

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования  
«Полоцкий государственный университет»

И. В. Бурая

# ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Учебно-методический комплекс  
для студентов специальности 1-48 01 03 «Химическая технология  
природных энергоносителей и углеродных материалов»

Новополоцк  
ПГУ  
2013

УДК 665.652.7(075.8)  
ББК 35.514я73  
Б92

Рекомендовано к изданию методической комиссией  
инженерно-технологического факультета в качестве  
учебно-методического комплекса (протокол № 8 от 14.05.2012 г.)

**РЕЦЕНЗЕНТЫ:**

канд. техн. наук, начальник методико-аналитического сектора  
центральной лаборатории завода «Полимир» ОАО «Нафтан» С. А. ПОДГОЛ;

канд. техн. наук, доц. каф. химической технологии топлива  
и углеродных материалов УО «ПГУ» С. М. ТКАЧЁВ

**Бурая, И. В.**

Б92

Основы технологии нефтехимического синтеза : учеб.-метод.  
комплекс для студентов специальности 1-48 01 03 «Химическая тех-  
нология природных энергоносителей и углеродных материалов» /  
И. В. Бурая. – Новополоцк : ПГУ, 2013. – 184 с.

ISBN 978-985-531-364-0.

Включает теоретические аспекты производства важнейших продуктов  
нефтехимического синтеза, а также методические рекомендации к реше-  
нию задач, материалы для практических занятий и самостоятельной рабо-  
ты, примерные вопросы к экзамену, список литературы.

Предназначен для студентов специальности «Химическая технология  
природных энергоносителей и углеродных материалов».

**УДК 665.652.7(075.8)**

**ББК 35.514я73**

**ISBN 978-985-531-364-0**

© Бурая И. В., 2013

© УО «Полоцкий государственный университет», 2013

## ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Основы технологии нефтехимического синтеза» входит в обязательный компонент цикла общепрофессиональных и специальных дисциплин и является одной из завершающих подготовку студентов по специальности 1-48 01 03 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов». Дисциплина – комплексная и базируется на таких естественнонаучных и специальных дисциплинах, как «Теоретические основы химии», «Органическая химия», «Физическая химия», «Процессы и аппараты химической технологии», «Общая химическая технология», «Технология переработки нефти и газа», «Энергосбережение и энергетический менеджмент». Дисциплина предусматривает изучение современных процессов получения органических продуктов на основе углеводородного сырья – их специфики и технологических особенностей, аппаратного оформления, а также направлений их совершенствования с целью ресурсо- и энергосбережения, повышения промышленной и экологической безопасности.

**Цель дисциплины** – формирование у студентов системного технологического мышления, позволяющего учитывать совокупность факторов, влияющих на эффективность функционирования как всего производства, так и отдельных его элементов; подготовка специалистов, способных к грамотному внедрению перспективных, экономически целесообразных и экологически безопасных технологий производства продуктов нефтехимического синтеза.

**Основные задачи дисциплины** заключаются в приобретении студентами знаний теоретических основ, технологических особенностей, аппаратного оформления важнейших процессов отрасли нефтехимического синтеза и перспективных направлений их совершенствования, в усвоении принципов организации безотходных и малоотходных производств.

В процессе освоения этой дисциплины студент формирует и демонстрирует компетенции, позволяющие:

- применять полученные базовые научно-теоретические знания для решения научных и практических задач;
- самостоятельно повышать свой профессиональный уровень;
- формулировать и выдвигать новые идеи;
- работать с научной, нормативно-справочной и специальной литературой;
- пользоваться глобальными информационными ресурсами;

- осуществлять поиск, систематизацию и анализ информации по перспективам развития отрасли, инновационным технологиям, проектам и решениям;
- осуществлять комплексный подход к решению технологических проблем;
- выбирать методы оптимизации производственных процессов;
- комплексно оценивать конкурентоспособность, эффективность новых технологий и потенциальные последствия их внедрения;
- осуществлять обоснованный выбор и применять энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии производства органических продуктов;
- осуществлять эффективную организацию производственных процессов;
- рассчитывать и анализировать технические и технико-экономические показатели технологических процессов получения продуктов нефтехимического синтеза.

Для приобретения профессиональных компетенций в результате изучения дисциплины **студент должен**

***знать:***

- теоретические основы процессов получения органических веществ на основе продуктов переработки нефти;
- теоретические и практические аспекты эффективного функционирования технологических установок отрасли нефтехимического синтеза;
- современные направления модернизации и повышения эффективности процессов нефтехимического синтеза;
- тенденции развития нефтехимической промышленности в Республике Беларусь и в мире;

***уметь:***

- рассчитывать технические и технико-экономические показатели технологических процессов;
- анализировать и давать обоснованную оценку эффективности процессов отрасли нефтехимического синтеза;
- анализировать тенденции использования сырьевых ресурсов для производства продуктов нефтехимического синтеза.

Примерное распределение аудиторных часов по видам занятий: лекций – 34 часа, практических занятий – 18 часов, лабораторных занятий – 34 часа.

## **СОДЕРЖАНИЕ КУРСА «ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА»**

### **Раздел 1. Источники углеводородного сырья для нефтехимии**

Технология нефтехимического синтеза как наука о химических процессах и производствах, базирующихся на переработке углеводородных газов и нефтяного сырья в полупродукты и товарные химические продукты.

Исторические аспекты и перспективные направления развития отрасли нефтехимического синтеза. Основные источники сырья для процессов нефтехимического синтеза: природные, попутные, нефтезаводские газы; фракции прямой перегонки нефти; продукты, получающиеся в процессах деструктивной переработки нефти (термический и каталитический крекинг, риформинг, пиролиз). Требования, предъявляемые к сырью для нефтехимических процессов. Поливариантность использования углеводородного сырья в нефтехимии. Принципы создания безотходных (малоотходных) производств.

### **Раздел 2. Производство полиолефинов на основе нефтехимического сырья**

Общие сведения о высокомолекулярных соединениях. Классификация и методы получения полимеров. Физико-химические и реологические свойства полимеров. Радикальный, ионный и ионно-координационный механизмы реакций полимеризации. Инициаторы и катализаторы процесса полимеризации. Способы проведения полимеризации. Полимеры, получаемые реакциями поликонденсации.

Производство полиэтилена высокого давления (низкой плотности). Основные факторы процесса, требования к сырью. Технологические особенности процесса. Типы применяемых реакторов. Принципиальная технологическая схема установки получения полиэтилена высокого давления (низкой плотности).

Производство полиэтилена низкого давления (высокой плотности). Применяемые катализаторы и их получение. Требования к сырью процесса. Условия и особенности процесса полимеризации в присутствии катализаторов. Принципиальная технологическая схема установки получения полиэтилена высокой плотности. Современные промышленные процессы получения полипропилена. Направления модернизации промышленных установок получения полиолефинов.

### **Раздел 3. Алкилирование бензола олефинами. Производство этилбензола и изопропилбензола**

Области применения и свойства алкилароматических углеводородов. Теоретические основы процесса алкилирования бензола олефинами: химизм, механизм и термодинамика реакции, применяемые катализаторы. Технология получения этилбензола, изопропилбензола. Анализ промышленных и перспективных технологий получения этилбензола и изопропилбензола.

### **Раздел 4. Производство кислородсодержащих продуктов окислением углеводородов**

Общая характеристика процессов окисления углеводородов.

Газофазное окисление насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Жидкофазное окисление насыщенных углеводородов: бутана в уксусную кислоту, углеводородов  $C_5-C_6$  – в низкомолекулярные кислоты. Условия и технологические особенности процесса.

Основные закономерности окисления насыщенных углеводородов в высшие жирные спирты. Сырье и предъявляемые к нему требования. Технологическое оформление процесса.

Окисление насыщенных углеводородов  $C_{20}-C_{40}$  в высшие карбоновые кислоты. Состав сырья и его влияние на выход и состав синтетических жирных кислот. Применяемые и перспективные катализаторы процесса. Основные технологические факторы процесса. Технологическая схема производства синтетических жирных кислот.

Производство фенола и ацетона из изопропилбензола. Теоретические основы стадий окисления изопропилбензола и разложения гидропероксида изопропилбензола. Технологическая схема процесса получения фенола и ацетона из изопропилбензола.

Современные направления совершенствования промышленных процессов окисления углеводородов. Реализация принципов создания безотходных технологий.

### **Раздел 5. Производство поверхностно-активных веществ**

Классификация поверхностно-активных веществ. Применение поверхностно-активных веществ в нефтепереработке. Физико-химические основы действия моющих поверхностно-активных веществ. Требования к сырью процессов получения моющих поверхностно-активных веществ.

Производство анионоактивных поверхностно-активных веществ: алкилбензолсульфонатов, алкилсульфонатов, алкилсульфатов. Химизм, условия получения и свойства анионоактивных моющих поверхностно-активных веществ.

Производство неионоактивных синтетических моющих веществ оксипропилированием органических соединений с подвижным атомом водорода (высших спиртов, высших карбоновых кислот, алкилфенолов, высших аминов). Условия получения, свойства и механизм действия.

Биологическая разлагаемость синтетических моющих веществ. Композиции синтетических моющих средств.

Перспективные направления совершенствования технологий производства основных типов поверхностно-активных веществ.

## **Раздел 6. Производство спиртов гидратацией алкенов**

Области применения и промышленные способы получения одноатомных спиртов. Сернокислотная гидратация олефинов. Химизм, требования к сырью, условия процесса и технологическое оформление.

Прямая гидратация этилена. Катализаторы, химизм и механизм процесса. Влияние различных факторов на процесс. Технологическая схема установки получения этанола прямой гидратацией этилена. Направления модернизации установок прямой гидратации олефинов с целью ресурсо- и энергосбережения. Анализ перспективных промышленных способов производства одноатомных спиртов.

## **Раздел 7. Производство простых эфиров (высокооктановых добавок к бензинам) на основе олефинов и спиртов**

Анализ свойств простых эфиров (МТБЭ, МТАЭ, ДИПЭ) как высокооктановых низкокипящих кислородсодержащих компонентов риформулированных бензинов. Основные закономерности процесса этерификации, особенности технологического оформления. Типы применяемых катализаторов. Анализ действующих и перспективных технологий получения простых эфиров – высокооктановых добавок к бензинам. Экологические аспекты производства и применения простых эфиров.

## РАЗДЕЛ 1. ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ

Нефтехимической промышленностью принято называть производство химических продуктов на основе нефти и газа (полупродуктов, компонентов топлив и присадок к маслам и др.).

К нефтехимическим производствам относятся:

- производство сырья – олефинов, диенов, ароматических, нафтеновых углеводородов;
- производство полупродуктов – оксидов олефинов, спиртов, альдегидов, кетонов, ангидридов, кислот, хлорпроизводных различных групп углеводородов и др.;
- производство поверхностно-активных веществ (ПАВ);
- производство высокомолекулярных соединений (ВМС) – синтетических каучуков и полиолефинов.

Есть еще химические производства – пластмасс, волокон, удобрений, серной кислоты и др., хотя это деление очень условно. Спрос на продукцию отрасли нефтехимического синтеза непрерывно растет (табл. 1.1).

Таблица 1.1

### Спрос на химическую продукцию на внутреннем рынке России

Наименование продукции	Производство по годам, тыс. т			%, к 2006 г.
	2006 г.	2010 г.	2015 г.	2015 г.
Полиэтилен	1206	1670	2470	204,8
Полипропилен	423	670	960	227,0
Полистирол и сополимеры стирола	325	465	670	206,2
Поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида	742	905	1470	198,1
Полиэтилентерефталат	449	695	935	208,2
Поликарбонат	22	50	60	273
Лакокрасочные материалы	1176	1460	1860	158
СМС	759	1100	1220	161
Синтетические каучуки и латексы	551	835	1350	245



Производство химических продуктов из углеводородов нефти и газа намного рентабельнее, чем из угля. Нефть и газ содержат углеводородное сырье в концентрированном виде и добываются в крупных масштабах. Выход газа и жидких продуктов при коксовании угля сравнительно невелик.

Нефтепереработка и нефтехимия часто совмещаются в пределах одного комбината или двух расположенных по соседству предприятий, что увеличивает рентабельность всего производства в целом, так как сокращаются транспортные расходы, а выпускаемые нефтехимические продукты стоят дороже, чем нефтепродукты. Так, является экономической истиной утверждение, что основной экономический результат достигается при реализации конечного продукта и поэтому достается не владельцам ресурсов, которые в большинстве случаев остаются беднейшими странами, а странам, обладающим технологиями завершающих стадий их переработки. Например, стоимость полиэтилена низкой плотности и готовых изделий из него в 10 – 20 раз выше стоимости исходного сырья – этана.

Основными источниками сырья для нефтехимического синтеза являются:

- попутный нефтяной газ;
- природный газ;
- углеводороды газоконденсатных месторождений;
- газы нефтеперерабатывающих заводов;
- жидкие нефтяные фракции.

Особо следует отметить перспективы использования углеводородных газов в качестве сырья нефтехимических процессов.

По прогнозам природный газ и газохимия сыграют в мировой экономике и энергетике XXI века такую же роль, какую нефть и нефтехимия сыграли в XX веке.

Из-за отсутствия соответствующих технологий на сегодняшний день теряется большая часть таких ценнейших компонентов природного газа, как этан, пропан и бутан. Сейчас в России извлекается не более 7 – 8 % этана и ~45 % пропан-бутанов от их содержания в добываемом газе. И даже в обозримом будущем не предвидится радикального изменения ситуации.

Если в США доля этана как нефтехимического сырья достигает 42 %, а в среднем в мире – 26 %, то в богатейшей этановыми ресурсами стране мира России – всего 4 %.

Как показывают технико-экономические оценки, вполне умеренные капвложения позволяют обеспечить значительный рост продукции нефтехимии за счет неиспользуемого сырья. Так, из-за отсутствия соответствующих технологий сжигается огромный объем попутного газа (по различным оценкам в России ежегодно сжигается от 25 до 30 млрд куб. метров попутного нефтяного газа – более 60 % суммарных объемов его добычи), и только менее 40 % его используется как ценнейшее сырье.

На газофракционирующих установках предельных углеводородных газов возможно выделить узкие углеводородные фракции:

- этановая – применяется как сырье пиролиза, а также в качестве хладагента на установках депарафинизации масел, выделения п-ксилола и др.;
- пропановая – используется как сырье пиролиза, бытовой сжиженный газ, хладагент для производственных установок;
- изобутановая – является сырьем для установок алкилирования и производства синтетического каучука;
- бутановая – используется для получения бутадиена-1,3, как бытовой сжиженный газ, добавляется к автомобильным бензинам для повышения давления насыщенных паров;
- изопентановая – служит сырьем для получения изопренового каучука, компонентом высокооктановых бензинов, изопентан применяют для производства изопрена, другие нормальные парафины используют как сырье для окисления;
- пентановая – является сырьем для процессов изомеризации, пиролиза, получения амиловых спиртов и др.

Схематично состав и области применения попутного нефтяного и природного газов показаны на рис. 1.1 и 1.2.



Рис. 1.1. Состав природного газа и вещества, получаемые на его основе

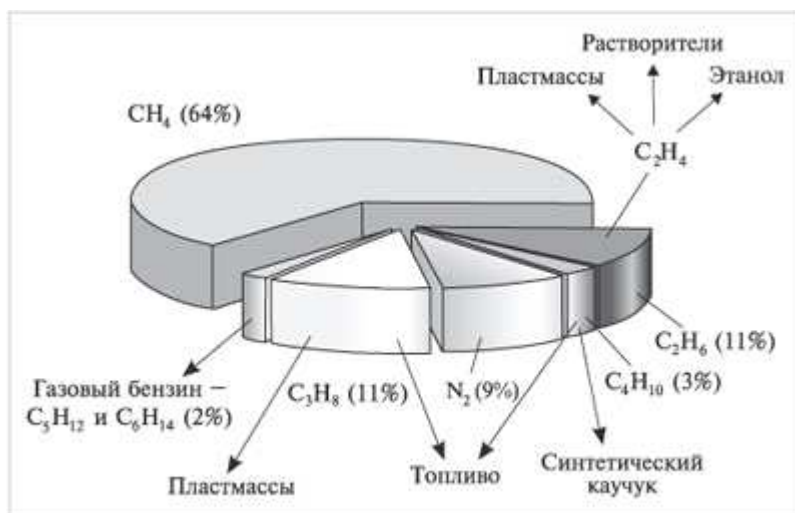


Рис. 1.2 Состав и использование попутного нефтяного газа

В нефтезаводских газах содержатся насыщенные и ненасыщенные углеводороды от  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_4$ . Кроме того, в состав этих газов обычно входят водород, сероводород и небольшое количество органических сернистых соединений.

Состав газа на нефтеперерабатывающем заводе зависит от того, какие процессы осуществляются на данном заводе. Основным источником газа являются процессы деструктивной переработки нефти (термический и каталитический крекинг, коксование, каталитический риформинг); на установках первичной переработки нефти выделяется лишь небольшое количество газа (газ, растворенный в нефти). В газах крекинга и коксования наряду с насыщенными углеводородами содержится довольно много олефинов и некоторое количество водорода. Газ каталитического риформинга богат водородом (до 60 объемн. %) и содержит только предельные углеводороды. Такое различие состава газов, выделяющихся при разных процессах нефтепереработки, обуславливает неодинаковый состав газов на разных заводах и колебания состава газа даже в пределах одного завода. Нестабильность состава нефтезаводских газов несколько усложняет их переработку.

