

УДК 691.1.661.7

**ПОЛУЧЕНИЕ, ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ
И ВОЗМОЖНОСТИ РАСШИРЕНИЯ ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ**

канд. техн. наук, доц. А.П. ШВЕДОВ
(Полоцкий государственный университет);
А.А. ШВЕДОВ
(ОАО «Нафтан», г. Новополоцк)

Приведен анализ выпуска мировой химической промышленностью таких веществ, как алкилбензолы. Результаты анализа свидетельствуют, что способы их получения постоянно совершенствуются. Большинство из выпускаемых алкилбензолов идёт на получение поверхностно-активных веществ, стабилизирующих присадок к маслам и топливам. Несмотря на перераспределение выпуска алкилбензолов между странами (снижение выпуска в одних с одновременным увеличением в других), имеющиеся мощности мирового производства загружены не более чем на 80 %. В то же время на рынке строительной промышленности растёт спрос на химические добавки, которые придают бетону ряд новых свойств и повышают его качество. Получение наиболее эффективных добавок во многих технологиях основано на сульфировании различных соединений, таких как парафины, бензол и другие.

Введение. Мировая нефтеперерабатывающая промышленность ежегодно получает большое количество алкилбензолов, в основном используемое для производства синтетических моющих средств. Мощности по производству алкилбензолов превосходят количество, востребованное при производстве синтетических моющих средств, поэтому необходимо вести поиск вариантов их применения в других отраслях промышленности, один из которых – использование алкилбензолов при производстве дефицитных в строительной промышленности суперпластификаторов в бетонные смеси.

Алкилбензолы производятся в промышленности путём выделения линейных парафинов из гидроочищенного керосина. Полученные линейные парафины подвергаются дегидрированию с получением моноолефинов. Далее полученная смесь линейных парафинов и моноолефинов используется для алкилирования бензола в присутствии плавиковой кислоты (HF), которая выступает в роли катализатора [1]. При этом в реакцию алкилирования вступают только олефины, в результате чего образуются алкилбензолы. Парафины в реакцию не вступают, а отделяются от смеси алкилбензолов и возвращаются на стадию дегидрирования. Плавиковая кислота как катализатор заменила хлорид алюминия, который использовался изначально для алкилирования бензола, так как плавиковая кислота высоко эффективна и с её помощью можно получать алкилбензолы более высокого качества [2].

Несмотря на вышеперечисленные преимущества, плавиковая кислота требует больших затрат на производство и утилизацию продуктов нейтрализации процесса алкилирования. Поэтому был разработан новый способ гетерогенного катализа алкилирования бензола [3], который называется Detal. Данная технология была разработана компаниями UOP и Petresa (дочерним предприятием испанской компании Sersa) и позволила решить проблему нейтрализации и утилизации плавиковой кислоты, став сегодня наиболее предпочтительной для производства алкилбензолов. В связи с этим большинство заводов, использовавших в качестве катализатора хлорид алюминия, были закрыты. Все заводы, построенные после 1995 года, работают по технологии Detal.

В настоящее время в промышленности возможно получение алкилбензолов следующими способами:

1) хлорирование n-парафинов с получением монохлорпарафинов для дальнейшего алкилирования бензола с использованием хлорида алюминия в качестве катализатора [3]. Сегодня эта технология реализуется только двумя производителями – Sasol и Wirbaco (BASF);

2) дегидрирование n-парафинов с получением олефинов для дальнейшего алкилирования бензола с использованием неподвижного кислотного катализатора. Лицензией на технологию, разработанную совместно CEPESA и UOP, обладает UOP [4]. Все строящиеся заводы будут работать по этой технологии;

3) дегидрирование n-парафинов с получением олефинов для дальнейшего алкилирования бензола, с использованием в качестве катализатора плавиковой кислоты [4]. Лицензией на этот процесс также обладает UOP, и сегодня по такой технологии производится около 75 % алкилбензолов в мире;

