же недостатками.

3. Триадная схема. В схему входят три основных аппарата – кобальтизер, где образуется раствор карбонилов кобальта в инертных углеводородах, реактор гидроформилирования, декобальтизер, где

разрушаются карбонилы кобальта и металлический кобальт отделяется от продукта (рис. 5.6).

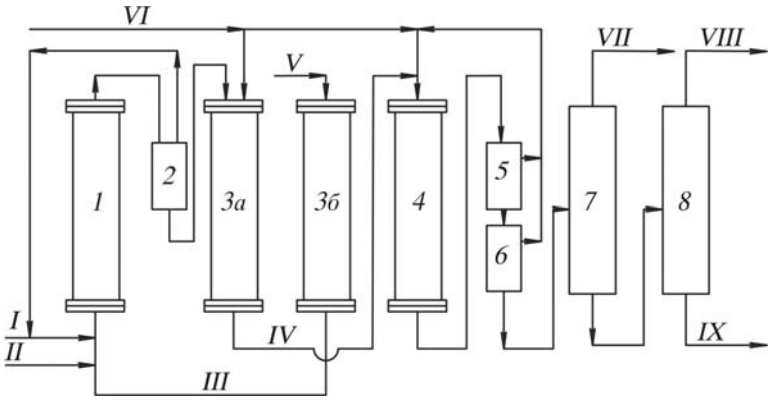


Рис. 5.6. Триадная схема процесса: *1* – реактор гидроформилирования; *2*, *5*, *6* – сепараторы; *3а*, *3б* – реакторы кобальтизации и декобальтизации; *4* – реактор гидрирования; *7*, *8* – ректификационные колонны; *I* – синтез-газ; *II* – пропилен; *III* – раствор катализатора; *IV* – декобальтизированный продукт; *V* – инертный растворитель; *VI* – водород; *VII* – изобутанол; *VIII* – *н*-бутанол; *IX* – продукты уплотнения

Согласно схеме синтез-газ, пропилен и раствор катализатора из реактора *3б* подаются в реактор гидроформилирования *1*. Процесс идет при температуре 170 °С и давлении 30 МПа. После отделения продуктов гидроформилирования от непрореагировавшего синтез-газа в сепараторе *2* они поступают на декобальтизацию в реактор *3а* в токе водорода с осаждением кобальта на пемзе. Декобальтизация идет при температуре 100–130 °С и давлении 30 МПа. Продукты декобальтизации идут на гидрирование в реактор *4*, туда же подается водород. Гидрирование масляных альдегидов проводят при температуре 150 °С и давлении водорода 30 МПа. Продукты гидрирования в сепараторах *5* и *6* отделяются от непрореагировавшего водорода и поступают на разделение в колонны *7* и *8*. Водород из сепараторов *5* и *6* возвращается в рецикл.

Из верхней части колонны *7* выделяется изобутиловый спирт. Из верхней части колонны *8* отбирается *н*-бутиловый спирт, а из нижней – продукты уплотнения. По мере истощения кобальта в реакторе кобальтизации *3б* и накоплении его в реакторе декобальтизации *3а* функции работы реакторов меняются на обратные.

Недостатки триадной схемы:

– высокая металлоемкость (большое число аппаратов высокого давления);

– неравномерность осаждения металлического кобальта на пемзе.

5.3.4.2. Солевые схемы

Солевые схемы – это схемы, в которых процесс декобальтизации происходит под действием окислителей. В этом случае карбонилы кобальта получают из его солей. На стадии декобальтизации карбонилы кобальта разрушаются окислителями в присутствии кислоты с образованием исходной соли (рис. 5.7).

В качестве кислот применяют уксусную, 2-этилгексановую, нафтеновые и др. Окислитель – кислород воздуха.

Согласно схеме синтез-газ и раствор нафтената кобальта подаются в реактор карбонилобразования *1*. Перевод соли кобальта в карбонилы протекает при температуре 170 °С и давлении 25 МПа.

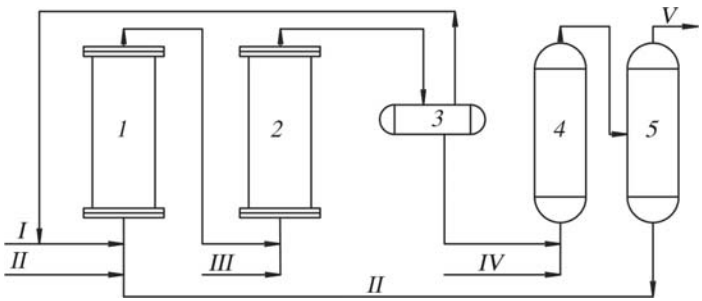


Рис. 5.7. Солевая схема оксопроцесса: *1* – кобальтизер; *2* – реактор гидроформилирования; *3* – сепаратор; *4* – декобальтизер; *5* – колонна ректификации; *I* – синтез-газ; *II* – раствор нафтената кобальта; *III* – олефин; *IV* – воздух; *V* – продукты гидроформилирования

Полученный раствор карбонилов кобальта идет в реактор гидроформилирования *2*, куда подается и олефин. Процесс протекает при температуре 130–170 °С и давлении 25–30 МПа. Продукты гидроформилирования отделяются в сепараторе *3* от синтез-газа, который возвращается в рецикл. Далее продукты идут в декобальтизер *4*, где карбонилы кобальта разлагаются под действием кислорода при температуре 150 °С и атмосферном давлении. В колонне *5* продукты гидроформилирования отделяются от катализатора, который в виде солей кобальта возвращается в кобальтизер *1*. Эта схема реализована в Перми и Салавате.

Достоинство этих схем – снижение количества оборудования высокого давления. Недостаток – необходимость введения дополнительных компонентов – кислот.

5.3.5. Кобальтофосфиновые катализаторы оксосинтеза

Процесс оксосинтеза с использованием классического катализатора $HCo(CO)_4$ имеет ряд недостатков:

– низкий выход альдегидов нормального строения;

– высокое давление;

– невысокий выход целевых продуктов (80–85 %);

– значительные потери кобальта;

– большая металлоемкость (высокое давление).

В связи с этим во всем мире проводились исследования по поиску более эффективных каталитических систем. Путем замены одной молекулы CO на лиганд были получены новые катализаторы:

$$HCo(CO)_4 + L \rightarrow HCo(CO)_3L + CO \qquad (5.26)$$

В качестве лиганда наибольшую практическую ценность представляли фосфины, фосфиты и др. Для модифицированных кобальтовых катализаторов характерна формула $HCo(CO)_3PR_3$, где R – бутил, фенил и другие радикалы.

Процесс гидроформилирования с использованием кобальтофосфиновых комплексов в зависимости от используемого олефина проводят при температуре 150–280 °С и давлении 5–15 МПа. В итоге

соотношение *н*- и изоальдегидов в продукте оксосинтеза составляет (8–10) : 1, выход целевых продуктов 85–95 %.

Влияние модифицированного кобальтофосфинового катализатора на изомерное распределение продуктов гидроформилирования объясняется изменением кислотности катализатора. Кобальтофосфиновый катализатор является более слабой кислотой по сравнению с кобальтовым катализатором и присоединяется к олефину по правилу Морковникова в значительно меньшей степени, а значит, уменьшается выход продуктов изостроения.

Модифицированные фосфинами катализаторы обладают наряду с гидроформилирующей ярко выраженной гидрирующей функцией. Это позволяет сразу в ходе процесса получать спирты, а не альдегиды, и в основном нормального строения. Таким образом, процесс получения спиртов идет в одну стадию:

$$RCH{=}CH_2 + CO + 2H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CH_2OH, \qquad (5.27)$$

где R = *н*-C_6–C_{13}.

Повышенная термическая стабильность модифицированных кобальтовых катализаторов упрощает и их извлечение из продуктов реакции, и возврат в реакционную зону, поскольку спирты можно легко отделить от катализатора с помощью ректификации.

Недостатки модифицированных кобальтофосфиновых комплексов:

– высокая гидрирующая активность катализатора приводит к гидрированию исходных олефинов;

– кобальтофосфиновые комплексы практически не подходят для гидроформилирования низших олефинов и олефинов с разветвленной углеводородной цепью;

– использование модифицированных катализаторов требует дополнительной очистки исходного сырья, в частности синтез-газа, от кислорода, поскольку фосфины легко окисляются в окислы, которые не являются модификаторами кобальтового катализатора.

В 1980–90-х гг. XX в. в мире было запущено несколько установок по производству высших спиртов с использованием кобальтофосфиновых катализаторов. По технологическому оформлению процесс близок к классическому оксосинтезу на кобальтовом катализаторе.

5.3.6. Процесс оксосинтеза с использованием карбонилов родия

Впервые каталитическая активность родия была обнаружена в 1952 г. Шиллером. В последующие годы в литературе появились сотни патентов и публикаций, освещающих каталитическую активность данного элемента.

Его высокая каталитическая активность связана с образованием кластеров, обладающих повышенными электроноакцепторными свойствами, повышенной способностью кластеров как отщеплять, так и присоединять электроны.

В промышленности модифицированные родиевые катализаторы гидроформилирования были впервые освоены фирмой *Union Carbide* (США) в 1975 г. В настоящее время около половины оксопродуктов в мире вырабатывается с использованием комплексов родия. В США и Японии все производство масляных альдегидов переведено на родиевую технологию. Производительность установок 30–220 тыс. т/год.

Карбонилы родия, модифицированные фосфиновыми лигандами, позволили достичь практически предельных показателей как по выходу продуктов нормального строения (15–20) : 1, так и по селективности – 95–98 % (в случае пропилена).

Основные преимущества родиевой технологии:

– высокая активность карбонилов родия;

– независимость скорости гидроформилирования от строения олефина (до C_8);

– высокая селективность (95–98 %);

– использование низких концентраций родиевого катализатора и высокие выходы целевых продуктов;

– процесс идет при низких значениях давления (1–1,5 МПа).

Реакция гидроформилирования олефинов в присутствии карбонилов родия исследована достаточно подробно (на примере гексена-1). Исследования позволили установить, что повышение давления синтез-газа до 20 МПа ведет к повышению скорости реакции. Далее скорость реакции практически не растет.

Скорость реакции растет и с повышением температуры, но до ее определенного значения. Далее она не растет, что, по-видимому, связано с разложением карбонилов родия (свыше 120 °С).

Скорость реакции гидроформилирования на карбонилах родия прямо пропорциональна концентрации катализатора в пределах от 0,0005 до 0,005 мас. %.

Зависит скорость реакции как от вида растворителя, так и от исходной концентрации олефина.

5.3.7. Технология гидроформилирования пропилена с использованием карбонил-фосфинового комплекса родия

5.3.7.1. Подготовка сырья

Особенностью технологии оксосинтеза с использованием родиевого катализатора являются жесткие требования, предъявляемые к сырью – пропилену и синтез-газу. В частности, к основным ядам родиевого катализатора относятся: кислород, хлор- и серосодержащие соединения, а кроме того, карбонилы металлов, вода, аммиак. Чистота пропилена 99,9 %. Нормируются: другие олефины (этилен, бутены), пропандиен, пропин, пропан (0,1 мас. %), **сера, кислород, хлор**. Синтез-газ: CO – 50,1 об. %, H_2 – 49,6 об. %. Нормируются: N_2, CH_4, CO_2, **S, O_2**. Выделенные соединения нормируются особенно жестко.

Перед поступлением в реактор гидроформилирования сырье очищается по следующей схеме (рис. 5.8).

Синтез-газ в адсорбере *1* на активированном угле при температуре 10–100 °С и давлении 1,5–2 МПа очищается от карбонилов металлов. Далее он подогревается в подогревателе *П-1* до температуры 180–200 °С и проходит в абсорберах *2* и *3* очистку от кислорода, серосодержащих соединений (типа COS), хлороводорода, сероводорода. В адсорберах *2* и *3* загружено три слоя катализатора: сульфид платины (очистка от O_2 и COS), защелаченная окись алюминия (очистка от хлорсодержащих соединений), оксид цинка (очистка от H_2O), медьсодержащий катализатор на угле (очистка от соединений хлора).

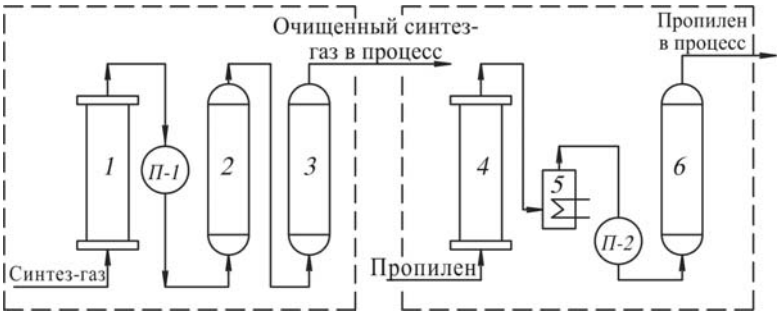


Рис. 5.8. Принципиальная схема очистки синтез газа и пропилена: *1*, *2*, *3*, *4*, *6* – адсорберы; *5* – испаритель; *П-1*, *П-2* – подогреватели

Пропилен в жидком виде подается в адсорбер *4*, где очищается на активированном оксиде алюминия Al_2O_3 от COS и H_2O при температуре 20 °С и давлении 2 МПа. Далее он подается в испаритель *5*, после чего в адсорбер *6*, предварительно нагреваясь в подогревателе *П-2* до температуры 180–200 °С. В адсорбере *6* пропилен очищают от сероводорода на оксиде цинка и от соединений хлора на медьсодержащем катализаторе, нанесенном на уголь.

5.3.7.2. Получение радиевого комплекса

Синтез родиевого комплекса проводится в реакторе с перемешиванием. В реактор подаются лиганд, раствор родиевой соли ($RhCl_3$) в изопропаноле и синтез-газ. Продукты реакции выдерживают в реакторе при перемешивании и температуре 80 °С в течение одного часа. Полученную суспензию фильтруют на вакуум-фильтре. Твердый осадок $HRhCO(Li)_3$ промывают этиловым спиртом и высушивают.

Родиевый катализатор имеет и ряд недостатков:

– очень дорогой (родий в 1000 раз дороже кобальта);

– мировое производство составляет 5–6 т/год. Половина этого количества производится в России;

– сырье и синтез-газ требуют очень тщательной очистки.

Рассмотрим технологическую схему гидроформилирования пропилена с родиево-фосфиновым комплексом (рис. 5.9).

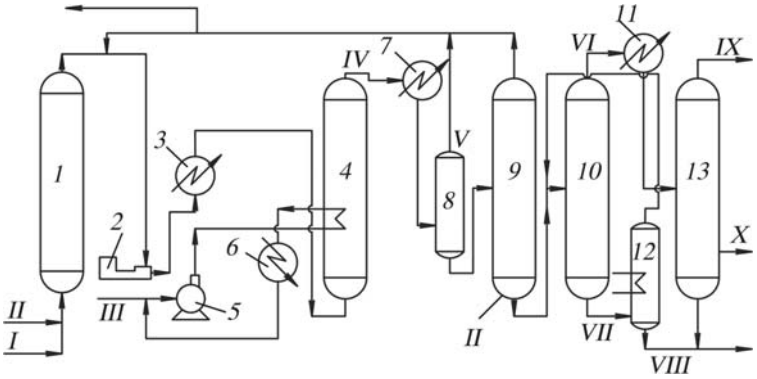


Рис. 5.9. Технологическая схема гидроформилирования пропилена с Rh-фосфиновым комплексом: *1*, *8* – сепараторы; *2* – компрессор; *3* – теплообменник; *4* – реактор; *5* – насос; *6*, *7*, *11* – холодильники; *9* – десорбер; *10*, *13* – ректификационные колонны; *12* – роторный испаритель; *I* – пропилен; *II* – синтез-газ; *III* – вода; *IV* – продукты синтеза; *V* – циркуляционный синтез-газ; *VI* – смесь альдегидов; *VII* – кубовый продукт; *VIII* – высококипящие продукты; *IX* – изомасляный альдегид; *X* – *н*-масляный альдегид

Согласно схеме очищенные пропилен и синтез-газ смешиваются в сепараторе *1* с циркулирующим синтез-газом, затем компрессором *2* подаются через теплообменник *3* в реактор гидроформилирования *4*, который снабжен внутренними теплообменниками, через которые циркулирует вода, подаваемая насосом *5* для снятия теплоты реакции. В нижнюю часть реактора *4* загружен раствор родиево-фосфинового комплекса в высококипящем растворителе. Катализатор находится в реакторе *4* в течение всего цикла работы (1–1,5 года). Процесс гидроформилирования идет при температуре 90–120 °С и давлении 1–1,5 МПа. Соотношение $H_2 : CO = 1 : 1$.

Полученная смесь продуктов после реактора *4* охлаждается в холодильнике *7* и подается в сепаратор *8*. Газовая фаза – циркулирующий синтез-газ – идет на прием компрессора *2* и далее в реактор *4*. Жидкая фаза из сепаратора *8* поступает в десорбер *9*. Для предотвращения накопления инертов часть газов сбрасывается в топливную сеть.

Жидкий продукт в десорбере *9* продувают свежим синтез-газом, который вместе с десорбированным пропиленом через компрессор *2* направляется в реактор *4*. После десорбера жидкий продукт идет в колонну *10* для отделения масляных альдегидов от высококипящих продуктов. Доизвлечение альдегидов осуществляется в роторном испарителе *12*. Дистиллят из колонны *10* поступает в колонну *13* для разделения альдегидов. Изомасляный альдегид отбирается из верхней части колонны *13*, а *н*-масляный – с ее нижней тарелки.

Данная родиевая технология нашла наибольшее применение в мировой практике (разработка фирм *Union Carbide* и *Debi Paurges*).

Позднее была разработана технология фирмы *BASF-Ronpyleng*, основанная на использовании водорастворимого родиевого комплекса (рис. 5.10).

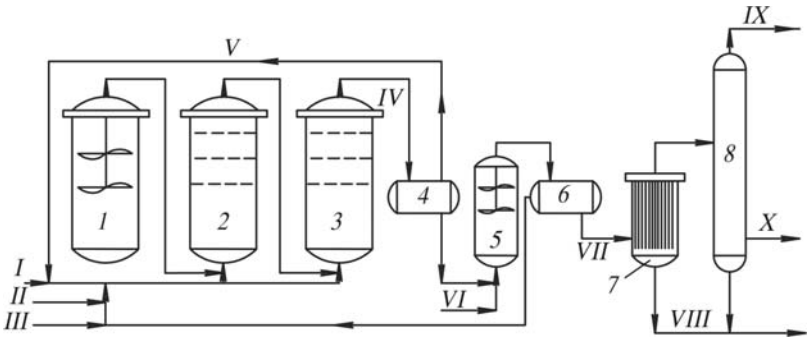


Рис. 5.10. Принципиальная технологическая схема получения масляных альдегидов с использованием водорастворимого родиевого комплекса: *1*, *2*, *3* – реакторы гидроформилирования; *4* – сепаратор; *5* – смеситель; *6* – отстойник; *7* – пленочный испаритель; *8* – колонна ректификации; *I* – синтез-газ; *II* – пропилен; *III* – водный раствор HRhCO (фосфит); *IV* – продукты синтеза; *V* – циркуляционный газ; *VI* – вода; *VII* – продукты синтеза, отделенные от катализатора; *VIII* – кубовые продукты на сжигание; *IX* – изомасляный альдегид; *X* – *н*-масляный альдегид

Реакторный блок гидроформилирования по данной схеме состоит из трех реакторов с перемешивающими устройствами. Первый реактор – идеального перемешивания, а два последующих работают

в режиме вытеснения. Синтез-газ подается во все три реактора, пропилен – только в третий. Процесс гидроформилирования идет при температуре 80–100 °С и давлении 1,5–2 МПа.

5.3.7.3. Регенерация родия

С учетом высокой стоимости родия проблема его регенерации из отработанного катализаторного раствора является важнейшей стадией родиевой технологии оксосинтеза.

Рассмотрим принципиальную технологическую схему регенерации родия (рис. 5.11).

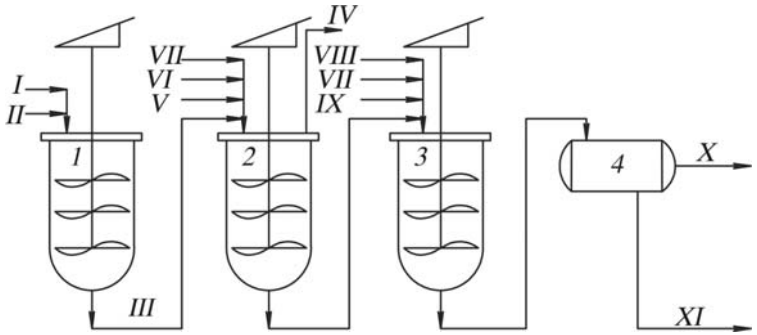


Рис. 5.11. Принципиальная схема регенерации родия: *1* – реактор приготовления 2-этилгексаната натрия; *2* – реактор получения 2-этилгексаната родия; *3* – экстракционный аппарат; *4* – отстойник; *I* – 2-этилгексановая кислота; *II* – водный раствор NaOH; *III* – 2-этилгексанат натрия; *IV* – масляный альдегид; *V* – отработанный катализатор; *VI* – перекись водорода; *VII* – деминерализированная вода; *VIII* – раствор 2-этилгексаната родия; *IX* – 2-этилгексанол; *X* – очищенный раствор 2-этилгексаната родия; *XI* – сточные воды на обезвреживание

Процесс состоит из пяти стадий:

1. Приготовление 2-этилгексаната натрия – реактор *1*.

2. Удаление *н*-масляного альдегида из отработанного раствора катализатора – испаритель *2*.

3. Испарение комплекса – реактор *3*.

4. Многоступенчатая экстракция – аппарат *4*.

2-Этилгексанат натрия готовится в реакторе *1* путем нагрева 2-этилгексановой кислоты с водным раствором гидроксида натрия при температуре 50–60 °С:

$$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O \qquad (5.28)$$

Раствор 2-этилгексаната натрия используют в качестве реагента при окислительной обработке отработанного катализатора.

В реакторе *2* отработанный раствор катализатора обрабатывают деминерализованной водой, после чего в него подается водный раствор 2-этилгексаната натрия. Далее смесь нагревают до 75–80 °С для отгонки *н*-масляного альдегида. Затем в реактор вводят перекись водорода. Исходный родиевый комплекс реагирует с образованием соли 2-этилгексаната родия. Продукты синтеза из реактора *2* направляются в аппарат *3* на многоступенчатую экстракцию соли 2-этилгексаната родия 2-этилгексанолом. Полученный раствор промывают деминерализованной водой для удаления примесей. После экстракции смесь поступает в отстойник *4*. Очищенный раствор 2-этилгексаната родия в 2-этилгексаноле используется при приготовлении следующей загрузки. Сточная вода отводится на обезвреживание.

Глава 6
ПРОИЗВОДСТВО КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЕМ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

6.1. Получение кислородсодержащих продуктов окислением насыщенных углеводородов. Общие сведения

Окисление различных углеводородов, в том числе и насыщенных, лежит в основе многих технологических процессов современной нефтехимии. Получаемые при этом кислородсодержащие продукты – пероксиды, спирты, кетоны, альдегиды, кислоты, олефиноксиды – находят широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве растворителей, исходных веществ в различных синтезах, мономеров при производстве полимерных материалов, сырья при получении СМС.

Процессы получения кислородсодержащих соединений – это, как правило, многотоннажные производства.

В нашей стране разработаны и реализованы в промышленном масштабе многие процессы окисления углеводородов молекулярным кислородом. Это производство уксусной кислоты и других низкомолекулярных кислот, синтетических жирных кислот и высших жирных спиртов, получение фенола и ацетона, ацетальдегида и других продуктов.

Для органического синтеза имеют значение только реакции неполного окисления углеводородов, которые подразделяют на три основные группы: недеструктивное окисление, деструктивное окисление и окислительная конденсация.

Недеструктивное окисление. В данном случае число углеродных атомов в образующемся кислородсодержащем соединении такое же, как в исходном углеводороде:

$$RCH_2CH_3 \xrightarrow{+0,5O_2} \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{RCH}}–CH_3 \qquad (6.1)$$

Деструктивное окисление (с расщеплением связи С–С):

$$CH_3–CH_2CH_2CH_3 + 2{,}5O_2 \rightarrow 2CH_3COOH + H_2O \qquad (6.2)$$

Окислительная конденсация (окислительный аммонолиз). В данном случае происходит связывание исходных реагентов:

$$2RH \xrightarrow{+1,5O_2} ROOR + H_2O \qquad (6.3)$$

Проведение процессов окисления сопровождается рядом трудностей. **Первая трудность** заключается в том, что все операции должны проводиться вне пределов взрываемости смесей углеводородов с воздухом или кислородом, вследствие чего приходится брать в большом избытке воздух или углеводород. При проведении процесса с **большим избытком воздуха** неизбежны потери летучих продуктов с отработанным воздухом, а при большом избытке углеводорода значительные количества его должны поступать на рециркуляцию. При этом в обоих случаях должны применяться меры для улавливания летучих продуктов.

Вторая трудность процессов окисления связана с разнообразием образующихся кислородсодержащих соединений, разделение и выделение которых в чистом виде – весьма дорогостоящая задача.

Третьей трудностью является подавление побочных реакций полного окисления углеводородов, так как при этом снижается выход целевых продуктов.

Образующиеся продукты окисления (спирты, альдегиды, кетоны и др.) окисляются далее намного легче, чем исходное сырье. Для остановки процесса окисления на ранних стадиях необходимо применять невысокие температуры, хотя это не всегда возможно из-за низких скоростей реакции окисления.

Для повышения скорости окисления и селективности процесса, а также уменьшения жесткости условий проведения указанных реакций в большинстве промышленных процессов используют различные катализаторы.

6.2. Газофазное окисление низших насыщенных углеводородов C_1–C_6

Газофазному окислению в промышленности подвергаются насыщенные углеводороды C_1–C_6. При этом скорость реакции окисления возрастает с ростом длины углеводородной цепи. Насыщенные углеводороды изостроения окисляются заметно медленнее, чем углеводороды нормального строения. Это объясняется тем, что стадия разрыва связи С–Н при окислении углеводородов не является лимитирующей, а скорость суммарного процесса зависит от устойчивости промежуточных продуктов окисления.

Основная трудность газофазного окисления углеводородов – создание условий, позволяющих избежать образования взрывчатых смесей.

6.2.1. Окисление метана

Окисление метана до формальдегида в промышленности практически не получило распространения. Его получают окислительным дегидрированием метанола в присутствии катализатора:

$$CH_3OH + 0{,}5O_2 \xrightarrow{600\ ^\circ C} HCHO + H_2O \qquad (6.4)$$

В свою очередь, метанол в промышленности вырабатывают из смеси CO и H_2, которую получают конверсией CH_4.

Прямое окисление метана идет, как правило, со все возрастающей скоростью и увеличивающимся тепловым эффектом. В итоге при атмосферном давлении и в отсутствие катализатора окисление идет до CO_2 и H_2O. При повышенном давлении и большом избытке CH_4 основным продуктом реакции некаталитического окисления метана является метанол.

6.2.2. Окисление пропана и бутанов

Наибольшее применение газофазное окисление нашло при окислении пропана, бутанов и их смесей. Основными продуктами газофазного окисления при этом являются формальдегид, ацетальде-

гид, метанол, уксусная кислота, ацетон и смесь кислородсодержащих продуктов, находящих применение в качестве растворителей.

Процесс идет в основном при избытке углеводорода. При этом падает степень превращения, но возрастает селективность процесса.

Процесс окисления ведут при атмосферном давлении и температуре от 250–280 °С (нижний предел) до 450–500 °С – для *н*-бутана (верхний предел – ограничение из-за возможности протекания реакций окислительного крекинга). Однако при снижении температуры падает скорость процесса.

Повышение давления позволяет при сравнительно низкой температуре получить максимальный выход кислородсодержащих продуктов с тем же числом углеродных атомов в молекуле, что и в исходном углеводороде. При этом повышается выход спиртов и понижается выход альдегидов. Обычно процесс ведут при давлении 0,68–0,98 МПа.

При окислении насыщенных углеводородов C_3–C_4 при температуре 300–400 °С образуются смеси продуктов окисления, состоящие из метанола, формальдегида, этанола, ацетона, гликолей и других кислородсодержащих продуктов. Состав сильно зависит от используемого состава исходной углеводородной смеси.

При применении технического кислорода вместо воздуха увеличивается выход продуктов окисления, а циркулирующие газы не разбавляются азотом (количество кислорода обычно составляет 4–6 об. %).

Значительный интерес представляет процесс получения гидропероксидов при окислении углеводородов, имеющих в молекуле третичный атом углерода, в присутствии HBr (температура 160 °С, соотношение *изо*-C_4 : O_2 : HBr = 10 : 10 : 1):

$$(CH_3)_3CH \xrightarrow{+O_2} (CH_3)_3COOH \text{ (третбутилгидропероксид до 75 \%)} \quad (6.5)$$

В качестве побочных продуктов образуются изобутиловый спирт и дитретбутилпероксид. Последний получается в результате конденсации третбутилгидропероксида с третбутиловым спиртом в растворе уксусной кислоты:

$$(CH_3)_3COOH + (CH_3)_3COH \xrightarrow{(CH_3)_3COOH} [(CH_3)_3CO]_2 + H_2O \quad (6.6)$$

Третбутилгидропероксид и дитретбутилпероксид находят применение в промышленности в качестве инициаторов радикальной полимеризации и вулканизации полиолефиновых каучуков.

6.3. Жидкофазное окисление насыщенных углеводородов

Большинство промышленных процессов получения кислородсодержащих продуктов (спиртов, кислот, гидропероксидов, фенола, ацетона и др.) проводят в жидкой фазе. При этом в ряде процессов вместо растворимых солевых катализаторов для инициирования реакции окисления к окисляющемуся углеводороду добавляют продукты окисления (оксидат), полученные в самом процессе. Содержащиеся в оксидате альдегиды, кетоны, спирты и другие соединения под воздействием кислорода значительно легче, чем исходный углеводород, образуют свободные радикалы, а это, в свою очередь, существенно повышает скорость зарождения цепи, снижает период индукции. Такое инициирование цепи используется и в процессе жидкофазного окисления *н*-бутана и легких фракций прямогонного бензина.

6.3.1. Окисление насыщенных углеводородов (*н*-бутана, фракции C_5–C_8 прямогонного бензина) в низкомолекулярные кислоты

В последние годы в мире наблюдается рост производства низкомолекулярных кислот (особенно уксусной). Последнюю, в частности, получают различными методами:

– жидкофазным окислением *н*-бутана и *н*-парафинов C_5–C_8;

– жидкофазным окислением ацетальдегида;

– жидкофазным карбонилированием метанола;

– газофазным окислением этанола и ферментивными процессами.

Более 50 % уксусной кислоты в мире получают жидкофазным окислением *н*-бутана и *н*-парафинов C_5–C_8.

6.3.1.1. Окисление н-бутана в уксусную кислоту

Процесс жидкофазного окисления *н*-бутана ведут в растворе уксусной кислоты и продуктов реакции, возвращаемых в реактор вместе с непрореагировавшим бутаном.

Сырьем для получения уксусной кислоты является выделяемый из бутан-бутеновой фракции *н*-бутан (чистота 96 %).

В нем ограничивается содержание: пропана (не более 0,5 %), изобутана (не более 2 %), углеводородов C_5 и выше (не более 1 %), сернистых соединений (не более 0,005 %), полное отсутствие 2-метилпропена.

Примесь изобутана способствует увеличению выхода ацетона и метилацетата. При наличии непредельных снижается выход уксусной кислоты за счет образования гликольдиацетатов и возрастания количества продуктов полного окисления.

Процесс окисления идет при температуре 140–170 °С и давлении 5,1 МПа, массовом соотношении свежий *н*-бутан : возвратный *н*-бутан : воздух = (1–1,5) : 2 : (10–12) и подаче с возвратным *н*-бутаном продуктов окисления в количестве 10 % от суммарного количества *н*-бутана.

Рассмотрим технологическую схему процесса (рис. 6.1).

Согласно схеме свежий жидкий *н*-бутан подается в смеситель *1*, куда поступает возвратный *н*-бутан (рециркулят) из емкости *11* и кислый *н*-бутан из емкости *19*. Смесь продуктов, пройдя теплообменник *2*, где она нагревается до температуры 140–150 °С, поступает в нижнюю часть реактора окисления *5*. Свежий воздух и кислородсодержащий газ из скруббера *20* смешиваются в аппарате *3*, смесь нагревается в подогревателе *4* и тремя потоками подается в реактор окисления *5* (колонного типа). В реактор вмонтированы змеевики для съема тепла и распределительное устройство для воздуха.

Реакция окисления сопровождается выделением большого количества тепла (до 20 900 кДж на 1 кг *н*-бутана). Съем тепла осуществляется перегретой водой, циркулирующей по замкнутому циклу: сборник *9*, насос *7*, змеевики реактора окисления, холодильник *6* и снова сборник.

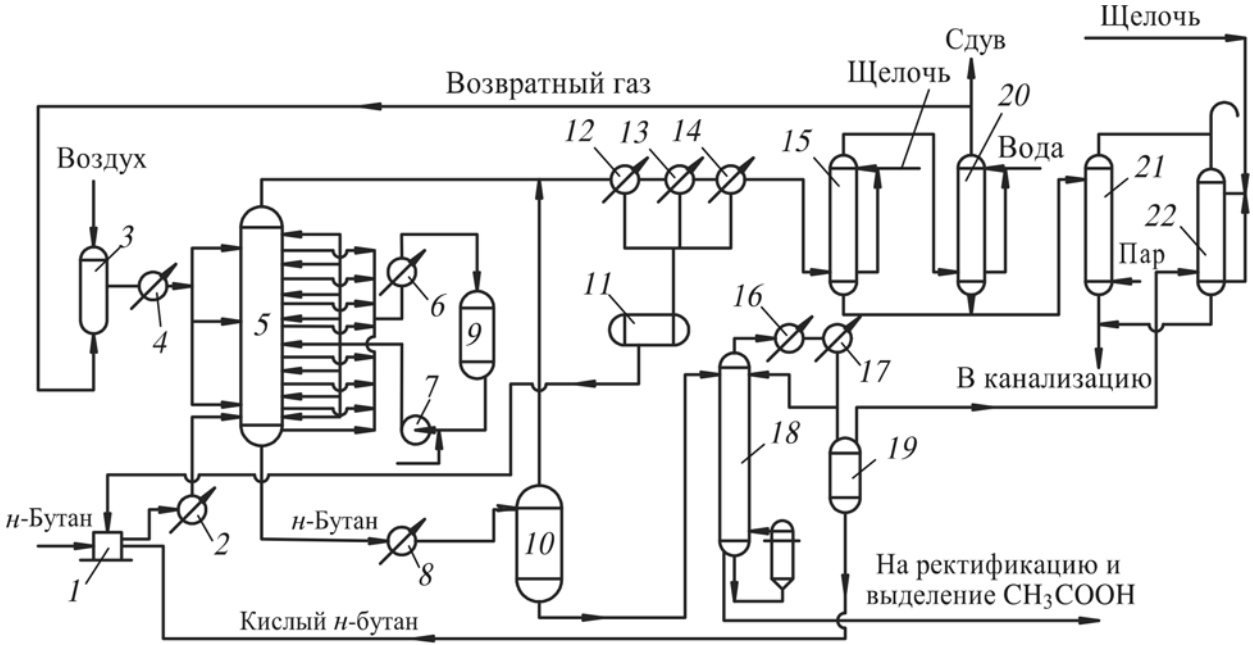


Рис. 6.1. Технологическая схема жидкофазного окисления *н*-бутана: *1*, *3* – смесители; *2*, *4* – подогреватели; *5* – реактор окисления; *6*, *8* – холодильники; *7* – насос для перегретой воды; *9* – сборник перегретой воды; *10*, *19* – газосепараторы; *11* – сборник циркуляционного *н*-бутана; *12*, *13*, *14*, *16*, *17* – холодильники-конденсаторы; *15*, *20*, *22* – скрубберы; *18* – дебутанизатор; *21* – отпарная колонна

Отходящая из верхней части реактора *5* парогазовая смесь направляется на конденсацию в систему водяных и рассольных конденсаторов-холодильников *12*, *13*, *14*, откуда конденсат самотеком сливается в емкость *11*. Смесь паров и газов, несконденсировавшихся в конденсаторе *14*, поступает на нейтрализацию кислых продуктов в скруббер *15*, орошаемый 2–5%-м раствором щелочи, а затем на промывку водой в скруббер *20*. Промытая паровоздушная смесь частично идет на смешение со свежим воздухом, частично на отдувку. Промывная жидкость из скрубберов *15* и *20* поступает в отпарную колонну *21*, где отпариваются органические примеси, сбрасываемые на факел; вода идет в канализацию.

Оксидат, содержащий уксусную кислоту (43 %), МЭК (10 %), этилацетат (8–9 %) и другие продукты, из нижней части реактора *5* через холодильник *8* поступает в сепаратор *10*. Выделившийся там газ присоединяется к парогазовой смеси, отходящей из верхней части реактора *5*. Жидкость из сепаратора *10* после снижения давления до 0,2 МПа поступает в дебутанизатор *18*, где отгоняется *н*-бутан, растворенный в продуктах окисления. Часть *н*-бутана после конденсации паров возвращается на орошение в колонну *18*, остальное количество (кислый *н*-бутан) через сепаратор *19* подается в смеситель *1*. Несконденсировавшиеся газы из сепаратора *19* нейтрализуются щелочью в скруббере *22*, после чего сбрасываются на факел.

Кубовая жидкость из колонны *18* направляется на ректификацию в систему колонн, где происходит выделение концентрированной (99–100 %) и технической (85 %) уксусной кислоты, муравьиной кислоты (86,5 %) и двух фракций – ацетоно-метилацетатной (23 % ацетона и 68 % метилацетата, температура выкипания 56 °С) и метилэтилкетон-этилацетатной (МЭК 45,8 %, этилацетат 38,3 %, температура выкипания 57–88 °С).