*Жидкие нефтяные фракции (дистилляты и остатки).* В них содержится ряд ценных компонентов, используемых в нефтехимии. Так, в бензинах прямой перегонки и крекинга содержатся пентаны, пентены, циклопентан, метилциклопентан, циклогексан и его гомологи. В керосиновых и газойлевых фракциях присутствуют твердые и жидкие насыщенные углеводороды (так называемый мягкий парафин), а в масляных фракциях – твердые насыщенные углеводороды (твердый парафин).

В качестве сырья для нефтехимического синтеза применяются различные газообразные, жидкие и твердые углеводороды:

- насыщенные углеводороды (метан, этан, пропан, бутаны и др.);
- ненасыщенные углеводороды – моноолефины (этилен, пропилен, бутены, пентены, высшие олефины), ацетилен и диеновые углеводороды (бутадиен-1,3, изопрен);
- ароматические углеводороды (бензол, толуол, алкилбензолы, нафталин);
- алициклические углеводороды – нафтеновые (циклопентан, циклогексан), циклоолефины (циклогексен), циклодиены (циклопентадиен, циклогексадиен и др).

*Парафиновые углеводороды.* Из парафиновых углеводородов в природе наиболее распространен метан. Количество природного метана во много раз превышает количество природных этана, пропана и бутанов, вместе взятых.

Метан является главным, а иногда единственным компонентом природных горючих газов. В больших количествах он содержится в газах нефтепереработки (в зависимости от метода переработки содержание метана колеблется в широких пределах – от 10 до 50 % объемн.) и в коксовом газе (около 27 % объемн.). В химической промышленности метан используется для многочисленных синтезов.

В состав природных горючих газов и газов нефтепереработки входят также ближайшие гомологи метана – этан, пропан, бутаны и пентаны. Эти углеводороды, как и метан, широко применяются в промышленности основного органического синтеза. Путем прямого окисления пропана и бутана получают большое число кислородсодержащих соединений – спирты, альдегиды, кетоны, кислоты. Нитрованием углеводородов  $C_2-C_4$  синтезируют нитропарафины, нашедшие применение в качестве растворителей и полупродуктов для органического синтеза. Хлорированием углеводородов  $C_2-C_5$  получают хлорпроизводные углеводородов (хлористый этил, хлорпентаны и т.д.). Однако главным методом переработки парафиновых углеводородов является их пиролиз с целью получения непредельных углеводородов – олефинов, диенов, ацетилена. В общем виде схема переработки насыщенных углеводородов  $C_1-C_{40}$  представлена на рис. 1.3.

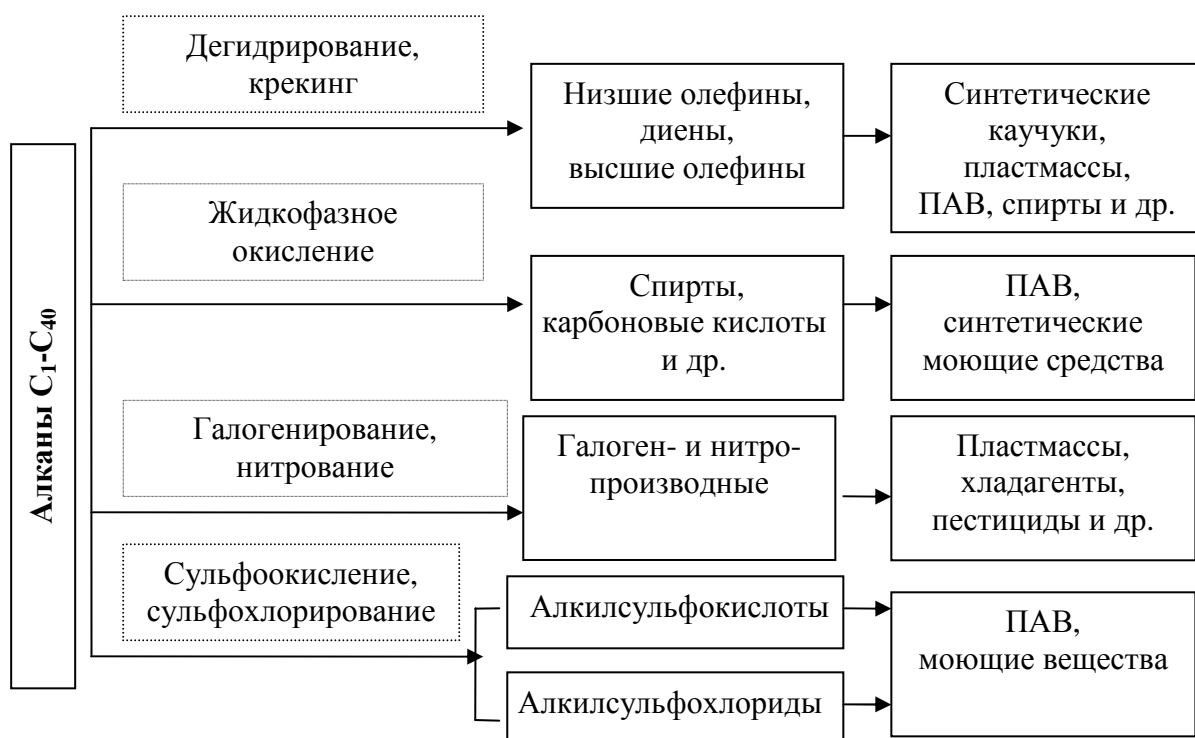


Рис. 1.3. Основные направления химической переработки насыщенных углеводородов

**Ненасыщенные углеводороды – олефины.** Используются в качестве исходных веществ для нефтехимического синтеза:

- низшие газообразные или низкокипящие олефины от этилена до пентенов (амиленов)  $C_2-C_5$ ;
- высшие олефины от  $C_6$  до  $C_{12}-C_{18}$ , обычно представляющие собой не индивидуальные вещества, а смеси изомеров и гомологов.

Ввиду высокой реакционной способности и сравнительной доступности олефины заняли преобладающее место как исходные вещества для процессов нефтехимического синтеза. Из них наибольшее значение имеют этилен и пропилен. В общем виде схема переработки ненасыщенных углеводородов  $C_2-C_{18}$  представлена на рис. 1.4.

Главными методами получения олефинов в промышленности являются пиролиз, дегидрирование парафинов, термический и каталитический крекинг, а также возможно взаимное превращение олефинов путем олигомеризации и диспропорционирования.

**Ароматические углеводороды** по своей ценности в качестве исходных веществ для органического синтеза занимают второе место после олефинов.

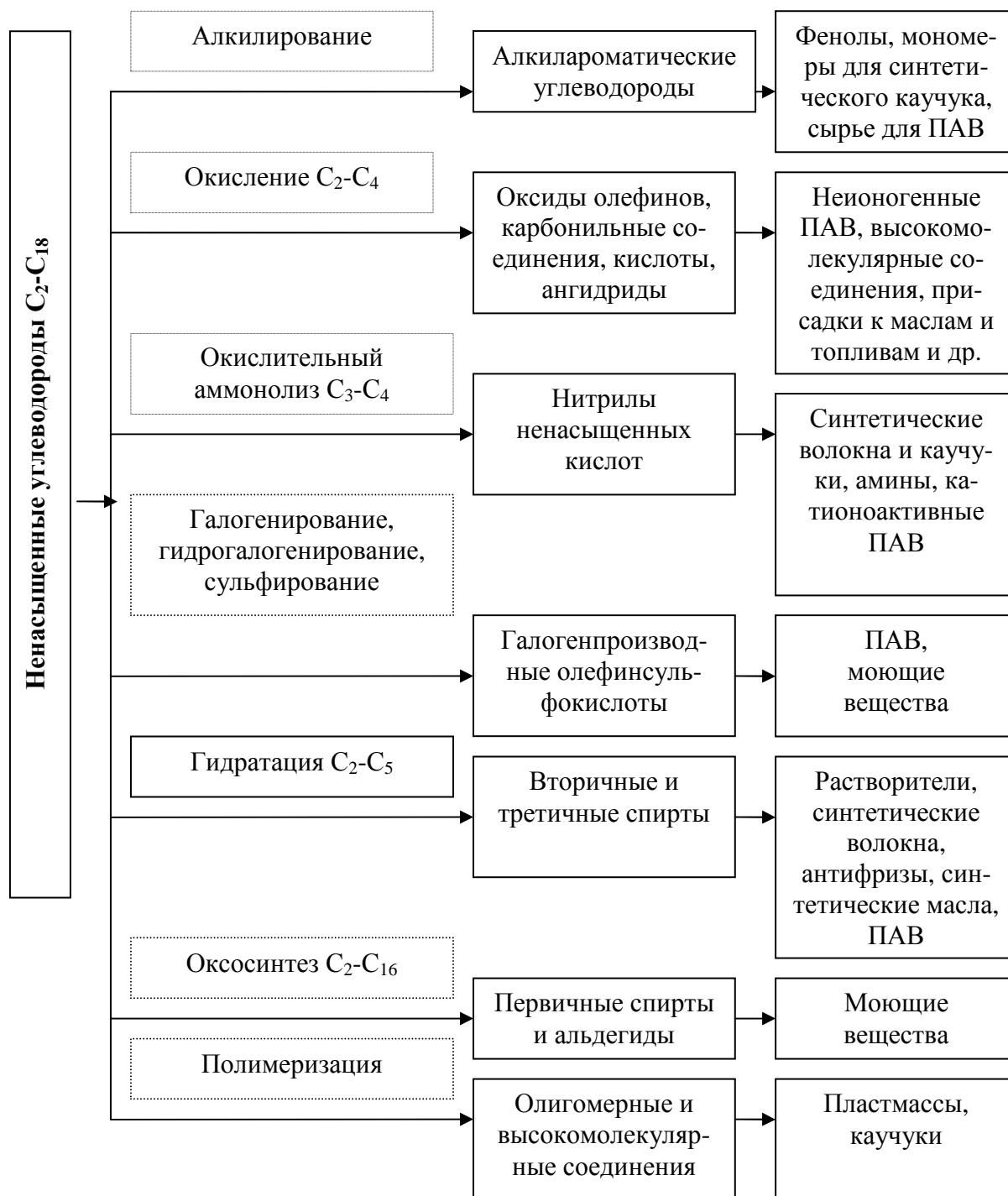


Рис. 1.4. Основные направления химической переработки ненасыщенных углеводородов

В общем виде схема переработки ароматических углеводородов представлена на рис. 1.5.



Рис. 1.5. Основные направления химической переработки ароматических углеводородов

В качестве углеводородного сырья для нефтехимических производств наибольшее значение имеют бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, изопропилбензол, нафталин, стирол,  $\alpha$ -метилстирол и др.

Ароматические углеводороды имеют разнообразное применение в нефтехимическом синтезе. Бензол расходуется на производство стирола, фенола, моющих средств, пестицидов и др. Толуол применяется для химической переработки (пластмассы, взрывчатые вещества, бензол и др.), в качестве растворителя, а также как компонент бензинов. Ксилолы потребляются в качестве растворителей, для производства авиационного бензина,

для получения фталевых кислот, волокон и для прочих целей. П-ксилол используется для производства терефталевой кислоты, являющейся исходным сырьем для получения полиэфирных волокон.

Главным источником ароматических углеводородов являются процессы риформинга и пиролиза нефтяных фракций и коксование каменного угля.

### **Требования к углеводородному сырью**

К углеводородному сырью для нефтехимических процессов обычно предъявляются значительно более жесткие требования, чем к сырью для переработки нефти. Реакции, используемые в нефтехимическом синтезе, большей частью каталитические или радикально-цепные, причем для получения требуемых продуктов необходима высокая селективность катализатора, совершенно недопустимы побочные реакции и т.д. Поэтому требуется высокая степень чистоты сырья. Так, для производства этилового спирта прямой гидратацией этилена требуется 97 – 98 %-й этилен, практически свободный от сероводорода (до 0,002 объемн. %  $H_2S$ ).

Для производства полиэтилена высокого давления требуется 99,99 %-й этилен. Этилен, применяемый для полимеризации, должен иметь высокую степень чистоты, так как реакции, протекающие по радикальному механизму, крайне чувствительны к примесям, обрывающим полимерную цепь. Такие примеси, как ацетилен и бутадиен, ингибируют полимеризацию этилена. Сероводород и диоксид углерода вызывают обрыв цепи. При циркуляции этилена примеси накапливаются и содержание их увеличивается. Так как при полимеризации превращается только часть этилена, а оставшаяся часть находится в рециркуляции, то содержание инертных примесей все время будет возрастать. Поэтому в исходном газе количество этих примесей должно быть минимальным. При получении полиэтилена низкого давления на катализаторах Циглера требуется 99 %-й этилен.

При полимеризации пропилена в качестве катализатора используется система, состоящая из триэтилалюминия и треххлористого титана. Оба компонента каталитической системы охотно вступают в реакцию с веществами, в молекуле которых есть атом со свободной электронной парой. Триэтилалюминий образует с донорами комплексные соединения, некоторые из них настолько устойчивы, что их можно перегонять, а попытка разделить их на первоначальные компоненты часто приводит к деструкции всей молекулы.



Благодаря наличию свободных орбиталей переходный металл образует координационные связи с мономером (пропиленом) за счет  $\pi$ -электронов последнего. Подобное взаимодействие имеет место и с молекулами, имеющими свободную электронную пару. Соединения, обладающие способностью к координации, покрывают часть активной поверхности катализатора, некоторые из них действуют как каталитические яды и влияют на ход полимеризации и свойства полимера. Аналогичным действием обладают и ненасыщенные углеводороды (пропадиен, ацетилены), которые к тому же не реагируют с триэтилалюминием и сильно сорбируются треххлористым титаном. Эти вещества снижают скорость полимеризации и модифицируют свойства полимера. Из доноров наиболее сильными каталитическими ядами являются  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ , т.е. вещества, известные своим ингибирующим действием и способностью образовывать координационные связи. Из ненасыщенных углеводородов наиболее эффективным ингибитором считается пропадиен. Ацетиленистые соединения также снижают скорость полимеризации. Вторую группу примесей составляют вещества, имеющие ионный характер или приобретающие его после сорбции на поверхности твердой фазы. Наибольшей активностью отличаются соединения на основе азота, такие, как амины, пиридин и т.п.

Активные примеси либо сами вступают в реакцию, либо существенно влияют на ее ход. Для ряда процессов недопустимо наличие в газе паров воды и двуокиси углерода, а также окиси углерода, сероводорода, аммиака и других реакционноспособных примесей.

Другой особенностью подготовки сырья для нефтехимического синтеза является необходимость разделять компоненты, близкие по температуре кипения или кипящие при очень низких температурах. В связи с указанными особенностями помимо общепринятых процессов ректификации и абсорбции для разделения компонентов используют адсорбцию, азеотропную и экстрактивную перегонку, экстракцию селективными растворителями, кристаллизацию и термодиффузию. В некоторых случаях приходится применять процессы хемосорбции (например, выделение бутадиена из бутен-бутадиеновой фракции путем его хемосорбции аммиачным раствором ацетата закисной меди) или осуществлять специальные химические превращения (например, селективное гидрирование при очистке этилена от ацетиленов).

Более подробно обоснования особых требований к качеству сырья будут приведены в описании конкретных технологических процессов.

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ

Определение полезности и эффективности химического производства и технологического процесса в нем производится по разным показателям. Технические показатели определяют качество химико-технологического процесса. Нефтехимические процессы характеризуются следующими основными показателями.

**Конверсия исходного сырья** – количество превращенного сырья (компонента сырья), отнесенное к загрузке реактора, выраженное в процентах или долях единицы.

Рассмотрим простейшую реакцию



где В – целевой продукт.

Количество компонента А в загрузке реактора равно  $G_A^3$ , в продуктах реакции  $G_A^K$  (кг/ч) или  $N_A^3$  и  $N_A^K$  (кмоль/ч). Тогда конверсию компонента А (в %) можно выразить следующим образом:

$$K = \frac{G_A^3 - G_A^K}{G_A^3} 100 = \frac{N_A^3 - N_A^K}{N_A^3} 100 = \frac{G_A^{np}}{G_A^3} 100 = \frac{N_A^{np}}{N_A^3} 100.$$

Конверсия характеризует степень превращения сырья в целевые и побочные продукты и, в конечном счете, количество непрореагировавшего сырья, подлежащего рециркуляции.

Выход продукта – отношение реально получаемого количества продукта из использованного сырья к максимальному количеству, которое теоретически можно получить из того же сырья. Например, на получение 1 т  $HNO_3$  реально расходуется 290 – 296 кг  $NH_3$ . Если аммиак полностью превратить в азотную кислоту, его потребуется 270 кг. Выход продукта – 91 – 93 %. Неполнота выхода продукта зависит от неполноты превращения, потерь, наличия примесей.

**Выход целевого продукта в расчете на пропущенное сырье** – количество целевого продукта, отнесенное к загрузке реактора, выраженное в % (масс.) или массовых долях.

Если количество целевого продукта  $G_B$  (кг/ч), то выход продукта В в расчете на пропущенное сырье  $G_A^3$  составит

$$B = \frac{G_B}{G_A^3} 100.$$

**Селективность** – доля (или процент) превращенного сырья, израсходованная на образование целевого продукта:

$$C = \frac{N_B}{N_A^{np}} 100.$$

Селективность процесса характеризует степень полезного использования сырья.