4) хлорирование n-парафинов с получением дохлорпарафинов. Последние в дальнейшем подвергаются дегидрохлорированию с получением олефинов (в том числе альфа-олефинов), которые используются для алкилирования бензола в присутствии хлорида алюминия в качестве катализатора;

5) несколько заводов, исторически производящих разветвленные алкилбензолы из тетрамера пропилена, перестроились на производство алкилбензолов. При этом алкилбензолы получают способом, при котором олефины (как правило, используется смесь олефинов) взаимодействуют с бензолом в присутствии плавиковой кислоты. В настоящее время в мире по этой технологии работают только три завода – Quimica Venoso в Венесуэле, Shell и Karbochem в Южной Африке.

По сравнению с остальными процессами получения алкилбензолов HF-олефиновый процесс является менее экономичным, однако его продолжают использовать компании Quimica Venoco, Shell и Karbochem. В настоящее время по этой технологии производится 6 % алкилбензолов от общего объема производимых алкилбензолов и только два завода: завод, принадлежащий фирме Sasol в Балтиморе (США), и завод фирмы BASF (Wibraco), используют для получения алкилбензолов хлорид алюминия как катализатор.

На рисунке 1 представлены мировые объемы производства алкилбензолов, получаемые по разным технологиям.

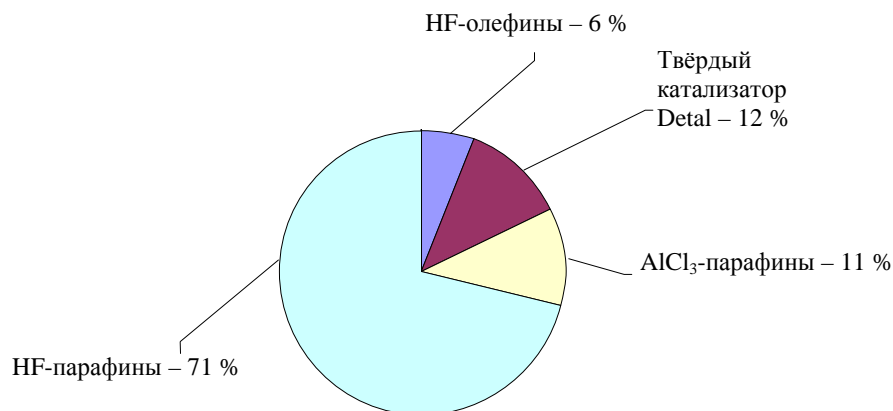


Рис. 1. Мировые объемы производства алкилбензолов по типу технологического процесса

Как видно из рисунка 1, большинство заводов по выпуску алкилбензолов работают с применением плавиковой кислоты в качестве катализатора (77 % от общего количества производимых алкилбензолов). Detal-процесс является перспективной альтернативой. По этой технологии уже производится 12 % алкилбензолов от общего объема производимых алкилбензолов.

Из-за возможности использования в производстве синтетических моющих средств детергентных спиртов вместо алкилбензолов в развитых странах потребление алкилбензолов за последние годы снизилось. В 2007 году было произведено более 3 млн. тонн алкилбензолов [5].

Сегодня развитые страны производят менее 40 % алкилбензолов от общего количества алкилбензолов, производимых в мире (рис. 2). Эта доля постоянно сокращается благодаря строительству в развивающихся странах новых заводов по производству алкилбензолов для удовлетворения возрастающего спроса на синтетические моющие средства на основе алкилбензолов.