Из 1 т *н*-бутана получается 1,6 т полезных кислородсодержащих продуктов, в том числе 872 кг уксусной кислоты и 190 кг МЭКа.

К преимуществам процесса относятся: одностадийность, непрерывность и дешевизна сырья и окислителя.

К недостаткам относятся: высокая коррозионность среды и образование побочных продуктов.

6.3.1.2. Окисление фракции C_5–C_8 прямогонного бензина в низкомолекулярные кислоты

Низкомолекулярные кислоты образуются в достаточно больших количествах только при окислении насыщенных углеводородов не выше C_8. При повышении молекулярной массы углеводорода в основном образуются кислоты с большей молекулярной массой, чем муравьиная, уксусная, пропионовая и янтарная (C_1–C_4).

В используемом сырье (фракция бензина C_5–C_8) нормируется сера (не более 0,06 %) и содержание углеводородов C_5–C_8 (не менее 78,5–85,0 %).

Процесс проводится при температуре 160–195 °С и давлении 5,1 МПа в реакторе из нержавеющей стали.

В качестве основных продуктов получаются: уксусная (80–81 %), муравьиная (12–15 %), пропионовая (5–8 %), янтарная (3–10 %) кислоты и многочисленные кислородсодержащие примеси. В связи с этим выделение целевых продуктов – низкомолекулярных кислот – представляет весьма сложную задачу. Это делают путем выделения нейтральных кислородсодержащих продуктов в виде азеотропа с водой. Отгоняемые затем нейтральные кислородсодержащие соединения возвращаются на окисление.

Водный раствор кислот содержит в своем составе в основном уксусную (47,3 %), а также муравьиную и пропионовую кислоты.

После азеотропной перегонки с изопропиловым спиртом и последующей ректификации получают смесь кислот C_1–C_3, идущую на разделение. Муравьиная кислота выделяется азеотропной перегонкой с толуолом, уксусная и пропионовая – ректификацией под вакуумом.

6.3.2. Окисление насыщенных углеводородов C_{10}–C_{20} в спирты

Промышленный процесс окисления насыщенных углеводородов C_{10}–C_{20} в высшие спирты впервые был разработан и реализован в 1957–58 гг. в нашей стране.

Высшие жирные спирты получают в промышленности следующими методами:

1) гидрирование кашалотового жира;

2) гидрирование СЖК и их метиловых и бутиловых эфиров;

3) выделение из вторых неомыляемых производства СЖК;

4) получение спиртов C_6–C_{20} с четным числом углеродных атомов методом олигомеризации этилена в присутствии триэтилалюминия и последующего окисления;

5) прямое окисление насыщенных углеводородов C_{10}–C_{20} молекулярным кислородом.

Методами 1, 2 и 4 получают первичные спирты, методом 3 – смесь первичных и вторичных спиртов, методом 5 – в основном вторичные спирты.

Высшие жирные спирты применяются для производства ПАВ, моющих средств, присадок к маслам и СОЖ, в текстильной, кожевенной и бумажной промышленности.

А.Н. Башкировым был разработан метод направленного жидкофазного окисления жидких насыщенных углеводородов C_{10}–C_{20} с образованием спиртов. Для защиты целевого продукта от дальнейших окислительных превращений было предложено связывать гидроксильные группы образующихся спиртов борной кислотой:

$$C_{12}H_{26} + O_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_9\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C}}HCH_3 + C_{12}H_{26} \rightarrow CH_3(CH_2)_9\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_3 \qquad (6.7)$$

$$3C_{12}H_{25}OH + H_3BO_3 \rightarrow (C_{12}H_{25}O)_3B + 3H_2O \qquad (6.8)$$

Предотвращение деструкции парафинов в процессе окисления достигается за счет использования газа-окислителя с пониженной концентрацией кислорода.

Окисление производится при температуре 175 °С в присутствии 5%-й борной кислоты азото-кислородной смесью с содержанием кислорода 3–4,5 об. %. Выход спиртов составляет 50–60 %. Данным методом получают вторичные спирты.

Сырьем для получения высших жирных спиртов по методу Башкирова служат фракции парафинов нормального строения от 240–270 °С до 330–370 °С, выделенные из фракций дизельного топлива (карбамидная депарафинизация или адсорбция на цеолитах).

Содержание в сырье ароматических углеводородов (особенно нафталина и бутилнафталинов), тормозящих оксиление, не должно превышать 0,5 %. Для приготовления азотокислородной смеси используют отходящий газ процесса, содержащий в основном азот, к которому после очистки от конденсирующихся компонентов добавляют воздух.

Технологический процесс включает следующие основные стадии:

– окисление жидких парафинов в присутствии H_3BO_3;

– отгонка от борнокислых эфиров неокисливших углеводородов;

– гидролиз борнокислых эфиров;

– омыление и дистилляция вторичных спиртов;

– омыление возвратных углеводородов и отделение от них раствора мыл;

– регенерация борной кислоты.

Рассмотрим технологическую схему процесса (рис. 6.2).

Согласно схеме дистиллированный парафин и возвратные углеводороды в отношении 1 : 2 нагреваются в теплообменнике *1* до 160 °С и подаются в окислительную колонну *3*. Окисление идет в присутствии H_3BO_3, которая поступает из монжуса *2*. Степень превращения парафина в кислородсодержащие продукты находится на уровне 45 %.

Отработанный газ из колонны *3* поступает в конденсатор *4*, где конденсируются пары легкокипящих продуктов, возвращаемые в колонну *3*, охлаждается в холодильнике *5*, проходит щелочную и водную промывку в скрубберах *6* и *8*, ресивер *7* и после обогащения кислородом воздуха подается в окислительную колонну *3*.

Продукты из нижней части колонны *3* подогреваются в подогревателе *10* до температуры не выше 260 °С и поступают в колонну *11* на ректификацию, где при давлении 0,0026 МПа происходит отгонка непрореагировавших углеводородов и кислородсодержащих соединений от борнокислых эфиров. Пары отогнанных продуктов конденсируются в поверхностном конденсаторе *9*, и конденсат непрерывно подается

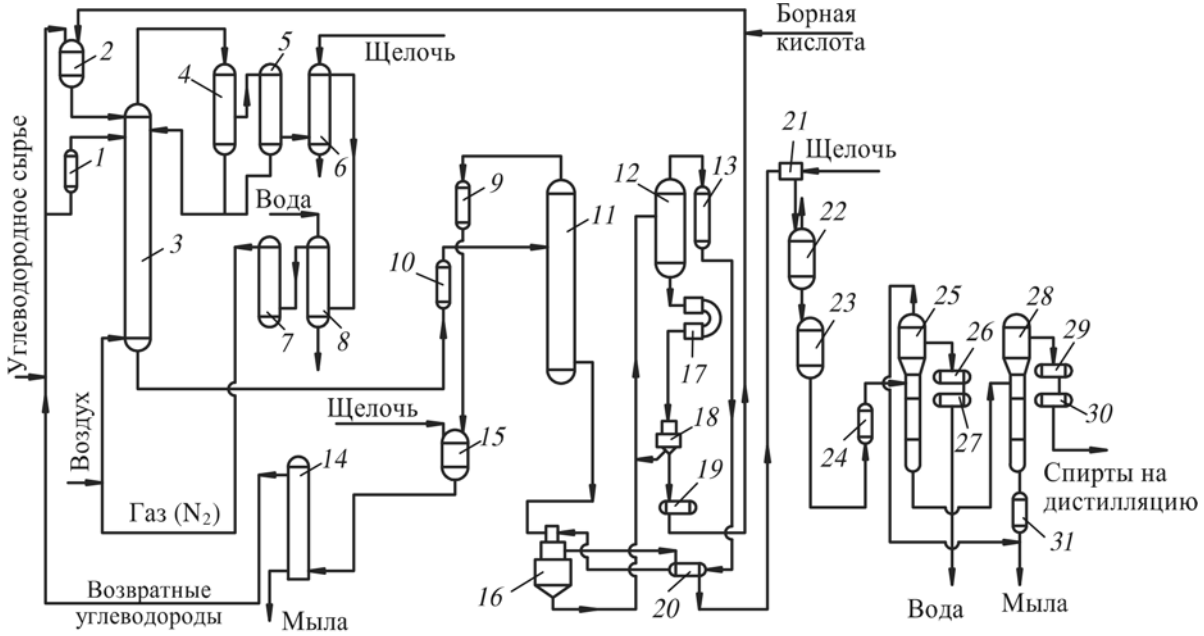


Рис. 6.2. Схема производства высших спиртов окислением насыщенных углеводородов C_{10}–C_{20}: *1*, *24* – теплообменники; *2* – монжус для раствора борной кислоты; *3* – окислительная колонна; *4*, *5*, *13*, *27*, *30*, *31* – холодильники; *6* – скруббер щелочной промывки; *7* – ресивер; *8* – скруббер водной промывки; *9*, *26*, *29* – конденсаторы; *10* – подогреватель; *11* – ректификационная колонна; *12* – выпарной аппарат; *14* – колонна для отделения возвратных углеводородов от мыл; *15* – омыливатель; *16* – гидролизер; *17* – кристаллизатор; *18* – центрифуга; *19* – сушильный барабан; *20* – экстрактор; *21* – смеситель; *22*, *23* – омыливатели; *25*, *28* – ротационные пленочные испарители

в омыливатель *15*, где при температуре не выше 100 °С происходит омыливание кислородсодержащих соединений 10–12%-ном раствором щелочи. Омыленный продукт из омыливателя *15* подается в колонну *14* для отделения мыл от углеводородов (при температуре 95 °С), возвращаемых на окисление. Мыла выводятся из системы.

Борнокислые эфиры из нижней части колонны *11* через вакуум-приемник, где они охлаждаются до 100 °С, поступают на разложение в гидролизер *16*, куда одновременно подается слабый раствор борной кислоты (водный экстракт из экстрактора *20*).

При температуре 95–98 °С и тщательном перемешивании в гидролизере идет разложение борнокислых эфиров на спирты и борную кислоту. Раствор борной кислоты из гидролизера *16* подается в выпарной аппарат *12*, где идет упаривание раствора борной кислоты до концентрации 12–18 %. Концентрированный раствор H_3BO_3 поступает в кристаллизатор *17* и далее в центрифугу *18* для выделения кристаллов борной кислоты. Маточный раствор присоединяется к раствору H_3BO_3 из гидролизера *16*, направляемому на упарку. Кристаллическая H_3BO_3 подсушивается в сушильном барабане *19* и возвращается в процесс.

Сырые жирные спирты из гидролизера *16* промываются в горизонтальном экстракторе *20* конденсатом сокового пара выпарного аппарата *12* и направляются через смеситель *21* в омыливатели *22* и *23*, в которых идет омыливание содержащихся в них жирных кислот и эфиров.

После омыливания спирты вместе с мылами через теплообменник *24* направляются в ротационные испарители *25* и *28*. В первом из них отгоняется вода, во втором – спирты от мыл при температуре 300 °С и давлении 0,012 МПа. Пары спиртов отводятся через конденсатор *29*, холодильник *30* на дистилляцию для выделения узких фракций.

Верхний погон из испарителя *25* и кубовый остаток из испарителя *28* выводятся из системы. Эта смесь мыл и нейтральных веществ в соотношении 1 : 1 может применяться в качестве флотореагента фосфоритных руд.

В процессе получают спирты C_{12}–C_{20} (основное количество составляют спирты C_{14}–C_{18} – 70–80 %). Содержание первичных спиртов – 17–25 %, вторичных – 75–83 %.

Достоинство процесса – образование спиртов непосредственно из парафина на первой стадии процесса. Однако схема многостадийна, а получаемые спирты содержат много примесей (диолы, кетоноспирты и др.). Высок расход парафина и реагентов.

Во ВНИИ ПАВ разработан более усовершенствованный процесс: в нем используется парафин более узкого фракционного состава (C_{13}–C_{15}, C_{13}–C_{17}, C_{14}–C_{16}), вводится стадия гидроочистки возвратных углеводородов, спиртов и ректификация последних. Это позволяет повысить качественные характеристики получаемых в процессе спиртов и технико-экономические показатели процесса.

Глава 7
ПРОИЗВОДСТВО КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЕМ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Прямое окисление ненасыщенных углеводородов (в основном C_2–C_4) осуществляется в промышленности в основном для получения оксидов олефинов, альдегидов (формальдегида, кротонового альдегида и др.), кетонов, карбоновых кислот и их производных.

По сравнению с насыщенными углеводородами окисление ненасыщенных идет более селективно с образованием одного целевого продукта.

7.1. Окисление ненасыщенных углеводородов в оксиды олефинов. Получение этиленоксида и пропиленоксида

Рост производства этилен- и пропиленоксидов стимулируется расширением области их применения при получении растворителей, ПАВ, пластификаторов, антифризов, полиуретанов и других продуктов.

Наиболее простой метод получения оксидов из непредельных – это присоединение кислорода по двойной связи олефина.

7.1.1. Производство этиленоксида

Этиленоксид – это один из наиболее крупнотоннажных продуктов нефтесинтеза. Основная область его применения – получение этиленгликоля, который используется, в свою очередь, для производства антифриза, полиэфирных смол, волокон, пленок. Из этиленоксида получают ПАВ, эфиры гликолей, этаноламины, некоторые виды каучуков.

Получают этиленоксид по реакции

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{+0{,}5O_2} H_2C\text{–}CH_2 \quad (7.1)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \backslash\ /$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Одновременно протекают следующие побочные реакции:

а) окисление этилена до CO_2 и H_2O;

б) с образованием ацетальдегида:

$$H_2{=}CH_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow CH_3CHO; \quad (7.2)$$

в) с получением формальдегида:

$$CH_2{=}CH_2 + O_2 \rightarrow 2HCHO \quad (7.3)$$

Процесс окисления этилена в этиленоксид ведут на серебряном катализаторе (единственный применяемый в промышленности в различных модификациях). На активность и селективность серебряного катализатора оказывают влияние метод его приготовления и используемые промоторы. Серебро наносят на Al_2O_3, корунд, силикагель, пемзу. На свойства катализатора влияют степень дисперсности серебра, размер и форма кристаллов. В качестве промоторов применяют хлорпроизводные, соединения серы, селена, фосфора, бария, кальция, алюминия, золота, калия, рубидия и др.

Температура процесса лежит в пределах 200–300 °С. Ниже 200 °С мала скорость процесса, выше 300 °С превалируют реакции глубокого окисления.

7.1.1.1. Технологические особенности процесса

При получении этиленоксида в качестве окислителя применяют кислород или воздух.

Используемый в процессе серебряный катализатор легко отравляется различными примесями (сернистые соединения, ацетилен и др.). В связи с этим как этилен, так и окислитель должны быть очищены от химических и механических примесей, так как в этом

случае возрастает срок службы катализатора. В частности, при синтезе применяют этилен с чистотой 98–99,5–99,9 %. Содержание сернистых соединений (в перерасчете на серу) не должно превышать 0,0001 об. %, ацетилена – 0,001 об. %. Количество мехпримесей в воздухе не должно превышать 0,007 мг/м^3.

Для достижения требуемых параметров по чистоте этилен и воздух подвергают очистке: от соединений серы промывают щелочью, водой, пропускают через адсорбер с активированным углем; ацетилен удаляют либо селективным гидрированием, либо с помощью оксида меди с осаждением ацетиленидов меди.

Процесс окисления этилена ведут в две или три стадии с рециркуляцией этилена и низкой степенью окисления его на каждой ступени, так как при повышении степени превращения снижается селективность и увеличивается выделение тепла. В случае использования воздуха в качестве окислителя после ступени абсорбции этиленоксида из контактного газа производят сброс инертных примесей.

Процесс абсорбции этиленоксида ведут водой под давлением. Насыщенный абсорбент отправляют на отпарку. Отогнанную смесь этиленоксида и диоксида углерода подвергают ректификации для выделения чистого этиленоксида.

Процесс осуществляют при температуре 250–270 °С. Состав смеси определяется пределами взрываемости (3–3,4 об. % этилена в воздухе). Обычно концентрация этилена не превышает 4 об. %, кислорода – 7 об. %. Давление в процессе 2,5–3,5 МПа. Катализатор – серебряный, срок службы которого составляет 6–9 лет. В оптимальных условиях конверсия этилена находится в пределах 30–50 %, селективность 60–75 %.

7.1.1.2. Аппаратурное оформление процесса

Основная трудность процесса получения этиленоксида – необходимость отвода тепла, так как при перегреве возрастает выход CO_2 и H_2O.

В промышленности используют трубчатые реакторы (в трубках – катализатор, а в межтрубном пространстве – теплоноситель – вода под

давлением или высококипящие органические жидкости: дифенил, смесь дифенила и дифенилоксида).

Основной недостаток этих реакторов – наличие местных перегревов, что ведет к увеличению выхода CO_2 и H_2O и снижению образования этиленоксида.

Реактор и трубопроводы изготовляются из нержавеющей хромоникелевой стали, так как среда чрезвычайно коррозионноактивна. Кроме того, использование хлорсодержащих промоторов (дихлорэтан) при разложении может дать HCl – весьма агрессивное соединение.

Рассмотрим технологическую схему окисления этилена воздухом (рис. 7.1), в которой предусмотрена возможность получения и гликолей при взаимодействии этиленоксида и воды (этиленгликоля) или этиленгликоля и этиленоксида (диэтиленгликоля).

$$\underset{\substack{\backslash\ /\\ O}}{H_2C{-}CH_2} + H_2O \rightarrow \underset{\substack{|\\ O}}{CH_2}{-}\underset{\substack{|\\ O}}{CH_2}\ \text{(этиленгликоль)}; \qquad (7.4)$$

$$\underset{\substack{|\\ O}}{CH_2}{-}\underset{\substack{|\\ O}}{CH_2} + \underset{\substack{\backslash\ /\\ O}}{H_2C{-}CH_2} \rightarrow \underset{\substack{|\\ OH}}{CH_2CH_2OCH_2}\underset{\substack{|\\ OH}}{CH_2}\ \text{(диэтиленгликоль)} \qquad (7.5)$$

Согласно схеме воздух поступает на прием компрессора *1*, куда направляется и циркулирующий газ из абсорбера *7*. Смесь проходит очиститель воздуха *2*, смешивается с этиленом и идет в теплообменник *6*, и далее направляется в реактор *4*, где идет ее окисление с образованием этиленоксида и некоторого количества CO_2 и H_2O. Тепло реакции отводится с помощью органического высококипящего теплоносителя, который отдает тепло в котле-утилизаторе *3*, где генерируется водяной пар.

Контактный газ из реактора *4* проходит через теплообменник *6*, охлаждается и поступает в абсорбционную колонну первой ступени *7*, орошаемую водой (или раствором этиленгликоля). Непоглощенный газ из колонны *7* делится на 2 потока. Один поток направляется в виде рецикла на прием компрессора *10*, второй (меньший) идет на конечную ступень контактирования. Поскольку в систему поступает

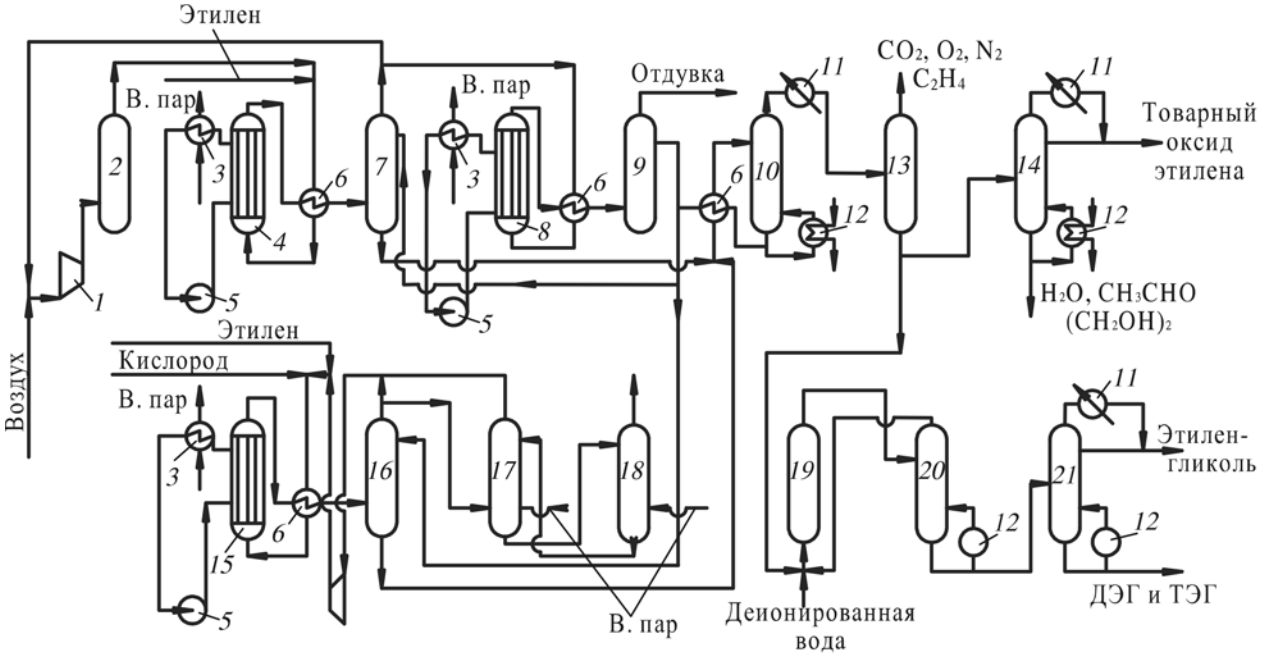


Рис. 7.1. Технологическая схема производства оксида этилена и этиленгликоля: *1* – компрессоры; *2* – аппарат очистки воздуха; *3* – котлы-утилизаторы; *4* – реактор основной ступени контактирования; *5* – насосы; *6* – теплообменники; *7* – абсорбер основной ступени контактирования; *8* – реактор конечной ступени контактирования; *9* – абсорбер конечной ступени контактирования; *10*, *13*, *20* – отпарные колонны; *11* – конденсаторы; *12* – кипятильники; *14*, *21* – ректификационные колонны; *15* – реактор окисления этилена кислородом; *16*, *17* – абсорберы; *18* – десорбер; *19* – реактор гидратации

азот, а при окислении образуется диоксид углерода, эти инертные примеси необходимо вывести из системы. Однако подлежащий отдувке газ содержит непревращенный этилен, который нельзя сбрасывать. Поэтому второй поток газа направляется на конечную ступень контактирования с целью использования содержащегося в нем этилена. Газ проходит теплообменник *6*, реактор *8*, после чего продукты реакции через тот же теплообменник направляются в абсорбер *9*. Непоглощенный в абсорбере газ сбрасывается.

Насыщенный абсорбент из абсорберов *7* и *9* через теплообменник *6* поступает в колонну *10*, где отгоняется этиленоксид и легкие газы, а регенерированный абсорбент через теплообменник вновь возвращается в абсорберы *7* и *9*. Верхний продукт колонны *10* в отпарной колонне *13* освобождается от газообразных компонентов. Часть остатка колонны *13* идет в колонну *14*, где дополнительно освобождается от воды и тяжелых компонентов.

Ректификат колонны *14* представляет собой товарный этиленоксид, который выводится с установки. Другая часть остатка колонны *13* направляется на гидратацию в гидрататор *19* для получения гликолей. Из гидрататора *19* продукт поступает в испаритель *20* для обезвоживания гликолей. Остаток колонны *20* подвергается ректификации в колонне *21* с разделением на МЭГ и смесь ДЭГ и ТЭГ.

При использовании кислорода вместо воздуха отпадает необходимость в хвостовом реакторе и второй ступени контактирования. Этилен, кислород и циркулирующий диоксид углерода в смеси с непрореагировавшим этиленом направляются в реактор *15*. Продукты реакции идут в абсорбер *16* для извлечения этиленоксида. Неабсорбированный газ поступает в абсорбер *17*, где абсорбируется часть диоксида углерода. Неабсорбированный диоксид углерода компримируется и смешивается с сырьевой смесью. В десорбере *18* отдувается диоксид углерода. Насыщенный абсорбент из абсорбера *16* направляется в отпарную колонну *10*. Отпаренный остаток колонны *10* поступает в абсорберы *7* и *9* или *16*. В качестве абсорбента используется вода.

7.1.2. Производство пропиленоксида

Пропиленоксид так же, как и этиленоксид, относится к крупнотоннажным продуктам. Применяется для получения пропиленгликоля, полимерных продуктов (полипропиленоксидов, полипеноуретанов). Кроме того, важной областью использования пропиленоксида является производство деэмульгаторов (проксанолов, проксаминов) и других неионогенных ПАВ, применяемых для обезвоживания и обессоливания нефти и производства моющих средств.

Из пропиленоксида получают глицерин, амиловый спирт, который используется для производства ненасыщенных полиэфиров. Пропиленоксид является низкокипящим растворителем для углеводородов, виниловых полимеров, масел, применяется в качестве промышленного азеотропного агента при разделении смесей пентанов и пентенов с диенами.

Основные методы получения пропиленоксида:

а) хлоридный;

б) электрохимический;

в) метод эпоксидирования пропилена над кислотами или H_2O_2;

г) окисление пропилена молекулярным кислородом (процесс идет в газовой или жидкой фазах – сопряженное окисление в присутствии уксусной кислоты);

д) окисление пропилена пироксидами углеводородов.

Последний метод относится к основным как в нашей стране, так и за рубежом.

7.1.3. Технология окисления пропилена гидропероксидами углеводородов

Окисление пропилена гидроксидами углеводородов идет в присутствии катализатора. В результате получается пропиленоксид и соответствующий спирт, который может быть использован как таковой или превращен дегидратацией в непредельный углеводород либо последующим гидрированием в исходный углеводород:

$$\begin{array}{ccc} ROOH + CH_2{=}CHCH_3 & \rightarrow & ROH + H_2C{-}CHCH_3 \\ +O_2\uparrow & & \downarrow -H_2O \\ R'CH_2CH_3 & \xleftarrow{+H_2} & R'CH{=}CH_2 \end{array} \qquad (7.6)$$

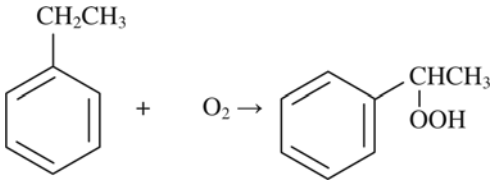
В качестве эпоксидирующих агентов применяют третбутилгидропероксид, гидропероксиды этилбензола, изопропилбензола, изопентана, изопентена-2 и др. При этом получают 2-метилпропен, стирол, α-метилстирол, изопентен, изопрен.

Так, процесс окисления пропилена гидропероксидом этилбензола с целью получения оксида пропилена и стирола протекает с высокой скоростью в присутствии растворимых катализаторов (солей Co, Mo, Wo, Wa, Ti, Ni и др.). Применяются нафтенаты, ацетилацетонаты, гликоляты этих металлов.

Процесс осуществляют в жидкой фазе, обычно в растворе того углеводорода, из которого был получен гидропероксид при 2–5-кратном избытке олефина по отношению к гидропероксиду и 80–110 °С. Давление 2–7 МПа (для поддержания реакционной массы в жидком состоянии). Количество катализатора 0,001–0,005 моль на 1 моль гидропероксида. Время реакции изменяется от 0,3 до 2 ч.

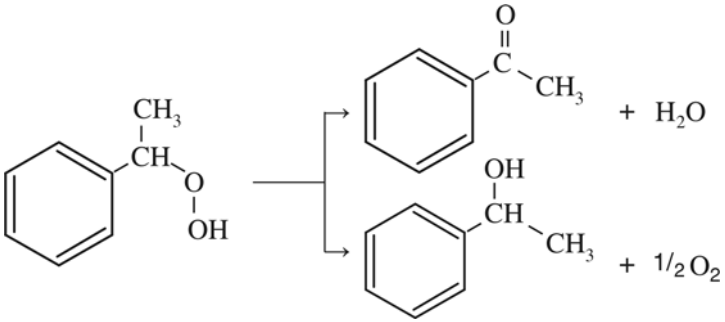
Процесс получения пропиленоксида и стирола эпоксидированием пропилена гидропероксидом этилбензола включает 3 стадии:

1. Получение гидропероксида этилбензола окислением этилбензола:



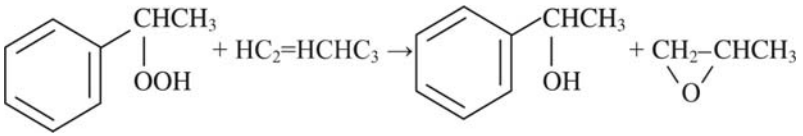
(7.7)

На этой стадии побочными продуктами являются ацетофенон и метилфенилкарбинал, образующиеся вследствие разложения гидропероксида этилбензола:



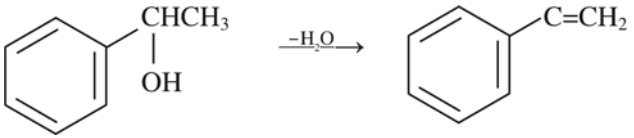
(7.8)

2. Эпоксидирование пропилена гидропероксидом с получением пропиленоксида и метилфенилкарбинола:



(7.9)

3. Получение стирола дегидратацией метилфенилкарбинола:



(7.10)

Рассмотрим технологическую схему процесса (рис. 7.2).

Согласно схеме смесь свежего и возвратного этилбензола поступает на окисление в реактор *1*. Окисление идет воздухом при температуре 140 °С и давлении 0,25 МПа в течение 6–4 ч до образования 10–13 % гидропероксида. Одновременно с этим за счет разложения гидропероксида образуются метилфенилкарбинол и ацетофенон. Полученный оксидат после охлаждения подается в колонну эпоксидирования *2*, куда поступает свежий и возвратный пропилен и катализаторный раствор (0,6 мол. % растворимых солей Со в расчете на гидропероксид).

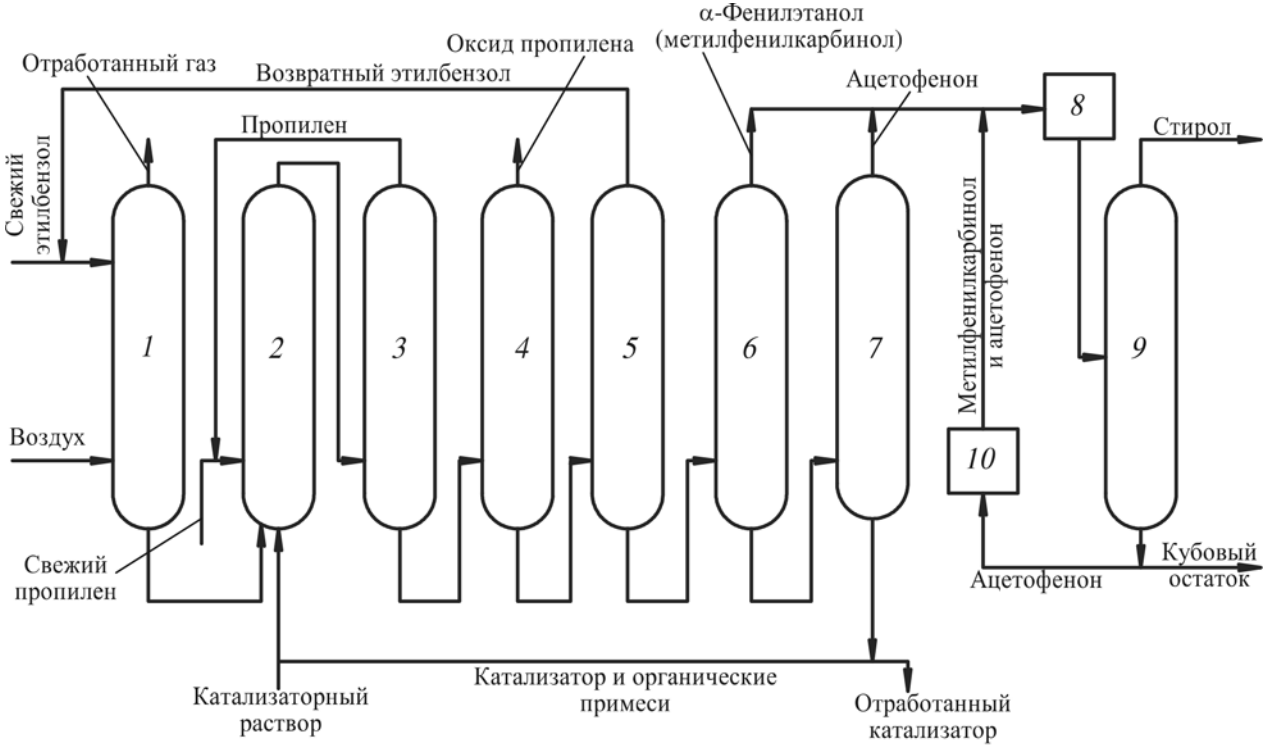


Рис. 7.2. Принципиальная технологическая схема совместного получения оксида пропилена и стирола: *1* – колонна окисления; *2* – колонна эпоксидирования; *3–7*, *9* – ректификационные колонны; *8* – дегидратор; *10* – блок гидрирования

Эпоксидирование идет при температуре 110 °С и давлении 2,5 МПа, мольном отношении пропилен : гидропероксид от 2 : 1 до 6 : 1, продолжительность процесса 1,5 ч. Около 10 % гидропероксида превращается в ацетофенон. Селективность окисления по пропиленоксиду составляет 75 %.

Разделение полученных продуктов проходит в колоннах *3–7*. В колонне *3* идет отделение пропилена, который возвращается на эпоксидирование. В колонне *4* идет отпарка пропиленоксида (давление 0,064 МПа, температура верха 23 °С). Остаток из колонны *4* подается в колонну *5*, где происходит отгон этилбензола (давление 0,04 МПа), который очищается от примесей и возвращается на окисление. Остаток из колонны *5* подается последовательно в колонны *6* и *7*, в которых производится отгонка метилфенилкарбинола и ацетофенона (давление 0,013 и 0,0013 МПа соответственно), которые в паровой фазе поступают в реактор дегидратации *8*.

Дегидратация метилфенилкарбинола проводится в паровой фазе в присутствии оксида Ti на носителе при температуре 200–250 °С. Образующийся стирол выделяют ректификацией в колонне *9*, а остаток, содержащий метилфенилкарбинол и ацетофенон, поступает на селективное гидрирование в реактор *10* для превращения ацетофенона в метилфенилкарбинол. Процесс идет при температуре 150 °С и давлении водорода 1,6–2,5 МПа в присутствии катализатора (медьхромжелезный или барийхроммедьцинковый). Продукты гидрирования возвращаются на дегидратацию.

Степень превращения гидропероксида в стирол и пропилена в пропиленоксид 95 %. Селективность по гидропероксиду 80–90 мол. %.

Преимущества процесса:

– высокая селективность;

– отсутствие практически побочных продуктов;

– низкая себестоимость.

7.2. Окисление ненасыщенных углеводородов в кислоты и их производные. Получение винилацетата и уксусной кислоты

В промышленном масштабе реализованы процессы получения целого ряда низших кислот и их производных (виниловых эфиров и ангидридов) окислением низших ненасыщенных углеводородов. Так, окислением этилена в уксусной кислоте получается винилацетат (CH_2=CHOCOCH$_3$), окислением пропилена – акриловая кислота, а в среде уксусной кислоты – аллилацетат (CH_2=CHCH$_2$OCOCH$_3$), окислением *н*-бутенов – уксусная кислота и малеиновый ангидрид (OCOCH=CHCO).

7.2.1. Получение винилацетата

Винилацетат – один из самых многотоннажных продуктов нефтехимии. Применяется для получения поливинилацетатных эмульсий, клеев, поливинилового спирта, полиацеталей, в производстве сополимеров с акрилатами и винилхлоридом.

Винилацетат получают путем окисления этилена в среде уксусной кислоты в двух вариантах: гомогенно-каталитический процесс (жидкофазный в присутствии растворимого катализатора – хлорида палладия) и гетерогенно-каталитический процесс (в газовой фазе в присутствии твердого металлического катализатора).

Рассмотрим **жидкофазный процесс в присутствии уксусной кислоты и растворимого катализатора**.

Процесс идет в присутствии $PdCl_2$ и катиона щелочного металла (K, Li, Na) по реакции:

$$CH_2=CH_2 + CH_3COOH \xrightarrow{PdCl_2+CH_3COONa} \rightarrow CH_2=CHOCOOCH_3 + Pd + 2HCl \qquad (7.11)$$

В катализатор вводится $CuCl_2$ для превращения металлического Pd в хлорид:

$$Pd + 2CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2CuCl_2; \qquad (7.12)$$

$$2CuCl_2 + 0{,}5O_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O \qquad (7.13)$$

Непрерывность процесса обеспечивается одновременной или попеременной подачей в реакционную массу этилена и воздуха.

В качестве побочных продуктов в процессе образуются: этилидендиацетат, ацетальдегид, хлорпроизводные, щавелевая кислота, небольшие количества сложных эфиров, небольшое количество муравьиной кислоты. 3–7 % этилена окисляется до диоксида углерода.

Ацетальдегид образуется в результате взаимодействия этиленового комплекса $PdCl_2$ и H_2O и при гидролизе винилацетата:

$$2C_2H_4 \cdot PdCl_2 + H_2O \rightarrow 2CH_3CHO + 2Pd + 4HCl; \qquad (7.14)$$

$$CH_2{=}CHOCOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + CH_3COOH \qquad (7.15)$$

Этилидендиацетат образуется при взаимодействии винилацетата с уксусной кислотой:

$$CH_2{=}CHOCOCH_3 + CH_3COOH \rightarrow CH_3CH(OCOCH_3)_2 \qquad (7.16)$$

Степень превращения этилена за проход ограничивается концентрацией кислорода, которая не должна превышать верхнего предела взрываемости кислород-этиленовой смеси при используемых температурах и давлениях. Однако при слишком низкой концентрации кислорода в циркулирующем газе возможно выпадение хлорида одновалентной меди в осадок.