Количество сырья А, превращенного в продукт В, равно

$$G_{A(B)} = N_B M_A,$$

где  $M_A$  – молярная масса вещества А (кг/кмоль).

Отсюда следует, что

$$C = \frac{G_{A(B)}}{G_A^{np}} 100 = \frac{N_B M_A}{G_A^{np}} 100 = \frac{N_B}{N_A^{np}} 100.$$

Селективность также можно определить как отношение выхода целевого продукта к его стехиометрическому выходу, или как отношение количества целевого продукта к его стехиометрическому количеству, которое могло бы образоваться при отсутствии побочных реакций.

Если реакция идет без образования побочных продуктов, то количество полученного продукта равно

$$G_B^{cmex} = G_A^{np} M_B / M_A,$$

а селективность

$$G_B = G_B / G_B^{cmex}.$$

В литературе часто используют понятие «выход от теоретического», подразумевая под этим селективность, выраженную как отношение выхода целевого продукта к его стехиометрическому выходу. Такое выражение селективности («выход от теоретического») неприменимо к обратимым реакциям, так как в этом случае теоретическое или равновесное количество вещества В равно

$$G_B^{теор} = G_B^{cmex} B_B^p,$$

где  $B_B^p$  – равновесный выход продукта при данных условиях, доли единицы.

Селективность равна

$$C_B = G_B / (G_B^{cmex} B_B^p).$$

Селективность выражают в мольных долях или в процентах.

В технических расчетах под селективностью иногда понимают выход целевого продукта в расчете на разложенное сырье и выражают ее в % (масс.) или массовых долях:

$$C' = G_B / G_A^{np}.$$

Эта величина связана с селективностью, выраженной в мольных долях, соотношением

$$C = C' M_A / M_B.$$

Выражать селективность в массовых долях или процентах удобно в тех случаях, когда молярные массы сырья и целевого продукта близки, например, в процессах дегидрирования.

Если реагируют два и более веществ или образуются два и более продуктов реакции, селективность определяют по каждому из них.

**Расходный коэффициент** – расход сырья на получение одной тонны целевого продукта. Расходный коэффициент показывает количественно затраты на производство продукта, но не отражает эффективности использования расходуемых компонентов. Последняя определяется выходом продукта.

Расходный коэффициент рассчитывают на основании стехиометрического расхода сырья на реакцию (или реакции), учитывая селективность процесса (или его отдельных стадий), механические потери сырья и продуктов, а также степень извлечения целевого продукта из продуктов реакции.

Стехиометрический расходный коэффициент для реакции  $A \rightarrow B + C$  равен

$$a_{cmex} = M_A / M_B.$$

Расходный коэффициент с учетом селективности процесса

$$a_C = a_{cmex} / C \quad \text{или} \quad a_C = 1 / C',$$

где  $C'$  – селективность, % (масс.).

Для процессов, протекающих в несколько стадий, расходный коэффициент рассчитывают, учитывая селективность каждой стадии:

$$a_C = a_{cmex} / (C_1 C_2 \dots C_n).$$

С учетом потерь расходный коэффициент равен

$$a = a_C (1 + P / 100),$$

где  $P$  – суммарные потери на всех стадиях, % (масс.).

Если потери отнесены к количеству целевого продукта, то расходный коэффициент равен

$$a = \frac{a_C}{1 - P / 100}.$$

В некоторых процессах для расчета расходных коэффициентов пользуются не селективностью, а выходом целевого продукта в расчете на пропущенное сырье. Так расходные коэффициенты рассчитывают для процессов, в которых сырье представляет собой сложную смесь, а реакция идет с большой глубиной. Примером такого процесса является пиролиз бензина или газойлевых фракций, когда не представляется возможным определить конверсию сырья. Расходный коэффициент в этом случае равен

$$a = (G_A^3 / G_B)(1 + P / 100).$$

**Интенсивность процесса** – количество перерабатываемого сырья или образующегося продукта в единице объема аппарата. Этот показатель характеризует интенсивность протекания процесса в технологическом аппарате и совершенство организации процесса.

**Качество продукта** определяет его потребительские свойства и товарную ценность. Показатель индивидуален для каждого продукта. Он может включать содержание (состав и количество) примесей, физические и химические показатели, внешний вид и размеры, цвет, запах и прочее. Определяется нормативными документами (ГОСТ – государственный отраслевой стандарт, технические условия, сертификат качества).

**Безвредность обслуживания** следует из сопоставления санитарно-гигиенических условий для обслуживающего персонала с соответствующими нормами по загазованности, запыленности, уровню шума и др.

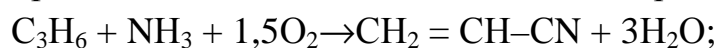
**Экологическая безопасность** – степень воздействия производства на окружающую среду и экологическую обстановку в регионе.

*Пример расчета показателей процесса*

Рассчитать расходный коэффициент по пропилену на 1 т нитрила акриловой кислоты (НАК), получаемого окислительным аммонолизом пропилена, если расход пропилена на образование НАК составляет 80 % от стехиометрического (селективность  $C = 80\%$ ); суммарные потери на всех стадиях производства – 2% (масс.).

*Решение*

Уравнение реакции окислительного аммонолиза пропилена:



М, кг/кмоль      42      17      1,5·32      53      3·18.

Стехиометрический расходный коэффициент пропилена на 1 т НАК:

$$\alpha_{смex} = \frac{M(C_3H_6)}{M(CH_2 = CH - CN)} = \frac{42}{53} = 0,79 \text{ т/т.}$$

Расходный коэффициент пропилена с учетом селективности:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_{смex}}{C_1} = \frac{0,79}{0,8} = 0,99 \text{ т/т.}$$

Расходный коэффициент с учетом потерь:

$$\alpha = \alpha_c \left[ 1 + \frac{P}{100} \right] = 0,99 \left( 1 + \frac{2}{100} \right) = 1,01 \text{ т/т,}$$

где  $P$  – суммарные потери на всех стадиях производства (2% масс.).

*Ответ:* расходный коэффициент по пропилену на 1 т НАК составляет 1,01 т/т.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ И САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ

1.1. Назовите индивидуальные углеводороды, области применения которых приведены ниже:

- сырье пиролиза, компонент бытового сжиженного газа, хладагент для производственных установок;
- используется для получения бутадиена-1,3, как бытовой сжиженный газ, добавляется к автомобильным бензинам для повышения давления насыщенных паров;
- служит сырьем для получения изопренового каучука, компонентом высокооктановых бензинов;
- является сырьем для процессов изомеризации, пиролиза, получения амиловых спиртов.

1.2. Определить область применения продукта (пропеллента), показатели качества которого приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

**Техническая спецификация на пропеллент углеводородный для \_\_\_\_\_  
(ТУ 39-1340-89)**

Наименование показателей	Норма по маркам	Метод испытания
Избыточное давление насыщенных паров при 20 °С, МПа	0,33-0,40	ГОСТ 21443 и ГОСТ 40448
Массовая доля компонентов, %: этана, не более	0,5	ГОСТ 23781
сумма пропана, бутана, изобутана, не менее	99,0	
пентанов, не более	0,5	
непред. углеводородов, не более	0,02	
Массовая доля сернистых соединений, %, не более	0,0005	ГОСТ 19121 и ГОСТ 22985
Массовая доля нелетучих веществ, %, не более	0,001	ГОСТ 14870
Массовая доля воды, %, не более	0,01	ГОСТ 14870
Запах	соответствует запаху образца-эталона	п. 5.3 наст. ТУ

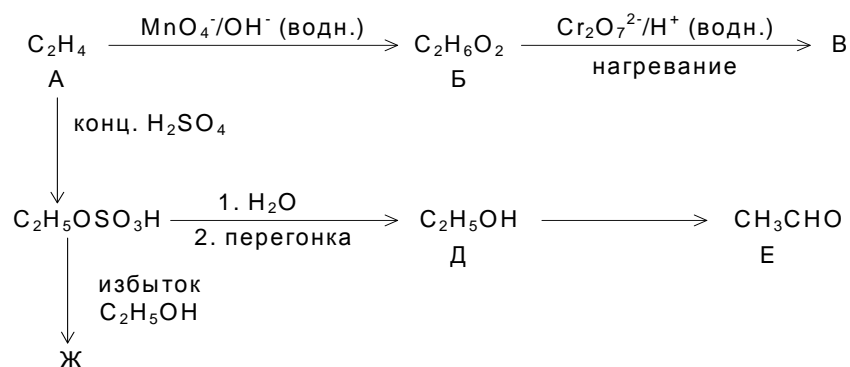
1.3 Какими способами осуществляется промышленное превращение углеводородов, извлекаемых из нефти или продуктов переработки нефтяных фракций: а) в поливинилхлорид; б) в дихлорэтан; в) в диизопропиловый эфир. Привести схемы химических реакций.

1.4. При окислительном пиролизе метана на каждые 100 кг исходного метана в продуктах реакции содержится 30,2 кг целевого продукта – ацетилена, 12,55 кг непрореагировавшего метана, остальное – побочные продукты – CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и др. Определить степень конверсии (мольн.) метана, мольный выход продукта в процентах от теоретически возможного максимума и селективность процесса.

1.5. Рассчитать расходный коэффициент по н-бутану на 1 т бутадиена, получаемого двухстадийным дегидрированием н-бутана, если селективность на первой стадии  $C_1 = 0,72$ , на второй стадии  $C_2 = 0,78$ ; потери углеводородов на стадиях разделения за счет неполного извлечения углеводородов  $C_4$  равны 8 % (масс.); механические потери  $I = 6$  % (масс.).

1.6. Одним из промышленных способов получения альдегидов является нагревание алкенов с оксидом углерода (II) и водородом в присутствии катализатора. Для такой реакции был взят пропилен объемом 140 л (н.у.) и избыток других реагентов. Какая масса бутаналь и 2-метил-пропаналь будет получена, если в результате образуется смесь этих альдегидов, массовая доля бутаналь в которой составляет 0,6, а конверсия олефина составляет 87 %?

1.7. На схеме приведены пути синтеза различных органических соединений из этилена.



Указать полные структурные формулы соединений Б, В, Г, Ж, а также реагенты и условия для превращения Д в Е.

1.8. Для процесса получения в газовой фазе циклогексана гидрированием бензола было взято 19,5 г бензола и 25 л водорода (давление – 0,099 МПа, температура – 20 °С). В результате реакции было получено 18,4 г гидрогенизата. Показатели преломления  $n_D^{20}$  для веществ соответственно равны: бензола – 1,5011; циклогексана – 1,4262; гидрогенизата – 1,4817. Рассчитать конверсии бензола и водорода (масс.) в этом процессе.

Содержание циклогексана в гидrogenизате (% масс) можно определить на основании показателей преломления чистого бензола, циклогексана и их смеси по формуле

$$C = \frac{n_D^{20}(\text{б}) - n_D^{20}(\text{г})}{n_D^{20}(\text{б}) - n_D^{20}(\text{ц})} \cdot 100.$$

1.9. В лабораторных условиях было проведено каталитическое гидродеалкилирование толуола. Дать оценку эффективности реакции (определить конверсию толуола, выход бензола на пропущенный толуол и селективность) исходя из материального баланса опыта: объем пропущенного толуола  $60 \text{ см}^3$  ( $\rho_4^{20} = 0,876$ ), масса полученного газа – 3,84 г, катализата – 47,1 г (в том числе бензола – 14,6 г; толуола – 31,8 г; ксилолов – 0,7 г), потери составили 2 % масс. (на пропущенный толуол). Привести уравнение реакции и указать состав образовавшихся при проведении опыта газов.

1.10. Пиролизу подвергли  $1500 \text{ м}^3$  метана. Степень конверсии метана равна 60 %, масса ацетилена в продуктах пиролиза составляет 400 кг. Определить селективность процесса.

1.11. Для пиролиза взято  $1000 \text{ м}^3$  природного газа, в котором объемная доля метана равна 90 %. Определить массу образовавшегося ацетилена, если степень конверсии метана равна 96 %, а селективность по ацетилену составляет 32 %.

1.12. Терефталевая кислота и ее диметиловый эфир (диметилтерефталат) играют важную роль в производстве синтетического волокна лавсан (терилен) – продукта их поликонденсации с этиленгликолем. Существует четырехстадийный процесс получения диметилтерефталата, состоящий в окислении параксиллола в п-толуиловую кислоту, этерификации последней метиловым спиртом, окислении эфира п-толуиловой кислоты в моноэфир терефталевой кислоты и его этерификации в диметилтерефталат. Написать уравнения всех перечисленных выше химических реакций, указать условия их протекания.

1.13. При получении ацетальдегида по реакции Кучерова протекают побочные реакции конденсации ацетальдегида в кротоновый альдегид, образования уксусной кислоты, ацетона и полимерных соединений. Вычислить массу ацетальдегида, который можно получить из 1 т ацетилена, если чистота ацетилена составляет 99 % (масс.), конверсия – 50 %, выход ацетальдегида – 89 % (масс.) в пересчете на прореагировавший ацетилен. Привести уравнения реакций образования целевого продукта и побочных веществ.



## РАЗДЕЛ 2. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

### Общие сведения о высокомолекулярных соединениях

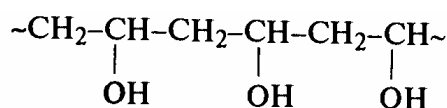
Высокомолекулярными соединениями (ВМС) или полимерами называют вещества с молярной массой порядка  $10^4$  и выше. Вещества, из которых образуется полимер, называются мономерами. Число элементарных звеньев в макромолекуле характеризует степень полимеризации ( $n$ ) – отношение молярной массы полимера к молярной массе элементарного звена. Число повторяющихся звеньев ( $n$ ) можно варьировать в широких пределах – от десятков до десятков тысяч. Как правило, в одном полимере содержатся макромолекулы различной длины, т.е. с разным числом составных повторяющихся звеньев. Переход от низкомолекулярного соединения к полимеру происходит в результате роста числа повторяющихся звеньев.

Полимеры являются основным компонентом синтетических материалов (кроме основного компонента в составе синтетических материалов – пластификаторы, стабилизаторы, наполнители и другие добавки).

Синтетические полимерные материалы делятся, в свою очередь, на пластические массы (пластики), эластомеры (каучуки) и волокна. Хотя деление очень условно, все зависит от способа их получения и переработки.

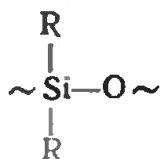
Структурой полимера (как любой сложной системы) называется устойчивое взаимное расположение в пространстве всех образующих его элементов, их внутреннее строение и характер взаимодействия между ними. В полимерных телах структурными элементами являются макромолекулы. Структуру полимера следует рассматривать на молекулярном (то есть структуру макромолекулы) и надмолекулярном (то есть межмолекулярное взаимодействие макромолекул) уровне. Структура макромолекулы включает химическое строение, длину и распределение по длине и молярным массам, пространственное расположение звеньев, форму макромолекулы.

По составу основной цепи высокомолекулярные соединения делятся:  
– на органические, содержащие кроме атомов углерода атомы водорода, кислорода, азота, серы, галогенов



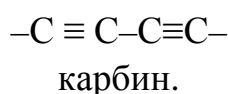
поливиниловый спирт;

– на *элементоорганические*, построенные из атомов углерода и неорганических фрагментов



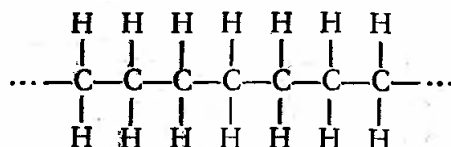
полиорганосилоксаны;

– на *неорганические*, которые состоят из неорганических атомов и не содержат боковых органических радикалов. Цепи неорганических полимеров могут быть построены из атомов кремния, алюминия, титана, серы, фосфора и других элементов:



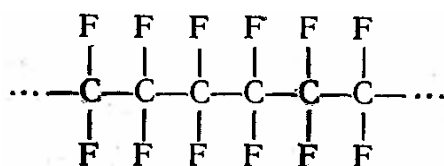
По *строению основной цепи* полимеры могут быть разделены на два класса:

– *карбоцепные*, основные цепи которых построены только из атомов углерода:



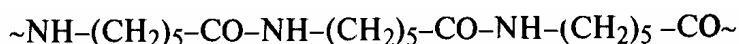
полиэтилен.

В карбоцепных полимерах атомы водорода могут замещаться другими элементами или группами атомов. Например, в политетрафторэтилене все атомы водорода замещены атомами фтора:



политетрафторэтилен;

– *гетероцепные*, в основных цепях которых кроме атомов углерода могут содержаться атомы кислорода, азота, серы, фосфора и других элементов:



поли-ε-капроамид (поликапролактам, капрон, **найлон-6**)

По пространственному строению полимеры характеризуются как линейные (*a*), разветвленные (*b*) и сетчатые (*e*), рис. 2.1.

Число линейных полимеров невелико. К ним относятся некоторые природные полимеры, например, *цис*-полиизопрен (натуральный каучук) и целлюлоза. Для большинства полимеров характерно нарушение линейности в результате образования разветвленных структур.