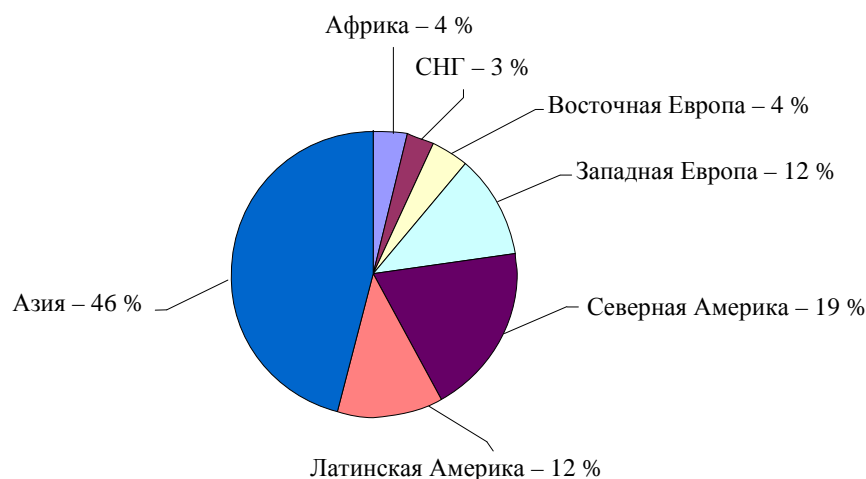


Рис. 2. Структура международного производства алкилбензолов

Наиболее высокие темпы роста выпуска алкилбензолов ожидаются в развивающихся странах, так как именно там имеет место стремительное развитие промышленности в области выпуска синтетических моющих средств, что делает необходимым увеличение выпуска сырья для их получения [6]. К примеру, в Сирии Daaboul Economic Group в партнерстве с саудовской компанией Al Rajhi ввела в эксплуатацию завод по выпуску алкилбензолов мощностью 35 тыс. тонн в год. Китайская компания Nanjing Jintong в 2003 году запустила новое производство алкилбензолов мощностью 72 тыс. тонн в год, став крупнейшим производи-

телем алкилбензолов в Азии с суммарной мощностью 300 тыс. тонн в год. В 2004 году индийская компания Chennai Petroleum Corp. Ltd. ввела в эксплуатацию новую установку по производству алкилбензолов мощностью 120 тыс. тонн, другая индийская компания, ИОС, собирается увеличить мощность своего производства алкилбензолов со 120 до 150 тыс. тонн в год. Индонезийская компания PT Unggul Indah Corporation Tbk (UNIC), лидер региона по производству алкилбензолов, планирует инвестировать 25 млн. долларов в проект наращивания производственных мощностей с 210 до 270 тыс. тонн в год [6].

В СНГ наблюдается увеличение спроса на синтетические моющие средства, поэтому в Татарстане начато строительство завода по производству линейных алкилбензолов (ЛАБ) мощностью 30 тыс. тонн в год [7], так как единственный в России производитель алкилбензолов ООО «Киришинефтеоргсинтез», выпускающий всего 60 тыс. тонн алкилбензолов в год, из которых половина направляется на экспорт, не в состоянии удовлетворить потребность в них.

Мировые производственные мощности по выпуску алкилбензолов загружены в среднем на 75 – 80 %.

Алкилбензолы различного строения являются сырьем для производства мономеров, а также полу-продуктами в производстве поверхностно-активных веществ, стабилизирующих присадок к маслам и топливам [8]. Исследованиями подтверждено, что алкилбензолы абсолютно безопасны для окружающей среды [1], поэтому они масштабно используются в промышленности. Алкилбензолы составляют третью часть сырья для производства синтетических моющих средств, то есть являются одним из основных компонентов для их получения. Более тридцати лет алкилбензолы применяются для производства синтетических моющих средств и сегодня составляют большую долю рынка поверхностно-активных веществ, они достаточно эффективны в качестве моющего средства. Для получения синтетических моющих средств используется алкилбензолсульфокислота (ТУ 2414-038-04689375-95), которая получается сульфированием линейного алкилбензола [9].