Во избежание гидролиза винилацетата в ацетальдегид содержание воды в реакционной зоне должно лежать в пределах 4–10 мас. % от общего количества реагентов. Повышение температуры также усиливает гидролиз винилацетата. Оптимальная температура 100–300 °С.

Гидролизу также благоприятствует увеличение продолжительности реакции и содержание Pd в растворе катализатора. Продолжи-

тельность реакции, в свою очередь, определяется двумя факторами: эффективностью работы катализатора и относительным количеством циркулирующего газа. Содержание ионов Pd в растворе катализатора должно составлять 30–50 мг/л. Кроме окислительно-восстановительной системы в катализаторном растворе необходимо наличие ионов Cl^- и щелочного металла. Так как ионы Cl^- в процессе расходуются, то их необходимо пополнять подачей хлорида щелочного металла или HCl.

Наиболее оптимальное давление в процессе 3 МПа.

Существенное влияние на процесс оказывает парциальное давление этилена. Повышенное давление способствует растворению этилена в жидкой фазе, что ведет к увеличению скорости реакции, однако при этом возникают трудности, связанные с необходимостью быстрого удаления винилацетата из реакционной зоны.

При добавлении в уксусную кислоту таких соединений, как мочевина, амиды и другие, селективность процесса значительно возрастает.

В промышленности наибольшее применение получил **газофазный процесс получения винилацетата окислением этилена на твердом металлическом катализаторе**.

Катализатором в процессе выступает 0,1–0,2%-й Pd на оксиде алюминия или силикагеле. В циркулирующую уксусную кислоту добавляют ацетат щелочного металла. Процесс проводят в реакторе со стационарным слоем катализатора. Выход винилацетата составляет 150–200 кг/ч на 1 л катализатора.

Реакция протекает с высокой селективностью и практически без образования побочных продуктов (не более 0,5–2 % ацетальдегида и не более 0,5–2 % полимеров). Это объясняется малой скоростью гидролиза из-за низкой концентрации паров воды.

В промышленных условиях процесс проводят при температуре 160 °С и давлении 0,6 МПа путем пропускания этилена, паров уксусной кислоты и кислорода через слой катализатора (5–15 м) в вертикальном реакторе, охлаждаемом испаряющейся водой. Применяется нисходящий поток сырья. Превращение за проход 10–15 мас. % по этилену, 15–30 мас. % по уксусной кислоте и 60–90 мас. % по кислороду.

Рассмотрим технологическую схему процесса (рис. 7.3).

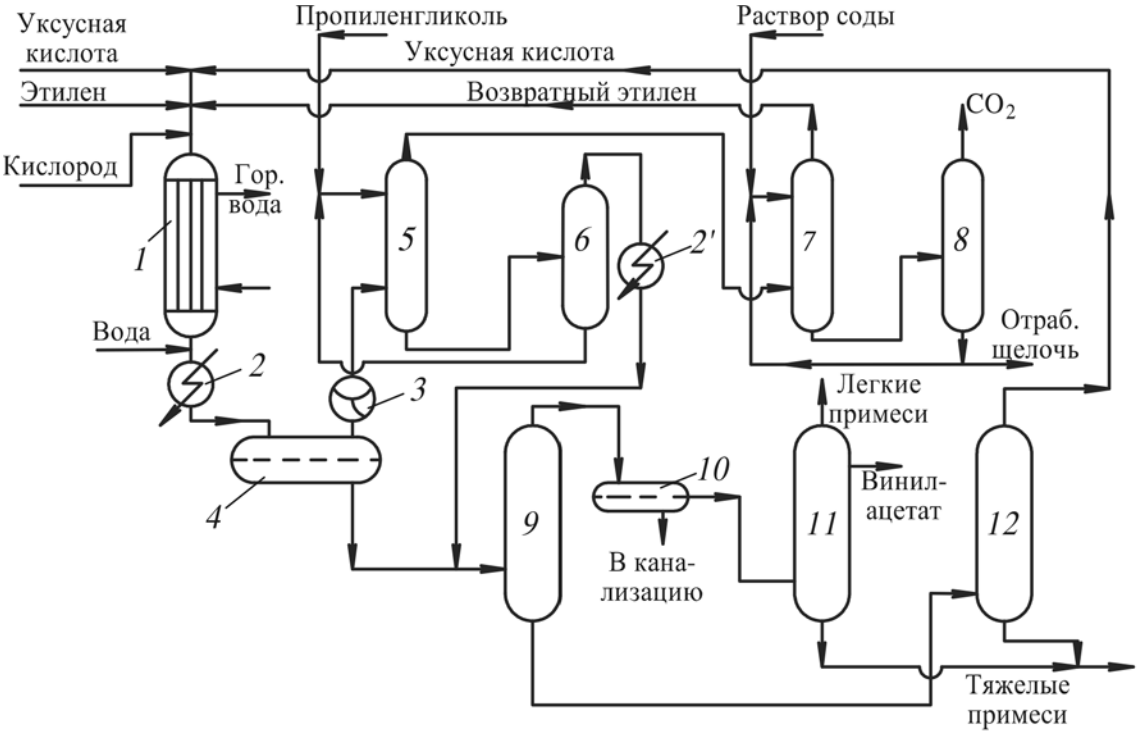


Рис. 7.3. Технологическая схема процесса производства винилацетата в присутствии металлического катализатора: *1* – реактор; *2*, *2′* – холодильники; *3* – компрессор; *4* – газосепаратор; *5* – абсорбер; *6*, *8* – десорберы; *7* – скруббер; *9* – колонна азеотропной дистилляции; *10* – отстойник; *11* – колонна для выделения товарного винилацетата; *12* – колонна для выделения уксусной кислоты

Согласно схеме свежий этилен, кислород, уксусная кислота и циркуляционные газы вводятся в вертикальный трубчатый реактор *1*. Трубы реактора заполнены катализатором, в межтрубном пространстве циркулирует горячая вода. На выходе из реактора (для закалки) подается холодная вода.

Продукты реакции охлаждаются в холодильнике *2* до 0 °С, далее конденсат отделяется от газа в сепараторе *4*. Несконденсировавшиеся газы после сжатия компрессором *3* подаются на абсорбцию пропиленгликолем при комнатной температуре в абсорбер *5*.

Газы, выходящие из абсорбера и содержащие непрореагировавший этилен и диоксид углерода, подвергаются очистке от диоксида углерода в скруббере *7*, орошаемом горячим раствором соды, с последующим выделением диоксида углерода в десорбере *8*. Этилен, очищенный от оксида углерода, возвращается в реактор на окисление. При смешении со свежим этиленом добавляется свежий кислород.

Абсорбированный винилацетат вместе с небольшим количеством уксусной кислоты из абсорбера *5* отгоняется от пропиленгликоля в десорбере *6* и после охлаждения и конденсации паров в холодильнике *2′* вместе с жидкими продуктами реакции, выделенными в сепараторе *4*, направляется на ректификацию в колонну *9*, где отгоняются легкие продукты, винилацетат и вода. Отгон поступает в отстойник *10*, где вода и органические продукты разделяются на 2 фазы. Органический слой идет в колонну *11*, в которой отгоняется ацетальдегид и вода, остаток – тяжелые примеси. Чистый винилацетат отбирается как боковой погон. Остаток из колонны *9* направляется в колонну *12*, из верхней части которой выходит рециркулирующая уксусная кислота, а из нижней части отбирается небольшое количество высококипящих побочных продуктов.

Преимущества процесса: высокая селективность и высокая чистота винилацетата.

7.2.2. Производство уксусной кислоты окислением *н*-бутенов

Процесс отличается высокой селективностью, которая достигается за счет ослабления центральной связи бутеновой цепочки при превращении смеси *н*-бутенов во вторбутилацетат. При окислительном

крекинге вторбутилацетата образуется три молекулы уксусной кислоты, одна из которых возвращается в цикл для образования ацетата:

$$\begin{matrix} CH_2{=}CHCH_2CH_3 \\ | \\ CH_3CH{=}CHCH_3 \end{matrix} + CH_3COOH \rightarrow \begin{matrix} CH_3CH_2CHCH_3 \\ | \\ OCOCH_3 \end{matrix} + 2O_2 \rightarrow 3CH_3COOH \quad (7.17)$$

Сырьем служит фракция *н*-бутенов, которую извлекают из фракции C_4 газов пиролиза.

Бутен-1 реагирует с уксусной кислотой быстрее, чем бутен-2, поэтому последний составляет основную массу *н*-бутенов, возвращаемых в цикл. Уксусную кислоту берут в полуторном избытке.

Рассмотрим технологическую схему получения уксусной кислоты через вторбутилацетат (рис. 7.4).

Процесс состоит из трех стадий:

– образование вторбутилацетата;

– окислительный крекинг вторбутилацетата;

– дистилляция продуктов реакции.

Первая стадия проводится в жидкой фазе в реакторе *1* при температуре 110 °С и давлении 1,5–2 МПа. Катализатор (анионообменная смола) вводится в реактор *1* в виде 20%-й суспензии в продуктах реакции этой стадии. Концентрация катализатора на уровне 10 мас. %. Продукты реакции после снижения давления до 0,7 МПа разделяются в газосепараторе *2* и поступают на центрифугу *3*, где идет отделение катализатора, и, пройдя через колонну с фильтрующей насадкой *4*, поступают в колонну *5*, где отгоняются непрореагировавшие углеводороды C_4, а из нижней части отбирается смесь вторбутилацетата и уксусной кислоты, направляемая на окислительный крекинг.

Смесь из колонны *5*, а также смесь непревращенного бутилацетата и промежуточных продуктов после дистилляции через теплообменник *7* подается в реактор *8*, представляющий собой безнасадочную колонну, имеющую в верхней части сепаратор *8′*. Воздух нагнетается компрессором *13* через сопла в нижнюю часть реактора *8*. Процесс идет при температуре 200 °С и давлении 6 МПа.

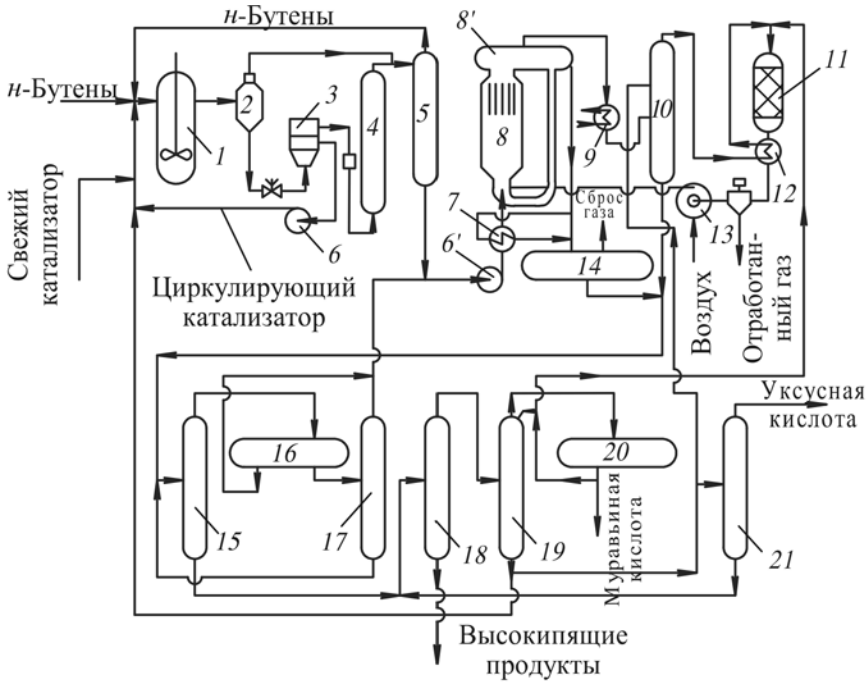


Рис. 7.4. Схема производства уксусной кислоты окислением *н*-бутенов: *1* – реактор; *2*, *8*, *14*, *20* – газосепараторы; *3* – центрифуга; *4* – колонна с фильтрующей насадкой; *5* – ректификационная колонна; *6* – циркуляционный насос; *6′* – сырьевой насос стадии окисления; *7*, *12* – теплообменники; *8* – реактор окислительного крекинга; *8′* – сепаратор реактора; *9* – котел-утилизатор; *10* – скруббер; *11* – печь; *13* – компрессор; *15* – колонна азеотропной дистилляции; *16*, *17* – отстойники; *18* – испаритель; *19* – колонна выделения муравьиной кислоты; *21* – колонна товарной уксусной кислоты

Продукты реакции из реактора *8* поступают в сепаратор *8′*. Несконденсировавшийся газ из сепаратора *8′* идет в котел-утилизатор *9*, скруббер *10*, орошаемый уксусной кислотой, для извлечения продуктов реакции.

Отходящий газ из скруббера *10* сжигается в печи *11* (температура 400 °С), а горячие топочные газы используются для нагрева в теплообменнике *12* отработанного газа и для привода воздушного компрессора *13*.

Жидкие продукты из сепаратора *8′* частично возвращаются в цикл. Основной их поток охлаждается в теплообменнике *7* и идет в сепаратор *14* для отделения растворенных газов.

Сырая уксусная кислота из сепаратора *14* смешивается с уксусной кислотой из скруббера *10* и поступает в колонну азеотропной перегонки *15*. Из верхней части колонны *15* отводится азеотроп вторбутилацет-вода и вместе с летучими продуктами поступает после конденсации в отстойники *16* и *17*. Непрореагировавшие вторбутилацетат и летучие продукты из отстойника *17* возвращаются в реактор *8*, а водная фаза поступает в колонну *15*. Выходящая из нижней части колонны *15* уксусная кислота отгоняется в испарителе *18* от высококипящих примесей и идет на удаление муравьиной кислоты в колонну *19*. Муравьиная кислота по возможности используется или сжигается в печи *11*.

Окончательная очистка уксусной кислоты проходит в колонне *21*, куб которой возвращается в испаритель *18*. Часть уксусной кислоты из колонны *19* без окончательной очистки идет в скруббер *10* для промывки реакционных газов и в реактор *1* для связывания *н*-бутенов во вторбутилацетат.

Товарная уксусная кислота содержит 99,7 % основного продукта. Примеси: муравьиная кислота (0,01 %), ацетальдегид (0,003 %), железо и сера (0,001 %).

На 1 т товарной уксусной кислоты расходуется 1,260 т бутан-бутеновой фракции с содержанием *н*-бутенов 84,4 %. Выход уксусной кислоты за проход составляет 44 % от пропущенных *н*-бутенов.

7.3. Окисление ненасыщенных углеводородов в карбонильные соединения. Получение ацетона и метилэтилкетона

Карбонильные соединения (альдегиды, кетоны) широко применяются в промышленности. Процессы присоединения и конденсации по карбонильной группе занимают важное место при проведении различных синтезов. На базе альдегидов и кетонов получают различные мономеры и исходные продукты для синтеза полимерных материалов (изопрена, пентаэритрита и др.), продукты органического синтеза (бутадиол-1,4; 2-этилгексанол, тетрагидрофуран), растворители (метилизобутилкетон, оксоланы).

Из альдегидов наибольшее значение имеют формальдегид, ацетальдегид, пропионовый, масляный и высшие альдегиды, непредельные альдегиды (акролеин, кротоновый). Из кетонов наибольшее распространение получили ацетон и МЭК.

В настоящее время карбонильные соединения получают путем окисления этилена и других олефинов в присутствии воды и $PdCl_2$ в одну стадию с образованием альдегида или кетона и выделением металлического Pd, далее окисляемого до двухвалентного:

$$CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{PdCl_2,\ H_2O} CH_3CHO + Pd + 2HCl; \qquad (7.18)$$

$$R{-}CH{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{PdCl_2,\ H_2O} RCOCH_3 + Pd + 2HCl; \qquad (7.19)$$

$$Pd + 2HCl + 0{,}5O_2 \rightarrow PdCl_2 + H_2O \qquad (7.20)$$

Подобно этилену, в указанных условиях и другие олефины окисляются в соответствующие альдегиды и кетоны. Так, пропилен дает ацетон и пропионовый альдегид, изобутилен – изомасляный альдегид и МЭК.

Соотношение получаемых продуктов зависит от условий реакции. В частности, соотношение пропионового альдегида и ацетона в продуктах реакции меняется от 1 : 7,2 до 1 : 1,2; масляного альдегида и МЭКа – от 1 : 11 до 1 : 4,8.

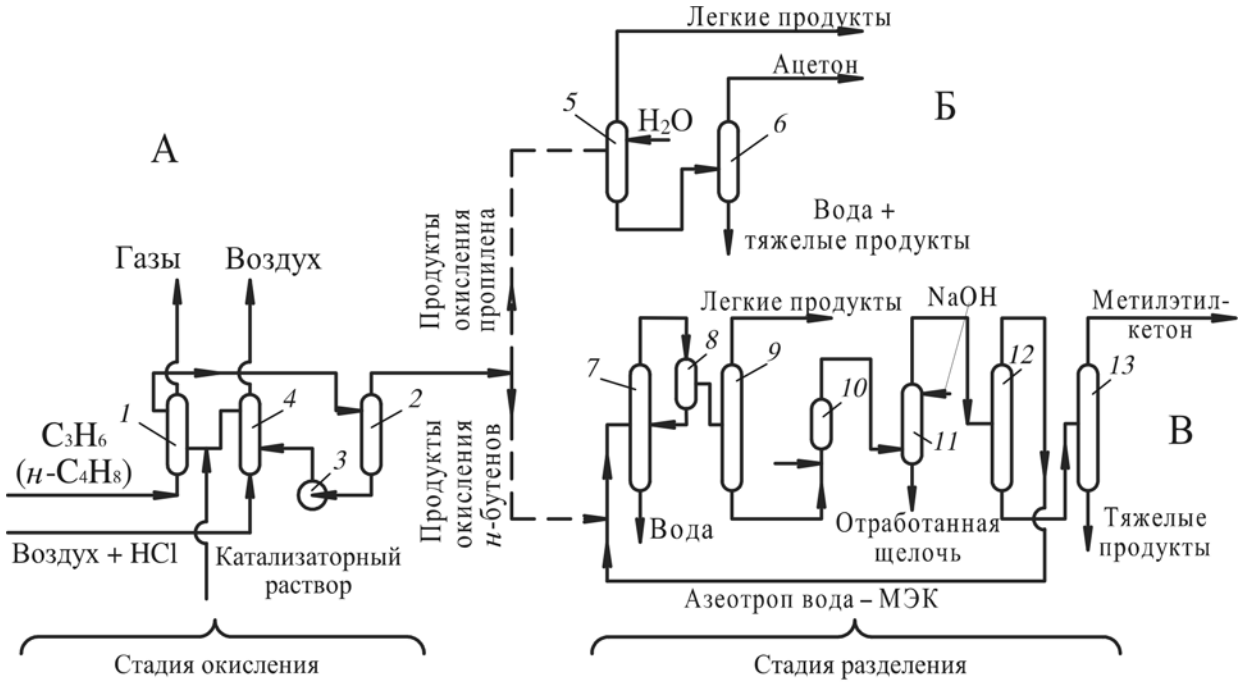


Рис. 7.5. Схема двухстадийного процесса производства ацетона и метилэтилкетона: А – блок окисления; Б – блок разделения продуктов окисления пропилена; В – блок разделения продуктов окисления *н*-бутенов. *1* – реактор; *2* – отпарная колонна; *3* – насос; *4* – регенератор; *5* – колонна экстрактивной дистилляции; *6* – колонна для выделения ацетона; *7* – колонна первичной ректификации; *8* – сепаратор; *9* – колонна для отгонки легких продуктов; *10* – контактный аппарат селективного гидрирования; *11* – скруббер щелочной промывки; *12* – колонна обезвоживания; *13* – колонна для выделения метилэтилкетона

Процессы получения ацетона и МЭКа ведут при температуре 90–120 °С и давлении 0,9–2 МПа.

Рассмотрим технологическую схему установки, которая состоит из блока окисления (А), одинакового для ацетона и МЭКа, и двух разных блоков разделения: (Б) – разделения продуктов окисления пропилена и выделения ацетона; (В) – разделения продуктов окисления *н*-бутенов и выделения МЭКа (рис. 7.5).

Согласно схеме олефинсодержащее сырье поступает в реактор *1*, где происходит его взаимодействие с циркулирующим катализаторным раствором. Отработанные газы выводятся из реактора *1*, а реакционная смесь направляется в отпарную колонну *2* для отделения целевого продукта – сырца от катализаторного раствора. Катализаторный раствор из куба колонны *2* насосом *3* подается для обработки воздухом в регенератор *4*, откуда его возвращают в реактор *1*.

Продукты окисления пропилена идут в колонну экстрактивной дистилляции *5*, в верхнюю часть которой подается вода. Из верхней части колонны *5* отводятся легкокипящие продукты, направляемые на дальнейшее разделение. Смесь воды, ацетона и высококипящих продуктов направляется в колонну *6*, из верхней части которой отбирается ацетон, а из нижней – вода и тяжелые примеси.

Продукты окисления *н*-бутенов со стадии окисления подаются в колонну *7*, где они отделяются от воды. Пары из колонны *7* охлаждаются в холодильнике и поступают в сепаратор *8*, из которого увлеченная вода возвращается обратно в колонну. Продукты окисления поступают в колонну *9*, где отгоняются легкокипящие компоненты. В кубе колонны *9* содержится МЭК, кротонный альдегид, *н*-масляный альдегид и хлорпроизводные. Все примеси подвергаются селективному гидрированию в контактном аппарате *10* и далее идут на щелочную промывку в скруббер *11*, из нижней части которого отводится отработанная щелочь. Верхний поток из скруббера *11* поступает в колонну *12*, где отгоняется вода, возвращаемая в колонну *7*. Продукты окисления из нижней части колонны *12* поступают в колонну *13*, из верхней части которой выходит МЭК, а из нижней – тяжелые примеси.

Глава 8
ПРОИЗВОДСТВО КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЕМ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

8.1. Получение кислородсодержащих продуктов окислением ароматических углеводородов. Общие сведения

Окислением ароматических углеводородов получают значительное количество различных многотоннажных продуктов, таких как фенол, крезолы, ароматические кетоны, малеиновый и фталевый ангидриды, одно-, двух- и многоосновные кислоты (ароматические).

Процессы окисления ароматических углеводородов проводят как в газовой, так и в жидкой фазах.

Методом газофазного (деструктивного) окисления в присутствии катализатора получают в основном ангидриды (малеиновый, фталевый и пиромеллитовый).

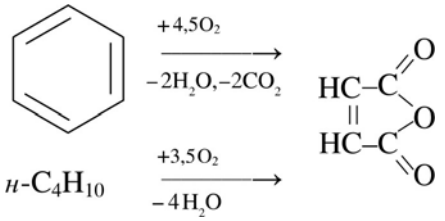
В жидкой фазе проводят окисление этилбензола и вторалкилбензолов в гидропероксиды, окисление метилбензолов и *н*-алкилбензолов в карбонильные соединения и ароматические кислоты.

8.2. Газофазное окисление ароматических углеводородов. Получение фталевого ангидрида

Газофазным окислением получают ангидриды (малеиновый, фталевый и пиромеллитовый) соответствующих ароматических углеводородов на ванадиевых катализаторах различной модификации. Особенно часто используется ванадий-калий-сульфатно-силикагелевый катализатор, который дополнительно активируется озоном и диоксидом серы.

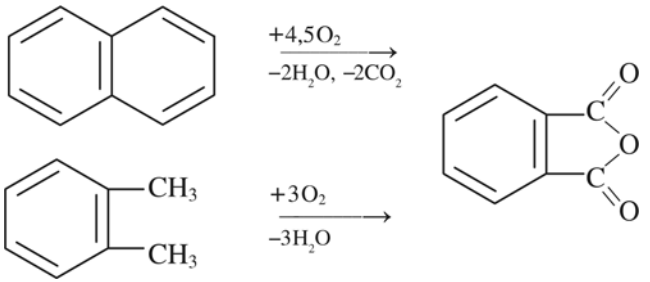
Побочные продукты: *п*-хиноны и алифатические кислоты. Однако главной побочной реакцией является полное окисление углеводорода до диоксида углерода и воды.

Малеиновый и фталевый ангидриды образуются при газофазном окислении метилбензолов, матилнафталинов, фенантрена и других углеводородов с конденсированными ядрами. В частности, малеиновый ангидрид получают окислением бензола и углеводородов фракции C_4:



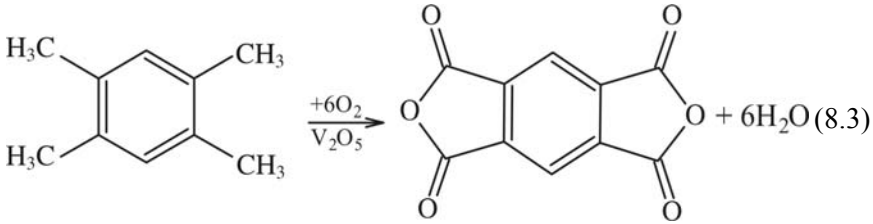
(8.1)

Фталевый ангидрид получают окислением нафталина и *о*-ксилола:



(8.2)

Пиромеллитовый диангидрид получают газофазным окислением дурола над оксидом пятивалентного ванадия (выход продукта 50 %):



(8.3)

Фталевый ангидрид является исходным сырьем для получения алкидных полимеров поликонденсацией его с глицерином, пентаэритритом и другими многоатомными спиртами. Эфиры C_4–C_8 спир-

тов и фталевой кислоты используются в качестве пластификаторов полимерных материалов, а метиловые и этиловые эфиры – как препараты против кровососущих насекомых. Применяется фталевый ангидрид и для производства красителей.

Основным сырьем для получения фталевого ангидрида газофазным способом окисления является нафталин и *о*-ксилол. В продуктах реакции наряду с фталевым ангидридом всегда содержатся *п*-нафтохинон ($C_{10}H_6O_2$), бензойная кислота (C_6H_5COOH), малеиновый ангидрид, диоксид углерода и вода. Процесс парофазного окисления в основном ведут в стационарном слое катализатора.

Процесс окисления проводят как на оксиде ванадия (V_2O_5), плавленном или нанесенном на инертном носителе, так и на сложном ванадий-калий-сульфатно-силикагелевом катализаторе.

Рассмотрим технологическую схему получения фталевого ангидрида окислением нафталина или *о*-ксилола (рис. 8.1).

Согласно схеме очищенный и сжатый до 0,5–0,7 МПа и нагретый до 140–160 °С воздух подают в испаритель *1*. Туда же поступает сырье (нафталин или *о*-ксилол). Смесь паров углеводорода и воздуха, пройдя теплообменник *2*, поступает в реактор с вертикальными трубками *3*, заполненными катализатором. Тепло реакции отводится расплавом солей (натрий-нитратная смесь) и используется для получения пара высокого давления в котле-утилизаторе *4*.

Выходящие из реактора продукты окисления, содержащие пары фталевого ангидрида, охлаждаются в котле-утилизаторе *4*, далее в теплообменнике *2*, где тепло расходуется для подогрева сырьевой смеси, и в вакуумном холодильнике *5* до температуры, на несколько градусов превышающей температуру конденсации фталевого ангидрида (ФА).

Затем продукты реакции проходят через один из двух поочередно переключаемых конденсаторов с оребренными трубами специальной конструкции *6* и *6′*. Сырой ФА, отлагающийся на поверхностях конденсаторов, периодически выплавляют и выводят в приемную емкость *7*. Выходящие из конденсаторов *6* и *6′* газы после водной промывки сжигаются или выбрасываются.

Сырой ФА предварительно очищают при атмосферном или пониженном давлении в колонне предварительной очистки *8* и направляют

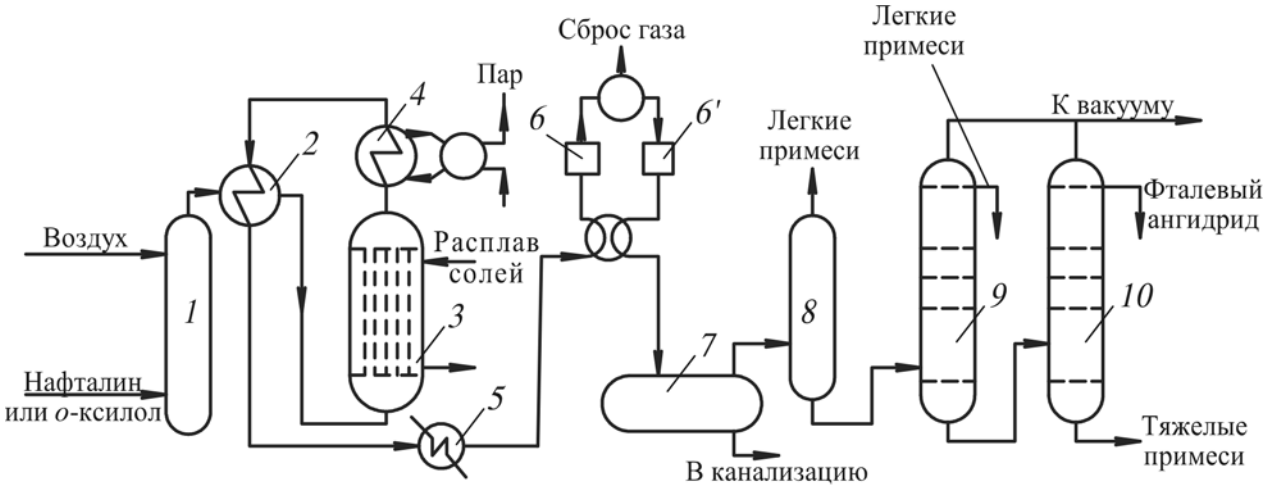


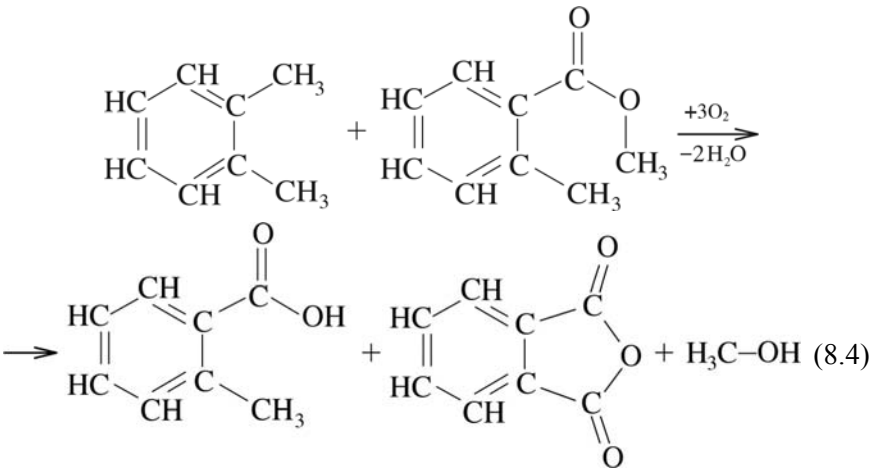
Рис. 8.1. Технологическая схема производства фталевого ангидрида окислением нафталина или *о*-ксилола: *1* – испаритель; *2* – теплообменник; *3* – реактор; *4* – котел-утилизатор; *5* – холодильник; *6*, *6′* – попеременно переключаемые конденсаторы; *7* – емкость фталиевого ангидрида-сырца; *8* – колонна предварительной очистки фиалиевого ангидрида; *9* – ректификационная колонна выделения легких примесей; *10* – ректификационная колонна выделения товарного фталиевого ангидрида

в две вакуумные колонны *9* и *10*. В колонне *9* идет удаление легких примесей, а в колонне *10* – высококипящих.

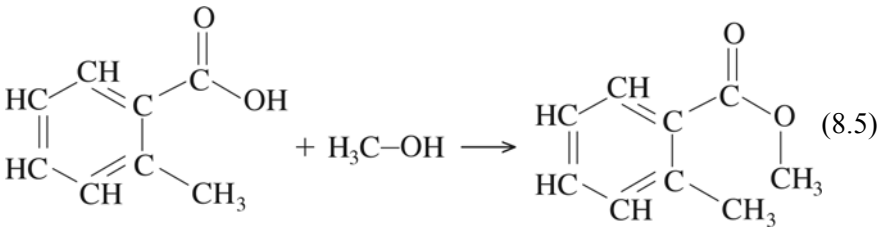
ФА выделяется в виде дистиллята из верхней части колонны *10*. Получаемый ФА выпускается в чешуйчатом или гранулированном виде с содержанием основного вещества не менее 99,8–99,5 %, МА – не более 0,05 %, бензойной кислоты – до 0,05 %.

8.3. Технология жидкофазного получения фталевого ангидрида

Процесс идет по следующим реакциям:



(8.4)



(8.5)

Реакция протекает с высокой скоростью. За 0,5 часа 55 % ксилола окисляется в ФА.

Рассмотрим технологическую схему процесса (рис. 8.2).

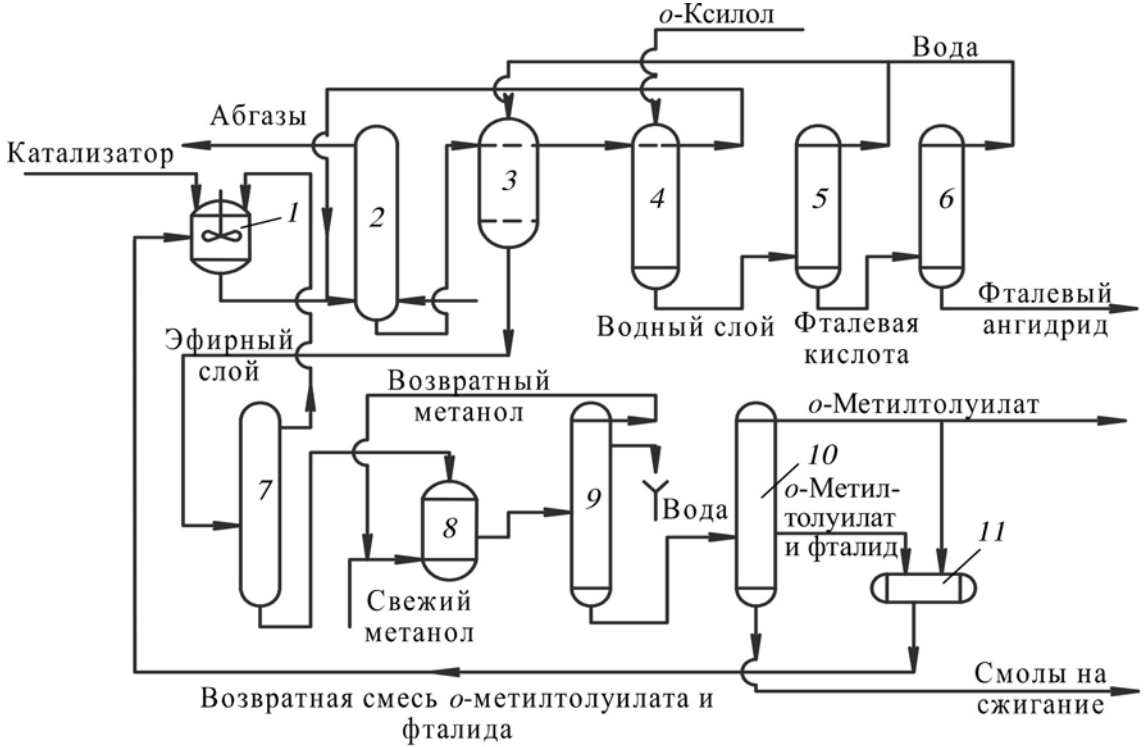


Рис. 8.2. Принципиальная технологическая схема получения фталиевого ангидрида жидкофазным окислением *о*-ксилола: *1* – аппарат для приготовления катализатора; *2* – реактор; *3* – гидратор; *4* – экстрактор для промывки *о*-ксилолом; *5* – кристаллизатор; *6* – дегидратор; *7*, *9*, *10* – ректификационные колонны; *8* – этерификатор; *11* – промежуточная емкость

Согласно схеме совместное окисление *о*-ксилола и *о*-метилтолуилата производится кислородом воздуха в барботажном реакторе *2*, куда подается сжатый воздух и раствор катализатора. Оксидат в гидраторе *3* при температуре 100–105 °С и небольшом избыточном давлении подвергается гидролизу водой, поступающей из кристаллизатора *5* и дегидратора *6*.

Для извлечения *о*-толуоловой кислоты и фталида полученный водный раствор *о*-фталевой кислоты подвергается экстракции *о*-ксилолом в экстракторе *4* с вибрационной насадкой.

В вакуумном кристаллизаторе *5* выделяется *о*-фталевая кислота, которая проходит гидроциклон и в виде концентрированной суспензии поступает в дегидратор-плавитель *6*, где правращается в ФА. Расплавленный ангидрид дегидрируется на вальцовых кристаллизаторах.

Полученный при гидролизе в гидраторе *3* эфирный слой направляется на ректификацию в колонну *7*, из верхней части которой отбирают возвратный *о*-ксилол и *о*-метилтолуилат, которые подают в аппарат *1* на приготовление катализатора. Остаток из колонны *7*, содержащий *о*-толуиловую кислоту, поступает в этерификатор *8* на этерификацию метанолом, которую проводят при температуре 230 °С и давлении 2,5 МПа.

Из этерификатора *8* реакционная масса направляется на ректификацию в колонну *9*, из верхней части которой отгоняется метанол, возвращаемый в этерификатор *8*. Продукт колонны *9* поступает на ректификацию в колонну *10*, из верхней части которой выделяется *о*-метилтолуилат, направляемый через емкость *11* на приготовление катализатора в аппарат *1*. Кубовый остаток колонны *10* идет на сжигание.

8.4. Получение фенола окислением изопропилбензола. Кумольный метод

Из фенолов наибольшее значение имеет простейший фенол C_6H_5OH, являющийся одним из важнейших продуктов синтеза. Основная часть фенола перерабатывается в фенолформальдегидные смолы, полиэпоксиды и другие полимеры. Фенол служит исходным сырьем для получения адипиновой кислоты и капролактама, неио-

ногенных ПАВ и СМС, присадок к маслам, гербецидов, лекарственных веществ и других продуктов.