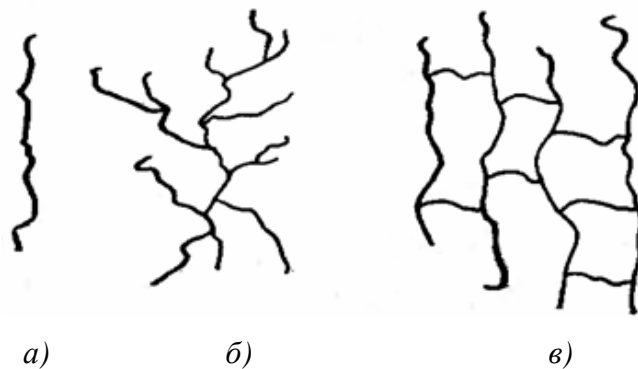


Рис. 2.1. Формы макромолекул полимеров

Разветвленным полимером называют полимер, имеющий наряду с основной цепью боковые цепи, связанные с основной химическими связями и состоящие, как правило, из звеньев того же состава.

Сетчатыми или сшитыми называют полимеры, цепи которых соединены между собой химическими связями в единую сетку. Такие структуры могут быть плоскими (если макромолекулы соединяются между собой химическими связями с образованием двухмерной сетки, как, например, у графита, рис. 2.2), и пространственными (или трехмерными сетчатыми полимерами, цепи которых соединены в трех направлениях, примером регулярно построенного пространственного сетчатого полимера является алмаз). Большое влияние на свойства полимеров оказывает характер присоединения и регулярность чередования элементарных звеньев в макромолекуле.

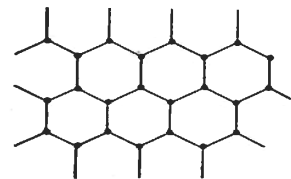


Рис. 2.2. Структура графита

Полимеры, у которых все звенья и заместители расположены в пространстве, правильно чередуясь, называются стереорегулярными. Стереорегулярные полимеры, у которых заместители располагаются по одну сторону цепи, называются изотактическими; если заместители располагаются по обе стороны цепи, такие полимеры называются синдиотактическими. Полимеры с беспорядочным расположением заместителей называются атактическими (рис. 2.3).

В результате действия водородных и межмолекулярных сил макромолекулы полимеров, так же как и молекулы низкомолекулярных соединений в конденсированном состоянии, вступают во взаимодействие друг с другом и образуют агрегаты различной степени сложности. Строение агрегатов зависит от химического состава взаимодействующих структурных звеньев макромолекул, числа и размеров входящих в них атомов или групп атомов, условий (температура, давление, среда и др.).

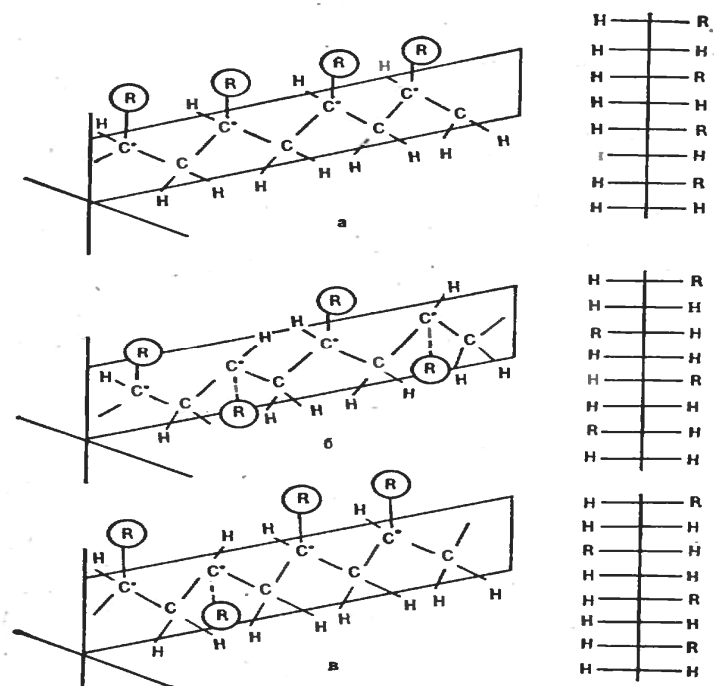
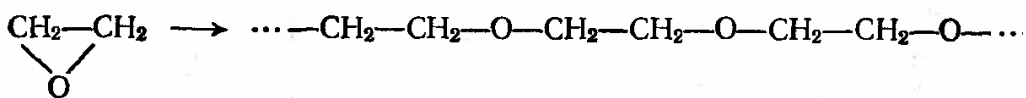
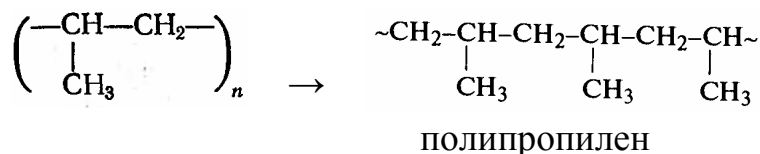


Рис. 2.3. Различные конфигурации полимеров типа  $-\text{CHR}-\text{CH}_2-$ :  
*a* – изотактическая; *б* – синдиотактическая; *в* – атактическая

Физическая структура полимерных тел, обусловленная различными видами упорядочения во взаимном расположении макромолекул, называется надмолекулярной структурой. Надмолекулярная структура в значительной мере определяет механические свойства полимерных материалов.

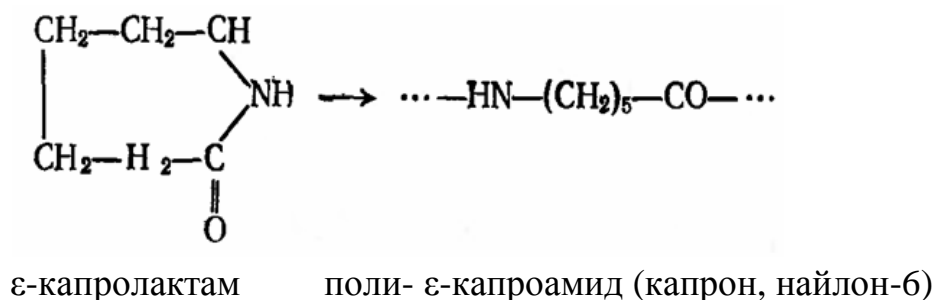
Основные методы получения высокомолекулярных соединений (полимеров) – полимеризация и поликонденсация.

**Полимеризация** – это образование полимеров из мономеров в результате раскрытия кратных связей или размыкания циклов и соединения исходных молекул мономеров в макромолекулу полимера. Полимеризация не сопровождается выделением побочных продуктов, поэтому элементный состав исходных мономеров и получаемых полимеров одинаков.



этиленоксид

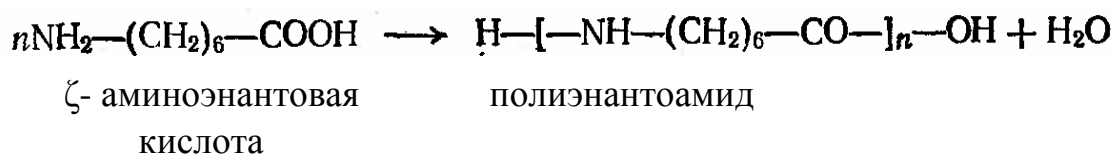
полиэтиленоксид



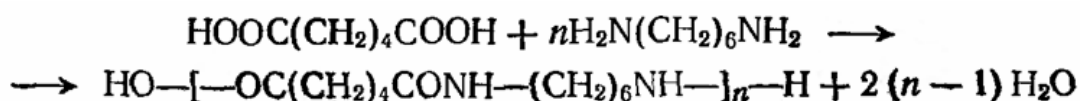
**Способы проведения полимеризации** в промышленности – из газовой фазы, блочная полимеризация или полимеризация в массе, полимеризация в растворе, эмульсионная (суспензионная) и др.

**Поликонденсация** – образование полимера из мономера, сопровождающееся выделением простейших низкомолекулярных веществ – воды, аммиака, спирта, галогенводородов и др. При этом элементный состав получаемых полимеров отличается от состава исходных мономеров. В реакции поликонденсации участвуют соединения, содержащие в молекуле не менее двух функциональных групп.

Например,



Реакция поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, приводящая к образованию полигексаметиленадипаида (найлона 6,6):



Полиолефины – высокомолекулярные углеводороды алифатического ряда, получаемые полимеризацией соответствующих олефинов. Наиболее важными представителями этого класса соединений являются полиэтилен, полипропилен и их сополимеры.

Основным видом сырья для производства полиолефинов являются этилен и пропилен. Однако в настоящее время для получения полиолефинов применяются и некоторые другие  $\alpha$ -олефины, способные полимеризоваться в присутствии стереоспецифических катализаторов с образованием высокомолекулярных продуктов. К ним относятся бутен-1, 3-метилбутен-1, гексен-1, октен-1 и др. Ценные механические свойства полиолефинов обусловлены их высокой молярной массой и регулярностью строения. Молекулярная масса технических образцов полиолефинов колеблется от

30000 до 2000000 и более. Удачное сочетание в полиолефинах механической прочности, химической стойкости, хороших диэлектрических показателей, низкой газо- и влагопроницаемости, а также легкость переработки в изделия, низкая стоимость и доступность сырья позволили полиолефинам занять первое место в мире по валовому выпуску пластмасс. Полиэтилен применяется в качестве электроизоляционного материала, для изготовления труб, пленок, тары и изделий различного профиля и др.

Полиэтилен в настоящее время является наиболее крупнотоннажным и широко применяемым полимером на рынке, что связано с широкой областью его применения. Мировые мощности по производству полиэтилена в 2004 г. превысили 70 млн т/год, что составило более трети от суммарной мощности производства полимеров в мире. Мощности производств полиэтилена в СНГ составляют 2,5 % от общемировых, в том числе в России – 1,5 %. Средний рост производства и потребления полиэтилена в целом составляет 4 – 5 % в год, наибольшие темпы роста прогнозируются по линейному полиэтилену низкой плотности (ЛПЭНП) – 7 – 8 %, средние – по полиэтилену высокой плотности (ПЭВП) – 4 – 5 %, низкие – по полиэтилену низкой плотности (ПЭНП) – (1,5 – 2 %).

По состоянию на начало 2006 г. в РФ действовало 7 производителей полиэтилена, производственные мощности которых составляют 1079,6 тыс. т/год, в том числе два – по производству ПЭНД. В странах СНГ, кроме РБ и РФ, имеется еще 5 производителей: в Азербайджане (ПЭВД), Узбекистане (ПЭНД), Украине (ПЭВД и ПЭНД). Суммарная мощность производства стран СНГ – 1801,6 тыс. т/год (включая Российскую Федерацию). Таким образом, доминирующее положение по производству полиэтилена высокого давления на рынке стран СНГ занимает Российская Федерация.

Полиэтилен (ПЭНП, ЛПЭНП и ПЭВП суммарно) – самый крупный сегмент мирового бизнеса среди полимеров широкого потребления.

Исключительные свойства полиэтилена определили его широкое применение для изготовления высокочастотной кабельной изоляции, для радиолокаторов, радио- и телевизионных, телеграфных и телефонных деталей. Благодаря водонепроницаемости и негигроскопичности полиэтилен применяется для производства пленок, используемых для упаковки и изготовления пищевой и фармацевтической тары.

В большом количестве из полиэтилена изготавливают трубопроводы для холодной и нагретой до 50 °С воды. Такие трубы очень легко прокладывать, так как они могут разматываться с катушки; кроме того, они кор-

розионно-устойчивы и обладают малой теплопроводностью. Как и типичный термопласт, полиэтилен перерабатывается в изделия экструзией, термоформованием, литьем под давлением и дутьем. Последним методом изготавливают из полиэтилена бутылки и флаконы.

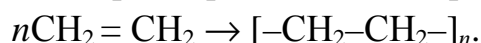
Полиэтилен легко поддается разнообразным видам механической обработки. Детали из полиэтилена можно соединять сваркой. Методом сварки из полиэтиленовой пленки 0,4 мм изготавливают шары и азростаты. Следует учитывать большую усадку нагретого полиэтилена при охлаждении. Поэтому охлаждение готовых изделий должно проходить в формах под давлением.

Благодаря высоким антикоррозионным свойствам полиэтилен является весьма ценным материалом для химической аппаратуры, работающей при невысоких температурах. Полиэтиленовые покрытия могут быть нанесены на металлы, дерево, стекло, пластмассы, бумагу и т.д. Они наносятся обычно методом вихревого или пламенного напыления. Пленка и лист – самая широкая область применения полимера (50 %). Литье под давлением и формование раздувом удерживают второе место (13 %).

## **ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ (НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ)**

Полимеризация этилена под высоким давлением является типичным радикальным процессом, но имеет ряд особенностей, обусловленных своеобразием природы мономера и условий его полимеризации.

Полиэтилен высокого давления (низкой плотности) получают методом радикальной полимеризации при 200 – 270 °С и 150 – 400 МПа в присутствии инициаторов (кислород, органические пероксиды):



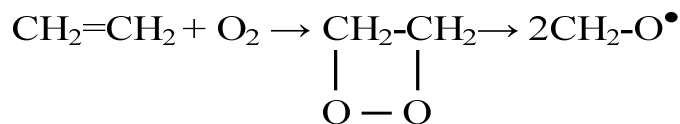
Реакция полимеризации этилена относится к числу наиболее экзотермичных реакций (экзотермический тепловой эффект реакции – 3600 кДж/кг полиэтилена), поэтому основной проблемой в производстве полиэтилена является отвод большого количества теплоты, выделяемой в процессе полимеризации. Возможность отвода теплоты определяет, в конечном счете, конверсию этилена в полиэтилен – конверсия ограничивается до 20 – 25 %. Поэтому процесс проводится с рециркуляцией значительных количеств непревращенного этилена.

Полимеризация этилена, как и других виниловых мономеров, включает три основных стадии:

- инициирование;
- рост цепи;
- обрыв цепи.

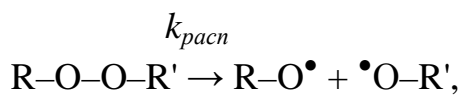
*Инициирование* – образование первичных радикалов при распаде инициаторов и (или) продуктов реакции взаимодействия кислорода с этиленом или полимером.

При использовании в качестве инициатора кислорода первичным актом инициирования является образование пероксида этилена:



Образование пероксида этилена при высоком давлении может происходить при сравнительно низких температурах, но для его последующего распада и образования свободных радикалов необходима температура выше 150 °С. За счет распада пероксидного кольца образуются незначительные количества формальдегида. Кроме того, в макромолекуле полиэтилена содержится некоторое количество карбонильных групп.

При использовании в качестве инициатора перекисей при их термическом распаде из одной молекулы перекиси образуется два радикала. Термической диссоциации подлежит связь –O–O–:



где  $k_{расп}$  – константа скорости распада инициатора.

Первичные радикалы взаимодействуют с мономером, причем скорость определяет реакция термического распада инициатора как более медленная.

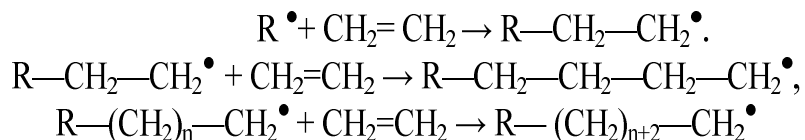
Инициирование полимеризации, для которого применяются молекулярный кислород и органические пероксиды, – это окисление в условиях высокой концентрации мономера, и оно служит источником появления в полимере атомов кислорода в виде фрагментов различного строения. Полиэтилен содержит карбонильные группы различного типа (кислотные, альдегидные, кетонные), а также гидроксильные и эфирные группы, причем карбонильные группы преобладают.

Дополнительным источником кислорода в полиэтилене являются синтетические компрессорные смазки, содержащие кислород в виде эфирных и гидроксильных групп и попадающие в этилен (а затем и в полимер) из этиленовых компрессоров. Наличие кислорода в полимере существенно влияет на электрические свойства полиэтилена. В частности, значение диэлектрических потерь возрастает с увеличением содержания СО-групп. От степени окисленности зависит также и стабильность полиэтилена, так как процесс окисления начинается с карбонильных групп.

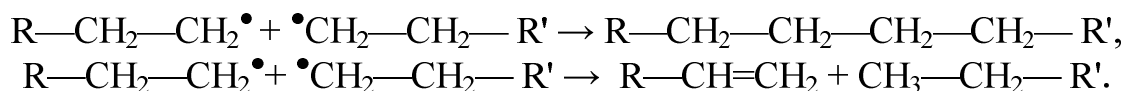


Развитие (рост) цепи заключается в последовательном присоединении к свободному радикалу молекулы мономера с образованием растущей цепи с активной концевой группой.

*Рост цепи* – быстрое последовательное присоединение молекул этилена к радикалу:



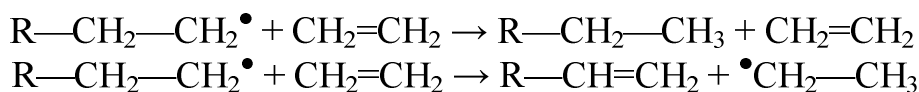
*Обрыв цепи* – взаимодействие двух растущих радикалов с образованием одной или двух неактивных молекул полиэтилена рекомбинацией или диспропорционированием:



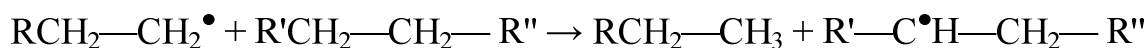
Реакция диспропорционирования приводит к образованию макромолекулы с ненасыщенной концевой группой. Наличие небольшого количества двойных связей в полиэтилене подтверждается экспериментально. Обрыву цепи способствуют также некоторые примеси, играющие роль ингибиторов. Поэтому исходный этилен должен обладать очень высокой степенью чистоты.