В строительном производстве широкое применение находят *химические добавки в бетоны* для придания им новых свойств. На основе натриевых солей алкилбензолсульфонатов производится добавка «Сульфонол С» – поверхностно-активное органическое вещество, способствующее вовлечению в бетонную смесь при её перемешивании мелкодисперсного воздуха, равномерно распределённого в бетоне [10]. Добавка натриевой соли бензолсульфокислоты позволит повысить подвижность бетонной смеси. Но сами по себе и натриевые соли алкилбензолсульфонатов, и натриевая соль бензолсульфокислоты малоэффективны. Процесс сульфирования также широко применяется в процессах производства химических добавок к бетонным смесям. К примеру, основу суперпластификатора С-3 составляют натриевые соли продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида [11]. Но его производство основано на использовании нафталинсульфокислот [11], которые в Беларуси не производятся. Известен способ получения пластифицирующей добавки для бетонных смесей из метилнафталиновой фракции 240...265 °С путем ее сульфирования серной кислотой при температуре 100...180 °С, последующей конденсации полученной сульфомассы с формальдегидом при температуре 100 °С и нейтрализации продукта конденсации щелочью. Также известен способ получения пластифицирующей добавки, включающий сульфирование ароматических углеводородов серной кислотой, конденсацию полученных сульфокислот формальдегидом, нейтрализацию продукта конденсации сульфокислот щелочью, компаундирование продукта конденсации с техническим лигносульфонатом. Имеется ряд предложений по получению суперпластификатора с использованием тяжёлых смол пиролиза [12 – 16]. Однако по эффективности добавки, полученные по предлагаемым технологиям, уступают суперпластификатору С-3.

Для повышения эффективности суперпластификатора разработана технология [17] совместного использования тяжёлых смол пиролиза и алкилбензолов (ароматических углеводородов C₉₊ с температурой кипения 180...320 °С). В таблице представлены результаты влияния различных добавок на свойства бетонной смеси и бетона.

Влияние на свойства бетонной смеси и бетона суперпластификаторов, полученных на основе различного сырья

Основа добавки	Критерии эффективности		
	уменьшение расхода воды, %	изменение прочности бетона от исходной, %	повышение морозостойкости бетона на число циклов
Нафталин	20...30	125...140	1...1,5
Тяжёлая смола пиролиза	15...20	115...130	1...1,5
Алкилбензолы совместно с тяжёлой смолой пиролиза	25...35	130...145	1...2

Как видно из таблицы, совместное использование для получения суперпластификатора алкилбензолов и тяжёлой смолы пиролиза позволяет получить продукт, по эффективности превосходящий суперпластификатор С-3.