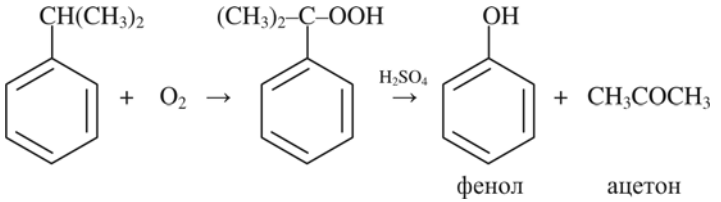
Фенол получают различными методами, из которых промышленное применение нашли следующие:

– окисление изопропилбензола с получением фенола и ацетона;

– окисление толуола.

Более 90 % фенола в мире получают кумольным методом через окисление изопропилбензола. Рассмотрим этот метод.

Процесс протекает по следующим реакциям:



(8.6)

Технология была разработана в нашей стране. Первые промышленные установки были построены в СССР в 1949 г., а за рубежом – только в 1954 г.

Основные стадии процесса:

– окисление изопропилбензола (ИПБ) в гидропероксид (ГП);

– концентрирование гидропероксида ИПБ;

– кислотное разложение ГП;

– ректификация продуктов разложения.

Рассмотрим технологическое оформление названных стадий.

8.4.1. Окисление изопропилбензола

Процесс окисления ИПБ проводится в жидкой фазе при температуре 110–130 °С в присутствии инициатора – гидропероксида изопропилбензола (ГП ИПБ). Процесс идет по радикально-цепному механизму.

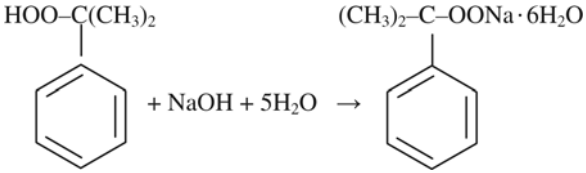
Большое значение имеет чистота исходного ИПБ. Он не должен содержать фенола, сернистых и ненасыщенных соединений. На про-

цесс окисления ИПБ оказывает влияние pH среды: скорость реакции возрастает в щелочной среде.

Для окисления ИПБ применяют реакторы: колонного типа, с перемешивающим устройством и эрлифтного типа.

8.4.2. Стадия выделения гидропероксида ИПБ

ГП может быть извлечен из реакционной массы окисления химическими и физическими методами. В первом случае ГП обрабатывают NaOH и переводят в твердую натриевую соль, которую затем отфильтровывают:



(8.7)

От увлеченного осадком маточного раствора соль промывают легким растворителем или растворяют в воде.

Из водно-щелочного раствора ГП выделяют в виде мутного маслянистого слоя путем пропускания через раствор диоксида углерода. В итоге получают 97–98%-й концентрат ГП.

Физический метод выделения ГП сводится к его концентрированию перегонкой. Реакционная масса после окисления подвергается двухступенчатой ректификации под вакуумом для отгонки непрореагировавшего ИПБ и воды. Концентрированный ГП содержит 90–93 % основного вещества.

Физический метод имеет преимущества перед химическим.

В отечественной практике используют реакторы колонного типа и каскады реакторов с перемешивающим устройством.

Рассмотрим технологическую схему процесса (рис. 8.3).

Согласно схеме смесь свежего и возвратного ИПБ, содержащего 2–3 % ГП, из емкости *6* поступает в теплообменник *3*, где нагревается

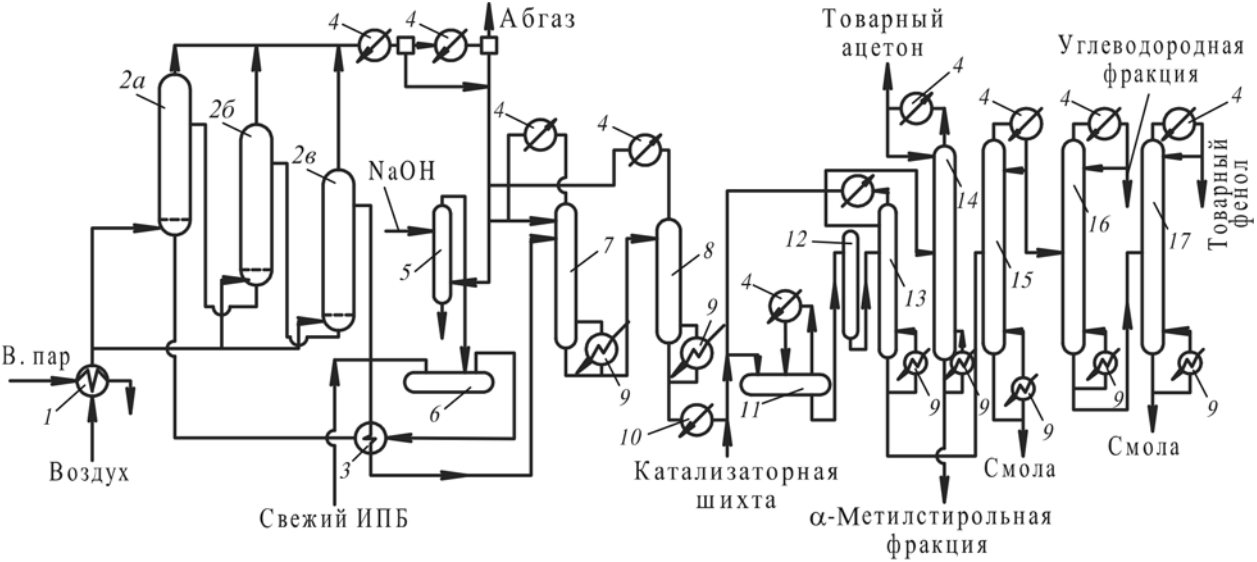


Рис. 8.3. Технологическая схема производства фенола и ацетона кумольным методом: *1* – подогреватель воздуха; *2а*, *2б*, *2в* – реакторы окисления ИПБ; *3* – теплообменник; *4* – конденсаторы; *5* – колонна щелочной очистки; *6* – емкость окислительной шихты; *7* – колонна концентрирования; *8* – колонна укрепления; *9* – кипятильники; *10* – холодильник; *11* – реактор разложения ГП ИПБ; *12* – скруббер; *13–17* – ректификационные колонны

за счет тепла реакционной массы окисления, и далее – в первый по ходу реактор *2а*. Реакционная масса из каждого реактора направляется в последующий *2б* и *2в*, а сжатый воздух, нагретый до 110 °С в подогревателе *1*, подается в нижнюю часть каждого из трех реакторов.

Давление в реакторах поддерживается на уровне 0,3–0,5 МПа, температура 120–130 °С. Для отвода тепла реакции в каждом реакторе установлены змеевики водяного охлаждения, через которые прокачивается умягченная вода.

Отработанный воздух выводится сверху из каждого реактора и направляется общим потоком в систему конденсаторов *4*, охлаждаемых водой и рассолом, где конденсируется ИПБ. Конденсат стекает в колонну промывки щелочью *5*.

Реакционная масса окисления из колонны *2в* направляется через теплообменник *3* последовательно в колонны концентрирования и укрепления ГП *7* и *8*, работающие под вакуумом.

Пары ИПБ из колонн *7* и *8* конденсируются, и после нейтрализации муравьиной кислоты в промывателе *5* изопропилбензол через емкость *6* возвращается на окисление.

8.4.3. Разложение гидропероксида изопропилбензола

Разложение ГП идет под действием серной кислоты с выделением тепла, в связи с чем в реакторе должен быть предусмотрен интенсивный отвод тепла для поддержания оптимальной температуры.

Для предотвращения неконтролируемого процесса (подъем температуры и давления может привести к взрыву) концентрированный ГП разбавляют циркулирующим разбавителем. В качестве разбавителя используют продукты реакции. Разложение ГП идет с использованием реакторов двух типов: адиабатического и изотермического.

Согласно схеме (см. рис. 8.3) ГП через холодильник *10* направляется в реактор *11* на разложение. Туда же поступает катализатор (50%-ный раствор серной кислоты в ацетоне). Разложение осуществляют в избытке ацетона при температуре 60 °С.

Тепло реакции разложения ГП отводится путем частичного испарения ацетона. Пары ацетона конденсируются в соответствующем конденсаторе и возвращаются в реактор *11*. Продукты разложения из реактора *11* подаются на нейтрализацию в скруббер *12*, откуда нейтрализованная масса направляется на ректификацию. В колонне *13* отгоняется ацетон-сырец. Часть его возвращается в колонну *13* на орошение, остальное – в колонну *14*, из верхней части которой отбирается товарный ацетон, а с одной из верхних тарелок – ацетон, подаваемый в реактор *11* для разбавления и отвода тепла реакции. Из нижней части колонны *14* отбирается α-метилстирольная фракция.

Остаток колонны *13* направляется в колонну *15*, где отгоняется фенол с примесью низкокипящих компонентов (ИПБ и α-метилстирол). Кубовый остаток выводится из системы, а пары после конденсации поступают в колонну *16*, из верхней части которой отбирается углеводородная фракция, а из нижней – фенол-сырец, направляемый в колонну *17* для выделения товарного фенола. Куб колонны *17* содержит ацетон, диметилфенилкарбинол, димер α-метилстирола и смолы.

Большое значение в процессе имеет использование побочных продуктов – их реконверсия в фенол. Особенно это относится к фенольной смоле.

По одному из способов фенольную смолу гидрируют метановодородной фракцией на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при температуре 350 °С и давлении 4,9 МПа. Далее гидрогенизат подвергается ректификации с выделением ИПБ (до 49 %), фенола (до 23 %) и ЭБ (до 13 %) (проценты приведены на исходную смолу).

По другому методу фенольную смолу подвергают ректификации под вакуумом. При этом происходит частичная деструкция кумилфенола с образованием фенола и α-метилстирола и деполимеризация части димера α-метилстирола. Одновременно диметилфенилкарбинол дегидрируется и превращается в α-метилстирол, который выделяется ректификацией. Выделяют также фенол-сырец, возвращаемый в основную систему ректификации, и ацетофенон.

Глава 9
СИНТЕЗ МЕТАНОЛА

9.1. Механизм синтеза метанола

Синтез метанола из CO и H_2 на оксиде цинка в качестве катализатора был разработан Патаром в 1921 г.

Промышленное производство синтетического метанола началось с 1923 г. в Германии (осуществлено фирмой «Баденская анилиновая и содовая фабрика» – *BASF*), с 1927 г. – в США и с 1934 г. – в России на Новомосковском химическом комбинате из водяного газа, получаемого газификацией кокса. Процесс проводился под давлением 25–35 МПа на оксидном цинкхромовом катализаторе при температуре 320–380 °С.

В 1960-х гг. в Англии был разработан и освоен промышленный синтез метанола под давлением около 5 МПа на оксидном медьсодержащем катализаторе при температуре 220–310 °С. Обязательным условием хорошей работы низкотемпературного катализатора является наличие в газовой смеси синтеза метанола диоксида углерода (4–5 об. %) для поддержания высокой активности катализатора. При более высоких температурах происходит рекристаллизация катализатора и его активность падает.

Синтез метанола при давлении 5–10 МПа получил наиболее широкое применение, старый метод производства метанола при высоком давлении утрачивает практическое значение.

Имеются сведения о катализаторе синтеза метанола, состоящем из интерметаллида торий – медь, на котором при 6 МПа и 280 °С и объемном соотношении $H_2 : CO = 16 : 1$ образуется до 40 мол. % метанола.

Для синтеза метанола предложены также промотированные цинком медные катализаторы Ренея, которые получают выщелачиванием алюминий-медь-цинковых сплавов. Эти катализаторы имеют высокую активность и селективность, приводят к образованию димети-

лового эфира, что может оказаться благоприятным, если смесь метанола и диметилового эфира используется, например, в производстве бензина по способу «Мобил».

Взаимодействие водорода с оксидами углерода обратимо и протекает с выделением теплоты:

$$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH, \qquad \Delta H_{298}^\circ = -90{,}3 \text{ кДж}; \qquad (9.1)$$

$$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O, \qquad \Delta H_{298}^\circ = -49{,}4 \text{ кДж}. \qquad (9.2)$$

Энтальпия реакции взаимодействия монооксида углерода с водородом незначительно возрастает с повышением температуры и давления. Кроме этих реакций, при синтезе метанола протекает и эндотермическая обратимая реакция диоксида углерода и водорода:

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O, \qquad \Delta H_{298}^\circ = -41{,}0 \text{ кДж}. \qquad (9.3)$$

Механизм образования метанола из оксидов углерода и водорода сложен и до конца не выяснен. Достаточно отметить, что в литературе приводится более десяти кинетических уравнений синтеза метанола, отражающих различные схемы механизма процесса.

В течение почти 70 лет механизм синтеза метанола из CO и H_2 (или CO_2 и H_2) трактовался как последовательное восстановление оксидов углерода водородом:

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O; \qquad (9.4)$$

$$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH \qquad (9.5)$$

Справедливость этой схемы подтверждалась многочисленными прямыми и косвенными факторами.

Было предложено несколько механизмов образования метанола из CO и H_2 на активных центрах катализатора (M). Например, для цинкхромовых катализаторов предусматривается образование промежуточных гидроксилметила (I) или метоксида (II) по схемам:

$$M + CO \rightarrow MCO; \qquad (9.6)$$

$$2M + H_2 \rightarrow 2MH; \qquad (9.7)$$

$$MCO + MH \rightarrow MCHO + M; \qquad (9.8)$$

$$MCO + MH \rightarrow MCH_2OM; \quad (9.9)$$

$$MCH_2OH + MH \rightarrow MCH_2OH + 2M; \quad (9.10)$$

(I)

$$MCH_2OH + MH \rightarrow CH_3OH + 2M; \quad (9.11)$$

$$MCHO + MH \rightarrow CH_2O + 2M; \quad (9.12)$$

$$CH_2O + MH \rightarrow CH_3OM; \quad (9.13)$$

(II)

$$CH_3OM + MH \rightarrow CH_3OH + 2M \quad (9.14)$$

Справедливость этих схем подтверждалась многочисленными прямыми и косвенными факторами.

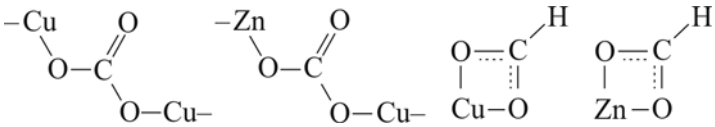
Исследования механизма синтеза метанола, проведенные в нашей стране в 1970–80-х гг., показали, что на оксидных катализаторах, в частности на медьсодержащих, возможно образование метанола также из диоксида углерода, присутствующего в исходной смеси или образующегося по реакции конверсии оксида углерода водой:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2; \quad (9.15)$$

$$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \quad (9.16)$$

Главными особенностями данной схемы являются окислительно-восстановительный характер синтеза метанола и его цикличность.

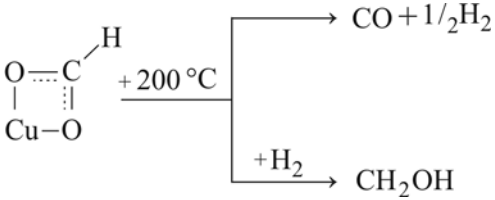
Полагают, что образование метанола может происходить через стадию образования карбонатных и формиатных комплексов на поверхности медьсодержащего катализатора, обнаруженных спектральными методами:



(9.17)

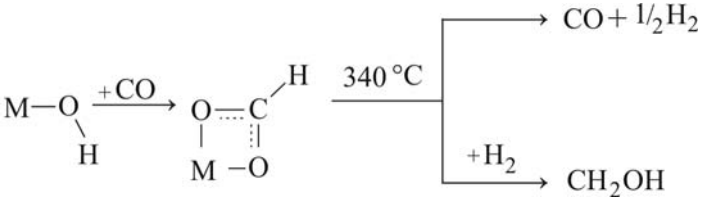
Карбонатные комплексы при гидрировании превращаются в метанол и формиатные комплексы. Формиатные комплексы склонны к распаду и гидрированию в метанол.

1. Формиаты, адсорбированные на атомах Cu:



(9.18)

2. Формиаты, адсорбированные на атомах Zn и Al с участием OH-группы:

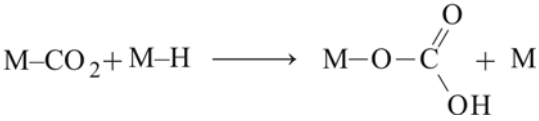


(9.19)

Схему механизма превращения CO_2 в CH_3OH с участием H_2 на катализаторе $Cu–ZnO/Al_2O_3$ можно представить следующим образом:

$$CO_2 + M \leftrightarrow M–CO_2; \quad (9.20)$$

$$H_2 + 2M \leftrightarrow 2M–H; \quad (9.21)$$



(9.22)



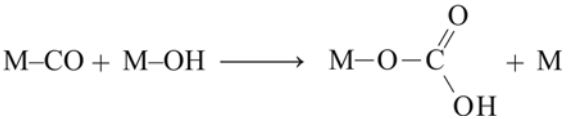
(9.23)

$$M–O–CH_2OH + M–H \rightarrow CH_3OH + M–O–M \quad (9.24)$$

На поверхности катализатора формиаты находятся в монодентатной и бидентатной формах, а реакция образования метанола протекает через лимитирующую стадию гидрирования формиата на меди.

Образование формиатов, возможно, также происходит по реакциям с участием оксида углерода:

$$M + CO \leftrightarrow M–CO; \quad (9.25)$$



(9.26)

Формиатные комплексы, по-видимому, могут образовываться с различными скоростями из смеси $CO_2 + H_2$ и $CO + H_2$. Возможно, этими различиями и объясняются разные скорости синтеза CH_3OH из этих смесей на разных катализаторах и в разных условиях.

Возможны и другие схемы механизма образования метанола, так как на поверхности катализатора были обнаружены группы Cu–H, Cu–OH, Cu–CO, Cu–CHO. Дальнейшие исследования, по-видимому, дадут однозначный ответ на вопрос о механизме образования метанола из синтез-газа.

9.2. Основные закономерности процесса

Влияние температуры и давления. Цинкхромовые катализаторы работают при температуре 330–400 °С и давлении 20–40 МПа; медно-цинковые – при температуре 220–270 °С и давлении 5–10 МПа.

Выбор рабочего давления в указанных диапазонах определяется кроме температуры составом синтез-газа, заданной производительностью и скоростью побочных реакций (в частности, метанообразования); выбор температуры – активностью катализатора и конструкцией реактора.

Влияние объемной скорости синтез-газа. С увеличением объемной скорости синтез-газа, особенно в интервале 10 000–40 000 $ч^{-1}$, выход метанола и производительность катализатора сначала растут, а затем проходят через максимум.

Влияние рециркуляции газа. Степень превращения синтез-газа за проход через реактор составляет 15–50 %, что определяется положением равновесия реакции образования метанола в выбранных условиях синтеза, продолжительностью контакта и допустимым перепадом температуры по слою катализатора при адиабатическом

режиме процесса. Поэтому все промышленные установки работают с рециркуляцией газа после отделения от него воды и метанола. Для определения коэффициента рециркуляции предложена формула

$$U_G = U_E \frac{1+\Phi}{1+\Phi\left(1-\dfrac{C_\text{a}}{C_0}\right)}, \qquad (9.27)$$

где U_G – общая степень превращения CO;

U_E – степень превращения CO за проход;

Ф – коэффициент рециркуляции;

C_0 – концентрация CO во входящем газе, мол. %;

C_a – концентрация CO в отходящем газе после конденсации воды и метанола, мол. %.

Рециркуляция позволяет регулировать тепловой режим реактора и состав синтез-газа.

Состав синтез-газа. В процессах высокого давления используют синтез-газ, обогащенный водородом (H_2 : CO = (10–12) : 1). Отимальный состав синтез-газа для процессов низкого давления H_2 : CO ≈ 3,5 : 1.

Избыток водорода по отношению к стехиометрическому позволяет повысить скорость реакции, улучшить качество метанола-сырца и ограничить содержание инертных компонентов.

Концентрация CO в синтез-газе составляет 5–25 об. %. Это объясняется тем, что с повышением концентрации CO увеличивается тепловыделение. Содержание CO_2 поддерживается в пределах 2–5 об. %.

В промышленности применяется следующий оптимальный режим синтеза метанола на цинкхромовом катализаторе [(2,5–3,3) ZnO × × $ZnCr_2O_4$]: температура 360–380 °C, давление 30 МПа, объемное соотношение H_2 : CO = 6, объемная скорость газа (35–40) · 103 $ч^{-1}$; на низкотемпературных медьсодержащих катализаторах (CuO – 52–54; ZnO – 24–28; $A1_2O_3$ – 5–6 мас. %) температура 260–280 °C, давление 5–10 МПа, объемная скорость газа (5–35) · 103 $ч^{-1}$, объемное соотношение (H_2 + CO_2) : (CO + CO_2) = 0,5–5,0.

9.3. Технологические схемы процесса

Промышленные установки синтеза метанола представляют собой крупные агрегаты мощностью 600–900 т/сут. Строятся установки мощностью 1500–2000 т/сут с использованием энерготехнологического принципа максимально возможного использования теплоты химической реакции.

Основным аппаратом блока синтеза является реактор, обычно полочного или трубчатого типа. Подробно реакторы и другая аппаратура установок синтеза метанола описаны в работе [7].

Принципиальная энерготехнологическая схема агрегата синтеза метанола мощностью 900 т/сут показана на рис. 9.1.

Природный газ под давлением 1,2 МПа разделяется на два потока. Первый поток смешивают с продувочными газами синтеза метанола в отношении 8 : 1 и через сепаратор и компрессор направляют в огневой подогреватель и далее в блок очистки от сернистых соединений. Очищенный газ (содержание соединений серы менее 0,5 мг/м^3) смешивают с CO_2 в соотношении $CO_2 : CH_4 = 0{,}3–0{,}35$ и с водяным паром в соотношении $H_2O : CH_4 = 3{,}0–3{,}5$ и через подогреватель направляют в конвертер. Влажный конвертированный газ поступает в котел-утилизатор, где охлаждается до 280 °С, проходит последовательно подогреватели воды, охлаждается и отделяется от конденсата, дожимается компрессором до 5,5 МПа, смешивается с циркуляционным газом и через теплообменник и огневой подогреватель направляется в реактор синтеза метанола. Продукты синтеза через теплообменник и воздушный холодильник поступают в сепаратор метанола-сырца. Газ направляют на циркуляцию, а метанол-сырец на дистилляцию.

На рис. 9.2 представлены три типа реакторов синтеза метанола при пониженном давлении (5–10 МПа), различающиеся способами расположения катализатора и охлаждения.

В реакторе с закалочными устройствами используется конструкция с несколькими слоями катализатора. Предварительно нагретая смесь рециркулируемого и свежего газа ($CO + H_2$) подается в различные слои катализатора, разделенные закалочными устройствами для предотвращения перегревов. В большинстве случаев после

реактора стоит котел-утилизатор, в котором используется основное количество теплоты реакций.

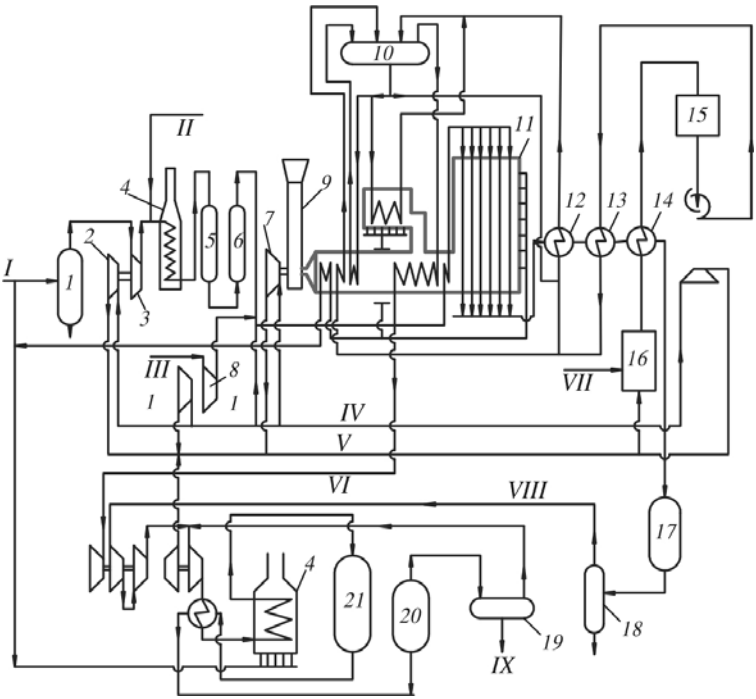


Рис. 9.1. Принципиальная технологическая схема агрегата синтеза метанола мощностью 900 т/сут: *1* – сепаратор; *2* – паровая турбина; *3* – турбокомпрессор природного газа; *4* – огневые подогреватели; *5* – реактор сероочистки; *6* – адсорбер; *7* – паровые турбины; *8* – компрессор CO_2; *9* – дымовая труба; *10* – паросборник; *11* – трубчатая печь; *12* – котел-утилизатор; *13* – подогреватель; *14* – экономайзер; *15* – установка деаэрации; *16* – водоподготовка; *17* – воздушный конденсатор; *18* – сепаратор синтез-газа; *19* – сепаратор; *20* – воздушный холодильник колонны синтеза; *21* – колонна синтеза метанола. Потоки: *I* – природный газ; *II* – продувочный газ синтеза; *III* – CO_2; *IV* – пар, 4 МПа; *V* – пар, 0,4 МПа; *VI* – пар, 10,4 МПа; *VII* – вода; *VIII* – конвертированный газ на синтез; *IX* – метанол-сырец

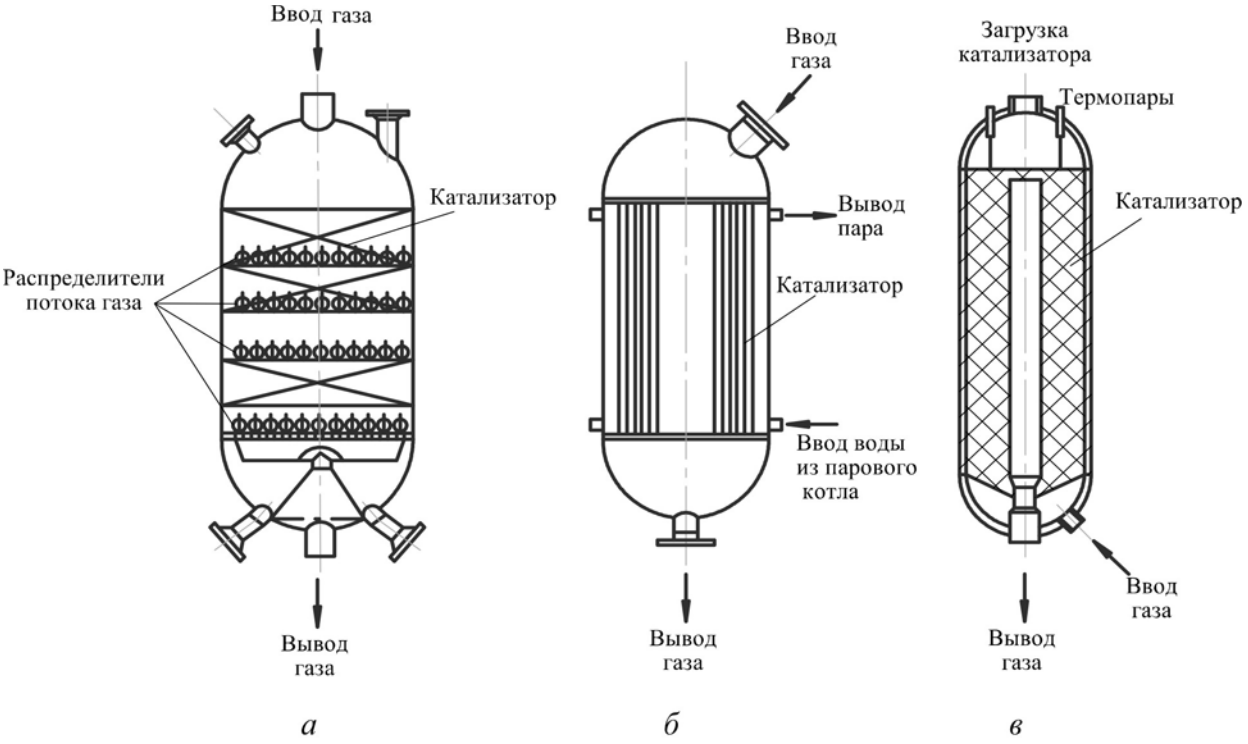


Рис. 9.2. Реакторы синтеза метанола при низком давлении: *а* – реактор с закалочным устройством; *б* – трубчатый реактор; *в* – однослойный реактор с радиальным потоком

В трубчатом реакторе (см. рис. 9.2, *б*) катализатор, находящийся в трубках, охлаждается водой, поступающей в межтрубное пространство.

В однослойном реакторе с радиальным потоком (см. рис. 9.2, *в*) катализатор расположен в виде вертикального кольцевого слоя. Радиальный поток газов, создаваемый в реакторе, обеспечивает незначительное падение давления и позволяет экономить энергию при работе компрессора рециркуляции.

Производство метанола в мире в начале XXI в. составило около 30 млн т в год.

Основной областью применения метанола является получение формальдегида (свыше 40 %). Метанол также используется в синтезе уксусной кислоты, сложных эфиров (в частности, диметилфталата), простых эфиров (МТБЭ, МТАЭ и др.), метилгалогенидов, аминов, ионообменных смол, в качестве растворителя, экстрагента и добавки к моторным бензинам. В дополнение к традиционным областям потребления значительными могут стать в будущем потребности в метаноле в новых областях, таких как энергетика, синтез белка, продуцируемого одноклеточными организмами.

Глава 10
РАЗРАБОТКА МАЛОСТАДИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕТИЧЕСКИЕ ДИЗЕЛЬНЫЕ И РЕАКТИВНЫЕ ТОПЛИВА НА МАЛОГАБАРИТНЫХ УСТАНОВКАХ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

10.1. Цель разработки и основание требований к технологии. Обзор проблемы

Как показывает анализ состояния топливно-энергетического комплекса России, проблема получения моторных топлив из природного газа и из других источников газообразного углеводородного сырья (как альтернатива падающей и дорожающей нефтедобыче) должна рассматриваться в качестве локальной со сравнительно небольшими единичными масштабами соответствующих производств. Это позволит при ограниченных капиталовложениях, которые под силу потенциальным потребителям, за относительно короткие сроки решить проблему автономного обеспечения их моторными топливами.

В то же время существует большое количество удаленных и рассредоточенных потребителей в местах добычи, транспортировки и производства углеводородных газов, куда доставка жидкого моторного топлива автотранспортом и по продуктопроводам неэкономична, и, следовательно, крайне остро стоит проблема обеспечения моторным топливом таких потребителей. Поэтому весьма целесообразным является автономное производство жидкого моторного топлива путем углубленной переработки имеющегося местного газообразного углеводородного сырья, что крайне важно для значительной части регионов России.

При этом принципиально важным является тот факт, что существенная часть этого сырья (13–17 % от общих запасов газа) прихо-

дится на долю низконапорных скважин и забалансовых месторождений, которые не эксплуатируются ввиду неэкономичности транспортировки газа из этих месторождений в магистральный трубопровод высокого давления, что требовало бы предварительного компримирования, являющегося весьма энерго- и капиталоемким процессом. Следует подчеркнуть, что из 1195 месторождений 880 являются мелкими, в том числе 187 законсервированы, 110 подготовлены к промышленной эксплуатации, но не разрабатываются. Таким образом, если технология переработки могла бы базироваться на низком исходном давлении газа (без его предварительного компримирования), то применение этой технологии даст огромное дополнительное преимущество в виде значительного расширения ресурсной базы природного газа за счет появляющейся возможности автономного использования низконапорных и забалансовых месторождений.

Что касается целевого продукта технологии, то с учетом протяженности дорог России и трудности создания в ряде отдаленных регионов плотной сети автозаправочных станций задачей технологии должно являться получение топлива, обладающего максимальной калорийностью (чтобы обеспечить наибольшую длину независимого пробега) и возможностью полностью использовать существующую инфраструктуру заправочной сети, хранения топлива и моторостроения. Этим обоим требованиям одновременно отвечают синтетические жидкие топлива (СЖТ), причем углеводородного типа (УСЖТ). Синтетические топлива неуглеводородного типа, т.е. оксигенаты (метанол, диметиловый эфир и др.), имеют теплотворную способность примерно вдвое меньшую, чем у углеводородных. Непосредственное применение природного газа, сжатого до максимального давления 20 МПа, в качестве топлива (КПГ – компримированный природный газ) обеспечивает объемную теплотворную способность $Q = 7{,}2$ МДж/л, что примерно в 5 раз ниже, чем у стандартного (в том числе и синтетического) жидкого моторного топлива. Ограничивающим фактором является также значительный балластный вес баллонов даже в случае применения новейших металлопластиковых материалов. Сжиженный метан в качестве моторного топлива (СПГ –

сжиженный природный газ) по удельным энергетическим характеристикам не уступает УСЖТ (по объемным энергетическим характеристикам уступает почти вдвое), но необходимость применения криогенных емкостей (температура нормального кипения метана $t_{кип}$ = = –162 °С, т.е. перепад температур на стенке сосуда может достигать 200 °С) существенно усложняет проблему доставки и хранения топлива, при этом хранение принципиально может носить только временный характер. Энергетические и эксплуатационные преимущества синтетических жидких топлив углеводородного типа отражены в табл. 10.1 [1] (в которой $Q_{нсг, м}$ – низшая удельная теплота сгорания, МДж/кг; d – плотность, кг/л; $Q_{нсг, об}$ – низшая объемная теплота сгорания, МДж/л; данные о теплоте сгорания для всех топлив, кроме КПГ, соответствуют отсчету от состояния в жидкой фазе).

Как видно из табл. 10.1, важнейшими преимуществами УСЖТ по сравнению с оксигенатами, КПГ, СПГ, СНГ (сжиженный нефтяной газ) являются энергетические показатели, а также тот факт, что применение УСЖТ полностью вписывается в уже существующую инфраструктуру заправочной сети, хранения и моторостроения, не требуя никаких дополнительных вложений в эти сферы. Использование же оксигенатов, КПГ и СПГ требует пусть и не принципиального, но тем не менее переоборудования двигателей и, что самое существенное, создания новой заправочной сети.

Вышеизложенное определяет цель разработки – создание малостадийной технологии переработки природного газа в синтетические и реактивные топлива на малогабаритных установках низкого давления для:

1) автономного обеспечения моторным топливом небольших удаленных и рассредоточенных потребителей в местах добычи или транспортировки природного газа, куда доставка жидкого топлива автотранспортом и по продуктопроводам неэкономична;

2) существенного расширения ресурсной базы природного газа за счет возможности применения установок (без какого бы то ни было предварительного компримирования газа) на низконапорных и забалансовых месторождениях, содержащих значительную часть от общих запасов газа, а также на локальных сетях после ГРС.

Таблица 10.1

Энергетические и эксплуатационные характеристики моторных топлив

Топливо	$Q_{нсг, м}$, МДж/кг	d, кг/л	$Q_{нсг, об}$, МДж/л	Условия хранения		Температура самовоспламенения t, °С	Цетановое число	Октановое число	КПВ, %
				P, атм	t, С				
Нефтяные Углеводородные МТ	43–46	0,76–0,84	35–36	норм.	норм.	250	40–55	75–98	0,6–7
Синтетические Углеводородные МТ				норм.	норм.	250	40–55	75–98	0,6–7
КПГ				200	норм.	650	–	130	5–15
				норм.	–162	650	–	130	5–15
СПГ									
СНГ				8	норм.	365–470	–	100	2–9
Метанол				норм.	норм.	450	5	111	5–26
Этанол				норм.	норм.	420	8	108	3–15
ДМЭ				5	норм.	235	55–60	–	3–18

В соответствии с этой целью разрабатываемая технология должна отвечать следующим требованиям:

– минимальное число стадий, определяемое максимальной конверсией в каждой стадии в однопроходном режиме, что обеспечивает экономичность в создании, простоту и возможность эксплуатации установок в полевых условиях;

– низкое давление процесса (не более 10–12 атм), что обусловливает возможность его ведения при давлении, соответствующем исходному давлению природного газа без предварительного его компримирования на низконапорных скважинах, а также на локальных сетях после ГРС;

– производство углеводородного моторного топлива, которое одновременно:

- обладает максимальной теплотворной способностью;
- обеспечивает возможность использования существующей инфраструктуры заправочной сети, хранения и моторостроения;

– экологическая чистота процесса, характеризующаяся отсутствием (или предельной минимизацией) вредных выбросов и стоков;

– высокие эксплуатационные и экологические характеристики получаемого синтетического жидкого топлива – оптимальные цетановое число для дизельных и люминометрическое число для реактивных топлив, регулируемые значения температуры застывания и холодной вязкости для работы в северных условиях, отсутствие серы и ароматики;

– гибкое регулирование мощности – требуемая производительность одного модуля малогабаритной установки от 5 тыс. т синтетического топлива в год с возможностью кратного масштабирования (10, 15, ..., 30 тыс. т/год);

– экономические показатели: срок окупаемости 3–5 лет, рентабельность (с учетом существующих ставок налогообложения, цен на природный газ и моторное топливо) не менее 15–16 %.

Многие известные фирмы ведут работы в направлении получения СЖТ – *Shell*, *Texaco*, *Gulf Badgeг*, *Mobil*, *Sasol*, *Mossgas*, *Exxon*, *Amoco*, *Haldor Topsoe*, *Lurgi*, *Ruhг-Chemie*, существенные и эффективные усилия предприняты в последнее время в Японии и Италии.

Заводы *Sasol-I*, II, III в ЮАР (4 млн т/год), построенные с помощью фирм *Lurgi*, и *Ruhr-Chemie* (ФРГ), реализуют процесс газификации угля, а в настоящее время (фирма *Mossgas*) – и конверсии природного газа шельфовых месторождений, с последующим синтезом Фишера – Тропша; недостатком (применительно к нашей задаче) является относительно низкая селективность процесса по целевому продукту, характеризующемуся весьма хаотичным набором углеводородов с невысоким выходом моторных топлив.