Помимо этих основных стадий, определяющих скорость полимеризации, протекают следующие *побочные реакции*, не влияющие на скорость процесса, но оказывающие большое влияние на молекулярные и структурные характеристики образующегося полиэтилена.

Передача цепи на мономер:

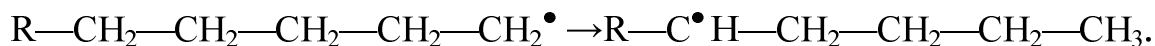


Межмолекулярная передача цепи на полимер:



Вторичный радикал способен к дальнейшему росту с образованием длинноцепных ответвлений.

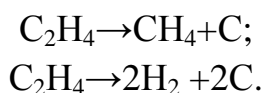
Внутримолекулярная передача цепи на полимер:



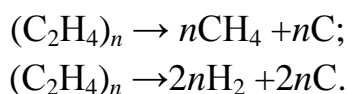
По этой реакции образуются короткоцепные ответвления.

К побочным реакциям в процессе производства полиэтилена относятся реакции разложения в реакторах и реакции деструкции – сшивания полиэтилена. Эти реакции нежелательны, так как приводят к нарушениям работы производства и ухудшению качества полиэтилена.

*Реакции разложения.* Известно, что сжатый этилен при высокой температуре может разлагаться на углерод, водород и метан:



Аналогичные реакции протекают и с участием полимера:



При температуре выше 350 °С начинается быстрый саморазогрев с быстрым нарастанием давления в реакторе, что может привести к взрыву. В этих условиях происходит разложение полиэтилена с последующим образованием глубоко конденсированных систем с очень малым содержанием водорода (сажа), сопровождающееся выделением теплоты.

Реакции разложения этилена и полимера экзотермичны и термодинамически выгодны (табл. 2.1).

Таблица 2.1

**Изменения энергии Гиббса  $\Delta G$  некоторых реакций с участием этилена и полиэтилена**

Реакция	$\Delta G$ , кДж/моль
	227 °С
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 1/n(\text{C}_2\text{H}_4)_n$	-22,9
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{C}$	-80,4
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}$	-113,2
$1/n(\text{C}_2\text{H}_4)_n \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{C}$	-57,5
$1/n(\text{C}_2\text{H}_4)_n \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}$	-90,3

При разложении всегда образуется смесь метана, водорода и углерода, причем доля водорода тем выше, чем более интенсивно разложение, так как с ростом температуры изменение энергии Гиббса для реакции разложения полимера на водород и углерод возрастает, а для реакции разложения полимера на метан и углерод падает.

Опыт эксплуатации установок полимеризации этилена показывает, что разложению всегда предшествует повышение температуры в результате ускорения процесса полимеризации и превышения тепловыделения над теплоотводом. Реакции разложения начинаются по достижении определенной температуры и имеют характер теплового взрыва вследствие высокого теплового эффекта этих реакций.

### **Факторы, влияющие на процесс полимеризации этилена**

Молярная масса полиэтилена и его качественные характеристики в целом, как во всяком свободно радикальном процессе, зависят от условий полимеризации – давления, температуры, концентрации инициатора и др.

#### *1. Качество сырья*

Этилен, применяемый для полимеризации, должен иметь высокую степень чистоты, так как реакции, протекающие по радикальному механизму, крайне чувствительны к примесям, обрывающим полимерную цепь. Такие примеси, как ацетилен и бутадиен, ингибируют полимеризацию этилена. Сероводород и диоксид углерода вызывают обрыв цепи. При циркуляции этилена примеси накапливаются и содержание их увеличивается. Так как при полимеризации превращается только часть этилена, а остальная часть находится в рециркуляции, то содержание инертных примесей все время будет возрастать. Поэтому в исходном газе количество этих примесей должно быть минимальным.

Активные примеси либо сами вступают в реакцию, либо существенно влияют на ее ход. Поэтому на полимеризацию должен поступать свежий этилен 99,9 – 99,99 %-й степени чистоты.

#### *2. Природа и количество инициатора*

При производстве ПЭВД в качестве инициаторов используется молекулярный кислород и (или) органические перекиси.

Кислородное инициирование имеет ряд преимуществ перед пероксидным, основными из которых являются:

- доступность и дешевизна кислорода;
- удобство введения его в реакционную смесь без применения специальных устройств (например, инициаторных насосов высокого давления), что упрощает и удешевляет производство;
- отсутствие дополнительных компонентов (растворители для пероксидов), что позволяет получать полиэтилен более высокой чистоты.

Однако применение кислорода в качестве инициатора возможно только при температуре выше 170 °С и давлении выше 86 МПа. Ниже ука-

занных значений этих параметров полимеризация не идет. Кроме того, глубина превращения этилена ниже, чем при использовании в качестве инициатора перекиси или смешанного инициирования. Так, если использовать в качестве инициатора кислород, конверсия этилена за один проход составляет 16,5 – 17 %, если использовать в качестве инициатора органические пероксиды, конверсия этилена за один проход достигает 20,5 – 21 %.

Пероксидные инициаторы по температуре распада подразделяются:

- на низкотемпературные с температурой распада 140 – 180 °С;
- на среднетемпературные с температурой распада 180 – 240 °С;
- на высокотемпературные с температурой распада 280 – 300 °С [1].

Выбор того или иного инициатора влияет на конверсию этилена, а, следовательно, и на производительность реактора, а также на качество полимера.

Расход инициатора обычно очень мал, так как распад одной молекулы инициатора приводит к взаимодействию многих тысяч молекул мономера. По данным различных авторов скорость реакции пропорциональна концентрации инициатора в степени от 1/2 до 1. С увеличением концентрации инициатора молярная масса полиэтилена снижается. Обычно в промышленных условиях концентрация кислорода не превышает 0,03 % (об.) в расчете на мономер.

Продолжительность реакции влияет на степень превращения этилена до некоторого значения конверсии, определяемого расходом инициатора. После исчерпания инициатора реакция прекращается.

Как уже указывалось, скорость процесса полимеризации зависит от содержания в исходной реакционной смеси инициатора, однако концентрация инициатора в смеси не должна превышать 0,05 – 0,1 %.

Увеличение этой нормы свыше 0,1 % снижает молекулярную массу полиэтилена. Кроме того, концентрация инициатора свыше 0,15 % вследствие прогрессирующего радикалообразования и лавинообразного нарастания скорости реакции может привести к взрывному разложению этилена с образованием углерода – реакции трудно иницируемой, но с ее началом интенсивно развивающейся и сопровождающейся взрывом. Концентрация инициатора в исходной реакционной смеси увеличивает скорость процесса полимеризации, но ухудшает качество полимера – в результате повышения концентрации инициатора получают низкомолекулярные полимеры. Это можно объяснить тем, что резко увеличивается начальное число свободно-радикальных центров, являющихся зародышами роста цепей.

### 3. Давление

При низких давлениях полиэтилен можно получить, но низкомолекулярный. Особо интенсивный рост выхода полиэтилена находится в интервале от 100 до 200 МПа (рис. 2.4). Повышение же давления до 300 – 400 МПа также сопровождается некоторым увеличением выхода полиэтилена, но возникают вопросы экономического характера и безопасности.

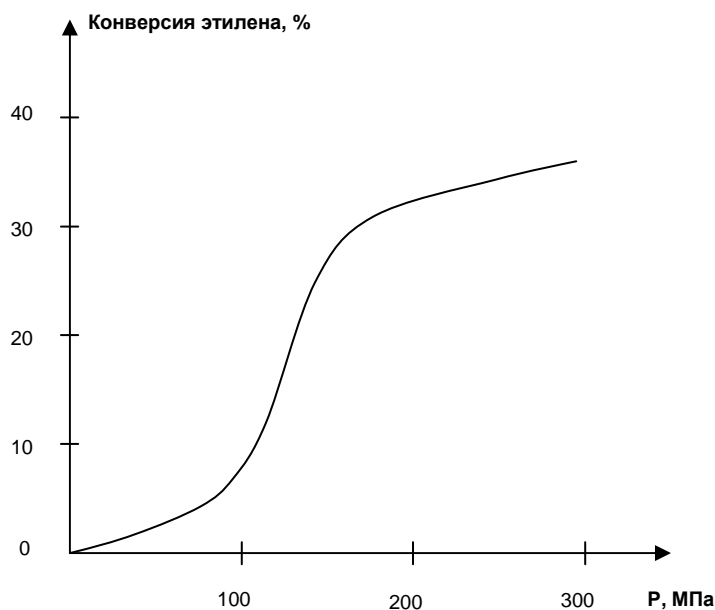


Рис. 2.4. Зависимость конверсии этилена от давления: температура 190 °С; концентрация кислорода 0,0455 %; время пребывания в реакторе 3 мин

При повышении давления скорость роста цепи при радикальной полимеризации этилена возрастает очень быстро. Так, при 150 °С и давлении 16 МПа скорость роста цепи в 3000 раз больше, чем при той же температуре и атмосферном давлении. При этом большое влияние на скорость реакции оказывает плотность этилена, которая при 200 °С повышается с 0,2 кг/м<sup>3</sup> при атмосферном давлении до 450 кг/м<sup>3</sup> при 150 МПа. В промышленности полимеризацию этилена проводят при давлениях от 150 до 400 МПа.

При давлении 150 МПа и более плотность газообразного этилена приближается к плотности жидкости, достигая 450 – 500 кг/м<sup>3</sup>. В этих условиях давление приводит не только к увеличению числа столкновений молекул, но, вероятно, и к молекулярной ориентации и деформации. С повышением вязкости реакционной массы снижается скорость диффузии, в первую очередь макрорадикалов и макромолекул, обладающих меньшей подвижностью, чем малые молекулы. Поэтому скорость обрыва не увели-

чивается, а уменьшается, приводя к повышению молярной массы полимера. Кроме того, при высоких давлениях достигаются очень большие значения свободной энергии молекул, что резко увеличивает их активность.

Таким образом, увеличение давления приводит к увеличению выхода полиэтилена и к повышению его молекулярной массы.

#### 4. Температура

С повышением температуры скорость реакции также возрастает, вызывая при этом увеличение степени превращения этилена в полимер. Необходимость эффективного отвода теплоты обусловлена склонностью реакции полимеризации к самоускорению. Даже небольшое повышение температуры в условиях затрудненного отвода теплоты приводит к ускорению экзотермической реакции, что, в свою очередь, еще больше разогревает реакционную массу. Температура возрастает очень быстро, что может привести к термическому разложению этилена. При высоком давлении и температуре выше 350 °С происходит взрывное разложение этилена с образованием метана, водорода и углерода. В момент взрыва давление в замкнутом объеме может достичь 390 – 580 МПа, а температура – 727 – 927 °С.

В наибольшей степени повышение температуры оказывает влияние на стадию инициирования и реакцию передачи цепи, что приводит к снижению молярной массы полимера, увеличению разброса молярных масс полимера в сторону возрастания количества низкомолекулярных фракций, нарушается регулярность строения молекулы полимера. Молярная масса образующегося при этом полимера падает. Кроме того, при повышении температуры на практике сталкиваются с проблемой удержания ее в необходимых пределах. Верхний предел ограничен температурой разложения этилена.

В реакторе полимеризации этилена можно выделить три участка (рис. 2.5). На каждом из них по-разному осуществляется теплосъем. На первом – в подогревателе происходит разогрев реакционной смеси до температуры реакции. Образования полиэтилена на этом участке практически не происходит, начинают разлагаться инициаторы, образуются радикалы. На втором участке – в собственно зоне реакции протекает полимеризация этилена, температура за счет экзотермии возрастает до максимальной (осуществляется теплосъем), концентрация инициатора снижается к концу участка до нуля.

На третьем участке реакционная масса, состоящая из полиэтилена и непрореагировавшего мономера, интенсивно охлаждается. Охлаждение ре-

акционной массы к концу реактора необходимо для того, чтобы при снижении давления температура ее не достигла температуры разложения этилена (дросселирование до давления 25 – 30 МПа сопровождается выделением теплоты). Каждый участок реактора имеет свой контур теплоносителя.

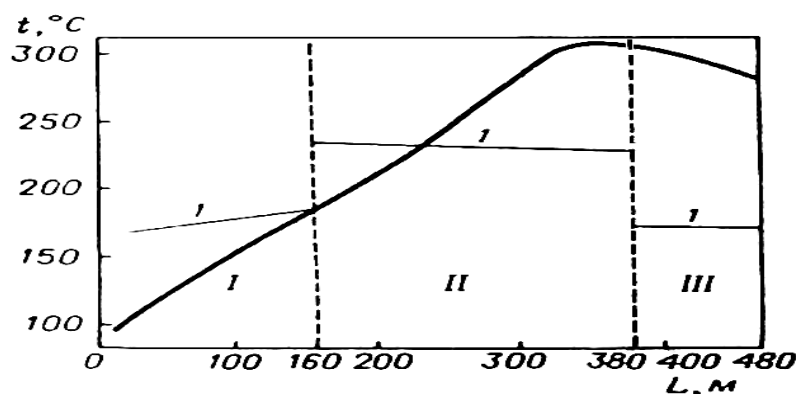


Рис. 2.5. Температурный профиль полимеризации в трубчатом реакторе:  
 I – участок нагрева; II – участок реакции; III – участок охлаждения;  
 1 – температура теплоносителя

Стадии роста и обрыва цепи мало зависят от температуры. Таким образом, повышение температуры влияет на свойства полиэтилена: снижаются молярная масса, степень кристалличности, плотность, возрастает степень разветвленности полимера.

Вследствие очень высокой энергии активации  $E = 136,3 \pm 6$  кДж/моль скорость образования полимера сильно изменяется с температурой. Так, при давлении 200 МПа конверсия 3 % достигается при 150 °C за 6,7 сут., при 180 °C – за 12,2 ч, при 250 °C – за 5,6 мин, при 350 °C – за 2,2 с.

Эти данные могут объяснить часто обнаруживаемый в работающих при высоком давлении и невысоких температурах частях промышленных установок (подогревателях, фильтрах и т.д.) высокомолекулярный полиэтилен, который может образоваться даже в отсутствие инициаторов в результате медленной термической полимеризации этилена.

Следовательно, для получения полиэтилена с высокой молярной массой процесс полимеризации необходимо проводить при как можно более низких температурах. Однако нижний предел температуры ограничен температурой распада инициатора (150 – 160 °C). Верхний предел зависит от рабочего давления в реакторе и ограничен условиями взрывобезопасности и требуемой молярной характеристикой полимера. Как правило, верхний температурный предел процесса ограничен температурой разложения этилена (выше 330 °C).

## 5. Время пребывания реакционной смеси в реакторе

Важную роль в синтезе ПЭВД играет также время пребывания реакционной смеси в реакторе.

По мере протекания процесса полимеризации концентрация мономера в реакционном объеме уменьшается, вследствие этого уменьшается вероятность столкновений растущих активных молекул полимера с молекулами этилена, скорость роста цепи затухает, и выше определенного «предельного» времени пребывания молекулы в аппарате не замечается дальнейшего увеличения степени превращения.

Более высокие температуры приводят к более высоким значениям конверсии за более короткие промежутки времени.

Таким образом, полимеризация этилена должна протекать при определенных объемных скоростях, а аппаратура для полимеризации должна обеспечивать при непрерывных процессах соответствующее время пребывания газа в реакционной зоне.

С изменением условий полимеризации – температуры, давления, концентрации инициатора в реакционной смеси при прочих равных условиях меняется степень конверсии и качество образующегося полимера (табл. 2.2).

Таблица 2.2

### Влияние давления, температуры и концентрации инициатора при полимеризации этилена на конверсию, структуру и свойства полиэтилена

Показатели	При повышении		
	давления	температуры	концентрации инициатора
Конверсия	Увеличивается	Увеличивается	Увеличивается
Молярная масса	Увеличивается	Уменьшается	Уменьшается
Содержание кислорода в полимере	Уменьшается	Уменьшается	Увеличивается
Ненасыщенность	Уменьшается	Резко увеличивается	–
Разветвленность	Уменьшается	Резко увеличивается	–
Предел прочности при растяжении	Увеличивается	Резко уменьшается	–
Плотность	Увеличивается	Резко уменьшается	–



Таким образом, для производства полиэтилена высокого давления в промышленности применяют этилен с чистотой не ниже 99,9 % об., давление порядка 170 – 230 МПа, температура – 200 – 300 °С, концентрация инициатора – до 0,03 % об.

### **Особенности процесса получения полиэтилена высокого давления**

Выделение большого количества тепла при полимеризации (большой экзотермический тепловой эффект реакции – 3600 кДж/кг полиэтилена) ограничивает конверсию этилена до 10 – 25 %. Поэтому процесс проводится с рециркуляцией значительных количеств непревращенного этилена.

Этилен, применяемый для полимеризации, должен иметь высокую степень чистоты, так как реакции, протекающие по радикальному механизму, крайне чувствительны к примесям, обрывающим полимерную цепь. Такие примеси, как ацетилен и бутадиен, ингибируют полимеризацию этилена. Сероводород и диоксид углерода вызывают обрыв цепи. При циркуляции этилена примеси накапливаются и содержание их увеличивается. Поэтому на полимеризацию должен поступать этилен 99,9 – 99,99 %-й степени чистоты.