Заключение. На предприятиях нефтехимического комплекса Беларуси имеется большое количество как тяжёлых смол пиролиза, так и алкилбензолов, поэтому в республике можно организовать производство суперпластификаторов, не уступающих по качеству лучшему российскому аналогу С-3. При неполностью загруженных мощностях по производству алкилбензолов выпуск на их основе высокоэффективных добавок в бетонные смеси позволит удовлетворить потребность мирового рынка в данном продукте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд, 1974. – 1132 с. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.himi.oglib.ru/>. – Дата доступа: 15.04.2008.
2. Баннов, П.Г. Процессы переработки нефти / П.Г. Баннов, 2001. – 429 с. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.himi.oglib.ru/>. – Дата доступа: 14.04.2008.
3. UOP [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.UOP.com>. – Дата доступа: 7.04.2008.
4. Sasol Internet – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.sasol.com/sasol_internet /frontend/ /navigation.jsp?navid=1&rootid=1. – Дата доступа: 7.04.2008.
5. Market publisher [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://marketpublishers.ru/report/ info/industry/ /chemcals_petrochemicals/interntional_trade_in_mixed_alkylbenzenes_n_mixed_alkylnaphthalenes.html. – Дата доступа: 9.05.2008.
6. Химия и нефтехимия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rccnews.ru/Rus/Tenders/ ?ID=44082>. – Дата доступа: 9.05.2008.
7. Система межрегиональных маркетинговых центров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.marketcenter.ru/News/News.asp?NewsID=355&View=Yes&NewsList=Yes>. – Дата доступа: 10.05.2008.
8. Зайцева, А.Ю. Экспериментальное определение и прогнозирование нормальных температур кипения алкилбензолов / А.Ю. Зайцева, Н.Н. Воденкова; Самарский гос. техн. ун-т [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.nntu.sci-nnov.ru/RUS/NEWS/futu_techtechnology/s8_51.rtf. – Дата доступа: 20.04.2008.
9. Алкилбензолсульфоокислота-ТК Химсинтез [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.himsintez-tk.ru/index.php?id_page=5&id_catalog=24. – Дата доступа: 16.05.2008.
10. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны / В.Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1990. – 394 с.
11. Способ получения пластификаторов для бетонных смесей: а. с. 1340063 СССР, МКИ С07С 139/06; С04В 24/16 / А.П. Шведов, Л.Ф. Калмыков, В.Г. Тетерук, В.М. Дмитриев, И.П. Шведов, А.А. Артюх, В.В. Сасковец, В.В. Коньков. – № 3929642/31-04; заявл. 17.07.1985.
12. Способ получения пластификатора для цементных систем: а. с. 1340062 СССР, МКИ С07С 139/06, С04В 24/16 / Л.Ф. Калмыков, А.П. Шведов, В.Г. Тетерук, Н.С. Пошенько, В.М. Дмитриев, И.П. Шведов, В.Я. Боровко, С.Ф. Якубовский, В.И. Лукашевич. – № 3929519/34-04; заявл. 17.07.85.
13. Способы получения пластификатора: а. с. 1045567 СССР, МКИ С07С 139/06; СС11Д 3/34 / Л.Ф. Калмыков, Г.Н. Леонтьев, А.П. Шведов, З.Е. Гандман, С.Ф. Якубовский, А.Г. Тухто, В.И. Чайков. – № 3362870/23-04; заявл. 30.09.81.
14. Новый суперпластификатор для бетонных смесей / Л.Ф. Калмыков [и др.] // Химические добавки для бетонов. – М., 1987. – С. 55 – 63.
15. Калмыков, Л.Ф. О возможности утилизации отработанной серной кислоты / Л.Ф. Калмыков, С.Ф. Якубовский // Охрана окружающей среды. – Минск, 1985. – № 4. – С. 69 – 71.
16. Способ получения пластификатора для цементных систем: пат. 12015 Респ. Беларусь, МПК С04В 24/00 / А.П. Шведов, С.Ф. Якубовский, В.В. Хорушкин. – № а20051301; заявл. 26.12.2005.
17. Способ получения пластификаторов бетонных смесей: а. с. 1427779 СССР, МПК С07С 139/06 / А.Д. Беренц, Е.Я. Гамбург, В.В. Сасковец, Л.Ф. Калмыков, В.Р. Фаликман, К.Г. Чесновицкий, В.Г. Тетерук, В.О. Мейнцнер, В.Г. Батраков, А.П. Шведов. – № 4193756/31-04; заявл. 10.02.1987.

Поступила 30.05.2011

**PREPARATION, PRACTICE ALKYL BENZENES
AND THE POSSIBLE EXTENSION OF THEIR USE**

A. SHVEDOV, A. SHVEDOV

In this article present analysis of the global chemical industry production of substances such as alkylbenzenes. The analysis shows that to date, constantly improving methods of their preparation. Most of the alkylbenzenes are produced for a surface-active agents, stabilizing additives to oils and fuels. Despite the redistribution of production between countries alkylbenzenes (reduction of output in one with a simultaneous increase in the other) available power of world production loaded with no more than 80 %. At the same time, the market building industry is growing demand on chemical additives in concrete, betraying him with a number of new features enhance the quality. Getting the most effective supplements in many technologies based on the sulfonation of various compounds such as paraffins, benzene and other.