В Новой Зеландии по технологии фирм *Mobil* и Lurgi (*MTG – Methanol to Gasoline*) построен завод по производству моторного топлива из природного газа через синтез-газ и метанол (0,75 млн т/год), однако только бензиновых фракций.

Последнее относится и к процессу *TIGAS* (*Topsoe Integrated Gasoline Synthesis*) датской фирмы *Haldor Topsoe A/5* (*HTAS*), опытная установка в Хьюстоне, США (1 т/сут).

При этом продукты как *MTG*, так и *TIGAS* содержат значительные количества экологически неприемлемой для современных (а тем более перспективных) моторных топлив ароматики (что привело к остановке бензиновой стадии завода *Mobil*).

Прогрессивные технологии получения дизельных и реактивных топлив предложены фирмами *Shell* и *Gulf Badger*.

Процесс *SMDS* (*Shell Middle Distillate Synthesis*) дает получение из синтез-газа тяжелых предельных углеводородов (н-парафины $C \geq 20$), но они не могут быть моторным топливом, поэтому необходима специальная стадия гидрокрекинга всего полученного продукта. По данной технологии фирмой *Shell* в Малайзии построен крупнотоннажный завод (0,6 млн т/год).

По технологии MOGD) (*Methanol – Olefins-Gasoline*, *Diesel*; фирмы *Mobil*, *Sasol*, *Gulf Badger*) синтез осуществляется в основном через неопределенные углеводороды (олефины), которые для получения МТ целиком должны пройти стадии олигомеризации и гидростабилизации.

Анализ современного состояния разработок показал, что каждая из них предлагает многостадийный процесс, направленный либо на

обеспечение широкого спектра потребностей химической технологии и не преследует цели высокого выхода моторных фракций ,либо на производство промежуточного продукта (например, средних дистиллятов С ≥ 20 или метанола), который для получения моторных топлив требует полной переработки и, соответственно, необходимых дополнительных стадий технологии.

10.2. Технология получения моторных топлив из метана

В предлагаемой разработке полностью использован имеющийся мировой опыт. Таким образом, степень технологической неопределенности процесса предельно низка. Однако прямое использование технологический схем крупномасштабного производства – прежде всего в силу многостадийности существующих процессов – было бы крайне неэффективно. Поэтому указанная выше цель разработки потребовала новых научных и инженерно-технических решений.

Разрабатываемый процесс включает в себя последовательно две основные стадии:

– получение синтез-газа, осуществляемое комбинированной (H_2O/CO_2) конверсией метана ($P \approx 1$ МПа, $t = 180…2000$ °С), позволяющей непосредственно в однопроходном процессе получать высокие выходы этих фракций (С7 – С20) с хорошими эксплуатационными и экологическими показателями;

– а также (при необходимости) стандартную стадию фракционирования.

На рис. 10.1 представлена принципиальная схема технологии с необходимыми пояснениями, блоки 1–4 на схеме соответствуют основной технологии, блоки 5–7 являются дополнительными – при специальных требованиях к топливу.

Малостадийность процесса обеспечивается отсутствием рециклинга по основному технологическому потоку (за счет максимальных выходов целевых продуктов в однопроходном режиме) и отсутствием в основном варианте технологии стадий гидрооблагораживания (кондиционирования) – гидрокрекинга, гидростабилизации,

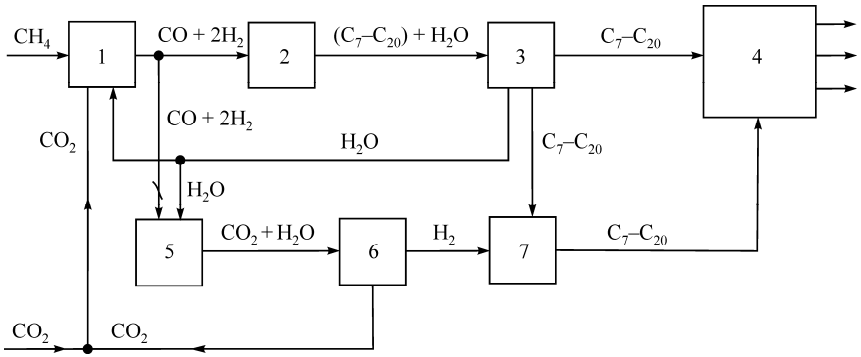


Рис 10.1. Принципиальная схема технологии получения моторных топлив: *1* – комбинированная (H_2O/CO_2) конверсия метана в синтез-газ ($CO + 2H_2$); *2* – селективный ФТ-синтез; *3* – разделение жидких продуктов (фракции C_7–C_{20}, H_2O; ВМП < 3 %, ROH: C1 – C6 < 2 %); *4* – разгонка полученных жидких углеводородов: ДТ, РТ, Б (соответственно дизельное топливо, реактивное топливо, бензин-растворитель); возможные дополнительные стадии (5–7) (при специальных требованиях к топливу): *5* – шифт-конверсия (получение H_2, CO_2); *6* – адсорбция-десорбция CO_2; *7* – гидрооблагораживание (гидрокрекинг, гидростабилизация, гидроизомеризация)

гидроизомеризации, а также в ряде случаев и стадии фракционирования получаемого продукта.

В основе технологического решения лежала, прежде всего, предварительная оптимизация термодинамических параметров с целью выявления режимов с максимальной термодинамической вероятностью получения топлива требуемого состава. Это позволило существенно облегчить и ускорить разработку высокоэффективных катализаторов (поскольку поиск осуществлялся в заранее заданном оптимальном диапазоне давлений и температур), обеспечивающих регулирование процесса по выходам, селективности, углеводородному составу и структуре целевого продукта с получением жидких углеводородов (непосредственно в синтезе) с высокими моторными и экологическими характеристиками.

Поскольку второй стадией процесса (синтез УСЖТ из синтез-газа) является синтез Фишера–Тропша по реакции (при получении парафиновых углеводородов)

$$n\mathrm{CO} + (2n + 1)\mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2} + n\mathrm{H_2O} + n\ (-165\ \text{кДж}), \qquad (10.1)$$

то оптимальным составом синтез-газа (целевой продукт первой стадии – конверсия природного газа в синтез-газ) является

$$\mathrm{H_2/CO} \approx 2.$$

Анализ методов конверсии метана в синтез-газ показал что с точки зрения выполнения условия (10.2), по степени конверсии метана за один проход (до 80–85 %), по уровню технологической отработки и приемлемости для рассредоточенных потребителей пароуглекислотная конверсия метана

$$3\mathrm{CH_4} + 2\mathrm{H_2O} + \mathrm{CO_2} + 659\ \text{кДж} \rightarrow 4(\mathrm{CO} + 2\mathrm{H_2}) \qquad (10.2)$$

является оптимальной. Условию (2) отвечают также различные виды парциального окисления метана [13]:

$$\mathrm{CH_4} + 1/2\mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{CO} + 2\mathrm{H_2} + 36\ \text{кДж}. \qquad (10.3)$$

Однако осложняющим фактором для применения этого процесса является необходимость кислородной станции, что связано с дополнительными технологическими и экономическими трудностями при эксплуатации в полевых условиях. Этот фактор будет играть существенную роль при любом методе получения кислорода (адиабатическое расширение, дросселирование, короткоцикловая адсорбция). Что касается мембранного метода разделения воздуха, то он сам по себе не может дать требуемого уровня сепарации (это же, но в меньшей степени, относится и к методу короткоцикловой адсорбции). Замена кислорода в качестве окислителя воздухом приводит к повышению давления процесса и опасности появления окислов азота в целевом продукте.

10.3. Варианты конверсии природного газа в синтез-газ

Парциальное окисление кислородом или воздухом ($\mathrm{H_2/CO} = 2$) подразделяется на два вида:

– каталитическое (*Haldor Topsoe*, *ATR* – каталитический автотермический риформинг *Topsoe*/*SBA*,

$t \approx 1000$ °С, $P \approx 3\ldots4$ МПа;

ИПГ АНК, низкотемпературное горение, катализатор – Co, 450 °C);

– некаталитическое (*Shell*, *Texaco*, $t \approx 1350$ °C, $P \approx 3…6$ МПа;

ИВТАН, химический реактор сжатия, $t \leq 2600$ °C, $P \leq 14$ МПа)

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2 + 36 \text{ кДж}. \quad (10.4)$$

Паровая конверсия также бывает двух видов:

– каталитическая (*Gulf Badger*, ГИАП, $t \approx 850$ °C, $P \approx 1…4$ МПа, катализатор – Ni);

– некаталитическая (ИВТАН, $t \approx 1000…1600$ °C, $P \leq 0{,}5$ МПа):

$$CH_4 + H_2O + 206 \text{ кДж} \rightarrow CO + 3H_2. \quad (10.5)$$

Углекислотная конверсия ($H_2/CO = 1$) – это каталитическая конверсия ($t \approx 850$ °C, $P \approx 2…3$ МПа, катализатор – Ni):

$$CH_4 + CO_2 + 247 \text{ кДж} \rightarrow 2CO + 3H_2. \quad (10.6)$$

Пароуглекислотная конверсия ($H_2/CO = 1$), или каталитическая (НЗСП, ГИАП, Химтехнология, ИВТАН, $t \approx 750…850$ °C, $P \leq 2$ МПа, катализатор – Ni, том числе ГИАП – 18 (12 % Ni), ГИАП 3 – 6 Н (6 % Ni), а также ГИАП – 3, 8, 16, 21):

$$2CH_4 + 2H_2O + 412 \text{ кДж} \rightarrow 2CO + 6H_2 \quad (H_2/CO = 3); \quad (10.7)$$

$$CH_4 + CO_2 + 247 \text{ кДж} \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad (H_2/CO = 1); \quad (10.8)$$

$$3CH_4 + 2H_2O + CO_2 + 659 \text{ кДж} \rightarrow 4CO + 8H_2 \quad (H_2/CO = 2). \quad (10.9)$$

Источником CO_2 и теплоты является реакция горения в печи конверсии:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + 802 \text{ кДж}, \quad (10.10)$$

а также в ряде случаев шифт-конверсия с реакцией сдвига ($t \approx 400$ °C, $P \leq 3$ МПа, катализатор Fe–Co):

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + 41\text{кДж}. \quad (10.11)$$

Парокислородная (паровоздушная) конверсия ($H_2/CO = 2{,}5$) – это каталитическая конверсия (*Mobil*, *Lurgi*, *Haldor Topsoe*, *Exxon*, ГИАП, $t \approx 900…950$ °C, $P \leq 2…4$ МПа, катализатор Ni):

$$2CH_4 + 1/2O_2 + H_2O + 169\ кДж \rightarrow 2CO + 5H_2. \qquad (10.12)$$

Селективное парциальное окисление кислородом – каталитическая горелка ($H_2/CO = 2$) – это каталитическая конверсия ($t \approx 800$ °C, $P = 1…4$ МПа, катализатор Pr_2RHO_7):

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2 + 36\ кДж \qquad (10.13)$$

без дальнейшего окисления продуктов в реакциях:

$$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 + 283\ кДж; \qquad (10.14)$$

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + 242\ кДж. \qquad (10.15)$$

Источником H_2O при пароуглекислотной конверсии является один из продуктов синтеза в реакторе *2*, что в значительной мере определяет безотходность всего процесса по выборам, т.е. его экологическую чистоту. Источником CO_2 являются продукты сгорания части метана в воздухе по реакции

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 802\ (кДж)$$

в печи конверсии (1 дополнительный моль метана на 3 моля метана, конвертируемого по реакции (3) с отмывкой CO_2 в надежной жидкостной абсорбционной системе с использованием МЭА (моноэтаноламина). В настоящее время для этой цели имеются схемы с применением также МДЭА (метилдиэтаноламин), селексола, ректизола. Реакция (10.5) обеспечивает также необходимое количество теплоты для эндотермической реакции конверсии (10.3). В случае необходимости использования вспомогательных стадий (блоки *5*–*7*) с целью получения водорода для гидрооблагораживания целевого продукта дополнительным источником CO_2 может использоваться шифт-конверсия по реакции сдвига в реакторе *5*:

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + 41\ кДж. \qquad (10.16)$$

Основой катализатора в пароуглекислотной конверсии является никель, в том числе используются хорошо апробированные катализаторы ГИАП-18 (12 % Ni), ГИАП-3-6Н (6 % Ni).

Разработка стадии конверсии для давлений, соответствующих исходным давлениям природного газа на низконапорных скважинах (P1МПа), позволяет осуществить проведение всего процесса (как конверсии природного газа в синтез-газ, так и синтеза жидких углеводородов из синтез-газа) при этом давлении и, следовательно, исключить какое бы то ни было компримирование природного газа на входе в блок конверсии *1* и синтез-газа между блоками конверсии *1* и синтеза *2* (см. рис. 10.1).

Таким образом, выбранная схема конверсии имеет следующие преимущества:

– обеспечение тонкой регулировки состава синтез-газа;

– практически замкнутый цикл технологии по воде (см. принципиальную схему на рис. 10.1), обеспечивающий исключение (или минимизацию) стоков реакционной воды из реактора синтеза и экологическую чистоту процесса;

– углекислый газ используется в технологическом цикле пароуглекислотной конверсии и таким образом минимизируются выбросы CO_2 в атмосферу;

– исключается потребность в кислороде или обогащенном воздухе, необходимая для большинства типов конверсии;

– отсутствие азота и его окислов в цикле целевого продукта.

Основная стадия процесса – синтез Фишера–Тропша жидких углеводородов из синтез-газа – осуществляется в Arge-редакторе с неподвижным слоем, который отличается достаточной надежностью и возможностью тщательного регулирования термодинамических параметров и условий теплоотвода в процессе. Последний фактор является весьма существенным из-за высокоэкзотермической реакции ФТ-синтеза (10.1).

Как было изложено выше, выполнена оптимизация термодинамических характеристик этого процесса с целью выявления режимов с максимальной термодинамической вероятностью получения топлива требуемого состава.

10.4. Катализаторы процесса

В основе селективных катализаторов синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода, созданных для данной технологии, лежат кобальтовые системы [19–12], в присутствии которых образуются преимущественно линейные алканы, что обеспечивает высокие моторные и экологические характеристики топлив. Выход и состав целевых продуктов синтеза зависят от состава катализатора и условий проведения синтеза [14–18], в частности, от температуры, давления, объемной скорости подачи синтез-газ. Катализаторы Со/носитель готовились согласно разработанному регламенту приготовления катализатора методом пропитки носителя водным раствором нитрата кобальта. Для приготовления катализаторов в качестве носителей использвали силикагель (SiO_2) марки КСК и γ-Al_2O_3. Содержание кобальта в катализаторах не превышало 15 мас.%. Носители предварительно прокаливали в потоке воздуха 5 ч при температуре 45 °С, катализатор предварительно восстанавливался в потоке водорода в течение 5 ч при P = 10 атм и t = 45 °С. Синтез углеводородов из СО и H_2 осуществляется в интервале температур 190–240 °С, в интервале давлений 1–15 атм и в интервале относительных объемных скоростей подачи синтез-газа 100–1200 $ч^{-1}$. Расчет молекулярно-массового распределения жидких продуктов синтеза осуществляется нахождением вероятности роста углеводородной цепи из уравнения Шультца–Флори:

$$\lg(m_N/N) = \lg(\ln 2\alpha) + (\lg\alpha)N,$$

где m_N – массовая доля парафина с углеродным номером N, рассчитанная по хроматограмме. Экспериментальные данные по молекулярно-массовому распределению линеаризовывались по методу наименьших квадратов, величина α определялась из угла наклона прямо на оси N.

Анализ влияния давления на синтез углеводородов из СО и H_2 в присутствии кобальтового катализатора проводился при оптимизированных предварительно двух других параметрах – при температуре 190–200 °С и объемной скорости подачи синтез-газа 300 $ч^{-1}$.

Согласно полученным данным, представленным на рис. 10.2, *а*, конверсия монооксида углерода равномерно возрастала с 20 до 86 % с ростом давления от 1 до 15 атм. Аналогичным образом изменялась удельная активность катализатора, отражающая количество монооксида углерода, прореагировавшего за единицу времени на 1 г активного компонента катализатора (Со). Продуктами синтеза углеводородов являются жидкие углеводороды (С5+), газообразные углеводороды (C_1–C_4), CO_2, H_2O. Повышение активности катализатора, обусловленное ростом давления в системе, привело к увеличению выходов всех продуктов синтеза. Однако если выход жидких углеводородов увеличивается значительно (при повышении давления с 1 до 15 атм этот показатель вырос в 4,7 раза, т.е. с 35 до 167 г/м^3), то общий выход газообразных продуктов (углеводородов С1–С4 и CO_2) возрос лишь с 7 до 15 г/м^3 (рис. 10.2, *б*). Это привело к тому, что селективность катализатора в отношении образования жидких углеводородов повысилась с 83 до 93 % (рис. 10.2, *в*). Селективность в отношении газов (например, метана) немного понизилась.

Таким образом, производительность кобальтового катализатора значительно возросла (рис. 10.2, *г*). При повышении давления с 1 до 15 атм этот показатель увеличился в 4,6 раза, т.е. с $12{,}6 \cdot 10^{-3}$ до $58{,}5 \cdot 10^{-3}$ г Кат.ч.

Повышение давления в системе приводило также к увеличению вероятности роста углеводородной цепи, выражаемой показателем α в уравнении Шультца–Флори. Этот фактор увеличивается с 0,62 до 0,83–0,84 при повышении давления с 1 до 10 атм и затем несколько снижается (до 0,74) при дальнейшем росте давления до 15 атм. Таким образом, оптимальная полимеризующая активность катализатора достигается при 10 атм, что составляет оптимизированную величину для процесса по давлению (рис. 10.2, *д*).

Анализ влияния относительной объемной скорости подачи синтез-газа на синтез углеводородов из СО и H_2, определяющий эффективность всего процесса в целом, осуществлялся в интервале 100–200 ч$^{-1}$, т.е. при условиях, заведомо удовлетворяющих любую перспективу развития процесса. Поскольку увеличение объемной скорости

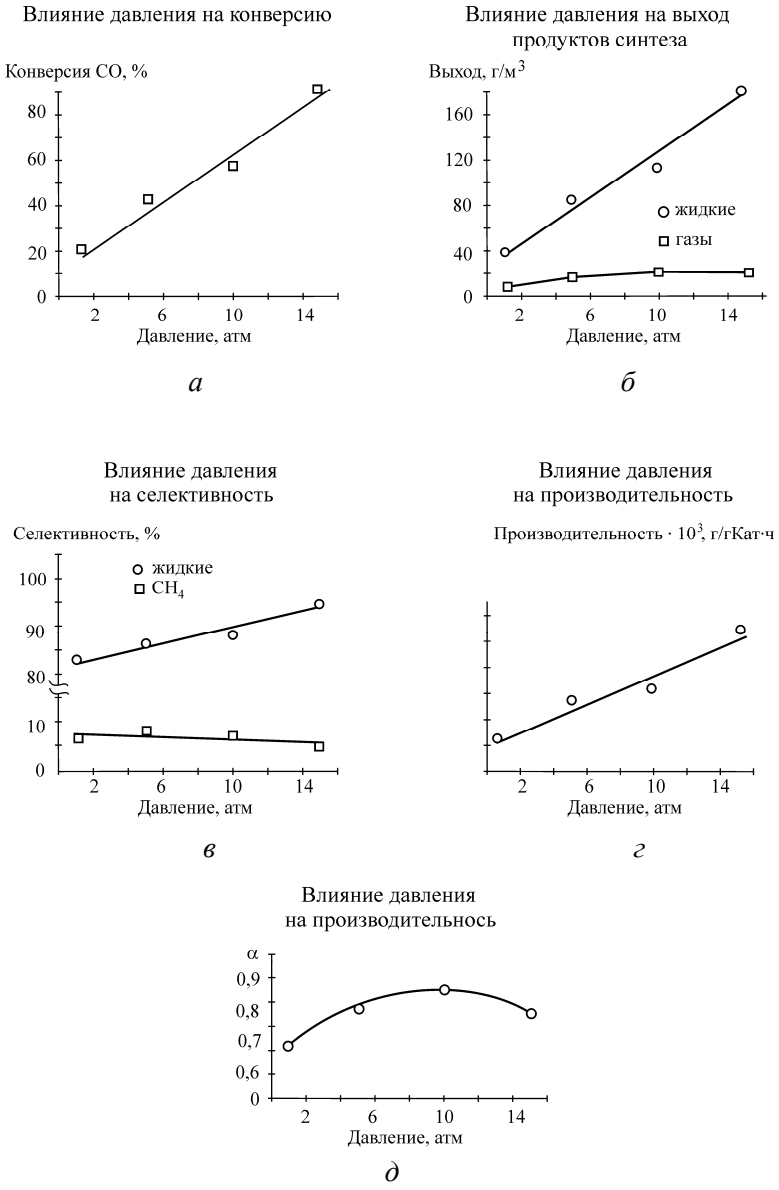


Рис. 10.2. Анализ влияния давления на характеристики процесса

подачи синтез-газа приводило к заметному снижению конверсии CO, одновременно с объемном скоростью осуществлялось повышение температуры синтеза с целью осуществления постоянной конверсии CO. При увеличении объемной скорости до 300, 600, 1200 $ч^{-1}$ соответственно температура составляла 190, 210, 220 °C.

Установлено, что повышение объемной скорости приводит к снижению образования жидких и повышению газообразных продуктов синтеза (рис. 10.3, *а*). Причем оба эти показателя изменились незначительно, в интервале 300–1200 $ч^{-1}$ выход жидких углеводородов снизился на 13 $г/м^3$, а выход газов возрос на 10 $г/м^3$.

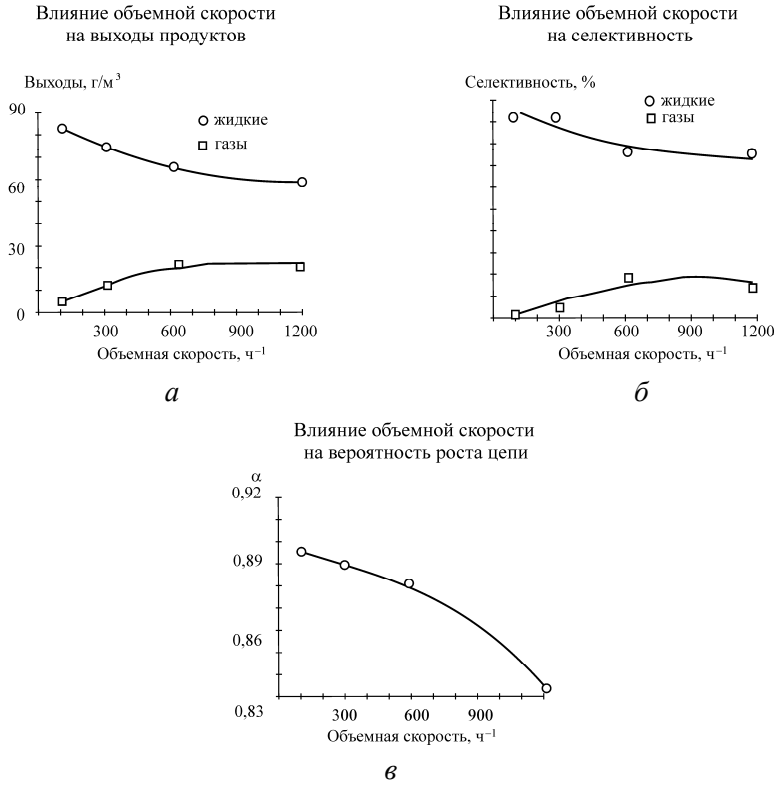


Рис. 10.3. Влияние объёмной скорости на характеристики поцесса синтеза

Таким образом, селективность в отношении образования жидких углеводородов уменьшилась с 89 до 76 % (рис. 10.3, *б*), а селективность в отношении образования газообразных продуктов повысилась, например, селективность в отношении образования метана возросла с 6 до 14 %. Естественно, что объемная скорость не оказывала влияния на производительность катализатора при условии, что конверсия CO поддерживалась постоянно. Производительность составляла $\approx 30 \cdot 10^{-3}$ г/гКат·ч.

Как и следовало ожидать, с увеличением объемной скорости подачи синтез-газа с 300 до 1200 $ч^{-1}$ уменьшилась вероятность роста углеводородной цепи: фактор α снизился с 0,89 до 0,83 (рис. 10.3, *в*).

Анализ влияния температуры синтеза углеводородов из CO и H_2 на его основные показатели было целесообразно провести, как следует из изложенного выше, при наибольшей скорости подачи синтез-газа (1200 $ч^{-1}$); температурный предел был повышен до 240 °C.

Как видно из рис. 10.4, *а*, повышение температуры синтеза с 210 до 240 °C приводит к увеличению удельной активности катализатора в 2,5 раза. Конверсия CO на катализаторе также равномерно возрастала с повышением температуры синтеза и при 240 °C в 2,5 раза превысила значение, соответствующее 210 °C.

Повышение активности катализатора приводило к увеличению выхода всех продуктов синтеза (рис. 10.4, *б*). Так, общий выход газообразных продуктов (т.е. C_1–C_4, и CO_2) равномерно возрастал во всем интервале температур и в целом повысился втрое (с 16 до 50 г/$м^3$). Выход жидких углеводородов, составлявший 26 г/$м^3$ при 210 °C, при 220 °C вырос в 2,5 раз (до 64 г/$м^3$), а затем изменялся мало и составил 64–67 г/$м^3$.

В результате селективность катализатора в отношении образования жидких углеводородов была максимальной (76 %) при 220 °C (рис. 10.4, *в*). При этой же температуре наблюдается минимальная селективность в отношении газообразования, например, этот показатель для метана составил 14 %.

Производительность кобальтового катализатора при повышении температуры с 210 до 220 °C возросла в 2,5 раза, т.е. с 12 до

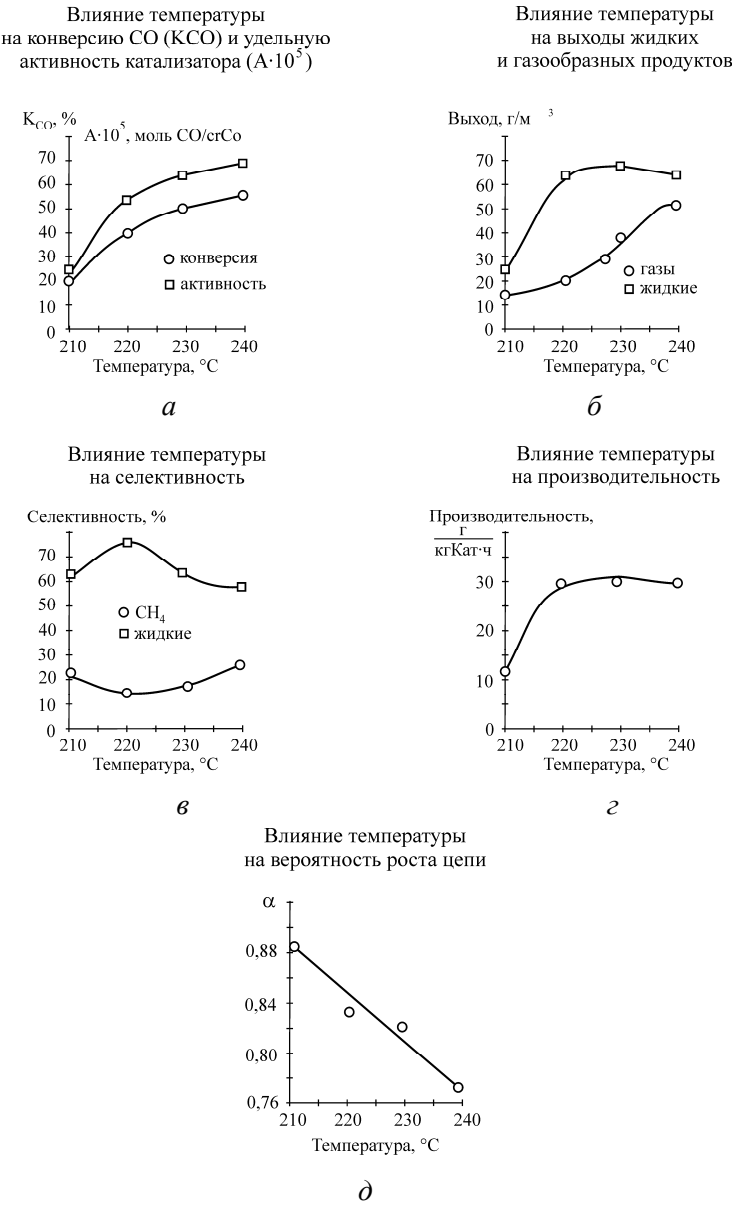


Рис. 10.4. Анализ влияния температуры на характеристики процесса синтеза

30 г/кгКат·ч (рис. 10.4, *г*). Дальнейшее повышение температуры синтеза практически не оказывало влияния на этот показатель.

Как и следовало ожидать, повышение температуры синтеза привело к снижению вероятности роста углеводородной цепи (рис. 10.4, *д*). При температуре 210 °С фактор α был довольно высоким и составил 0,88. При этом около 56 % жидких углеводородов приходилось на дизельную фракцию C_{11}–C_{18}. Однако повышение температуры на 30 °С привело к заметному снижению этого показателя, и доля этой фракции уменьшилась до 29 % (доля бензиновой фракции, т.е. углеводородов C_5–C_{10}, возросла с 30 до 66 %).

Обобщенные результаты представлены на рис. 10.5, где наглядно отражено, что выход жидких углеводородов (г/м^3 синтез-газа) возрастает при повышении давления и снижается при увеличении объемной скорости синтез-газа.

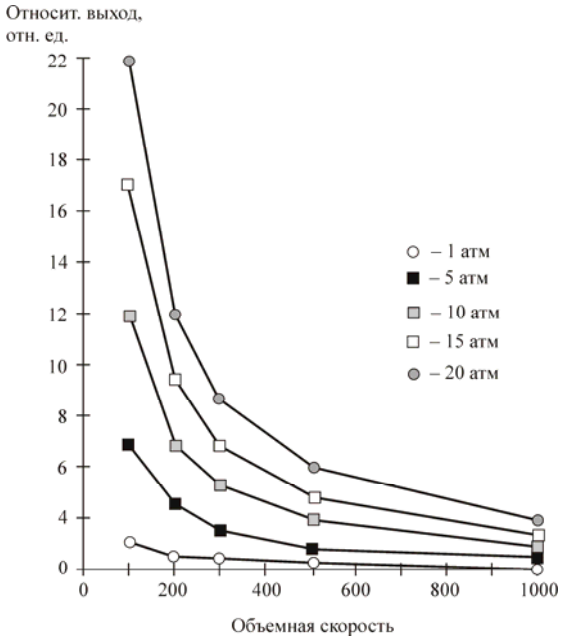


Рис. 10.5. Влияние давления и объёмной скорости на относительный выход жидких углеводородов

Показано, что при каждом давлении и каждой объемной скорости подачи синтез-газа существует оптимальная температура синтеза углеводородов из CO и H_2 в присутствии кобальтовых катализаторов, при которой наблюдаются наибольшие выход жидких углеводородов и селективность их образования.

Разработана модель, позволяющая оценить (прогнозировать) основные показатели процесса (выход жидких углеводородов, реальную и максимальную производительность) при различных условиях синтеза, не только включающих, но и существенно расширяющих условия испытаний, что повышает перспективные возможности технологии.

10.5. Технологическая схема переработки природного газа в жидкое топливо

Полученные результаты обеспечили следующие характеристики процесса, которые были положены в основу разработки технологической схемы:

– высокие выходы углеводородов 80–85 %, что исключает необходимость рециклинга;

– максимальная селективность в области вероятности роста цепей (ВРЦ) распределения Шультца–Флори α = 0,82…0,86, соответствующая наибольшим относительным выходам по дизельно-реактивным фракциям C_7–C_{20} (более 75 %), что исключает необходимость блока гидрокрекинга (в отличие от технологии *Shell*, где высокие выходы достигаются в области тяжелых парафинов, требующих для перевода их в моторные фракции дополнительной стадии гидрокрекинга);

– высокие цетановые числа дизельного топлива за счет низкого содержания олефинов (основной компонент –н-парафины), что позволяет исключить блок гидростабилизации продуктов синтеза;

– возможность регулирования содержания изопарафинов для существенного понижения температуры застывания и «холодной» вязкости топлива и получения зимних сортов дизельного топлива без дополнительного блока гидроизомеризации;

– выявленная в процессе испытаний возможность исключения в ряде случаев также и блока ректификации, т.е. сведение технологии к двухстадийному однопроходному режиму;

– высокая термостабильность каталитической системы с сохранением данных характеристик в течение года в условиях эксплуатации в Arge-реакторе с неподвижным слоем.

Технологическая схема установки для получения широкой дизельной фракции (двухстадийсный режим) представлена на рис. 10.6, *а*. Стадия фракционирования, необходимая при выделении отдельно реактивной (керосино-лигроиновой) и бензиновой фракции, представлена на рис. 10.7.

Стадия конверсии природного газа в синтез-газ. Природный газ с давлением до 1,2 МПа поступает в змеевиковый подогреватель Т1 (см. рис. 10.6) печи конверсии П, где нагревается дымовыми газами, отходящими от этой печи, до температуры 350–400 °С (все параметры технологических потоков указаны на схеме). Далее нагретый природный газ поступает в смеситель пара и газа М2, куда подается пар с давлением 1,5 МПа и температурой 200 °С из оборотной замкнутой системы. Из смесителя М2 парогазовая смесь поступает в змеевиковый подогреватель Т3 печи конверсии, где нагревается за счет тепла дымовых газов до температуры 500–570 °С. Углекислый газ давлением 1 МПа из системы выделения CO_2 поступает в змеевиковый подогреватель Т2, где нагревается за счет тепла дымовых газов до температуры 500–570 °С. Из подогревателя Т2 углекислый газ поступает в смеситель М1, куда подается также парогазовая смесь из подогревателя Т3.

Полученная парогазоуглекислотная смесь направляется из смесителя М1 в коллектор исходной смеси печи конверсии, из которого распределяется по *6* реакционным трубам. В реакционных трубах на никелевом катализаторе типа ГИАП-3-6Н (6 % Ni), ГИАП-18 и других происходит реакция взаимодействия метана (CH_4) с углекислым газом (CO_2) и водным паром (H_2O) с образованием водорода (H_2) и монооксида углерода (CO). Полученный конвертированный газ (синтез-газ) выходит из реакционных труб с температурой 750–850 °С

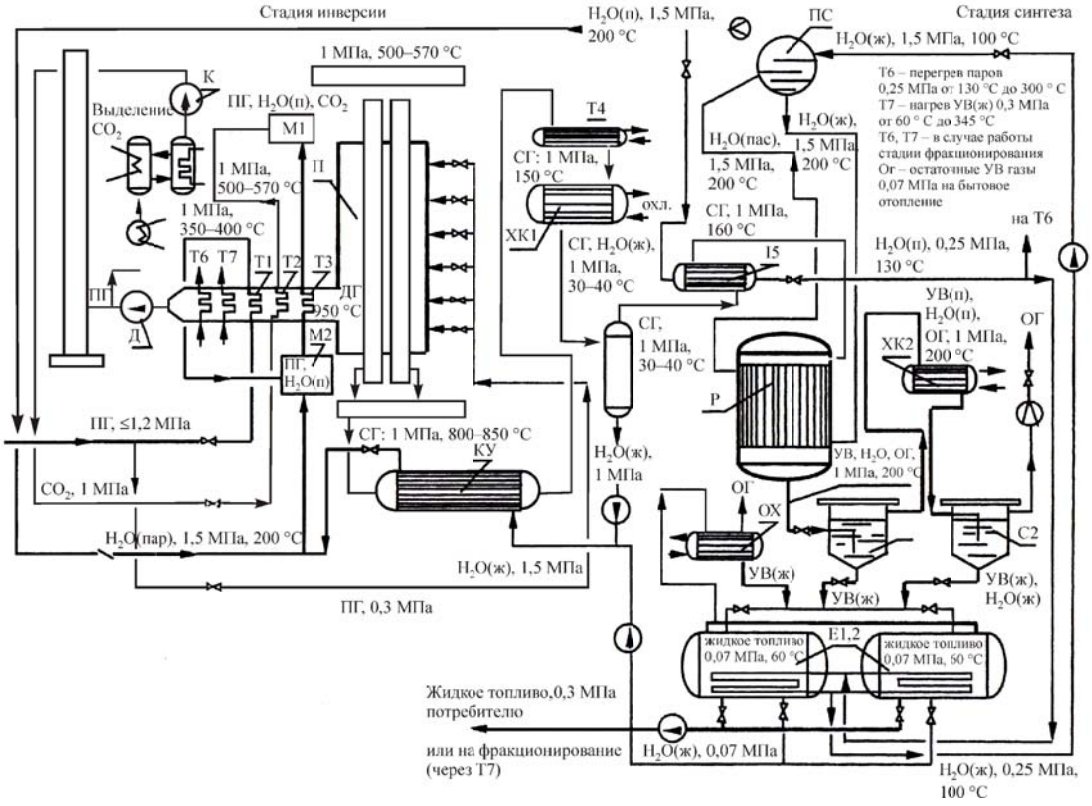
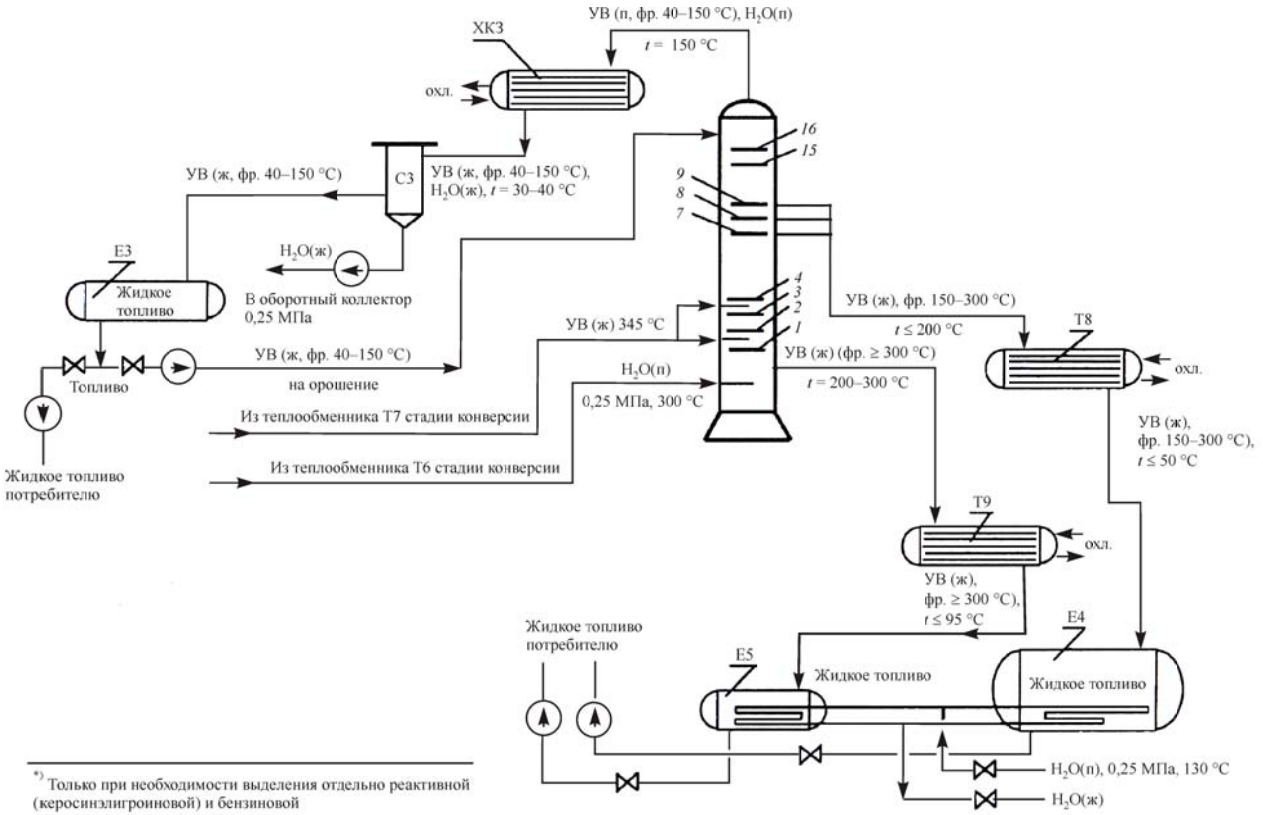


Рис. 10.6. Технологическая схема установки (двухстадийный режим) переработки природного газа



*) Только при необходимости выделения отдельно реактивной (керосинэлигроиновой) и бензиновой

Рис. 10.7. Стадия фракционирования

и попадает через газоотводящие трубы в коллектор конвертированного газа печи конверсии.