Для проведения процесса при давлении 150 – 400 МПа требуются компрессоры сверхвысокого давления специальной конструкции. Компримирование этилена проводится в две ступени: на первой ступени этилен сжимается до 35 – 45 МПа обычными компрессорами высокого давления, а на второй – специальными компрессорами с использованием смазки, которая мало растворяется в этилене и не влияет на процесс полимеризации (например, белые масла). В компрессорах предусмотрены уплотнения специальных конструкций. В частности, применяются самоуплотняющиеся затворы с металлическими кольцевыми прокладками – обтюраторами. Мелчайшие дефекты в уплотнениях могут привести к большим потерям газа и авариям вследствие токсичности и воспламеняемости этилена. Вся арматура – запорные и регулирующие клапаны изготавливается из специальных сталей и обладает большой прочностью.

Очень важен выбор предохранительных клапанов ввиду возможности повышения давления в реакторе и других аппаратах, что может вызвать взрыв. Применяются предохранительные клапаны импульсного типа с пружинами и мембранами. Для предохранения оборудования от разрушения в случае разложения реакторы, а также и другие аппараты (компрессоры, отделители) снабжены предохранительными устройствами – разрывными мембранами и быстродействующими клапанами, сбрасывающими реакцию массу в атмосферу или в специальные резервуары.

Реакторы изготавливаются толстостенными и цельнокованными.

При температуре выше 350 °С может начаться разложение полимера. Поэтому должен быть обеспечен очень эффективный отвод тепла. Это основная проблема при выборе конструкции реакторов. Возможность отвода тепла лимитирует конверсию этилена.

Процесс осуществляется в реакторах двух типов – змеевиковом и автоклавном с перемешивающим устройством.

Следует отметить, что параметры проведения процесса полимеризации этилена, качество получаемого полимера зависят от реакционных аппаратов, применяемых в процессе: реакторы автоклавного или трубчатого типа – многозонные или однозонные. В промышленности широко используются реакторы обоих типов – около 55 % ПЭВД выпускается в трубчатых реакторах, около 45 % – в автоклавных.

В реакторах трубчатого типа при большой длине и сравнительно малом диаметре труб площадь теплопередающей поверхности относительно велика, поэтому через стенку может быть отведено до 35 % теплоты реакции. В реакторах автоклавного типа площадь теплопередающей поверхности невелика, поэтому вся теплота отводится за счет нагрева холодного этилена, подаваемого в реактор.

В автоклавном реакторе непрерывного действия все компоненты реакционной смеси находятся в идентичных условиях полимеризации, но различаются по времени пребывания.

В реакторе трубчатого типа все компоненты реакционной смеси пребывают в зоне реакции одно и то же время, но по длине реактора условия синтеза различны.

Отсюда следует, что в первом случае макромолекулы обладают одинаковым относительным содержанием структурных элементов (частота разветвленности, степень насыщенности), но сильно различаются по молекулярной массе в соответствии с шириной распределения по временам пребывания. Во втором случае полимер полидисперсный как по молекулярной массе, так и по структуре макромолекул.

Реактор змеевикового типа представляет собой змеевик из толстостенных цельнотянутых труб с внутренним диаметром 36 – 50 мм и более и толщиной стенки 17 – 20 мм. Трубы соединены между собой калачами. Трубы и калачи имеют водяную рубашку для нагревания или охлаждения. Объем реактора (реакционной зоны) составляет 175 – 200 л и более. Охлаждение осуществляется циркулирующей под давлением водой.

Реактор с перемешивающим устройством представляет собой толстостенный цельнокованный цилиндрический аппарат, снабженный винтовой мешалкой. Мешалка приводится в действие экранированным электродвигателем. Аппарат снабжен охлаждающей рубашкой со спиральным движением воды или воздуха. Этилен и инициатор могут вводиться в нескольких точках по высоте реактора. Общий вид реактора с перемешивающим устройством приведен на рис. 2.6.

Верхняя и нижняя крышки реактора уплотнены обтюраторами. При повышении давления напряжение в металле обтюратора превышает предел текучести и все неплотности заполняются, что обеспечивает надежное уплотнение.

В автоклавных реакторах достигается меньшая конверсия, чем в трубчатых. Это обусловлено тем, что полимеризация в автоклавах протекает в адиабатических условиях и конверсия определяется возможностью отвода теплоты. Это соответствует 1 % конверсии на 12 – 13 °С разности температур или общей конверсии до 20 %.

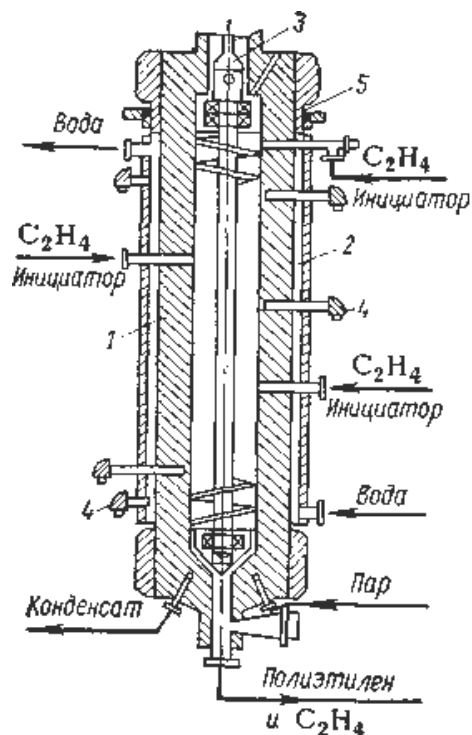


Рис. 2.6. Реактор с перемешивающим устройством:  
1 – корпус реактора; 2 – охлаждающая рубашка; 3 – мешалка; 4 – термопары; 5 – затвор

### Регулирование теплового режима в реакторах разных типов

*Реактор змеевикового типа.* Более половины тепла реакции поглощается самим циркулирующим этиленом, который при этом нагревается от 180 до 260 – 280 °С. Остальное количество тепла отводится через поверхность теплообмена при помощи горячей воды. Отвод тепла определяется, в первую очередь, теплопередачей через толстостенные трубы, а не расходом и температурой воды.

Большое тепловое сопротивление оказывают пленка полиэтилена и стенка трубы. Сумма этих тепловых сопротивлений на порядок больше теплового сопротивления со стороны потоков этилена и воды. Поэтому при возникновении местных перегревов их нельзя быстро устранить вследст-

вие замедленной теплопередачи через толстые стенки труб и пленку полиэтилена, обладающих большой тепловой инерцией. Между тем, местный перегрев увеличивает скорость реакции и вызывает еще больший разогрев. За несколько секунд может начаться разложение полиэтилена с образованием технического углерода (сажи). В этих условиях любая система охлаждения окажется неэффективной, т.е. она будет «запаздывать». Поэтому управление реакцией осуществляется путем регулирования давления в реакторе. Давление регулируется безынерционным автоматическим дроссельным вентилем, который открывается периодически по заданной программе (давление снижается на 20 – 40 МПа, время между сбросами давления составляет 0,5 – 1 мин, дроссель открывается на 1 – 2 с). Давление восстанавливается за несколько секунд. Эти условия можно варьировать в широких пределах.

При периодическом дросселировании температура понижается за счет охлаждения, обусловленного уменьшением скорости реакции. Предотвращение местных перегревов замедляет реакцию инициирования, которая сильно зависит от температуры (ее энергия активации равна 176 кДж/моль). Вследствие этого образующиеся новые радикалы более равномерно распределяются по длине реактора и глубина превращения повышается. Это также благоприятствует образованию молекул с длинными цепями без больших разветвлений.

Точное регулирование температуры позволяет получать различные марки полиэтилена. Кроме того, пульсирующий поток этилена срывает полиэтиленовую пленку со стенок реактора, что улучшает теплоотвод.

В настоящее время в реакторах змеевикового типа, как правило, используется позонная подача этилена в смеси с кислородом (рис. 2.7). В начало змеевика подается только часть общего потока этилена. В точку змеевика, в которой достигается максимально допустимая температура реакции, вводится свежая порция этилена, содержащего кислород. Позонный ввод этилена позволяет более гибко регулировать распределение температур в реакторе и в некоторых случаях дает возможность отказаться от непрерывной пульсации давления.

*Реактор с перемешивающим устройством.* В реакторе с перемешивающим устройством основное количество выделяющегося тепла отводится циркулирующим холодным этиленом, причем температура этилена может варьироваться от 35 до –40 °С. Температура реакции может регулироваться изменением количества поступающего инициатора. Благодаря эффективному и быстрому перемешиванию температура в реакторе выравни-

вается. Отвод тепла через стенку незначителен из-за большого термического сопротивления толстостенного корпуса и малой удельной поверхности стенок. Для отвода тепла кроме циркуляции этилена используют ввод в зону реакции инертных жидкостей, например, воды и бензола. Эти жидкости могут подаваться в нескольких точках по высоте реактора.

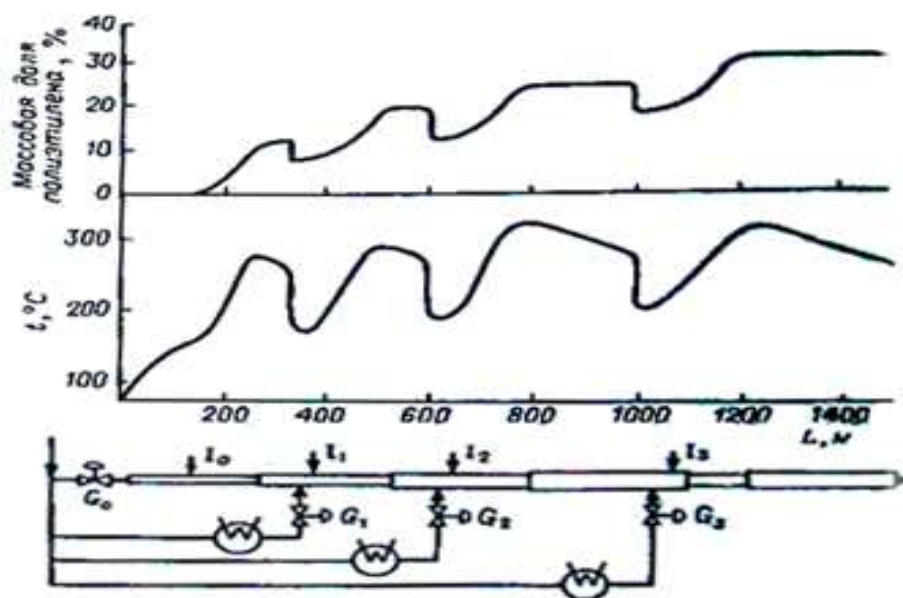


Рис. 2.7. Схема трубчатого реактора с боковыми вводами этилена, профиль температур и конверсия по длине реактора:  $I_0 - I_3$  – подача инициатора;  $G_0 - G_3$  – подача этилена

Конверсия этилена зависит от температуры ввода этилена в реактор. Чем выше конверсия этилена, тем меньшее количество тепла, выделяемого в реакторе, может быть отведено циркулирующим этиленом и тем ниже должна быть температура этилена.

Сравнивая процесс полимеризации в трубчатых и автоклавных реакторах, можно выделить следующие основные особенности технологии в каждом из них:

1. В трубчатых реакторах поддерживается более высокое давление (до 350 МПа), причем оно снижается по длине реактора, тогда как в автоклавах реакционное давление поддерживается постоянным.

2. В трубчатых реакторах наблюдается широкий температурный профиль по длине, при этом максимальная температура достигает 320 °С. В автоклавах температура поддерживается в узких пределах в каждой зоне в интервале 170 – 280 °С.

3. Среднее время пребывания реакционной смеси в трубчатом реакторе постоянное, оно определяется соотношением объема реактора и количества подаваемого в реактор этилена и составляет для промышленных

реакторов 60 – 300 с; в автоклавном реакторе – переменное, изменяется в пределах 10 – 120 с.

4. Характер движения в трубчатых реакторах турбулентный, в автоклавных реакторах – практически близок к идеальному смешению.

5. В качестве инициаторов полимеризации в трубчатых реакторах можно использовать кислород, растворы пероксидов, а также смеси кислород – пероксиды, тогда как полимеризация в автоклавах проводится только под влиянием пероксидных инициаторов.

6. Пуск автоклавного реактора затруднен и требует подачи избыточного количества инициатора для предотвращения падения температуры при пуске.

7. Производительность реакторов определяется, в первую очередь, теплоотводом. В реакторах с перемешивающим устройством можно гибко регулировать теплоотвод и устранять местные перегревы. Поэтому для них характерна большая глубина превращения (до 18 – 20 %) этилена. В настоящее время благодаря ступенчатому вводу этилена и увеличению диаметра труб конверсию этилена в реакторах змеевикового типа удалось повысить до 20 – 25 %, а производительность единичного реактора – до 50 – 150 тыс. т в год и более. Этому также способствовало увеличение давления до 250 – 400 МПа. В промышленности преимущественно используются реакторы змеевикового типа.

Указанные особенности оказывают влияние на структуру и свойства полиэтилена, которые в зависимости от типа реактора несколько различаются. Полиэтилен, полученный в трубчатом реакторе, имеет большую разветвленность и меньшую полидисперсность, чем полученный в автоклавном реакторе. Этот полиэтилен более пригоден для производства пленок, тогда как полиэтилен, полученный в автоклавном реакторе, находит широкое применение в производстве покрытий.

### **Технологическая схема установки производства полиэтилена высокого давления в трубчатом реакторе**

Технологическая схема производства полиэтилена высокого давления в трубчатом реакторе, реализованная на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан», приведена на рис. 2.8.

Здесь V-2 – сырьевая усреднительная емкость. В нее поступает этилен тремя потоками. Верх – свежее сырье, середина – возвратный этилен низкого давления, низ – возвратный этилен высокого давления. Давление в емкости V-2 – 1,2 – 1,3 МПа.

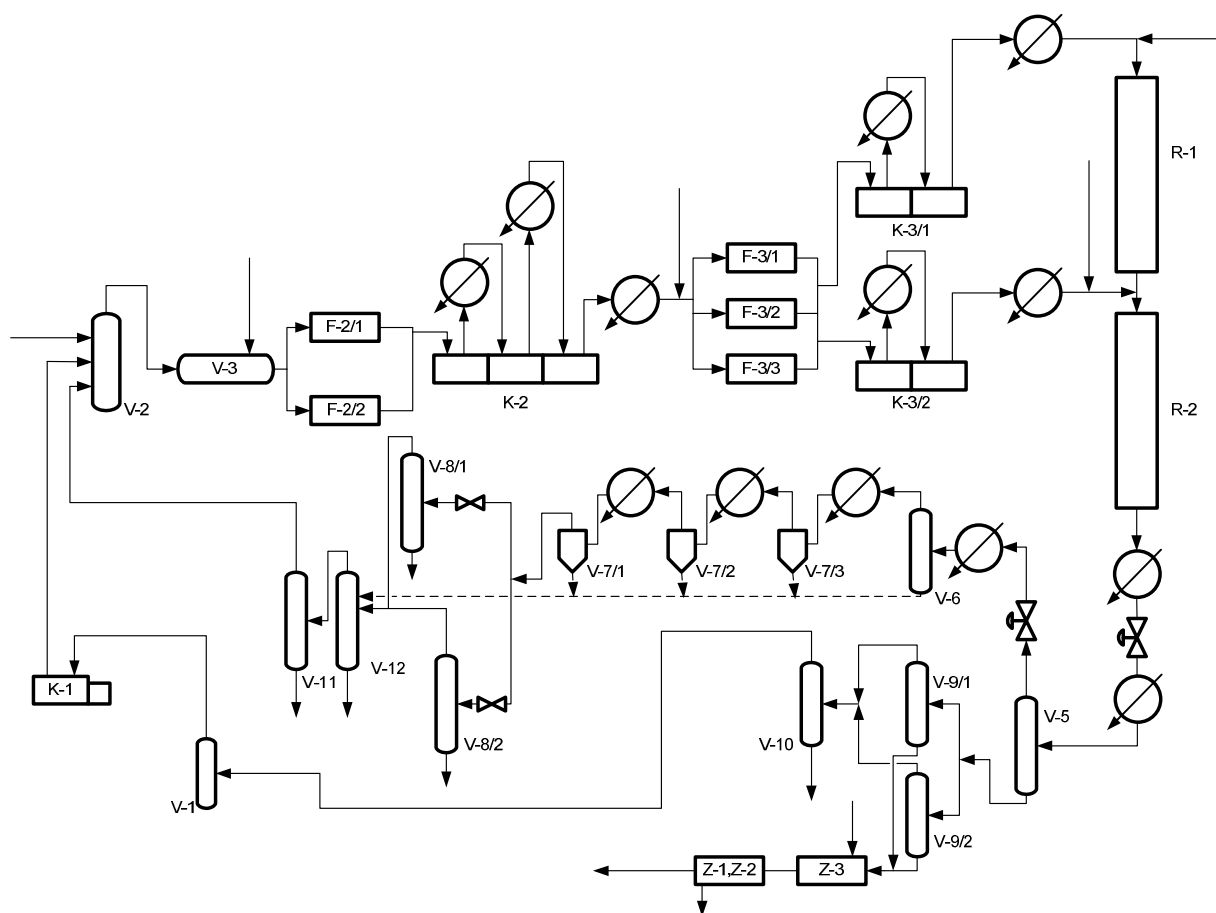


Рис. 2.8. Технологическая схема получения полиэтилена высокого давления

Из емкости V-2 этилен поступает в емкость V-3, в которую подается инициатор –  $O_2$  (первая порция). Далее поток направляется на компрессор первого каскада K-2. Перед K-2 установлены фильтры F-2/1 и F-2/2 для предотвращения попадания на K-2 компрессорного масла, низкомолекулярного полиэтилена и т.д. K-2 – трехступенчатый с промежуточным охлаждением. На выходе из компрессора K-2 давление составляет 27 – 28 МПа. После компрессора K-2 поток охлаждается в теплообменнике и в него вводится вторая порция  $O_2$ . Далее через фильтры F-3 поток этилена поступает на компрессоры второго каскада K-3/1 и K-3/2. Давление на выходе из компрессоров составляет 220 – 225 МПа. Этилен выходит из компрессоров, нагревается водяным паром в теплообменниках типа «труба в трубе» до  $140\text{ }^\circ\text{C}$  (температуры реакции). Затем в сырьевой поток предусмотрен ввод перекисных инициаторов. Перед реакторами установлены предохранительные клапаны, от которых предусмотрен сброс в атмосферу.