Далее конвертированный газ направляется в котел-утилизатор КУ, где происходит резкое снижение температуры газа до 300–350 °С («закалка»), и тем самым предотвращаются нежелательные побочные реакции взаимодействия CO и H_2, ухудшающие качество конвертированного газа. После котла-утилизатора КУ конвертированный газ с давлением 1 МПа и вышеуказанной температурой поступает последовательно в холодильник Т4, где охлаждается оборотной водой до температуры не выше 150 °С, а далее в конденсатор-холодильник ХЖ1, где доохлаждается оборотной водой до температуры 30–40 °С, при этом из газового потока выделяется в виде жидкости избыток H_2O.

Охлажденный газожидкостный поток направляется на сепарацию влаги в сепаратор С1. Из сепаратора конвертированный газ с давлением 1 МПа через теплообменник-газоподогреватель Т5, где нагревается до 160 °С, подается на стадию синтеза. Водяной конденсат из сепаратора С1 попадает в оборотную систему.

Природный газ на отопление печи конверсии П поступает через регулирующий клапан с давлением 0,3 МПа в коллектор печи конверсии, а затем через регулирующие вентили к панельным грелкам. Дымовые газы из печи конверсии с температурой около 950 °С поступают в боров печи, где отдают часть своего тепла для подогрева в змеевиковых подогревателях: Т1 – природного газа; Т2 – углекислого газа; Т3 – смеси природного газа и водяного пара; Т6, Т7 (в случае работы стадии фракционирования) – соответственно пара 0,25 МПа до 300 °С и жидких углеводородов 0,3 МПа до 345 °С. Затем из дымовых газов осуществляется отбор на систему выделения CO_2; регулировка температуры дымовых газов перед указанными подогревателями осуществляется с помощью шиберов; разрежение в топочной камере и борове печи создается дымососом Д.

Стадия синтеза жидких углеводородов: синтез-газ 1 МПа, нагретый в теплообменнике Т5 (см. рис. 10.6) до 160 °С, подается в верхнюю часть трубчатого реактора синтеза Р над трубной доской, про-

ходит по трубкам, загруженным катализатором на основе кобальта. В реакторе при температуре до 200 °С и давлении до 1 МПа протекают реакции синтеза с выделением тепла, в результате которых из прореагировавшей части синтез-газа образуются углеводороды, а также побочный продукт – вода. Съем тепла реакции и регулирование температуры реакции осуществляются системой испарительного охлаждения в межтрубном пространстве.

Смесь полученных углеводородов, воды и остаточного газа из нижней части реактора под трубной доской проходит через парафиноотделитель ПО, где выделяются углеводороды, находящиеся при указанной температуре и давлении в жидкой фазе, и далее парогазовая смесь углеводородов, воды и остаточного газа поступает на охлаждение оборотной водой в конденсатор-холодильник ХК2. Охлажденная смесь сконденсировавшихся продуктов реакции (жидкие углеводороды и вода) и остаточного газа при температуре не выше 40 °С и давлении до 1 МПа подается в сепаратор С2, где происходит разделение жидкой и газообразной фаз. Остаточный газ из сепаратора С2 через регулятор давления типа ОЧ-МГ-410, поддерживающий заданное давление до 1 МПа в системе синтеза, подается в систему 0,007 МПа на бытовое отопление. Жидкие продукты из сепаратора С2 через клапан регулятора уровня поступают в емкости Е1, Е2, 0,07 МПа. Сюда же через свой клапан регулятора уровня поступает жидкая углеводородная фракция из парафиноотделителя ПО.

Выделяющиеся в емкостях растворенные газы (за счет падения давления с 1 до 0,07 МПа) проходят через обратный холодильник ОХ и подаются в систему бытового отопления 0,07 МПа. Емкости продукта Е1, Е2 включаются на прием попеременно, одна их емкостей работает на приеме продукта, другая – на отстое. После отстоя водный слой поступает в оборотную систему, а углеводородная фракция откачивается в накопительную емкость для потребителя или (при необходимости выделения отдельно реактивной и бензиновой фракции) на фракционирование через теплообменник Т7. Определение объемов продуктов осуществляется по калиброванному водомерному стеклу, обогревае-

мому паром 0,25 МПа. Этим же паром для предотвращения застывания продуктов синтеза обогреваются емкости и трубопровод откачки.

Текущий контроль работы реактора осуществляется по содержанию CO_2 в газе на входе в реактор и на выходе из него (так называемая контракция синтез-газа). CO_2 практически не вступает в реакцию и не образуется в результате реакции, абсолютное количество CO_2 в газе не изменяется, а изменяется объемное содержание CO_2 в конечном газе в результате того, что большее количество CO и H_2 пошло на образование углеводородов.

Стадия фракционирования. Жидкие углеводороды 0,3 МПа после теплообменника Т7 блока конверсии (см. рис. 10.6), где они нагреваются от 60 до 345 °С, поступают в ректификационную колонну (см. рис. 10.7) на тарелки *1* и *3* для разгонки по фракциям. Для улучшения условий ректификации и отпарки из куба колонны подается перегретый пар с температурой до 300 °С. Перегрев пара 0,25 МПа производится в теплообменнике Т6 блока конверсии (см. рис. 10.6).

Пары фракции (40–150) °С и воды с верхней части колонны с температурой до 150 °С направляются в конденсатор-холодильник ХК3, где охлаждаются оборотной водой до температуры 30–40 °С. Полученный конденсат (фракция 40–150 °С и вода) подается самотеком в сепаратор С3 для отделения воды. Углеводородная фракция (40–50) °С стекает в накопительную емкость Е3, а фракция воды поступает в оборотную систему. Из емкости Е3 часть фракции центробежным насосом подается на орошение верха колонны, остальная часть направляется потребителю.

Фракция (150–300) °С с тарелок *7–9* колонны отводится самотеком с температурой менее 200 °С в холодильник Т8, где охлаждается до температуры не выше 50 °С оборотной водой. После холодильника Т8 фракция (150–300) °С самотеком подается в накопительную емкость Е4, а из нее – центробежным насосом потребителю. Парафинистый остаток (фракция ≥300 °С) с низа колонны самотеком проходит холодильник Т9, где охлаждается оборотной водой до температуры не выше 95 °С, и поступает в емкость Е5. Из емкости Е5 кубовый остаток плунжерным насосом (фракция ≥300 °С) подается потребителю.

Потенциал товарного продукта – широкой дизельной фракции составляет 94 %, распределение по фракциям: (40–150) °С – 22 %, (150–300) °С – 71 %, фракция 300 °С – 7 %.

На технологических системах (см. рис. 10.6 и 10.7) показана замкнутая система оборотной воды и пара.

Характеристики синтетического дизельного топлива. Испытания, проведенные при указанных параметрах, дали следующие результаты по характеристикам получаемых жидких углеводородов.

Определение фракционного состава по усредненным данным показало (по ГОСТ 2177–82), что начало кипения составляет 180 °С; 10 % фракции выкипает до 220 °С; 50 % выкипает до 252 °С; 90 % выкипает до 330 °С; 96 % выкипает (конец кипения) до 345 °С. Требования ГОСТ 305–82 [22] составляют: для 50 % ≤280 °С (марка Л), ≤ 280 °С (марка З), ≤255 °С (марка А), для 96 % ≤360 °С (Л), ≤340 °С (З), ≤330 °С (А). Таким образом, по данному показателю получаемое синтетическое ДТ гарантированно отвечает требованиям ГОСТа, при этом подчеркнем, что данное топливо не подвергалось гидрооблагораживанию (без стадий гидрокрекинга, гидростабилизации, гидроизомеризации). Хроматографический анализ жидких углеводородов дает следующие усредненные результаты: С7–0,4 мас. %; С8–0,6; С9–1,4; С10–2,9; С11–5,7; С12–8,0; С13–12,6; С14–13,7; С15–13,4; С16–14,6; С17–8,8; С19–4,7; С20–2,9; С21–1,4; С22–0,9, которые графически представлены на рис. 10.8. Максимумы выходов приходятся на дизельную фракцию, структура жидких углеводородов – н-парафины (т.е. та структура, которая обеспечивает высокие моторные, эксплуатационные и экологические характеристики дизельного топлива), содержание олефинов, высокомолекулярных парафинов не более 4 %, отсутствует ароматика. Данные по результатам испытаний показывают, что синтез из природного газа через синтез-газ позволяет за счет соответствующего регулирования технологических параметров и применения разработанных высокоэффективных катализаторов селективно получать необходимые фракции жидких углеводородов, выходы по широкой дизельной фракции С7–С20 составили около 75 % в однопроходном режиме.

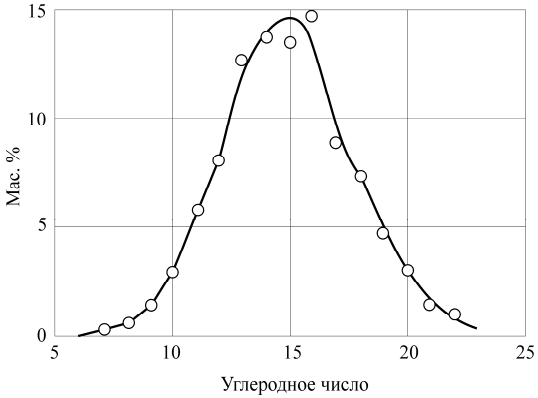


Рис. 10.8. Результаты хроматографического анализа

Иодное число ИЧ, характеризующее содержание непредельных углеводородов и, соответственно, понижение химической стабильности топлива, составляло (по ГОСТ 2070–82) не более 3–4 г иода на 100 г топлива. Требование ГОСТ 305–82 для всех трех марок дизельного топлива составляет для этого показателя величину не более 6. Массовая доля непредельных углеводородов Н (в %) рассчитывалась по формуле

$$Н = ИЧ \times М/254,$$

где М – молекулярная масса йода. Полученный результат показал суммарное содержание олефинов не более 4 %, что согласуется с результатами хроматографического анализа.

Цетановое число достигло значения 52 (методика ИТ9-3, ГОСТ 3122–67). Диапазон 43–53 является оптимальным по периоду задержки воспламенения (пусковые характеристики двигателя), по скорости нарастания давления (плавное сгорание рабочей смеси и мягкость работы двигателя), по удельному расходу топлива (экономичность двигателя). Требования ГОСТ 305–82 по цетановому числу составляют значение 45 для всех трех сортов дизельного топлива. Оптимальные характеристики по цетановому числу обеспечены за счет структуры жидких углеводородов (основной продукт – н-парафины). Алканы термически менее устойчивы, быстро распадаются и окисляются с образованием пероксидов и других легко воспламе-

няющихся продуктов неполного окисления. Поэтому цетановые числа алканов самые высокие, причем наибольшие цетановые числа имеют соединения нормального строения (для гексадекана, или цетана, ЦЧ = 100). Углеводороды с одной или несколькими боковыми цепями обладают меньшими цетановыми числами, для окисления ароматических углеводородов необходимы более высокая температура и больший промежуток времени, поэтому их цетановые числа невелики, особенно низкие цетановые числа имеют бициклические ароматические углеводороды (для α-метилнафталина ЦЧ = 0). Отметим, что при ЦЧ < 43 значительно растут период задержки воспламенения и скорость нарастания давления (жесткость работы двигателя), при ЦЧ > 53 весьма существенно возрастает удельный расход топлива. Полученные результаты, в частности, показывают, что строение углеводородов получаемого топлива (когда основным компонентом являются н-парафины, отсутствует ароматика, а содержание изопарафинов является регулируемым в синтезе) дает возможность иметь запас по цетановому числу и при регулировании содержания изопарафинов, не опускаясь по ЦЧ ниже нормируемого значения, снижать температуру застывания, а также холодную вязкость топлива, т.е. улучшать его низкотемпературные характеристики.

Качественная оценка присутствия активных серосодержащих соединений (элементарной серы – S, сероводорода – H_2S, низших меркаптанов – RSH) осуществлялась испытанием на медной пластинке (по ГОСТ 6321–92), которое было выдержано. Суммарное содержание серы (определялось по ГОСТ 19121–73), включая так называемые неактивные соединения – сульфиды, дисульфиды, тиофаны, тиофены, составляло не более 0,005 %, что на два порядка ниже предельно допустимых значений, равных для различных сортов топлив 0,2–0,5 %. Испытания (по ГОСТ 17323–71) показали отсутствие сероводорода и меркаптановой серы.

Присутствие органических кислот (нафтеновых, карбоновых, оксикарбоновых, фенолов) определялось (ГОСТ 5985–79) по количеству КОН (мг), необходимому для нейтрализации кислых органических соединений (на 100 мл целевого продукта). Результат по ки-

слотному числу находился в пределах 0,5–1,5, что существенно ниже нормируемого значения для дизельных топлив, равного 5 для всех трех сортов топлива. Отклонения между параллельными определениями по кислотности не превышали ±0,05. Качественное определение водорастворимых кислот и щелочей, осуществлявшееся по методике ГОСТ 6307–75, показало отсутствие этих соединений в продукте.

Фильтрование раствора целевого продукта в бензине (ГОСТ 6370–83) показало отсутствие механических примесей. Коэффициент фильтруемости (методика по ГОСТ 19006–73) равен 1,5, что вдвое ниже значения 3, требуемого по ГОСТ 305–82.

В ФТ-синтезе побочным продуктом является реакционная вода. Подчеркнем, что это являлось одной из определяющих причин выбора пароуглекислотной конверсии в качестве первой стадии технологии, обеспечивающей возврат этой воды в технологический цикл и, следовательно, предотвращение (во всяком случает, минимизация) ее выброса, который в случае других видов конверсии нарушает экологическую чистоту процесса. Отсутствие воды в целевом продукте проверялось методом азеотропной перегонки проб (ГОСТ 2477–65). В качестве растворителя пробы применялся бензин-расворитель БР-1. Отсутствие воды в целевом продукте исключило необходимость применения гидридно-кальциевого метода.

Определение зольности осуществлялось (по ГОСТ 1461–75) сжиганием навески продукта и прокаливанием при 650 °С полученного сухого остатка до полного озоления. Результаты показали отсутствие зольности, при минимальном значении нормы ГОСТ 305–82, равной ≈0,01 %.

Содержание фактических смол (высокомолекулярные продукты полимеризации и поликонденсации при температуре хранения топлива) нормируется показателем «пригодности» анализируемого топлива для применения в двигателе, поскольку наличие смол вызывает коррозию, отложение смолистых осадков в топливоподающей системе, нагарообразование. Содержание фактических смол определялось (ГОСТ 8489–85) в стандартной аппаратуре выпариванием известного объема топлива в струе водяного пара. Результат дал следующее: ве-

личина по ГОСТ 305–82 для дизельных топлив в зависимости от сорта топлива не должна превышать 30–40 мг на 100 мл топлива. С этим показателем непосредственно связана коксуемость 10%-ного остатка, определяемая путем нагревания пробы без доступа воздуха по методике ГОСТ 19932–74; испытания показали нулевое значение при требуемом уровне 0,2–0,3 % по ГОСТ 305–82.

Определение температуры вспышки в закрытом тигле (по ГОСТ 6356–75) дало результат 31 °С при нормируемых значениях по ГОСТ 305–82 в зависимости от сорта топлива 30(А), 35(З), 40(Л) °С. Несколько заниженные значения, так же, как и по плотности, обусловлены тем, что в широкую дизельную фракцию входила и керосино-лигроиновая (реактивная) фракция; эти показатели легко повышаются за счет некоторого увеличения температуры начала кипения топлива. Определение плотности (кг/м^3) при 20 °С (по ГОСТ 3900–85) и кинематической вязкости (мм^2/с, сСт) при 20 °С (ГОСТ 33–82) дало соответственно величины 823 кг/м^3 и 3,49 мм^2/с, что согласуется с требованиями ГОСТ 305–82 на дизельное топливо (860 кг/м^3 и 3,0–6,0 мм^2/с соответственно).

Нормируемые ГОСТом низкотемпературные свойства дизельных топлив – температура застывания и температура помутнения – существенно зависят от сорта топлива и составляют: по температуре застывания для летнего топлива ≤ -5 °С и ≤ -25 °С. Результаты испытаний получаемого синтетического топлива дали для температуры застывания (по ГОСТ 20287–91) величину –32 °С, для температуры помутнения (по ГОСТ 5066–91) величину –9 °С, что вполне соответствует и даже превосходит нормируемые значения по ГОСТ 305–82.

Результаты испытаний позволяют сделать вывод, что по совокупности нормируемых характеристик синтетическое дизельное топливо, полученное из природного газа, удовлетворяет требованиям ГОСТ 305-82, при этом по многим показателям превышает качество летнего дизельного топлива, изготавливаемого из нефти, приближаясь по показателям к зимнему топливу. Следует еще раз подчеркнуть, что эти данные получены в однопроходном режиме без какого бы то ни было гидрооблагораживания топлива.

Глава 11
ПРОИЗВОДСТВО КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Карбоновые кислоты являются ценными промышленными продуктами и находят широкое практическое применение. Крупнотоннажными продуктами нефтехимии являются муравьиная, уксусная, пропионовая кислоты, жирные кислоты C_4–C_{20}.

11.1. Производство муравьиной кислоты

Основное количество вырабатываемой HCOOH потребляется в текстильной промышленности для крашения и обработки тканей (40 %), для производства химикатов и фармацевтических препаратов (40 %), на дубление и обработку кожи (12 %). Находят практическое применение и производные муравьиной кислоты: формамид используется для производства HCN, в качестве растворителя при производстве лекарств, формиаты щелочных металлов используются в текстильной и кожевенной промышленности, щелочноземельных металлов – при изготовлении катодов, в качестве пестицидов, пищевых консервантов, отвердителей бетона. Метилформиат является инсектицидом; этиловый, изоамиловый, бензиловый эфиры – хорошими растворителями для ацетилцеллюлозы, нитроцеллюлозы, смол, лаков, типографских красок и др.

В промышленности муравьиную кислоту получают жидкофазным окислением бутана или легкой бензиновой фракции, гидролизом формамида, из CO, метанола и NH_3, гидролизом метилформиата, ацидолизом солей HCOOH. Разрабатываются такие процессы, как прямой синтез из CO и воды, парофазная каталитическая дегидрогенизация метанола, синтез формамида из CO и аммиака.

11.1.1. Синтез HCOOH через формамид

Процесс является трехстадийным. В первой стадии проводят карбонилирование метанола в присутствии щелочного катализатора в метилформиат по уравнению

$$CH_3OH + CO \leftrightarrow HCOOCH_3, \ \Delta H_{298} = -29{,}3 \text{ кДж/моль}. \quad (11.1)$$

Условия реакции на этой стадии (температуру, давление) выбирают с учетом термодинамических и кинетических факторов, поскольку реакция является равновесной. На практике процесс проводят со степенью конверсии метанола не выше 70 % (табл. 11.1).

Таблица 11.1

Влияние температуры и давления на карбонилирование метанола в присутствии метилата натрия

Температура, °С	Давление, кПа	Равновесное превращение метанола, мас. %	Температура, °С	Давление, кПа	Равновесное превращение метанола, мас. %
80	1960	20	100	1960	10
80	3920	40	100	3920	20
80	5880	62	100	5880	35
80	7840	85	100	7840	52

В последующих стадиях метилформиат превращают в формамид, из которого при обработке H_2SO_4 получают HCOOH и сульфат аммония:

$$HCOOCH_3 + NH_3 \rightarrow HCONH_2 + CH_3OH, \quad (11.2)$$
$$\Delta H_{298} = -71{,}2 \text{ кДж/моль},$$

$$2HCONH_2 + H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2HCOOH + (NH_4)_2SO_4, \quad (11.3)$$
$$\Delta H_{298} = -100{,}5 \text{ кДж/моль}.$$

Технологическая схема этого процесса показана на рис. 11.1. Метанол и CO после осушки подают в реактор, работающий при

температуре 80 °С и давлении 4,5 МПа. Одновременно вводят катализатор со скоростью, обеспечивающей его концентрацию в реакционной смеси, равную 2 мас. %. Степень превращения CO 95 %, метанола 30 %. Выход метилформиата на прореагировавший метанол 99 %, объемная производительность реактора равна 800 г/ч на 1 дм^3 объема. Продукты реакции направляют в газожидкостный сепаратор, где для удаления примесей проводят продувку CO. Отходящие газы из сепаратора промывают в скруббере холодным метанолом. Жидкую фазу из сепаратора и скруббера направляют в колонну выделения метилформиата. Метанол, содержащий катализатор, большей частью возвращают в реактор, а частично направляют в колонну для отделения высококипящих продуктов и дезактивированного катализатора.

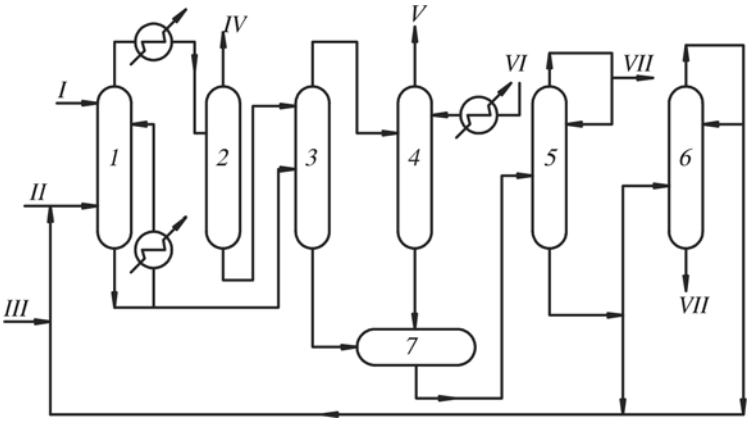


Рис. 11.1. Принципиальная технологическая схема получения метилформиата карбонилированием метанола: *1* – реактор карбонилирования; *2* – газожидкостный сепаратор; *3* – колонна выделения; *4* – скруббер; *5* – колонна выделения метилформиата; *6* – колонна отделения высококипящих фракций; *7* – приемный резервуар. Потоки: *I* – CO; *II* – метанол; *III* – катализатор; *IV* – продувка CO; *V* – CO на рециркуляцию; *VI* – метанол; *VII* – метилформиат

Полученный метилформиат направляют на стадию получения формамида (рис. 11.2). Метилацетат и аммиак подают в реактор, работающий при 65 °С и давлении 1,3 МПа. Теплота реакции отводится циркулирующей реакционной смесью через внешний теплообменник. Жидкие продукты реакции направляются в промежуточный сборник, а поток паров из верхней части реактора – в конденсатор, где отделяют метанол. В колонне отгонки легких фракций формамид отделяют от аммиака, метанола и метилформиата и направляют в колонну доочистки.

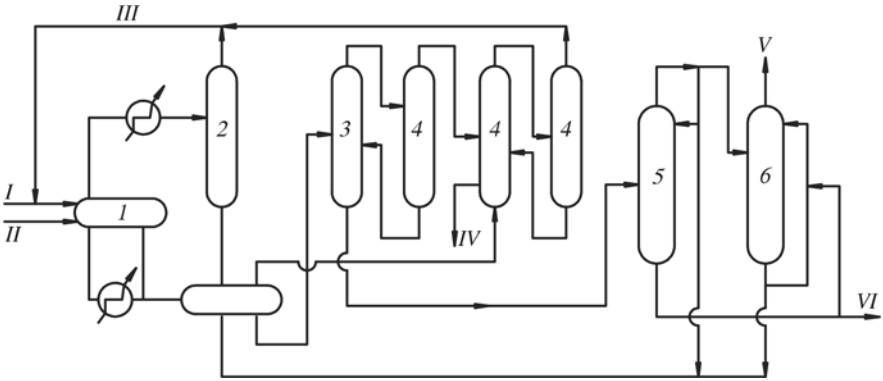


Рис. 11.2. Принципиальная технологическая схема получения формамида аммонолизом метилформиата: *1* – реактор; *2* – уравнительный резервуар; *3* – колонна отгонки легких фракций; *4* – колонны выделения метанола; *5* – колонна доочистки; *6* – скруббер. Потоки: *I* – метилформиат; *II* – аммиак; *III* – рециркулирующий NH_3; *IV* – метанол; *V* – отдув; *VI* – формамид

В последней стадии проводят гидролиз формамида (рис. 11.3). В реактор непрерывно вводят в равных количествах формамид и 68–74%-ю H_2SO_4. Теплоту реакции используют для испарения HCOOH. Горячая пульпа, состоящая из сульфата аммония и HCOOH, подается во вращающуюся печь. Пары кислоты направляют в колонну, а сульфат аммония выводят из разгрузочного устройства.

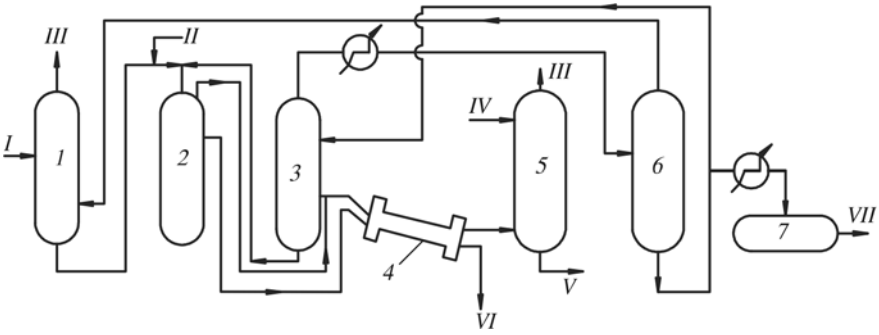


Рис. 11.3. Принципиальная технологическая схема получения HCOOH гидролизом формамида: *1* – колонна для приема формамида; *2* – реактор; *3* – колонна выделения HCOOH; *4* – вращающаяся печь; *5* – скруббер; *6* – сборник муравьиной кислоты; *7* – товарная емкость. Потоки: *I* – формамид; *II* – серная кислота; *III* – абгазы; *IV* – вода; *V* – отработанная вода; *VI* – сульфат аммония; *VII* – HCOOH

Выход метилформиата в таком процессе составляет 98 % в расчете на метанол, и 95 % – в расчете на CO. Выход формамида на метилформиат достигает 98 %, а выход HCOOH на формамид – 93 %. Расход сырья в кг на 1000 кг HCOOH составляет: метанола – 31, CO – 702, NH_3 – 314, серной кислоты – 1010.

11.1.2. Синтез муравьиной кислоты гидролизом метилформиата

По способу фирмы *Leonard Process* муравьиную кислоту получают в две стадии карбонилированием метанола в метилформиат и гидролизом последнего в HCOOH. В 1981 г. в Финляндии по этой технологии пущен завод мощностью 20 тыс. т/год.

Стадию карбонилирования метанола осуществляют по технологии, описанной в предыдущем разделе. Для гидролиза метилформиата предложены два варианта: гидролиз с избытком воды, которая затем удаляется перегонкой или HCOOH выделяют экстрактивной перегонкой с N-формилморфолином, либо гидролиз осуществляют в присут-

ствии третичного амина (пентилимидазола) со стехиометрическим количеством воды.

Технологическая схема процесса с избытком воды показана на рис. 11.4. Воду и метилформиат непрерывно вводят в реактор, работающий при температуре 80 °С и давлении 2,9 МПа. Гидролиз протекает в жидкой фазе в течение 1 ч. Образующаяся HCOOH оказывает на реакцию каталитическое действие. Продукты гидролиза направляют в колонну для отделения водной HCOOH. Из верхней части колонны отбирают смесь метанола и метилформиата, которую

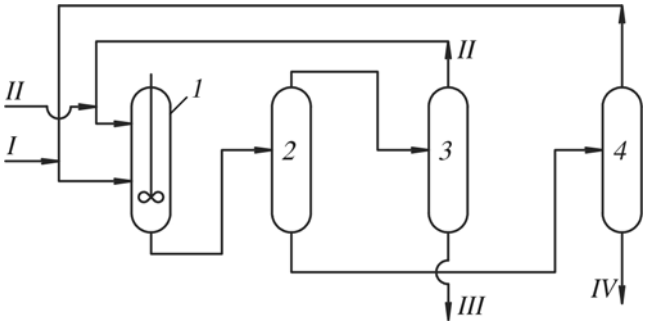


Рис. 11.4. Принципиальная технологическая схема получения HCOOH гидролизом метилформиата с избытком воды: *1* – реактор; *2* – колонна выделения HCOOH; *3* – колонна выделения метанола; *4* – колонна концентрирования HCOOH. Потоки: *I* – вода; *II* – метилформиат; *III* – метанол; *IV* – 82%-я муравьиная кислота

затем разделяют. Метилформиат возвращают в реактор, а метанол направляют на стадию карбонилирования. Водную HCOOH перегоняют в следующей колонне под давлением 0,3 МПа.

11.2. Получение пропионовой кислоты

Одним из промышленных способов получения пропионовой кислоты является карбонилирование этилена (табл. 11.2).

Показано, что пропионовая кислота с селективностью 99 % образуется в мягких условиях (температура 195 °С, давление 7 МПа)

из этилена и CO в среде воды в присутствии катализатора CoI_2 или $Co(AcO)_2$ с добавкой C_2H_5I (отношение I : Co = (2,5–3,5) : 1). Предложен способ одновременного получения уксусной и пропионовой кислот карбонилированием этилена в водном метаноле под действием соединений родия и галоидного промотора при температуре 175–200 °C и давлении до 7 МПа. Эффективными катализаторами синтеза пропионовой и жирных кислот C_{17}–C_{30} и их эфиров из олефинов, CO и воды или спирта в мягких условиях (температура 80–150 °C, давление 4–15 МПа) являются комплексы $Co_2(CO)_8$ с пиридиновыми основаниями, а также комплексы Pd или Pt. Условия получения пропионовой кислоты карбонилирования этилена приведены в табл. 11.2.

Таблица 11.2

Промышленные и перспективные способы получения пропионовой кислоты карбонилированием этилена

Фирма	Катализатор	Температура, °C	Давление, МПа	Выход пропионовой кислоты, мас. %
Du Pont	Карбонил, ацетат, пропионат никеля	280	30–35	89
Shell	$H_3PO_4 + BF_3$	20–80	5–10	80
BASF	Карбонил никеля	230–320	30–40	95
Union Oil	Соли родия	170	10	–
Monsanto	Комплексы иридия	191	4,9	65

Подробные исследования системы $Co_2(CO)_8$ – пиридин (γ-пиколин) позволили разработать промышленный процесс, протекающий в значительно более мягких условиях (температура 150–170 °C, давление 7,5–20 МПа, растворитель ацетон), чем процесс фирмы *BASF*. Технологическая схема промышленного синтеза пропионовой кислоты по способу фирмы *Hulls* показана на рис. 11.5.

Катализатор готовят из компонентов в отдельном аппарате и подают в реактор одновременно с олефином, CO и водой (спиртом). Продукты реакции затем поступают в реактор окисления, где получают окисленную форму катализаторного комплекса, которая легко

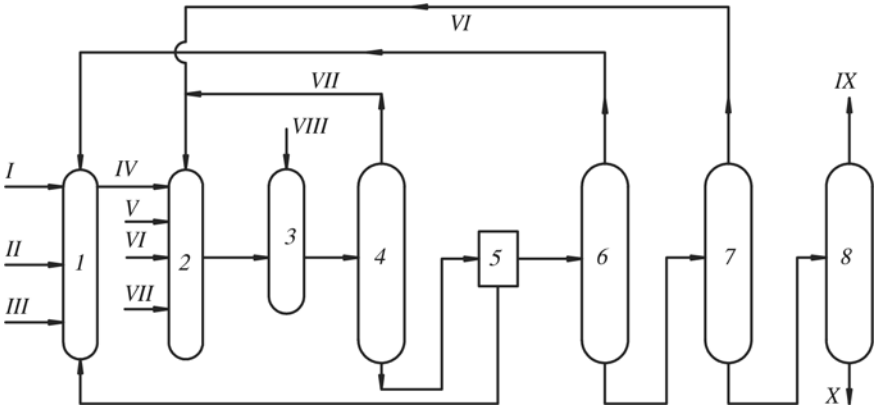


Рис. 11.5. Принципиальная технологическая схема производства жирных кислот карбонилированием олефинов по способу фирмы *Hulls*: *1* – узел приготовления катализатора; *2* – реактор синтеза; *3* – реактор для окисления катализатора; *4* – колонна отделения воды; *5* – сепаратор; *6–8* – ректификационные колонны. Потоки: *I* – пиридин (γ-пиколин); *II* – соль Co; *III* – $CO + H_2$; *IV* – катализатор; *V* – CO; *VI* – олефин; *VII* – вода; *VIII* – воздух; *IX* – кислота; *X* – кубовый остаток

отделяется от продуктов реакции в сепараторе и возвращается в цикл. Жидкие вещества после отделения катализатора поступают в узел ректификации, где выделяются пиридин (возвращается на приготовление катализатора), олефин (возвращается в реактор синтеза) и целевой продукт. Конверсия этилена достигает 98 мас. %, селективность образования пропионовой кислоты выше 99 %.

11.3. Производство акриловой кислоты

Основным промышленным способом получения акриловой кислоты является карбонилирование ацетилена в присутствии никелевого катализатора. По технологии высокого давления фирмы *BASF* процесс осуществляют при температуре 180–205 °С и давлении 4–8 МПа

с использованием в качестве катализатора $NiBr_2$ – галогенида меди в тетрагидрофуране (рис. 11.6). Акриловая кислота получается с выходом 90 % на C_2H_2 и 85 % на CO. Годовая мощность установок по технологии высокого давления составляет 132 тыс. т/год (фирма *BASF*) и 30 тыс. т/год (фирма *Dow-Badische*, США).

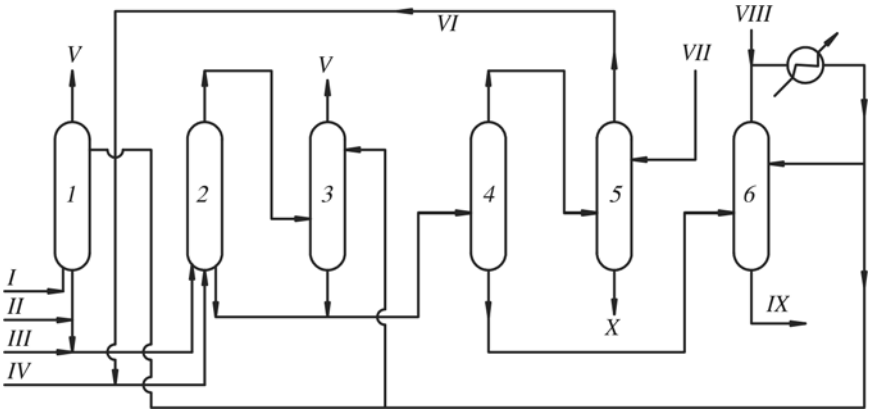


Рис. 11.6. Принципиальная технологическая схема получения акриловой кислоты карбонилированием ацетилена по способу фирмы *BASF*: *1* – сатуратор; *2* – реактор; *3* – скруббер; *4* – дегазатор; *5* – абсорбер; *6* – ректификационная колонна. Потоки: *I* – ацетилен; *II* – вода; *III* – катализатор; *IV* – CO; *V* – абгаз; *VI* – газ рецикла; *VII* – свежая вода; *VIII* – тетрагидрофуран; *IX* – акриловая кислота; *X* – промывочная вода

Фирмы *Rohm and Haas* и *Toa Gosei* разработали процесс, представляющий комбинацию стехиометрического и каталитического способов, что позволяет работать при низком давлении. По этой технологии акриловую кислоту получают при атмосферном давлении и температуре 30–50 °C с выходом 80–90 % на четырех заводах в США (фирма *Rohm and Haas*) мощностью 140 тыс. т/год и на заводе в Японии (фирма *Toa Gosei*) мощностью 36 тыс. т/год.