Затем поток поступает в первую зону реакции R-1 («труба в трубе»), отдельные трубы соединены между собой «калачами», длина первой зоны – 530 м, внутренний диаметр труб – 40 мм. По внутренней трубе перемеща-

ется поток этилена, по внешней – охлаждение (горячая вода). Температура выхода из R-1 – 270 – 280 °С. На переходе из зоны 1 в зону 2 (R-2) вводится свежий холодный поток этилена, который смешивается с добавляемыми перекисными инициаторами. Длина второй зоны – 740 м, внутренний диаметр труб – 60 мм. На выходе из R-2 температура потока составляет 280 – 300 °С. Нагревание этилена осуществляется горячей водой, циркулирующей в рубашках реактора. В зону нагрева подается вода с температурой 150 – 230 °С под давлением 2 – 5 МПа. В зону реакции подается вода с температурой около 230 °С под давлением 5 МПа.

При нарушении теплового режима в реакторе автоматически срабатывает предохранительный клапан, установленный в конце зоны реакции. Если это не приводит к снижению давления и температуры, то открывается вентиль аварийного сброса этилена, установленный перед реактором.

Продуктовая смесь охлаждается в теплообменнике до температуры 200 – 220 °С. Между теплообменниками установлен клапан тонкого регулирования давления (клапан Фишера) игольчатого типа. После него давление сбрасывается до 27 – 28 МПа. С такими параметрами смесь поступает в сепаратор высокого давления V-5. В нем происходит разделение потока на две фазы – газовую – основной поток этилена, содержащий некоторое количество низкомолекулярного полиэтилена, и жидкую фазу – расплавленный полиэтилен. Жидкая фаза из V-5 последовательно поступает в сепараторы V-9/1,2, в которых давление сбрасывается до 0,7 – 0,9 МПа. При этом происходит отделение от полиэтилена растворенного непрореагировавшего этилена. Для уменьшения вязкости полиэтилена температуру в сепараторе низкого давления поддерживают равной 180 – 200 °С, что обеспечивается поддержанием температуры в сепараторе высокого давления не менее 220 °С. Все трубопроводы, по которым перемещается расплав полиэтилена, снабжены паровыми рубашками для предотвращения застывания полиэтилена на стенках труб и аппаратов.

Далее поток проходит через ряд сепараторов (на схеме условно показан один V-10), в которых отбивается низкомолекулярный полиэтилен. Этот поток этилена – возвратный поток низкого давления направляется на прием дожимного компрессора K-1, в котором давление возрастает до 1,2 – 1,3 МПа.

Расплав полиэтилена из сепараторов V-9 поступает на грануляцию в аппараты (экструдеры) Z-1,2 и сушку в Z-3.

Этилен, выходящий из сепаратора высокого давления V-5, охлаждается до 80 – 90 °С, давление сбрасывается до 1,6 – 2,0 МПа. Поток этилена



поступает в сепаратор низкого давления V-6. Далее он проходит через аппараты циклонного типа V-7 с постепенным охлаждением смеси до 45 °С (может быть две или три ступени). В аппаратах V-6 и V-7 удаляется низкомолекулярный полиэтилен. Поток этилена поступает в аппараты V-8 (колонного типа) с отбойными тарелками. В V-8 окончательно удаляется низкомолекулярный полиэтилен. Выходящий поток этилена высокого давления дополнительно стабилизируется в аппаратах V-12, 11 и только после этого направляется в емкость V-2 для смешения со свежим сырьем.

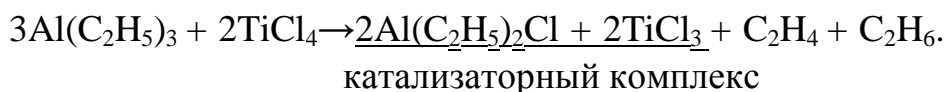
### ***ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ***

В начале 50-х гг. Циглером были найдены катализаторы, которые вызывали полимеризацию этилена при атмосферном или несколько большем давлении. При этом происходило почти полное превращение этилена в полиэтилен (практически на 90 %).

Один из таких катализаторов, нашедших широкое практическое применение, – комплекс триэтилалюминия с тетрахлоридом титана, а также с хлоридом или гидроксихлоридом ванадия и др.

Основной катализатор полимеризации этилена при низком давлении – триэтилалюминий представляет собой прозрачную бесцветную жидкость, мгновенно воспламеняющуюся при соприкосновении с воздухом и взрывающуюся при воздействии соединений, содержащих гидроксилы (вода, спирты и т.д.). Триэтилалюминий хорошо растворим в бензине, бензоле, толуоле и некоторых других ароматических углеводородах;  $t_{\text{кип}} = 194$  °С, плотность – 0,874 г/см<sup>3</sup> (при 20 °С); при попадании на кожу вызывает сильные ожоги. Четыреххлористый титан – бесцветная жидкость, кипящая при 136,5 °С и замерзающая при –23 °С.

При взаимодействии триэтилалюминия с четыреххлористым титаном образуется катализаторный комплекс, при этом происходит восстановление хлоридов титана до низших валентностей:



Роль алкильных соединений металлов заключается в том, что они восстанавливают тяжелые металлы с переменной валентностью до меньших значений валентности, которые в этом состоянии (или в момент образования) и являются истинными катализаторами полимеризации.

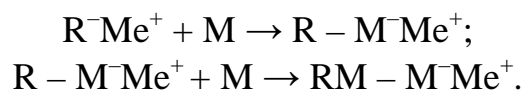
Полимеризация этилена при низком давлении (высокой плотности) происходит по механизму цепной анионной полимеризации.

Ионная полимеризация представляет собой цепную реакцию, при которой растущая цепь является макроионом.

В зависимости от природы катализатора и строения мономера активные центры (макроионы) могут нести положительный или отрицательный заряд. При анионной полимеризации образуется отрицательно заряженный карбанион:



Рост макроиона заключается в последовательном внедрении молекул мономера между противоположно заряженными ионами с перемещением заряда на новое звено:



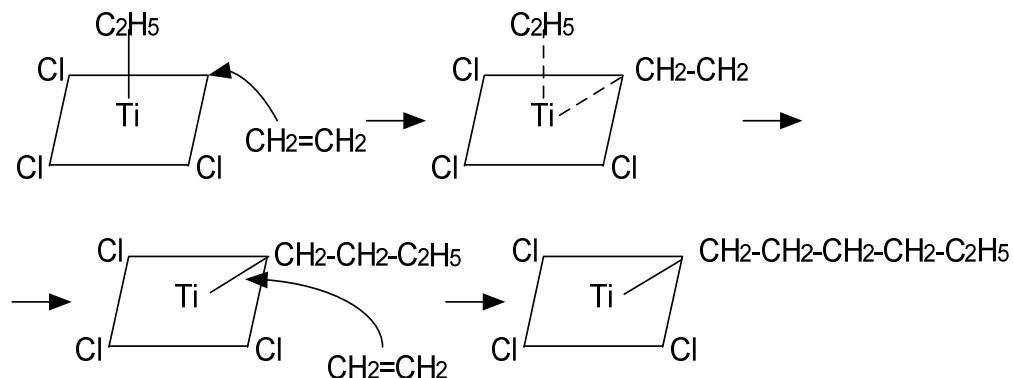
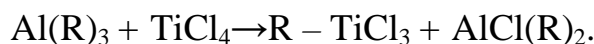
При этом связь макроиона с противоионом не разрушается.

Считают, что образующиеся алкилпроизводные переходных металлов способны координировать молекулы мономера. Каждая молекула мономера, внедряясь между макроионом и катионом, попадает в поле, создаваемое катионом металла, и ориентируется определенным образом под его воздействием, прежде чем присоединиться к макроаниону. Координация молекулы мономера происходит около атома переходного металла катализатора с образованием координационной связи между ними, а полимеризация осуществляется в результате внедрений координированной молекулы мономера по связи Me–C между переходным металлом и последним звеном растущей макромолекулы. Предполагают, что при этом возникают промежуточные  $\pi$ -комплексы и шестичленный координационный цикл. Поэтому строение макромолекулы в значительной степени определяется типом катиона. Чем выше потенциал ионизации катиона металла, тем выше эффект ориентации молекулы мономера в его поле и более упорядочена структура макроаниона.

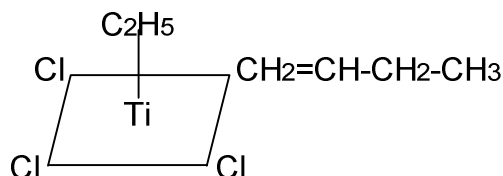
Подбором катиона металла можно достигнуть стереорегулярного присоединения молекул мономера к макроаниону. Этот процесс получил название *координационно-ионной или стереоспецифической полимеризации*. Характерной особенностью процесса является непосредственное участие катализатора в каждом акте роста цепи.

Один из таких катализаторов, нашедших широкое практическое применение, – комплекс триэтилалюминия с тетрахлоридом титана, а так-

же с хлоридом или гидроксихлоридом ванадия и др. Наиболее вероятный механизм полимеризации этилена в присутствии каталитической системы металлалкилы – четыреххлористый титан следующий:



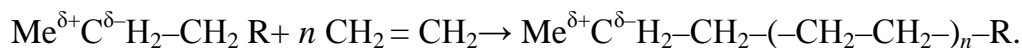
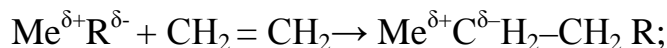
Распад происходит следующим образом:



По этой схеме реакция полимеризации складывается из образования алкильного соединения титана, которое дает комплекс с этиленом. Этот комплекс перегруппировывается в новое алкильное соединение.

Далее эти стадии повторяются до образования высокомолекулярного соединения титана, из которого алкильная цепь вытесняется этиленом, затем все стадии повторяются сначала. Этот механизм подтверждается тем, что метилтрихлортитан является катализатором полимеризации этилена без каких-либо добавок.

Упрощенно механизм реакции координационно-ионной полимеризации может быть представлен схемой



Помимо металлоорганических соединений алюминия можно применять алкильные металлоорганические соединения щелочных и щелочноземельных металлов Na, K, Li, Be, Mg, Sn, Ba, Sr и их гидриды, ацетилениды, карбиды, свободные щелочные металлы с четыреххлористым титаном в присутствии активизаторов (диолефины). В качестве второго компонента каталитической системы возможно применение галогенидов или алкокси-

соединений металлов с переменной валентностью, например таких, как Ti, V, Cr, Zr, W, Co, а также железа в виде ферроцена  $(C_5H_5)_2Fe$  (ферроцен с алкильными соединениями алюминия дает очень активный катализатор).

Практически в каталитических системах в качестве второго компонента применяются четыреххлористый титан  $TiCl_4$  или треххлористый титан  $TiCl_3$ , хлориды или оксихлориды ванадия. Введение добавок (алкоголятов металлов I группы, органических перекисей и гидроперекисей) к обычным Циглеровским катализаторам позволяет увеличить молярную массу полимера.

Реакция полимеризации с катализаторами Циглера обычно протекает в гетерогенной среде, так как каталитический комплекс является твердым и находится в виде суспензии.

Предложены растворимые катализаторы полимеризации этилена на основе смеси  $Al(C_2H_5)_3$  с  $(C_2H_5)_2TiCl_2$  или тетрафенила олова  $Sn(C_6H_5)_4$  с  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$  или  $AlBr_3$ . Одна молекула  $VCl_4$  может вызвать образование 2000 макромолекул ПЭ с молярной массой 100000. Полученный полимер малоразветвлен, так как он содержит менее одной  $CH_3$ -группы на 2000 атомов углерода.

Позже в качестве гомогенных растворимых катализаторов полимеризации этилена были предложены системы, например,  $VO(OC_2H_5)_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ . Преимуществом таких катализаторов является более высокая каталитическая активность по сравнению с системами на основе  $TiCl_4$ . Это позволяет снизить расход катализатора и даже в некоторых случаях исключить применение промывного агента. Кроме того, молекулярно-массовое распределение с этим катализатором составляет 2,5 – 4 вместо 10 – 15 для системы  $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$ , количество воскообразных примесей – 0,2 – 0,3 %, разветвленность полимера меньше, поэтому количество метильных групп на 1000 атомов углерода больше 1.

Преимущество гомогенных катализаторов состоит в их меньшем расходе по сравнению с гетерогенными катализаторами Циглера. Гомогенные катализаторы дают в 4 – 10 раз меньшее разветвление, чем катализаторы Циглера, и, следовательно, химическая стойкость полимера увеличивается, так как окисление полимера начинается с третичных атомов углерода. Считается, что растворимые гомогенные катализаторы легче отмыть от полимера, чем гетерогенные, а концентрация их меньше. Поэтому зольность полимера ниже.

Технология производства полиэтилена низкого давления, таким образом, определяется природой применяемого катализатора и его состоянием (гетерогенный или гомогенный).

## Современные технологии получения полиэтилена высокой плотности

В настоящее время существует несколько способов получения полиэтилена высокой плотности:

- полимеризация из растворов;
- суспензионная полимеризация;
- газофазная технология получения полиэтилена.

### *Полимеризация из растворов*

Катализатор и сырье растворяются в растворителе (н-гексан, н-октан, изооктан, циклогексан). Температура в реакторе – 180 – 250 °С, давление – 25 – 35 МПа. Глубина превращения этилена в данном процессе составляет 90 – 95 %. Концентрация полимера в растворителе не выше 9 – 15 %. Полимер получают путем отгонки растворителя. Чаще всего в данном процессе используется реактор змеевикового типа с рециркуляцией продукта. В данной технологии, как правило, используют хромовые катализаторы.

### *Суспензионная полимеризация*

Суспензионной полимеризацией этилена в присутствии циглеровских каталитических систем полиэтилен низкого давления получается при 75 – 85 °С и давлении 0,2 – 0,5 МПа в среде индивидуальных жидких углеводородов или смесей (гексан, гептан, циклогексан, бензиновые фракции 75 – 95 °С или 85 – 95 °С). Расход триэтилалюминия или диэтилалюминийхлорида составляет примерно 0,4 % в расчете на полимер. Продолжительность реакции 2 – 5 ч. Тепловой эффект реакции – около 4200 кДж/кг.

Скорость полимеризации этилена и свойства получаемого полиэтилена зависят от концентрации и активности катализатора, температуры и давления процесса.

Повышение давления несколько ускоряет процесс, но при этом увеличивается также и количество выделяющегося тепла. Поэтому величина давления ограничивается интенсивностью теплосъема.

Большое значение имеет соотношение триэтилалюминия и четыреххлористого титана. При увеличении его молярная масса полимера возрастает. Например, при молярном отношении триэтилалюминия к четыреххлористому титану 2:1 образуется полимер с молярной массой 1000000, а при отношении 1:2 – хрупкий полимер с молярной массой около 30000. Обычно применяется молярное соотношение триэтилалюминия к четыреххлористому титану в пределах от 1:1,2 до 1:1. При этом получают полимеры с молярной массой от 75000 до 350000, механически прочные и легко перерабатываемые в изделия.

При замене триэтилалюминия (частично или полностью) хлордиэтилалюминием  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  получают полимеры с более низкой молярной массой.

Для регулирования индекса расплава и молярной массы полимера в реакционную среду вводят водород.

Необходимое условие нормального протекания процесса – отсутствие примесей, реагирующих с катализатором, главным образом, воды и кислорода. Так как катализатор легко разрушается под влиянием кислорода воздуха и влаги, то полимеризацию очищенного от примесей этилена проводят в атмосфере чистого азота и в среде обезвоженного и очищенного от ненасыщенных соединений растворителя, так как:

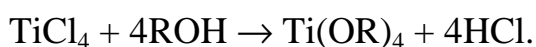
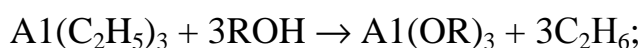
1) вода разлагает алкилы алюминия и хлориды титана с образованием нерастворимых гидроксидов алюминия, осаждающихся на полимере и повышающих его зольность;

2) кислород взаимодействует с триэтилалюминием, образуя  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , который не катализирует реакцию.