В последние годы фирма *Union Oil* (Калифорния) разработала новый перспективный процесс получения акриловой кислоты окислительным карбонилированием этилена по реакции

$$CH_2{=}CH_2 + CO + ½\ O_2 \rightarrow CH_2{=}CHCOOH \qquad (11.4)$$

Процесс проводят при температуре 135–150 °С, давлении CO 7–8 МПа и соотношении $CO : C_2H_4 = 1 : 1$ в среде ледяной уксусной кислоты с добавкой до 20 % уксусного ангидрида, 0,1 % $PdCl_2$ и 0,5 % смеси LiCl, $LiOCOCH_3$ и $CuC1_2$.

Глава 12
НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА ОКСОСИНТЕЗА

За годы, прошедшие после открытия реакции гидроформилирования и создания первых промышленных установок оксосинтеза, в этой области развивались не только пути усовершенствования оксопроцесса, но и некоторые реакции, родственные гидроформилированию. Наибольший практический интерес представляла разработка процессов на основе реакций:

– гидрокарбоксилирования (получения кислот):

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2O \rightarrow RCH_2CH_2COOH; \qquad (12.1)$$

– гидроалкоксикарбонилирования (получения сложных эфиров):

$$RCH{=}CH_2 + CO + R'OH \rightarrow RCH_2CH_2COOR'; \qquad (12.2)$$

– карбонилирования спиртов:

$$RCH_2OH + CO \rightarrow RCH_2COOH \qquad (12.3)$$

Как видно из приведенных реакций, донорами водорода в них (вместо молекулярного водорода) являются соответственно вода и спирты.

Эти реакции открывают прекрасные перспективы для получения на их основе широкого ассортимента кислот и эфиров.

12.1. Получение высших синтетических жирных монокарбоновых кислот *н*-строения на базе реакции гидрокарбоксилирования

Высшие жирные кислоты *н*-строения находят широкое использование в производстве синтетических моющих средств бытового и технического назначения, поверхностно-активных веществ, автошин и резино-технических изделий, смазок, моторных масел, ингибито-

ров коррозии, синтетического каучука, а также в кожевенной, лакокрасочной промышленности и других областях.

В промышленном масштабе используют два вида кислот – *натуральные и синтетические.*

До 90 % вырабатываемых в мире высших кислот *н*-строения базируется на использовании в качестве сырья растительных масел и натуральных жиров, и пока лишь 10 % – на переработке сырья нефтехимического происхождения. Ежегодно на выработку высших жирных кислот расходуется до 8 млн т натуральных масел и жиров (талового, кокосового, кашалотового и др.).

Ограниченность природных ресурсов, резкое колебание цен на них, а также наметившийся устойчивый дефицит в естественных маслах и жирах не позволяют надеяться на расширение масштабов производства натуральных кислот. Ориентирование потребителей только на натуральные кислоты становится ненадежным. К тому же население Земли постоянно увеличивается. По этим причинам интерес к проблеме синтетических кислот зародился еще в XIX в.

Начало истории развития процессов получения синтетических жирных кислот связано с окислением нефтяных парафинов и относится к 3-й четверти XIX в.

Трудности в обеспечении жирами Германии и ее союзников во время Первой мировой войны послужили толчком для практической реализации методов окисления олефинов. В 1916 г. фирмой «Фанто» была введена в действие первая промышленная установка по производству синтетических жирных кислот. К концу Второй мировой войны в Германии действовало четыре крупных установки по окислению парафинов суммарной мощностью по сырью 110 тыс. т/год. Однако после войны неблагоприятная конъюнктура в ценах на парафин, действовавших в странах Западной Европы, привела к консервации этих установок.

В настоящее время промышленные установки по производству синтетических жирных кислот на базе нефтяных парафинов действуют в Германии, Румынии, Польше, Китае, России и других странах.

Процесс окисления парафинов осуществляется кислородом воздуха при температуре 12–160 °С с использованием в качестве катализато-

ра смеси солей марганца и натрия в соотношении Mn : Na = 1 : (1–10). Действующие производства по получению синтетических жирных кислот окислением парафинов имеют ряд существенных недостатков: низкая селективность на стадии окисления (~ 50 %); образование в процессе большого количества сточных вод (до 8 $м^3$ на тонну кислот) и широкой гаммы кислот от C_1 до C_{30}; низкое качество получаемых кислот.

Предпринимаемые усилия исследований по усовершенствованию технологии окисления парафинов не дали ощутимых результатов.

И сегодня действующие производства получения синтетических жирных кислот окисления парафинов имеют ряд существенных недостатков:

– низкое качество кислот, обусловленное присутствием в них различных примесей – неомыляемых, изо-, кето-, окси-, циклопарафиновых кислот;

– образование в процессе большого количества сточных вод – 8 $м^3$ на тонну кислот;

– образование в ходе синтеза широкой гаммы кислот от C_1 до C_{30};

– низкая селективность на стадии окисления парафинов (~ 50 %).

Таким образом, острый дефицит в природном сырье, с одной стороны, и отсутствие эффективной технологии получения синтетических жирных кислот – с другой, ставили вопрос о поиске и разработке новых промышленно-перспективных методов производства высших синтетических кислот *н*-строения, которые могли бы полностью заменить в технических целях натуральные кислоты.

Фирмами *Rurchemi* и *Host* (ФРГ), «Ай-Си-Ай» (Англия), *Celenese* (США) и другими был разработан и реализован процесс производства синтетических жирных кислот окислением альдегидов оксосинтеза.

Процесс жидкофазного окисления альдегидов проводят при температуре 50–70 °С в присутствии в качестве катализатора солей металлов переменной валентности – Co, Ni, Cr, Mo, V, W, Sn и др.

По сравнению с окислением парафинов, этот процесс является более эффективным. Однако он имеет серьезные недостатки:

– наряду с кислотами *н*-строения образуется значительное количество (до 45 %) кислот с разветвленной структурой;

– при окислении альдегидов C_{12} и выше заметно возрастает выход побочных продуктов (до 15 %), что приводит к резкому снижению качества кислот. Процесс экономически эффективен лишь для синтеза кислот с числом атомов углерода не выше C_{11};

– в процессе в качестве сырья используются дорогостоящие оксоальдегиды.

Несомненно наиболее перспективным представляется одностадийный процесс получения синтетических жирных кислот на основе реакции гидрокарбоксилирования:

$$RCH{=}CH_2 + H_2O + CO \longrightarrow \begin{cases} \rightarrow RCH_2CH_2COOH\ (н\text{-кислота}) & (12.4) \\ \rightarrow RCH(CH_3)COOH\ (изо\text{-кислота}) & (12.5) \end{cases}$$

В промышленном масштабе эта реакция реализована для получения пропионовой кислоты из этилена с использованием в качестве катализатора системы $[HNi(CO)_4 + HJ]$.

Сведения по гидрокарбоксилированию высших олефинов отражены лишь в ряде патентов, которые посвящены исследованию этой реакции в присутствии палладия, платины, родия, иридия, осмия и рутения.

Исследование реакции гидрокарбоксилирования высших олефинов представляло как научный, так и прикладной интерес – в плане разработки промышленной технологии получения высших синтетических жирных кислот.

В течение 1970–80-х гг. во ВНИИНефтехиме были впервые выполнены всесторонние и детальные исследования реакции гидрокарбоксилирования.

Поскольку реакция гидрокарбоксилирования родственная реакции гидроформилирования, то, естественно, мы сосредоточили свое внимание при ее изучении на кобальтовых катализаторах (как в оксосинтезе) в отличие от зарубежных исследований.

В ходе проверки различных Co-содержащих катализаторов: $HCo(CO)_4$, Co-трифенилфосфана, различных Co-пиридиновых комплексов – было установлено, что наиболее эффективным катализатором является комплекс $[Co(Py)_6]\ [Co(CO)_4]_2$.

Да, это тот самый комплекс, который был активен при гидроформилировании высших олефинов с «сильно» разветвленной цепью (когда рассматривали процесс получения изодеканола).

В ходе исследований кинематической закономерности реакции гидрокарбоксилирования на примере гексена-1 было изучено влияние температуры, добавления окиси углерода и водорода, концентрации катализатора, соотношения олефин : вода и растворителя.

Поскольку в качестве исходных реагентов в реакции гидрокарбоксилирования участвует водная и органическая фазы, то существенное влияние на протекание должен был оказывать растворитель. Экспериментально было установлено, что ассортимент растворителей, способных гомогенизировать (сделать гомогенной) реагирующие компоненты, в условиях реакции довольно ограничен. Это пиридин, циклогексанон, ацетон, диоксан, тетрагидрофуран и этиловый эфир уксусной кислоты. Было установлено, что наибольшие скорости достигаются в пиридине, циклогексаноне и ацетоне (табл. 12.1).

При исследовании влияния температуры было установлено, что наиболее высокие выходы кислот (~ 90 %) достигаются в интервале температур 140–150 °С. При более высоких температурах наблюдается снижение селективности реакции.

Таблица 12.1

Константы скорости реакции при использовании различных растворителей

№ п/п	Растворитель	Константа скорости $K \cdot 10^{-2}$, мин$^{-1}$
1	Пиридин	1,57
2	Циклогексанон	1,45
3	Ацетон	1,31
4	Диоксан	0,74
5	Тетрагидрофуран	0,57
6	Этиловый эфир уксусной кислоты	0,51

Давление окиси углерода также оказывает существенное влияние. Так, при повышенном P_{CO} от 7,5 до 200 МПа скорость реакции увеличивается почти в 3 раза.

Дальнейшее повышение давления P_{CO} приводит к снижению селективности процесса за счет протекания реакции образования альдегидов:

$$RCH{=}CH_2 + 2CO + H_2O \rightarrow RCH_2CH_2CHO + CO_2. \qquad (12.6)$$

При исследовании реакции концентрации катализатора в интервале 0,2–1,2 мас. % по Со был установлен 1-й порядок образования кислот по катализатору. На селективность реакции концентрация катализатора практически не оказывала влияния.

Значения некоторых констант скоростей реакции образования кислот и альдегидов при температуре 140 °С и давлении СО 12,5 МПа приведены в табл. 12.2.

Таблица 12.2

Зависимость скорости образования кислот
и альдегидов от концентрации катализатора

Концентрация катализатора, вес. % (в расчете на металлический кобальт)	Константы скорости образования $K \cdot 10^{-2}$, $мин^{-1}$	
	кислот	альдегидов
0,25	0,44	0,03
0,50	0,90	0,06
1,19	1,30	0,09

Технический интерес представляла оценка оптимального избытка воды, подаваемой на реакцию. Было установлено, что оптимальные скорость и селективность реакции достигаются при мольном соотношении вода : олефин, равном 2 : 4; температура 140 °С, давление СО 12,5 МПа, $C_{CO2}(CO)_4$ = 1,2 мас. % (табл. 12.3).

Небольшие добавки водорода (0,1–0,3 %) приводили к ускорению реакции гидрокарбоксилирования в 1,5–2 раза. При повышении давления P_{H2} выше 0,3 об. % селективность реакции гидрокарбоксилирования заметно снижалась за счет одновременного протекания реакции гидроформилирования. Так, при P_{H2} = 1 об. % селективность реакции гидрокарбоксилирования составляла всего 10 %.

Таблица 12.3

Зависимость оптимальных характеристик процесса от технологических параметров

Соотношение вода : олефин	1,5	3,0	6,0
Превращение олефина за 3 ч, мас. %	80,5	90	~ 92
Селективность, %	84,3	93,0	92,5

Далее реакция гидрокарбоксилирования была исследована на технических фракциях высших α-олефинов C_{11}–C_{14} и C_{16}–C_{18}. Эти фракции были выбраны не случайно. При гидрокарбоксилировании фракции олефинов C_{11}–C_{14} образуются кислоты C_{12}–C_{15} – заменители кислот, получаемых из дефицитного и дорогостоящего кокосового масла, а из фракции олефинов C_{16}–C_{18} – кислоты – полноценные заменители натурального стеарина.

Было установлено, что гидрокарбоксилирование высших α-олефинов в основном подчиняется тем же кинетическим закономерностям, что и гидрокарбоксилирование гексена-1. Однако высшие олефины вовлекались в реакцию гидрокарбоксилирования, как и ожидалось, с несколько меньшими скоростями. Селективность реакции практически не изменялась.

Влияние длины цепи олефина на скорость и селективность реакции показано в табл. 12.4 (при температуре 150 °С, давлении CO 12,5 МПа).

Таблица 12.4

Влияние длины цепи олефина на основные характеристики процесса

Число углеродных атомов в α-олефине	6	8	10	12
Превращение α-олефина за 3 ч, мас. %	90	87	85	83
Селективность реакции, %	93	92,5	91,5	92

В ходе исследования были определены оптимальные условия гидрокарбоксилирования некоторых технических фракций α-олефинов C_{10}–C_{18}, C_{11}–C_{14} и C_{16}–C_{18}: температура 140–165 °С, давление 12,5–15,0 МПа. Выход кислот 80–85 %. Растворитель – циклогексанон.

Реакция гидрокарбоксилирования, как и гидроформилирования, сопровождается многими побочными превращениями, наиболее характерными из них являются:

– образование спиртов:

$$RCH{=}CH_2 + 3CO + 2H_2O \rightarrow RCH_2CH_2CH_2OH + CO_2; \qquad (12.7)$$

– образование альдегидов:

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO, \qquad (12.8)$$

$$RCH{=}CH_2 + 2CO + H_2O \rightarrow RCH_2CH_2CHO + CO_2; \qquad (12.9)$$

– образование кетонов:

$$2RCH{=}CH_2 + CO + H_2O \rightarrow RCH_2{-}CO{-}CH_2R + CO_2; \qquad (12.10)$$

– образование сложных эфиров:

$$RCH{=}CH_2 + R'CH_2COOH \rightarrow RCH_2COOCH_2R'; \qquad (12.11)$$

– конденсация образующихся альдегидов:

$$2RCH_2CHO \rightarrow RCH_2CH{=}C(CHO)R + H_2O; \qquad (12.12)$$

– ацетализация альдегидов:

$$RCH_2CHO + 2HOR' \rightarrow RCH_2CH(OR')_2 + H_2O; \qquad (12.13)$$

– реакции уплотнения и др.

С целью понимания механизма реакции гидрокарбоксилирования нами была изучена реакция стехиометрического гидрокарбоксилирования на примере модельного олефина гексен-1. Был найден растворитель (нг-диоксан), который позволил в мягких условиях (температура 12–15 °С, давление 0,11 МПа) обеспечить истинную гомогенность фазы. Это позволило в ходе детального исследования реакции гидрокарбоксилирования гексена-1 с помощью инфракрасной и масс-спектроскопии идентифицировать наличие в продуктах гидрокарбоксилирования π-комплекса (по аналогии с гидроформилированием), алкил- и ацилкобальткарбонилов.

Полоса 2035 $см^{-1}$ характерна для алкилкобальткарбонилов, поломы 2003 и 2103 $см^{-1}$ – для ацилкобальткарбонилов.

Исследование кинетических закономерностей реакции стехиометрического гидрокарбоксилирования гексена-1, идентификация промежуточных продуктов реакции, сходство закономерностей протекания реакций гидрокарбоксилирования с реакциями гидроформилирования позволили предложить следующий механизм реакции гидрокарбоксилирования:

– на первой стадии (как и при гидроформилировании) происходит диссоциация одной молекулы CO с образованием КНС (каталитически активного):

$$HCo(CO)_4 \leftrightarrow HCo(CO)_3 + CO; \qquad (12.14)$$

– далее происходит взаимодействие образовавшегося комплекса с электронным облаком двойной C=C связи олефина с образованием π-комплекса:

$$RCH{=}CH_2 + HCo(CO)_3 \leftrightarrow \left[\begin{array}{l} RCH{=}CH_2 \\ | \\ HCo(CO)_3 \end{array}\right]^{xx} \qquad (12.15)$$

– переход π-комплекса в алкилкобальткарбонил:

$$\left[\begin{array}{l} RCH{=}CH_2 \\ | \\ HCo(CO)_3 \end{array}\right]^{xx} \rightarrow RCH_2CH_2Co(CO)_3 \qquad (12.16)$$

Кинетика накопления и расходования алкилкобальткарбонилов (переход их в ацилкобальткарбонилы) была количественно изучена нами при исследовании реакции стехиометрического гидрокарбоксилирования гексена-1:

$$RCH_2CH_2Co(CO)_3 \overset{+CO}{\underset{CO}{\leftrightarrow}} RCH_2CH_2Co(CO)_4; \qquad (12.17)$$

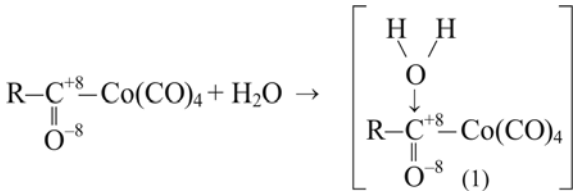
$$RCH_2CH_2Co(CO)_4 \rightarrow RCH_2CH_2COCo(CO)_3; \qquad (12.18)$$

$$RCH_2CH_2COCo(CO)_3 \leftrightarrow RCH_2CH_2COCo(CO)_4 \qquad (12.19)$$

Кинетика накопления ацилкарбонилов и их расходования также была изучена количественно (переход в кислоты).

Таким образом, до стадии образования кислот механизм реакции гидрокарбоксилирования полностью идентичен механизму реакции гидроформилирования.

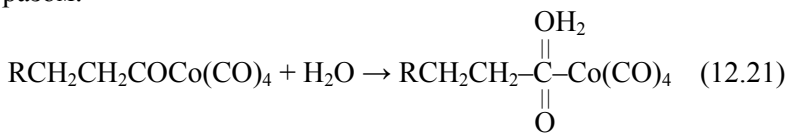
Наличие постоянных дипольных моментов у молекул воды и карбонильной группы ацильного лиганда способствует в результате нуклеофильной атаки водой молекулы ацил-Co-карбонила фиксации нуклеофила у CO-группы с образованием интермедиата (1):



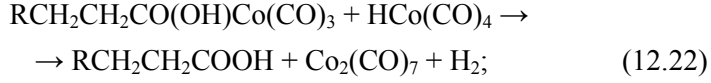
(12.20)

Можно допустить, что силы, удерживающие молекулу H_2O у карбонильной группы, наряду с диполь-дипольным взаимодействием обусловлены также и водородной связью между протонизированными H-атомами воды и неподеленной парой электронов кислородного атома карбонильной группы.

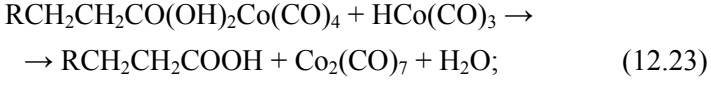
Дальнейшее продолжение реакции можно представить следующим образом:



(12.21)



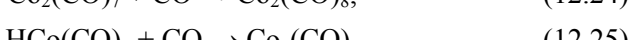
(12.22)



(12.23)



(12.24)



(12.25)

Выполненные исследования послужили основой технических регламентов на производстве высших синтетических жирных кислот *н*-строения фракций C_{12}–C_{15} и C_{17}–C_{19} для разработки новой промышленной технологии получения широкого ассортимента кислот *н*-строения.

Были разработаны технологические регламенты на производство фракций высших синтетических жирных кислот:

– C_{12}–C_{15} – заменителей натуральных кислот, получаемых из дефицитного и дорогостоящего кокосового масла;

– C_{17}–C_{19} – полноценных заменителей натурального стеарина (отлов китов сокращается).

На химзаводе в г. Волгодонске была построена полупромышленная установка по производству высших синтетических жирных кислот. В 1990 г. она была успешно освоена.

12.2. Технология гидрокарбоксилирования

Во ВНИИНефтехиме (г. Санкт-Петербург) были разработаны промышленные технологии производства высших синтетических монокарбоновых кислот с использованием кобальтпиридинового комплекса, указанного выше.

Процессы получения высших кислот отработаны по непрерывной схеме на полупромышленной установке, построенной на химзаводе в г. Волгодонске.

Процесс получения высших кислот включает следующие основные стадии:

1. Приготовление катализатора – кобальтпиридинового комплекса.
2. Гидрокарбоксилирование олефинов.
3. Декобальтизация продуктов синтеза.
4. Выделение товарных кислот.

На установках гидрокарбоксилирования в зависимости от исходного олефина можно производить широкий ассортимент кислот, включая индивидуальные. Принципиальная технологическая схема получе-

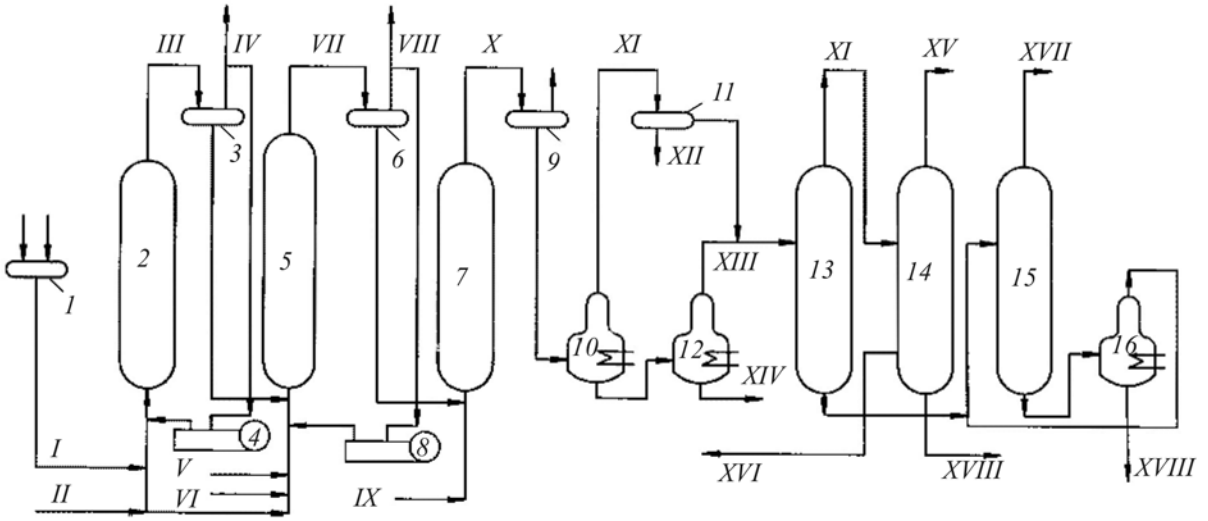
ния высших кислот C_{13}–C_{15} гидрокарбоксилированием α-олефинов фракций C_{12}–C_{14} приведена на рис. 12.1.

Карбонилобразование. Кобальтовые соли кислот C_{13}–C_{15}, растворенные в кубовом остатке и пиридине вместе с карбонатом кобальта, подаваемом на восполнение потерь кобальта в процессе, из емкости *1* через подогреватель подают в реактор карбонилобразования *2*. В реакторе при температуре 170–180 °С и давлении 9,0 МПа происходит получение катализаторного комплекса. В реактор подают также синтез-газ, пиридин для восполнения потерь.

Продукты реакции охлаждают до 60 °С и подают в сепаратор *3*, где газы отделяются от жидкого продукта (раствора катализаторного комплекса в кубовом остатке и пиридине). Часть газов выводят из системы, а балансовое количество циркуляционным компрессором *4* возвращают в карбонилобразователь. Жидкий продукт направляют в реактор гидрокарбоксилирования *5*.

Гидрокарбоксилирование алкенов C_{12}–C_{14} осуществляют в реакторе с перемешиванием при температуре 130–150 °С и давлении 9,0 МПа. Далее реакционную смесь охлаждают до 40 °С, отделяют от газов в сепараторе высокого давления *6* и направляют на декобальтизацию в реактор *7*. Часть газа после сепараторов выводят из системы, а остальную компрессором *8* возвращают в реактор гидрокарбоксилирования.

Декобальтизация продуктов гидрокарбоксилирования осуществляется путем их обработки воздухом при температуре 50–80 °С и давлении 0,2–0,4 МПа. При этом происходит перевод карбонильной формы кобальта в карбоксилатную. Далее продукты декобальтизации охлаждают до 40–50 °С, отделяют в сепараторе *9* от газов и подают на вакуумный испаритель *10*. Из верхней части испарителя отгоняют углеводородно-пиридиновую фракцию. Отгон после охлаждения и конденсации расслаивается в отстойнике *11* на два слоя: органический, содержащий воду, и водный, представляющий собой раствор пиридина, который направляют на стадию синтеза. Кубовый продукт испарителя *10* поступает в испаритель *12*, работающий при более глубоком вакууме, где отгоняют смесь углеводородов и кислот. Суммарный отгон обоих испарителей подают на стадию ректификации.



Принципиальная технологическая схема гидрокарбоксилирования 1-алкенов фракции C_{12}–C_{14}: *1* – емкость; *2* – реактор карбонилобразования; *3*, *6*, *9* – сепараторы; *4*, *8* – компрессоры; *5* – реактор гидрокарбоксилирования; *7* – реактор декобальтизации; *10*, *12*, *16* – испарители; *11* – отстойник; *13*, *14*, *15* – ректификационные колонны. *I* – раствор кобальтовых солей кислот C_{13}–C_{15} и пиридина в кубовом остатке; *II* – синтез-газ; *III* – раствор катализаторного комплекса; *IV* – циркуляционный газ; *V* – 1-алкены C_{13}–C_{15}; *VI* – вода; *VII* – продукты гидрокарбоксилирования; *VIII* – циркуляторный газ; *IX* – воздух; *X* – продукты декобальтизации; *XI* – углеводородно-пиридиновая фракция; *XII* – водный раствор пиридина на стадию синтеза; *XIII* – смесь углеводородов и кислот; *XIV* – кубовый остаток на стадию синтеза; *XV* – пиридин; *XVI* – углеводородная фракция в рецикл; *XVII* – товарные кислоты фракции C_{13}–C_{15}; *XVIII* – кубовый остаток на сжигание

Разделение продуктов гидрокарбоксилирования. В качестве дистиллята из колонны *13* отбирают углеводородно-пиридиновую фракцию, которую подают в вауумную колонну *14*. В виде дистиллята в колонне *14* выделяется пиридин, который используют для растворения солей кобальта. С нижней тарелки колонны отбирают углеводородную фракцию с небольшой примесью кислот, которую направляют в рецикл. Кубовый продукт выводят по мере накопления. Кубовый продукт колонны *13* подают в вакуумную колонну *15*, в которой в виде дистиллята выделяется фракция товарных кислот C_{13}–C_{15}. Кубовый продукт, в котором для снижения температуры в кубе колонны оставляют часть кислот, направляют в вакуумный испаритель *16* для доизвлечения кислот. Отгон испарителя, содержащий примеси высококипящих соединений, возвращают в колонну *15*. Кубовый остаток испарителя отводят на сжигание.

Процесс получения синтетических жирных кислот гидрокарбоксилированием олефинов имеет ряд существенных преимуществ перед методом их получения окислением парафинов:

1. Процесс одностадийный. В качестве одного из реакционных компонентов используется вода.

2. Позволяет производить синтетические жирные кислоты, качество которых практически идентично кислотам натурального происхождения.

3. Процесс является универсальным. Он позволяет получать в зависимости от исходного сырья как любые индивидуальные кислоты, так и узкие фракции синтетических жирных кислот.

4. Отвечает современным требованиям (в процессе практически отсутствуют сточные воды и газовые выбросы).

5. Процесс является новым для мировой практики. Он защищен авторским свидетельством СССР и иностранными патентами – ФРГ, Англии, Франции.

Глава 13
КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Среди реакций конденсации наиболее важную роль играют реакции соединений, содержащих карбонильную группу (альдегиды, кетоны). Реакционная способность соединений, содержащих CO-группу, определяется степенью ее полярности. Электроны двойной связи в C=O-группе соединяют атомы различной электроотрицательности, и поэтому они распределены неравномерно. Подвижное π-облако сильно сдвинуто в сторону более электроотрицательного атома кислорода. Об этом свидетельствуют большие дипольные моменты (2,3–2,8 D), характерные для альдегидов и кетонов.

Из реакций конденсации наибольшее техническое значение приобрели реакции альдольной конденсации и альдольного присоединения. Именно они положены в основу крупнотоннажных процессов получения 2-этилгексанола на базе масляного или ацетальдегида и многоатомных спиртов (метриола, этриола, неопентилгликоля) из формальдегида, пропионового, масляного и изомасляного альдегидов.

Реакции конденсации соединений, содержащих карбонильную группу, могут катализировать основные катализаторы:

$NaOH$, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, Na_2CO_3, MgO, CaO, BaO, $NaNH_2$, $NaHg$, CaH_2, CH_3COONa, CH_3ONa, C_2H_5ONa, $C_5H_{11}ONa$, K_2CO_3, $NaCN$, $Na_2B_2O_7$, $(CH_3CH_2)_2NH$, $(CH_3CH_2)_3N$, пиридин и др.,

и кислотные:

$(C_2H_5)_2N \cdot HCl$, MgI_2, CH_3COOH, $(C_6H_5COO)_2Cu$, C_6H_5COCl, H_3PO_4, H_2SO_4, $SOCl_2$, $POCl_2$, HNO_3, HCl, HBr и др.

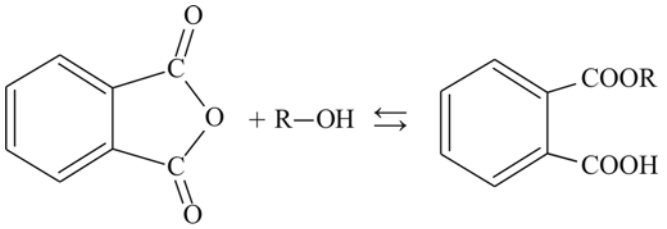
Практическое применение нашли преимущественно основные катализаторы, которые обеспечивают высокие выходы димерных альдегидов.

13.1. Синтез 2-этилгексанола из масляного альдегида

Основной областью применения 2-этилгексанола является синтез сложноэфирных пластификаторов для поливинилхлорида, в частности ди-2-этилгексилфталата.

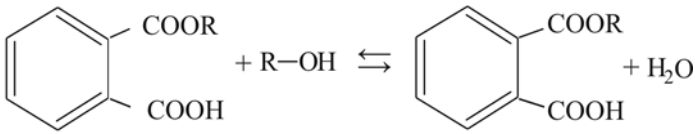
Синтез ди-2-этилгексилфталата из фталевого ангидрида и 2-этилгексанола протекает в две стадии:

1. Образование моноэфира:



(13.1)

2. Конденсация моноэфира со второй молекулой спирта:



(13.2)

Эти реакции протекают при повышенных температурах в присутствии кислотных катализаторов. Пластификаторы на основе 2-этилгексанола морозо- и термоустойчивы, обладают хорошей цветостойкостью. 2-Этилгексанол находит использование также для приготовления присадок к топливам и маслам, сложноэфирных смазок и эмульгаторов и как растворитель смол.

Крупными производителями 2-этилгексанола являются США, ФРГ, Япония, Франция, Италия, Швеция, Россия, Польша, Китай. Мировые мощности по производству 2-этилгексанола в настоящее время составляют ~ 1,8 млн т/год.

Обычно установки получения 2-этилгексанола из масляного альдегида входят в единый производственный комплекс с установками оксосинтеза. Характеристика качества 2-этилгексанола, вырабатываемого различными фирмами, приведена в табл. 13.1.

Таблица 13.1

Показатели качества 2-этилгексанола, получаемого методом оксосинтеза

Показатели	Азотные заводы Польши	*Ruhrchemie* (ФРГ)	*ICI* (Англия)
Содержание основного вещества, %, не менее	99,5	99,0	99,5
Плотность при 20 °С, кг/м^3	832–834	831–833	833–836
Пределы выкипания, °С	182,0–186,0	183,5–185,0	180,0–186,0
Содержание непредельных соединений в расчете на 2-этилгексеналь, %, не более	0,05	–	–
Содержание карбонильных соединений в расчете на 2-этилгексеналь, %, не более	–	0,045	–
Кислотность в пересчете на уксусную кислоту, %, не более	0,01	–	–
Содержание воды, %, не более	0,1	0,1	0,1
Цветность по платинокобальтовой шкале, баллы, не более	5	10	5

Высокое качество 2-этилгексанола обеспечивает в конечном итоге требуемое качество и его производных – пластификаторов, смазок, сополимеров и др.

Синтез 2-этилгексанола из масляного альдегида состоит из двух стадий: альдольная конденсация масляного альдегида с образованием 2-этилгексеналя и гидрирование 2-этилгексеналя в 2-этилгексанол.

1. Альдольная конденсация:

$$2CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{Бутиральдоль (3-гидрокси-2-этилгексаналь)}}{CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH(C_2H_5)CHO} \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{2-этилгексеналь}}{CH_3CH_2CH_2CH{=}C(C_2H_5)CHO} \qquad (13.3)$$

Тепловой эффект реакции ΔH = –436,0 кДж на 1 кг 2-этилгексеналя.

Побочные реакции:

а) реакция Канниццаро – Тищенко:

$$2CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow{NaOH} CH_3CH_2CH_2CH_2OH + \\ + CH_3CH_2CH_2COONa; \quad (13.4)$$

ΔH = 1133,7 кДж на 1 кг альдегида;

б) образование тримерных продуктов сложных эфиров по реакции Тищенко:

$$CH_3(CH_2)_2CH(OH)CH(C_2H_5)CHO + CH_3(CH_2)_2CHO \longrightarrow \\ \longrightarrow CH_3(CH_2)_2CH(OH)CH(C_2H_5)CH_2OCO(CH_2)_2CH_3; \quad (13.5)$$

в) нейтрализация масляной кислоты:

$$CH_3CH_2CH_2COOH + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COONa + H_2O; \quad (13.6)$$

г) конденсация масляного и изомасляного альдегидов:

$$CH_3CH_2CH_2CHO + (CH_3)_2CHCHO \longrightarrow \\ \longrightarrow (CH_3)_2CHCH(OH)CH(C_2H_5)CHO \xrightarrow[-H_2O]{} \\ \longrightarrow (CH_3)_2CHCH{=}C(C_2H_5)CHO; \quad (13.7)$$

2. Гидрирование 2-этилгексеналя:

$$CH_3(CH_2)_2CH{=}C(C_2H_5)CHO + 2H_2 \longrightarrow \\ \longrightarrow CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OH; \quad (13.8)$$

ΔH = 1046,7 кДж на 1 кг 2-этилгексеналя.

Побочные реакции:

а) гидрирование масляного альдегида:

$$CH_3CH_2CH_2CHO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH; \quad (13.9)$$

ΔH = 1286,3 кДж на 1 кг масляного альдегида;

б) гидрирование 4-метил-2-этилпентеналя:

$$(CH_3)_2CHCH{=}C(C_2H_5)CHO + 2H_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH(C_2H_5)CH_2OH; \qquad (13.10)$$

в) гидрирование бутилформиатов, бутилбутиратов, ацеталей и масляных кислот до бутиловых спиртов:

$$HCOO(CH_2)_3CH_3 + 2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH + CH_3OH; \qquad (13.11)$$

$$CH_3(CH_2)_2COO(CH_2)_3CH_3 + 2H_2 \longrightarrow 2CH_3(CH_2)_2CH_2OH; \qquad (13.12)$$

$$CH_3(CH_2)_2CH(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_2 + H_2 + H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 3CH_3(CH_2)_2CH_2OH; \qquad (13.13)$$

$$CH_3(CH_2)_2COOH + 2H_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_2CH_2OH + H_2O \qquad (13.14)$$

Все вновь вводимые в действие производства 2-этилгексанола включают в качестве оксостадии гидроформилирование пропилена при низком давлении с использованием родийсодержащих каталитических систем.

Технологическая схема синтеза 2-этилгексанола приведена на рис. 13.1.

Масляный альдегид и раствор гидроксида натрия подают на вход циркуляционного насоса *1*, где они смешиваются с циркулирующим раствором, а затем направляют в реактор конденсации *2* трубчатого типа.

Реакция альдольной конденсации масляного альдегида осуществляется при температуре 120–140 °С и давлении 0,4–0,6 МПа. Конверсия масляного альдегида достигает 99 %, а селективность по 2-этилгексеналю – 97,5 %.

В расширительной части реактора происходит отделение щелочного раствора, который возвращают в цикл. Продукты конденсации после охлаждения в холодильнике *3* поступают в отстойник *4* для отслаивания от водного слоя, подлежащего термическому обезвреживанию.

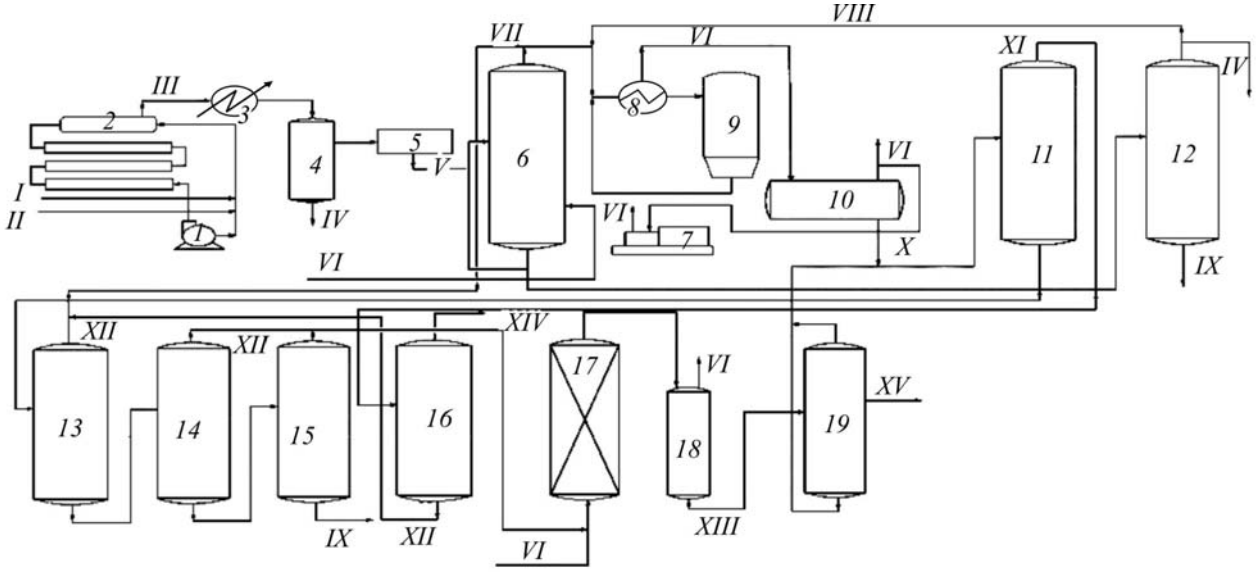


Рис. 13.1. Схема синтеза 2-этилгексанола: *1* – циркуляционный насос; *2* – реактор конденсации; *3* – холодильник; *4* – отстойник; *5* – узел промывки; *6* – сатурационная колонна; *7* – газодувка; *8* – теплообменник; *9* – реактор гидрирования; *10*, *18* – сепараторы; *11*, *13–16*, *19* – вакуумные ректификационные колонны; *12* – отпарная колонна; *17* – реактор догидрирования. *I* – масляный альдегид; *II* – водный раствор щелочи; *III* – продукты конденсации; *IV* – сточные воды на термическое обезвреживание; *V* – отмытый от щелочи 2-этилгексеналь-сырец; *VI* – водород; *VII* – пары 2-этилгексеналя в токе водорода; *VIII* – продукты гидрирования; *IX* – кубовый продукт на термическое обезвреживание; *X* – 2-этилгексанол-сырец; *XI* – бутанольная фракция; *XII* – смесь альдегидов C_8; *XIII* – 2-этилгексанол-ректификат; *XIV* – бутиловые спирты; *XV* – товарный 2-этилгексанол

Отмытый от щелочи в узле *5* 2-этилгексеналь испаряется в токе водорода в сатурационной колонне *6*. Подача свежего и циркуляционного водорода осуществляется газодувкой *7*. Из верхней части колонны отводят в токе водорода пары 2-этилгексаналя, которые через теплообменник *8* поступают в реактор гидрирования *9*. Съем теплоты реакции осуществляется за счет испарения парового конденсата в межтрубном пространстве. Продукты гидрирования после охлаждения в холодильнике разделяются в сепараторе *10* на циркуляционный водород, часть которого сдувают на термическое обезвреживание, и жидкий продукт, содержащий 2-этилгексанол. Во избежание накопления высококипящих продуктов из куба колонны *6* выводят часть циркулирующего 2-этилгексеналя и направляют в отпарную колонну *12* для отделения высококипящих продуктов. Органический слой дистиллята откачивают на гидрирование, а водный слой – на очистку. Кубовый продукт направляют на термическое обезвреживание.

Жидкий продукт из сепаратора *10* поступает в вакуумную ректификационную колонну *11* для отделения легких продуктов, в основном бутиловых спиртов. Кубовый продукт – 2-этилгексанол-сырец из колонны *11* – поступает в вакуумную ректификационную колонну *13* для отгонки альдегидов (2-этилгексеналя и 2-этилгексаналя), которые возвращают на гидрирование. Кубовый продукт подают в вакуумную ректификационную колонну *14*, из верхней части которой отводят 2-этилгексанол-ректификат, а кубовый продукт направляют в вакуумную ректификационную колонну *15* для доизвлечения 2-этилгексанола и вывода высококипящих продуктов на термическое обезвреживание.

Бутанольная фракция из колонны *11* поступает в ректификационную колонну *16*, из верхней части которой отводят бутиловые спирты, а из нижней – 2-этилгексеналь, возвращаемый на гидрирование. 2-Этилгексанол-ректификат из колонны *14* направляется на догидрирование содержащихся в нем альдегидов C_8 в реактор *17*, далее отделяется в сепараторе *18* от водорода и подается на окончательную очистку в вакуумную ректификационную колонну *19*.

Товарный 2-этилгексанол отбирается в виде бокового погона. Кубовый продукт и дистиллят из колонны *19* возвращаются в колонну *11*.

13.2. Синтез многоатомных спиртов из масляных альдегидов

Триметилолпропан (этриол) – 2-этил-2-гидроксиметил-1,3-пропандиол и неопентилгликоль (НПГ) – 2,2-диметил-1,3-пропандиол получаются соответственно из *н*-масляного и изомасляного альдегидов, являющихся продуктами оксосинтеза, и используются в качестве компонентов синтетических смол, полупродуктов для получения полиуретанов, в синтезе сложных эфиров, поверхностно-активных реагентов и др. Указанные спирты являются более ценными, чем глицерин, так как содержат только первичные спиртовые группы. Алкидные и эпоксидные смолы, полиуретаны, поверхностно-активные вещества, олифы, синтезированные на основе этриола, по ряду качественных показателей значительно превосходят продукты, полученные на основе глицерина. Они обладают лучшей термостойкостью, прочностью, стойкостью к воде, щелочам и синтетическим моющим средствам. Аддукт этриола и толуилендиизоцианата (триизоцианат ТТ-75) в рекламных проспектах рекомендуется в качестве изоцианатного отвердителя клеев на основе гидроксилсодержащих каучуков.

Сложные эфиры на основе многоатомных спиртов обладают высокой смазывающей способностью, химической стойкостью, термостабильностью и хорошими вязкостно-температурными свойствами, а также достаточной совместимостью с различными пластическими материалами. Подбором соответствующих компонентов сложных эфиров могут быть достигнуты те или иные вязкостные свойства, хладостойкость и низкая летучесть. Эти свойства позволяют применять сложные эфиры как специальные смазки, компоненты смазок и пластификаторы. Промышленное производство многоатомных спиртов из альдегидов, получаемых в процессе оксосинтеза, и наличие необходимых органических кислот делают синтез сложных эфиров исключительно перспективным.

В Европе НПГ производят фирмы: *BASF AG*, *Hoehst Trevira GmbH & Co. KG*, *Huls AG* (Германия), *Polioli SpA* (Италия), *Perstorp AB* (Швеция), *Perstorp Chemintec Ltd* (Великобритания), *Tianjin Dagu*

Chemical Plant of Tianjin Bohai Chemical Group Corp., *Chiangsong Chemical Factory of Jilin Chemical Industrial Corp*., *Linzi Yongliu Chemical Co*. (Китай).

Этриол производят фирмы: *BASF AG*, *Bayer AG* (Германия), *Polioli SpA*, *Ausind SpA*, *Bayer Italia*, *Eigenmann & Veronelli SpA* (Италия), *Perstorp AB* (Швеция), *Bayer PLC EFE International Ltd* (Великобритания).

НПГ и этриол в настоящее время не производятся российскими нефтехимическими предприятиями.

Синтез НПГ и этриола основан на конденсации масляных альдегидов с формальдегидом в присутствии щелочного реагента. Как известно, в щелочной среде альдегиды конденсируются с образованием в основном альдолей, причем параллельно с альдольной конденсацией идет и реакция Канниццаро. Обе эти реакции изучались многими авторами. Особый интерес представляют исследования по конденсации валерианового, энантового и уксусного альдегидов, проведенные А.П. Бородиным в 1863–1873 гг. В этих работах Бородин первым изучил продукты взаимодействия альдегидов со щелочными металлами.

13.2.1. Синтез неопентилгликоля

$(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$ – кристаллическое вещество, мол. масса 104,15, хорошо растворяется на холоду в воде, спиртах, кетонах, ограниченно – в четыреххлористом углероде, дихлорэтане, хлороформе; почти нерастворим в алифатических и ароматических углеводородах.

Синтез неопентилгликоля (НПГ) описан в 1896 г., но до 1949 г. все работы носили препаративный характер. В 1957 г. появились сообщения рекламного характера, по которым можно было заключить, что в США НПГ является промышленным продуктом. С этого времени появляются литературные материалы, главным образом патенты, по синтезу НПГ.

Синтез НПГ можно осуществлять двумя путями – конденсацией изомасляного альдегида (ИМА) с формальдегидом (ФА) в присутствии щелочного реагента и гидрированием альдоля после альдольной конденсации.

В качестве щелочного реагента могут быть использованы гидроксиды кальция и натрия или ионообменная смола. Первой стадией синтеза является альдольная конденсация с образованием альдегидоспирта – пентальдоля:

$$(CH_3)_2CHCHO + HCHO \xrightarrow{OH^-} (CH_3)_2C(CH_2OH)CHO, \quad (13.15)$$

второй – перекрестная реакция Канниццаро альдоля с ФА:

$$(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO + HCHO + OH^- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2C(CH_2OH)_2 + HCOO^- \quad (13.16)$$

В присутствии щелочи на второй стадии происходит образование формиата щелочного металла, в присутствии анионита – ионообменная адсорбция муравьиной кислоты.

Другой способ – альдольная конденсация с образованием пентальдоля (13.15) и с последующим гидрированием его водородом под давлением:

$$(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO + H_2 \longrightarrow (CH_3)_2C(CH_2OH)_2 \quad (13.17)$$

Наряду с основными, в условиях синтеза, протекают и побочные реакции:

а) образование изобутирата НПГ из пентальдоля и ИМА:

$$(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO + (CH_3)_2CHCHO \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2C(CH_2OH)CH_2OCOCH(CH_3)_2 \quad (13.18)$$

б) сложноэфирная конденсация пентальдоля с образованием гидроксипивалата НПГ:

$$2(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2C(CH_2OH)COOCH_2C(CH_2OH)(CH_3)_2; \quad (13.19)$$

в) альдольная конденсация ИМА с получением изобутиральдоля:

$$2(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2CHCH(OH)C(CH_3)_2CHO; \qquad (13.20)$$

г) образование полуацеталей и ацеталей нормального и циклического строения на основе ИМА и НПГ и т.д.

Реакцию проводят в гетерогенной или гомогенной системах. Наиболее пригодными растворителями, образующими органическую фазу, оказались спирты с 5–7 углеродными атомами, низкомолекулярные эфиры, хлоргидрокарбонаты. Альдолизацию проводят при температуре 40 °С и добавке к смеси альдегидов небольшого количества 25%-го раствора щелочи (2 % от общего количества), затем вносят остальное количество щелочи (50%-й водный раствор). Температуру поддерживают ниже 65 °С. После трехчасового перемешивания, охлаждения и нейтрализации серной кислотой разделяют органическую и водную фазы и выделяют НПГ из каждой фазы. Выход НПГ составляет 94 %.

13.2.1.1. Кинетические закономерности реакции ИМА с ФА

Первая стадия реакции синтеза НПГ сопровождается побочной реакцией самоконденсации ИМА (13.20). С ростом температуры как основная, так и побочная реакции ускоряются почти одинаково, что следует из близких значений энергии активации: 71 кДж/моль для реакции самоконденсации ИМА и 68 кДж/моль для реакции конденсации ИМА с ФА. Селективность реакции в расчете на ИМА не зависит от температуры.

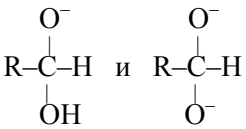
Скорость обеих реакций в одинаковой степени зависит от концентрации щелочного катализатора. При увеличении концентрации гидроксида натрия от 0,025 до 0,79 моль/л (до концентрации, при которой проводился синтез НПГ) скорости обеих реакций возрастают примерно в 10 раз. Так, время полупревращения ИМА в реакции образования изобутиральдоля уменьшается со 130 до 14 мин, в реакции образования пентальдоля – с 34 до 4 мин. Время полупревращения

побочной реакции не зависит от концентрации ФА, тогда как скорость основной реакции с увеличением концентрации ФА сначала возрастает, а затем почти не изменяется.

Кинетические исследования механизма альдольной конденсации в щелочной среде показали, что определяющей стадией реакции является ионизация алифатического альдегида под действием щелочного катализатора, скорость реакции выражается уравнением

$$d\left[\text{альдоль}\right]/dt = k \cdot \left[\text{альдегид}\right] \cdot \left[\text{OH}^-\right]. \qquad (13.21)$$

Механизм реакции Канниццаро однозначно не установлен. Полуацетальный механизм предполагает образование спирта и кислоты через сложноэфирную конденсацию альдегидов. По механизму Гамметта альдегид под действием гидроксильных ионов превращается в два аниона:



(13.22)

которые действуют на альдегиды как прямые восстановители, давая кислоту и спирт. Пфайль полагает, что реакция Канниццаро идет через образование промежуточных комплексов из молекулы гидроксида металла и двух молекул альдегида, при этом образование промежуточного эфира не обязательно. Скорость реакции пропорциональна концентрации щелочи и квадрату концентрации альдегида:

$$V = k \cdot \left[\text{альдегид}\right]^2 \cdot \left[\text{OH}^-\right]. \qquad (13.23)$$

13.2.1.2. Описание технологической схемы

Технологическая схема получения НПГ, разработанная ВНИИНефтехим, изображена на рис. 13.2.

Технический формалин (37%-й) подается в колонну *1*. Из верхней части колонны при температуре 64–66 °С отводится метанол в виде товарного продукта. Кубовый остаток из колонны *1* при 100 °С

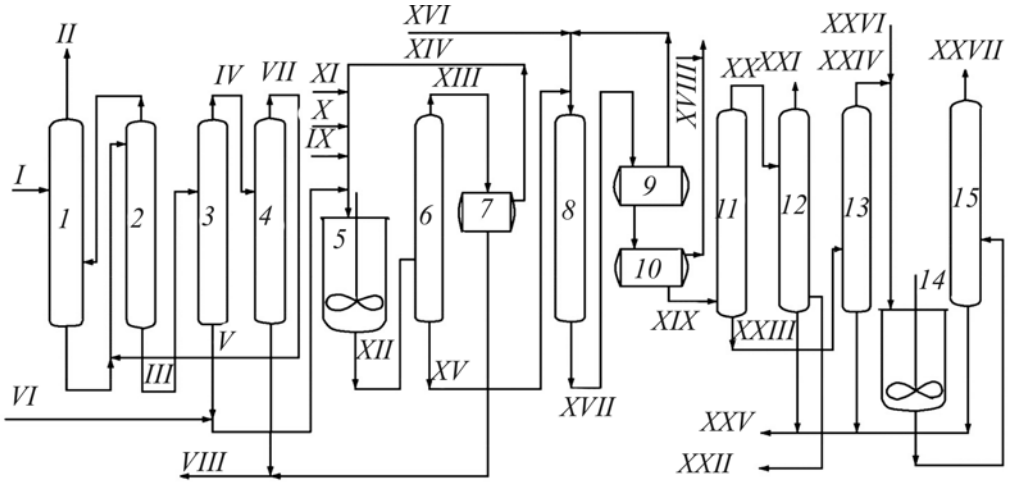


Рис. 13.2. Схема синтеза неопентилгликоля: *1* – колонна обезметаноливания; *2* – колонна доизвлечения метанола; *3* – колонна концентрирования формальдегида; *4* – колонна рекуперации формальдегида; *5* – реактор конденсации; *6* – колонна отгонки непрореагировавшего изомасляного альдегида и триэтиламина; *7* – отстойник; *8* – реактор гидрирования; *9* – сепаратор высокого давления; *10* – сепаратор низкого давления; *11* – колонна выделения изобутилового спирта-сырца; *12* – колонна выделения товарного изобутилового спирта; *13* – колонна выделения неопентилгликоля-сырца; *14* – емкость для смешения неопентилгликоля-сырца со щелочью; *15* – колонна выделения товарного неопентилгликоля. *I* – технический формалин; *II* – метанол; *III* – обезметаноленный формалин; *IV* – 10%-й водный раствор формальдегида; *V* – 70%-й раствор формальдегида; *VI* – изобутиловый спирт; *VII* – 37%-й раствор формальдегида; *VIII* – вода на очистку; *IX* – 42%-й раствор NaOH; *X* – триэтиламин; *XI* – изомасляный альдегид; *XII* – продукты конденсации формальдегида с изомасляным альдегидом; *XIII* – смесь изомасляного альдегида, воды и триэтиламина; *XIV* – смесь изомасляного альдегида и триэтиламина; *XV* – смесь пентальдоля, изобутилового спирта и примесей; *XVI* – водород; *XVII* – гидрогенизат; *XVIII* – водород на сдувку; *XIX* – гидрогенизат на ректификацию; *XX* – изобутиловый спирт-сырец; *XXI* – смесь изобутилового, метилового спиртов и воды на сжигание; *XXII* – товарный изобутиловый спирт в рецикл; *XXIII* – неопентилгликоль-сырец; *XXIV* – смесь неопентилгликоля и моноизобутирата неопентилгликоля; *XXV* – кубовый остаток на сжигание; *XXVI* – NaOH для омыления; *XXVII* – товарный неопентилгликоль

подается на верхнюю тарелку колонны *2*, предназначенной для извлечения остаточного метанола. Из верхней части колонны *2* при температуре 96–98 °С отводится продукт, содержащий 10–11 % метанола, который возвращается в куб колонны *1*. Кубовый продукт колонны *2*, содержащий не более 0,1 % метанола, охлаждается до 60–65 °С и подается в середину вакуумной колонны *3* (верх колонны – 6,65–13,3, низ – 53,2 МПа), которая предназначена для концентрирования формальдегида. Из верхней части колонны *3* при температуре 42–45 °С отводится 9–10%-й водный раствор формальдегида, часть которого подается на орошение колонны *3*, а остальной – в колонну *4* для извлечения остаточного формальдегида. Кубовый продукт колонны *3* представляет собой 70%-й формальдегид, который после смешения с изобутиловым спиртом подается на стадию конденсации в реактор *5*. В колонне *4* раствор формальдегида в воде укрепляется до 37–38 мас. %. Пары формальдегида и воды конденсируются, и жидкий продукт направляется на питание колонны *2*. Кубовый остаток колонны *4* отводится на очистку. Кроме смеси изобутилового спирта с формальдегидом, в реактор *5* подается также изомасляный альдегид, триэтиламин и 42%-й раствор NaOH. Реакция конденсации осуществляется при температуре 75 °С. Реакционная смесь из аппарата *5* направляется в колонну *6* для отгонки непрореагировавшего изомасляного альдегида и триэтиламина. Из верхней части колонны *6* отводятся пары изомасляного альдегида, воды и триэтиламина. Пары конденсируются в холодильнике и поступают в отстойник *7*, где происходит расслаивание. Верхний слой, содержащий изомасляный альдегид и триэтиламин, возвращается на конденсацию, а нижний – водный – направляется на очистку от органических примесей. Кубовый продукт колонны *6*, содержащий пентальдоль, изобутиловый спирт и примеси, подается на гидрирование в колонну *8*, куда поступает и водород. Гидрирование осуществляется на стационарном никель-хромовом катализаторе при температуре 80–130 °С и давлении 5 МПа. Гидрогенизат колонны *8* охлаждается до 40–50 °С и поступает в сепаратор высокого давления *9*. Водород из сепаратора *9* компрессором возвращается снова в цикл, часть газа сдувается. Жидкий продукт из сепаратора *9* поступает в сепаратор низкого

давления *10* и далее подается на ректификацию в колонну *11*. В качестве погона колонны *11* отбирается изобутиловый спирт с низкокипящими примесями, который далее поступает в колонну *12* для выделения товарного изобутилового спирта. Головная фракция колонны *12*, содержащая изобутиловый, метиловый спирты и воду, отводится на сжигание. Товарный изобутиловый спирт отбирается с 4–6-й тарелок (считая от низа колонны). Кубовый продукт колонны *12* отводится по мере его накопления на сжигание.

Кубовый продукт колонны *11*, представляющий собой НПГ-сырец, поступает в вакуумную колонну *13* (низ колонны – 13,3, верх – 9,3 МПа). Погон колонны *13*, состоящий из НПГ с примесью примерно 5 % моноизобутирата НПГ, поступает в емкость *14* для смешения со щелочью и далее в колонну *15*. В вакуумной колонне *15* при температуре 143–170 °С происходит омыление изобутирата НПГ с одновременной отгонкой НПГ в виде товарного продукта. Кубовый продукт из колонн *13* и *15* направляется на сжигание. Расход ИМА на 1 т НПГ составляет 1,5 т. Получаемый НПГ отвечает следующим техническим требованиям (для сравнения приведены показатели качества НПГ фирмы *Eastman Chemical Products* (табл. 13.2).

Таблица 13.2

Показатели качества НПГ

	ВНИИНефтехим	*Eastman Chemical Products*
Цвет	Белый	
Внешний вид	Кристаллы	
Температура плавления, °С	125–127	120–130
Содержание основного вещества, %, не менее	98,30	96,75
Содержание эфиров НПГ, %, не более: гидроксипивалата	–	1,5
изобутирата	1,3	–
Содержание пентальдоля, %, не более	0,2	0,7
Содержание кислот, %, не более	0,2	0,05
Содержание воды, %, не более	0,2	1,0

На основании сказанного можно сделать заключение, что в процессе конденсации ИМА с ФА как в присутствии гидроксида натрия, так и в присутствии анионита АВ–17–8 реакция образования НПГ идет довольно избирательно, во втором случае процесс конденсации более селективен – вместо трех побочных продуктов получаются два. Однако при синтезе НПГ, как и этриола, промышленное осуществление схемы с участием ионообменной смолы можно рекомендовать только в случае сохранения каталитической активности ионообменной смолы в течение длительного времени.

13.2.2. Синтез этриола

Этриол $CH_3CH_2C(CH_2OH)_3$ – 1,1,1-триметилолпропан, этилтриметилолметан, 2,2-дигидроксиметил-бутанол-1; 1,1,1-тригидроксиметилпропан, 1,3-пропандиол-2-этил-2-гидроксиметил. В промышленности выпускают под названием триметилолпропан (ТМП). Это кристаллический продукт, хорошо растворимый в воде, спиртах, ограниченно растворим в кетонах, четыреххлористом углероде, хлороформе и этиловом эфире, нерастворим в алифатических и ароматических углеводородах.

Этриол не токсичен. Все его гидроксильные группы этерифицируются, нитруются; при взаимодействии с альдегидами этриол образует ацетали.

Первые работы по синтезу этриола были проведены в Германии еще в 1931–1932 гг. Опытная установка по производству этриола была сооружена и пущена в 1935–1937 гг. Во время Второй мировой войны полученный этриол использовали для синтеза специальных продуктов.

Этриол получается в результате присоединения двух молекул формальдегида к α-углеродному атому масляного альдегида. Эта реакция осуществляется в две ступени. Вначале образуется 2-метилол-1-бутанал:

$$C_2H_5CH_2CHO + OH^- \longrightarrow C_2H_5C^-HCHO + CH_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_2H_5CH(CH_2O^-)CHO + H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_2H_5CH(CH_2OH)CHO + OH^- \qquad (13.24)$$

Присоединяя еще одну молекулу ФА, 2-метилол-1-бутанал превращается в 2,2-диметилол-1-бутанал:

$$C_2H_5CH(CH_2OH)CHO + OH^- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_2H_5C^-(CH_2OH)CHO + CH_2O; \qquad (13.25)$$

$$C_2H_5C(CH_2OH)(CH_2O^-)CHO + H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_2H_5C(CH_2OH)_2CHO + OH^- \qquad (13.26)$$

Как и при конденсации ФА с ИМА, в качестве щелочного агента могут применяться гидроксиды щелочных металлов, аниониты и другие вещества основного характера.

Последующее превращение 2,2-диметилол-1-бутанала в этриол может осуществляться также двумя путями: либо прямым гидрированием:

$$C_2H_5C(CH_2OH)_2CHO + H_2 \longrightarrow C_2H_5C(CH_2OH)_3, \qquad (13.27)$$

либо перекрестной реакцией Канниццаро:

$$C_2H_5C(CH_2OH)_2CHO + CH_2O + NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_2H_5C(CH_2OH)_3 + HCOONa \qquad (13.28)$$

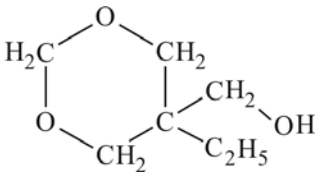
Наибольшее распространение получил второй вариант. В этом случае и образование, и восстановление полученного альдегида последовательно протекают в одном реакторе. При температуре 30–50 °С реакция в основном завершается за 50–100 мин. Максимальный выход этриола наблюдается при 30 °С. К числу основных побочных превращений относятся:

– образование монометилформаля этриола (трудноотделяемая примесь):

$$C_2H_5C(CH_2OH)_3 + CH_2O + CH_3OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_2(OCH_3)OCH_2C(CH_2OH)_2C_2H_5; \qquad (13.29)$$

– образование циклического формаля этриола-1,3-диоксана:

$$C_2H_5C(CH_2OH)_3 + CH_2O \longrightarrow$$



(13.30)

– образование простого эфира этриола:

$$2C_2H_5C(CH_2OH)_3 \longrightarrow [C_2H_5C(CH_2OH)_2CH_2]_2O + H_2O; \qquad (13.31)$$

– диспропорционирование формальдегида (13.23);
– образование 3-гидрокси-2-этилпропаналя:

$$CH_3CH_2CH_2CHO + HCHO \longrightarrow CH_3CH_2CH(CH_2OH)CHO; \qquad (13.32)$$

– образование монометилового эфира этриола:

$$CH_3CH_2C(CH_2OH)_3 + CH_3OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3CH_2C(CH_2OH)_2CH_2OCH_3 \qquad (13.33)$$

Среди побочных продуктов обнаружен также 2-этилакролеин $CH_2=C(C_2H_5)CHO$ и димеры 2,2-диметилол-1-бутанала.

Во всех исследованиях получение этриола проводят по одноступенчатой схеме при эквимолекулярных количествах исходных реагентов или при избытке ФА. Варьируют только температуру реакции, способ подачи и соотношение исходных реагентов.

Так, в патенте рекомендуют мольное соотношение ФА и *н*-масляного альдегида (НМА), равное 4 : 1, начальную темпера-

туру реакции 25–44 °С, конечную 50–95 °С. При этом выход этриола составляет 85–91 %.

Для повышения выхода этриола реакцию конденсации проводят при pH = 7–13 и мольном соотношении ФА : НМА не менее 3 : 1. Выход этриола составляет 80–83 %. О выходе чистого этриола судить трудно, так как нет данных о степени чистоты получаемого продукта. Можно предположить, что более высокий выход этриола обусловлен не значением pH раствора, а медленной подачей НМА, в результате чего в каждый данный момент создается большой избыток ФА.

Схемы получения этриола. Процесс получения этриола осуществляли по следующей схеме:

– конденсация НМА с ФА в присутствии гидроксида натрия;

– концентрирование водного раствора продуктов конденсации в вакуум-выпарном аппарате;

– экстракция этриола из концентрированного водного раствора, с последующей отгонкой растворителя;

– вакуум-ректификация этриола-сырца;

– перекристаллизация фракции этриола, полученной вакуум-ректификацией, для получения чистого этриола.

Конденсацию проводили по периодической и непрерывной схемам при следующих условиях: соотношение НМА и ФА (3,5–4) : 1; едкого натра и НМА 1,2 : 1; воды на 1 мас. ч. НМА – 9 мас. ч.

Периодическая схема. В реактор из мерников самотеком поступают в нужном количестве вода, щелочь и формалин. Реактор снабжен мешалкой, имеет водяную рубашку и систему циркуляции реакционного раствора с охлаждением (насос и трубчатый теплообменник). При достижении в реакторе температуры 20 °С подается НМА таким образом, чтобы температура в реакторе не превышала 35 °С, что обеспечивается также циркуляцией реакционной смеси через охлаждаемый теплообменник. После окончания подачи НМА реакционную смесь выдерживают в реакторе при той же температуре в течение 2 ч (рис. 13.3).

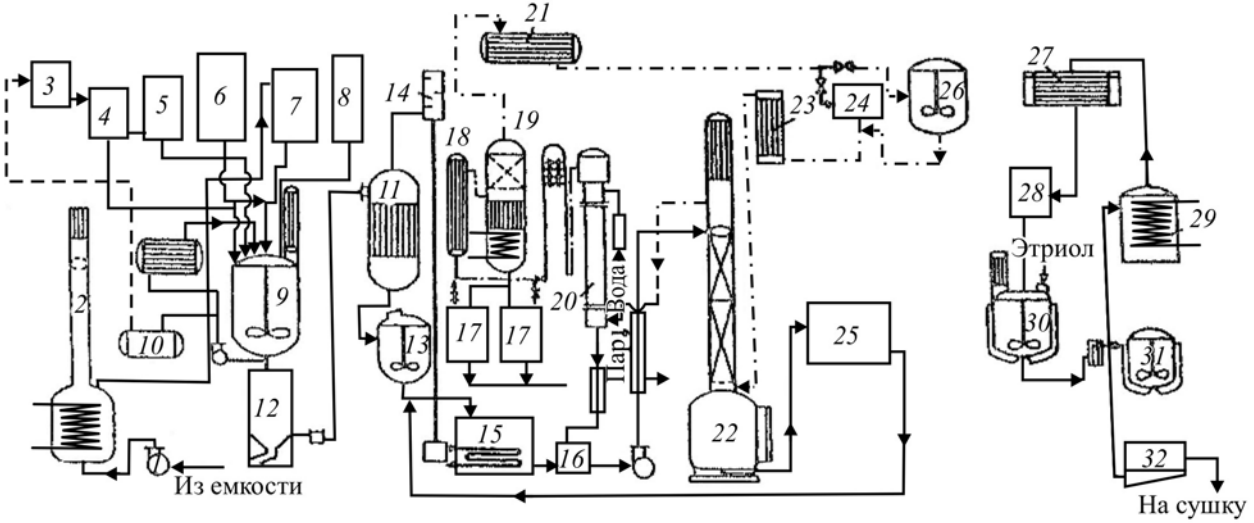


Рис. 13.3. Технологическая схема производства этриола: *1* – насос для подачи формалина; *2* – колонна для подогрева формалина; *3* – мерник концентрированной серной кислоты; *4* – мерник разбавленной серной кислоты; *5* – мерник воды; *6* – мерник щелочи; *7* – мерник формалина; *8* – мерник масляного альдегида; *9* – реактор; *10* – монжус серной кислоты; *11* – вакуум-выпарной аппарат; *12* – приемная емкость разбавленного водного раствора; *13* – приемник концентрированного водного раствора; *14* – мерник; *15* – подогреватель; *16* – емкость; *17* – приемники этриола-сырца; *18* – подогреватель растворителя; *19* – испаритель; *20* – оросительная колонна; *21* – теплообменник-конденсатор; *22* – экстракционная колонна; *23* – подогреватель растворителя для экстракции; *24*, *28* – мерник растворителя; *25* – емкость для отработанного водного раствора; *26* – емкость для растворителя; *27* – конденсатор; *29* – куб разгонки растворителя; *30* – перекристаллизатор; *31* – кристаллизатор; *32* – нутч-фильтр

Непрерывная схема (рис. 13.4). Технический формалин, содержащий до 8 % метанола, поступает в ректификационную колонну *1*, из верхней части которой отводят товарный метанол. Кубовый остаток из колонны *1* подают в колонну *2*. Из верхней части колонны *2* отгоняют бутанольную фракцию с примесями метанола и формалина, а из куба колонны *2* отводят обезметаноленный формалин, который разбавляют водой и подают на стадию конденсации в реактор *3*. Процесс конденсации осуществляется непрерывно в двух реакторах *3* и *4*. В реактор *3* подают масляный альдегид, формалин и раствор щелочи (NaOH); процесс конденсации протекает при интенсивном перемешивании реакционной массы. Далее смесь поступает в реактор *4* и в нейтрализатор *5*, в котором серной кислотой нейтрализуют избыток NaOH и доводят pH смеси до 6–7.

Продукты нейтрализации долее поступают в ректификационную колонну *6*. Из верхней части колонны *6* отгоняют избыток формальдегида, кубовый продукт подается на упарку в испаритель *7* до необходимой для экстракции концентрации. Доводят раствор до плотности $\rho_{20}^{20} = 1{,}18$. Вода из испарителя *7* используется для разбавления реагентов.

Экстракцию этриола из реакционной смеси осуществляют в экстракционной колонне *8*, в которой непрерывно контактируют водный раствор этриола и этилацетатный слой. Экстрагент – этилацетат – циркулирует в замкнутом цикле. Водный слой, пройдя колонну *8*, подается на выделение формиата натрия в колонне *14*, а этилацетатный слой, насыщенный этриолом, направляется в промывную колонну *9*, где он отмывается оборотной водой от остатков формиата натрия.

Из колонны *9* этилацетатный поток поступает в ректификационную колонну *10* и испаритель *11*, в которых происходит отгонка этилацетата, который возвращается на стадию экстракции.

Кубовый продукт из испарителя *11*, представляющий собой сырой этриол, поступает в колонны *12* и *13* для выделения товарного этриола. В колонне *12* из сиропа этриола отгоняют предэтриольную фракцию, а кубовый продукт поступает в ректификационную колонну *13*. Из верхней части колонны *13* отбирается товарный этриол на фасовку и затаривание.

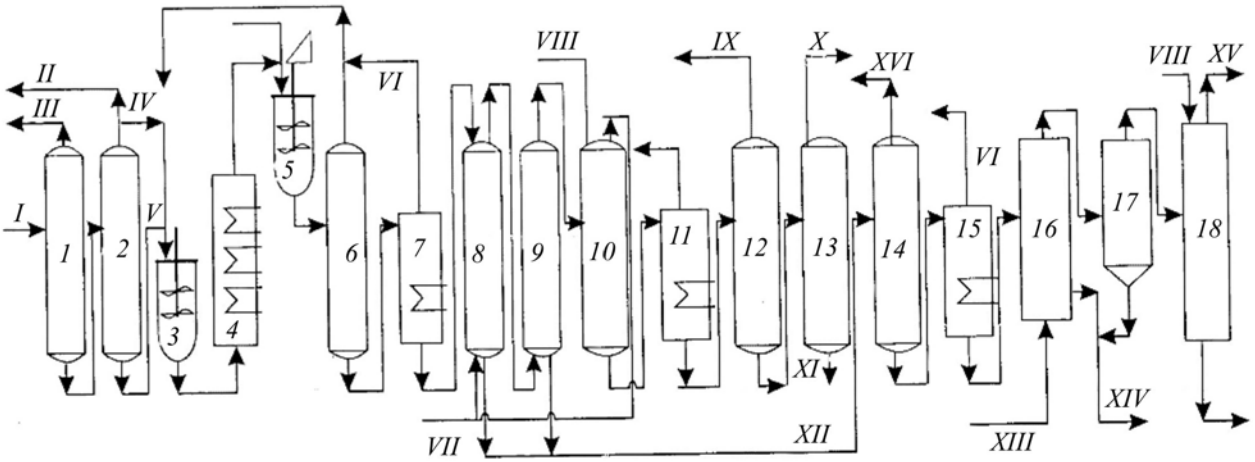


Рис. 13.4. Технологическая схема получения этриола: *1*, *2*, *6*, *8–10*, *12–14* – ректификационные колонны; *3*, *4* – реакторы; *5* – нейтрализатор; *7*, *11*, *15* – испарители; *16* – сушилка; *17* – циклон; *18* – промывная колонна. *I* – формалин; *II* – смесь бутанола, метанола и формалина; *III* – товарный метанол; *IV* – масляный альдегид; *V* – раствор щелочи; *VI* – вода на разбавление реагентов; *VII* – этилацетат; *VIII* – вода; *IX* – предэтриольная фракция; *X* – товарный этриол; *XI* – кубовый продукт на сжигание; *XII* – раствор формиата натрия; *XIII* – подогретый воздух; *XIV* – формиат натрия на фасовку; *XV* – воздух в атмосферу; *XVI* – этилацетат в колонну *8*

Водный раствор формиата натрия после колонн *8* и *9* подается в ректификационную колонну *14*, где из него отгоняется растворенный этилацетат, который возвращается на экстракцию. Водный раствор формиата натрия далее упаривают в испарителе *15*. Из верхней части испарителя *15* отгоняется вода, которая используется для разбавления реагентов (H_2SO_4, NaOH и др.).

Раствор формиата натрия из испарителя *15* подают в сушилку *16.* Сушка осуществляется в псевдоожиженном слое подогретым воздухом. Отработанный воздух проходит циклон *17*, где отделяется от мелких частиц формиата натрия и поступает в абсорбер *18* (промывную колонну) для доочистки. Колонна орошается водой (оборотной). Сухой формиат натрия из сушилки *16* и циклона *17* подается на расфасовку и затаривание.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – М.: Наука, 2003. – 556 с.

2. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учеб. для вузов. – СПб.: Химиздат, 2005. – 912 с.

3. Ян Ю.Б., Нефедов Б.К. Синтезы на основе оксидов углерода. – М.: Химия, 1987. – 264 с.

4. Технология оксосинтеза и родственных процессов с участием окиси углерода / В.А. Рыбаков [и др.]. – Пермь: Алекс-Пресс, 2004. – 229 с.

5. Технология нефтехимического синтеза: учеб. / С.В. Адельсон [и др.]. – М.: Химия, 1985. – 607 с.

6. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособие. – М.: Химия, 1988. – 588 с.

7. Тимофеев В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособие. – М.: Высшая школа, 2003. – 536 с.

8. Газохимия в XXI веке. Проблемы и перспективы: сб. науч. тр. / под ред. А.И. Владимирова, А.Л. Лапидуса. – М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. – 288 с.

Учебное издание

Рябов Валерий Германович,
Тархов Леонид Геннадьевич

ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Учебное пособие

Редактор и корректор *И.Н. Жеганина*

Подписано в печать 28.10.14. Формат 60×90/16.
Усл. печ. л. 18,0. Тираж 100 экз. Заказ № 190/2014.

Издательство
Пермского национального исследовательского
политехнического университета
Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, к. 113.
Тел. (342) 219-80-33.