Поэтому процесс проводят без доступа воздуха в атмосфере азота. Этилен и азот практически не должны содержать кислород – не более 0,0005 % (масс.) и влагу. В бензиновой фракции должна отсутствовать влага, а содержание спирта не должно превышать 0,001 % (масс.).

После полимеризации для дезактивации катализатора и выделения полимера суспензию полимера подвергают обработке.

Процесс разложения каталитического комплекса основан на взаимодействии составных частей комплекса со спиртами:



Получающиеся алкоголяты алюминия и титана хорошо растворимы в спиртах и углеводородах и легко отмываются от полиэтилена. Поскольку при разложении комплекса не должна присутствовать вода, то спирт абсолютируют.

По окончании разложения катализатора полимер отжимают и отмывают от алкоголятов алюминия и титана. Промывка проводится в атмосфере азота. Зольность полимера не должна превышать 0,08 %. Сушка полимера производится азотом в атмосферных или вакуумных сушилках.

Классическая поточная схема получения полиэтилена высокой плотности при низком давлении приведена на рис. 2.9.

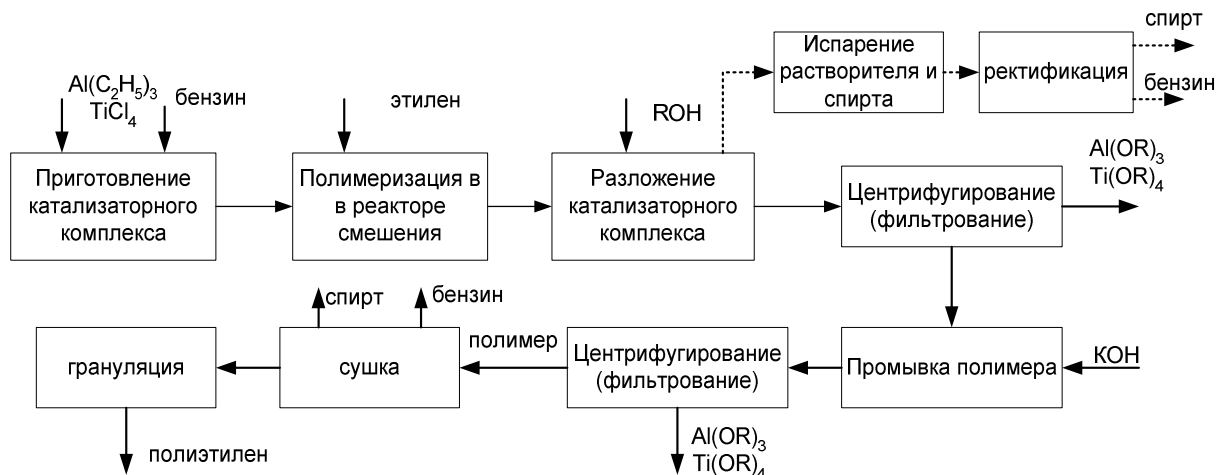


Рис. 2.9. Поточная схема получения полиэтилена высокой плотности при низком давлении

Процесс состоит из следующих стадий: 1) приготовление каталитического комплекса в растворе углеводорода; 2) полимеризация; 3) разложение катализатора спиртом; 4) отделение полиэтилена от спирта; 5) отмывка полиэтилена от катализатора; 6) отделение растворителей; 7) сушка полиэтилена; 8) грануляция полиэтилена; 9) регенерация растворителей.

Технологическая схема получения ПЭНД суспензионной полимеризацией приведена на рис. 2.10.

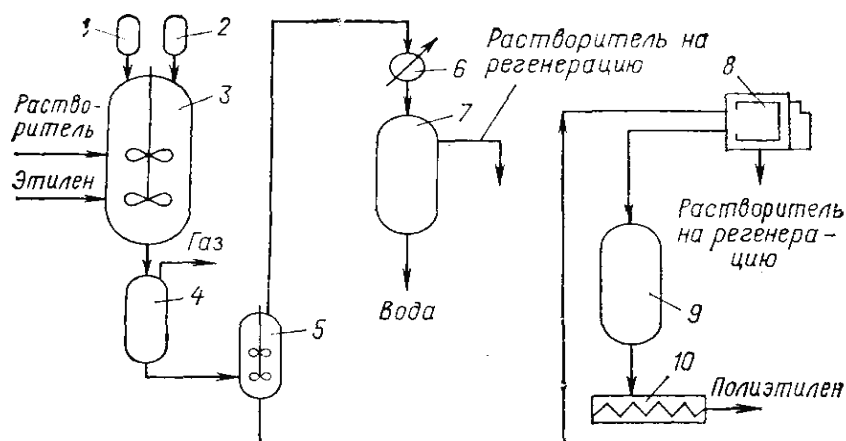


Рис. 2.10. Технологическая схема получения ПЭНД суспензионной полимеризацией на высокоактивных катализаторах: 1, 2 – емкости катализатора; 3 – реактор; 4 – дегазатор; 5 – отпарной аппарат; 6 – конденсатор; 7 – водоотделитель; 8 – центрифуга; 9 – сушилка; 10 – гранулятор

Суспензия катализатора и раствор активатора поступают из емкостей 1 и 2 в реактор 3, оборудованный перемешивающим устройством. Туда же подается этилен и растворитель. Температура в реакторе поддерживается 80 – 95 °С. Теплота реакции отводится через охлаждающие поверхности (рубашку или змеевики), поскольку в присутствии высокоактивных каталитических систем полиэтилен не налипает на стенки реактора и змеевиков.

Из реактора 3 суспензия полимера направляется сначала в дегазатор 4, в котором отдувается непрореагировавший этилен, затем в отпарной аппарат 5, где за счет снижения давления и подачи водяного пара испаряется растворитель. Пары растворителя, содержащие некоторое количество воды, конденсируются в конденсаторе 6. Конденсат стекает в водоотделитель 7, и после отделения воды растворитель направляется на регенерацию. Пульпа из отпарного аппарата 5 поступает на центрифугу 8 для удаления неиспарившегося растворителя. Фильтрат направляется на регенерацию, а осадок – на сушку в сушилку 9.

Сухой порошкообразный полиэтилен с помощью пневмотранспортера направляется в гранулятор 10. В приведенной схеме исключены стадии разложения катализаторного комплекса, двухступенчатой промывки полимера и регенерации и абсолютирования спирта.

Получение полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с применением процесса Hostalen – суспензионной полимеризации в мешалочных реакторах показано на рис. 2.11.

Суспензионную полимеризацию Hostalen проводят в двух реакторах, работающих параллельно или последовательно. Переход с одного реактора на каскад дал возможность вырабатывать на одном и том же катализаторе высококачественный одно- и бимодальный полиэтилен с любым молекулярно-массовым распределением.

Полимеризацию проводят в растворителе, например, в *n*-гексане, на высокоактивном катализаторе Циглера. По окончании процесса не требуется деактивация катализатора и извлечение его из полимера, так как концентрация остаточного катализатора в полимере очень мала. Для получения одномодального продукта катализатор, растворитель, мономер и водород вводят в реакторы 1, 2, где протекает полимеризация. Для получения бимодальных марок катализатор вводят только в первый реактор 1; вторая стадия полимеризации протекает в условиях, отличающихся от условий первого реактора.



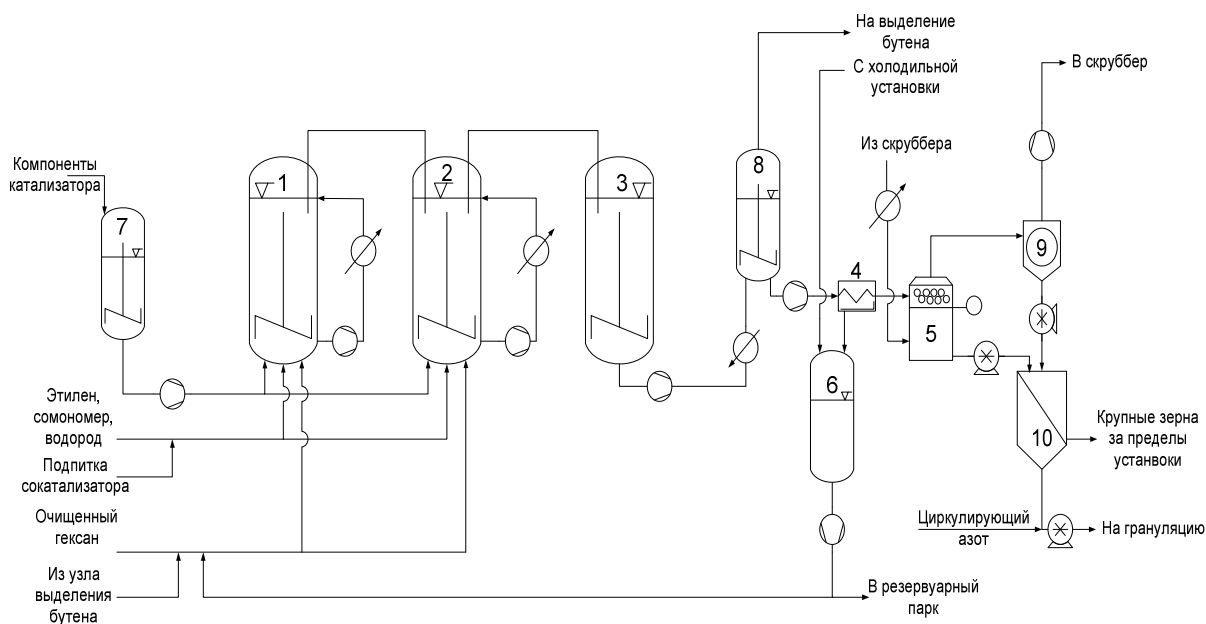


Рис. 2.11. Схема процесса Hostalen: 1, 2 – реактор; 3 – постреактор; 4 – декантатор; 5 – сушилка псевдоожиженного слоя; 6 – сборник; 7 – емкость для катализатора; 8 – ресивер; 9 – циклон; 10 – сито

Во второй реактор 2 вводят этилен, бутен и дополнительное количество растворителя. Условия процесса непрерывно регулируют, что обеспечивает получение полиэтилена очень высокого качества.

Суспензию ПЭВП из второго реактора направляют в постреактор 3, назначение которого – уменьшить концентрацию растворенного мономера, так что возврат мономера не потребуется. В декантаторе 4 полимер отделяют от разбавителя. Полимер, содержащий остаточный гексан, сушат в сушилке псевдоожиженного слоя 5 и далее гранулируют в экструдере. Выделенный растворитель вместе с растворенным сокатализатором и сомономером возвращают из сборника 6 в реакторы полимеризации. Небольшую часть растворителя перегоняют для поддержания его состава.

Показатель текучести расплава может меняться от 0,2 (бимодальный продукт) до более чем 50 (одномодальный продукт). Гомополимеры и сополимеры находят разнообразное применение – формование раздувом (крупные контейнеры, небольшие бутылки), экструзионное формование (пленки, трубы, ленты и монофиламентарные нити, упаковка) и литье под давлением (решетчатая тара, мешки для мусора, транспортные контейнеры).

В настоящее время работают или строятся 26 установок по технологии Hostalen суммарной мощностью почти 3,5 млн т/год. Единичная мощность установки в одну нитку может достигать 350 тыс. т/год.

Процесс суспензионной полимеризации под низким давлением (СХ-процесс) приведен на рис. 2.12.

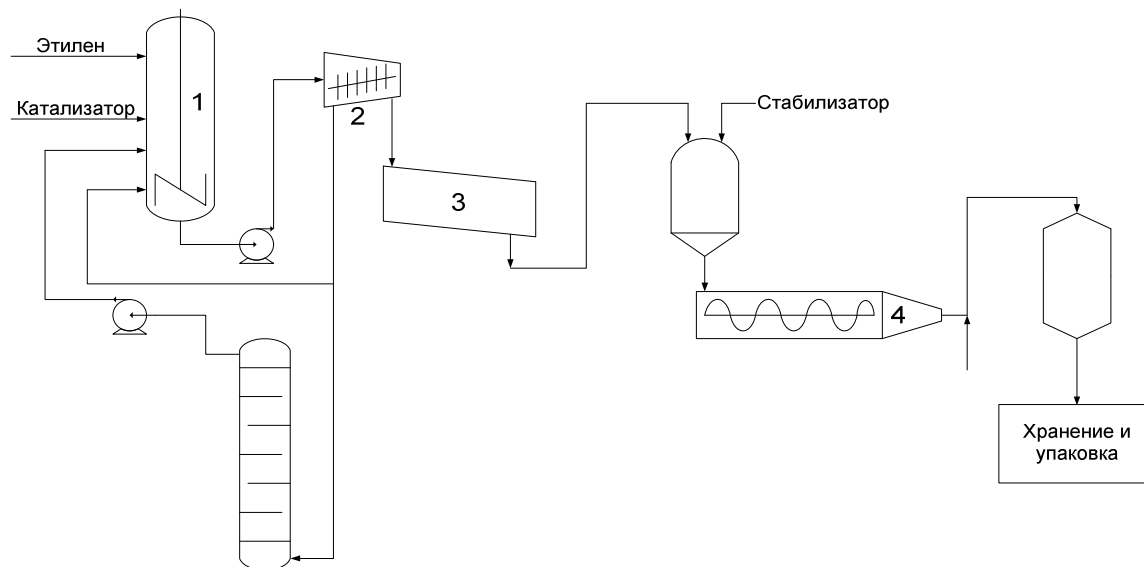


Рис. 2.12. Схема процесса СХ: 1 – реактор; 2 – узел разделения; 3 – сушилка; 4 – гранулятор

В СХ-процессе используют два последовательных реактора полимеризации и получают полимеры, имеющие бимодальное молекулярно-массовое распределение. Это распределение и компонентный состав легко регулируют, подстраивая условия процесса в каждом реакторе без изменения типа катализатора. Можно получать продукты с различным показателем текучести расплава (ПТР), применяя новые рецептуры катализаторов в сочетании с совершенствованием процесса полимеризации.

Универсальность катализаторов и простота управления полимеризацией облегчают переход с одной марки полимера на другую, благодаря чему сокращается время перехода и уменьшается количество некондиционного продукта.

Этилен, водород, сомономер и сверхактивный катализатор подаются в реакторы 1, в которых полимеризация протекает в суспензии. Суспензия из реактора подается насосом в узел разделения 2, сырая лепешка полимера сушится в сушилке 3. До 90 % растворителя, выделенного из суспензии, можно возвращать в реактор без какой-либо очистки. Высушенный пыле-

видный полимер гранулируют 4, вводя в него на стадии грануляции необходимые добавки. Гранулированный полимер направляют на хранение в силос и на упаковку.

Получают широкий набор гомополимеров и сополимеров, ПТР – от 0,01 до более чем 50, молекулярно-массовое распределение – от узкого до очень широкого, плотность – от 0,93 до 0,97 г/см<sup>3</sup>.

В разных странах по технологии СХ работают или строятся 38 реакторных линий суммарной мощностью более 4 млн т/год.

### Газофазная технология получения полиэтилена высокой плотности

Температура в реакторе – 80 – 120 °С, давление – 0,7 – 1 МПа (рис. 2.13).

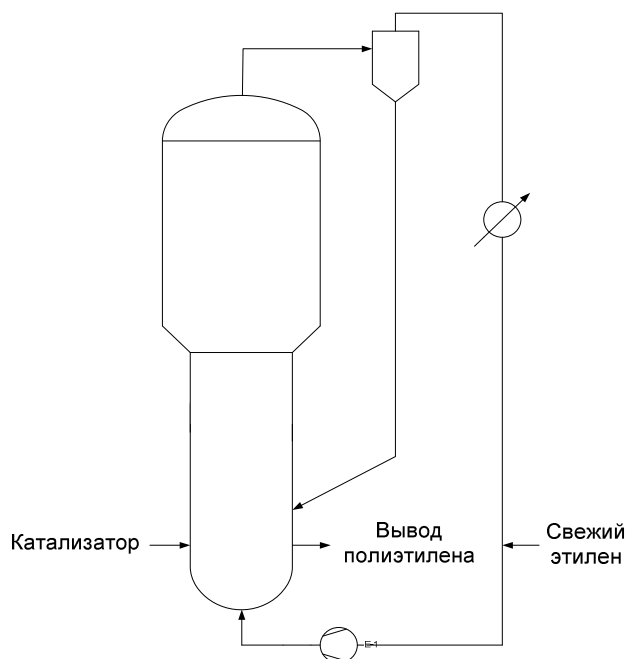


Рис. 2.13. Принципиальная схема работы реактора газофазной полимеризации

В реакторе осуществляется псевдооживленное перемещение частиц катализатора и полиэтилена, идет полимеризация газообразного этилена и получение твердого полиэтилена. Крупные твердые частицы полиэтилена выводятся из реактора через специальные устройства, а мелкие возвращаются в реактор, отбиваясь в аппарате циклонного типа. Газовая фаза сжимается компрессором и возвращается в реактор.

Конверсия этилена составляет 3 – 5 %. Процесс отличается хорошими экономическими показателями. Семьдесят процентов новых установок работают по такому принципу.

Получение линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в газовой фазе с использованием процесса Innoven на катализаторе Циглера – Натта, хромовом или металлоценовом катализаторе приведена на следующей схеме (рис. 2.14).

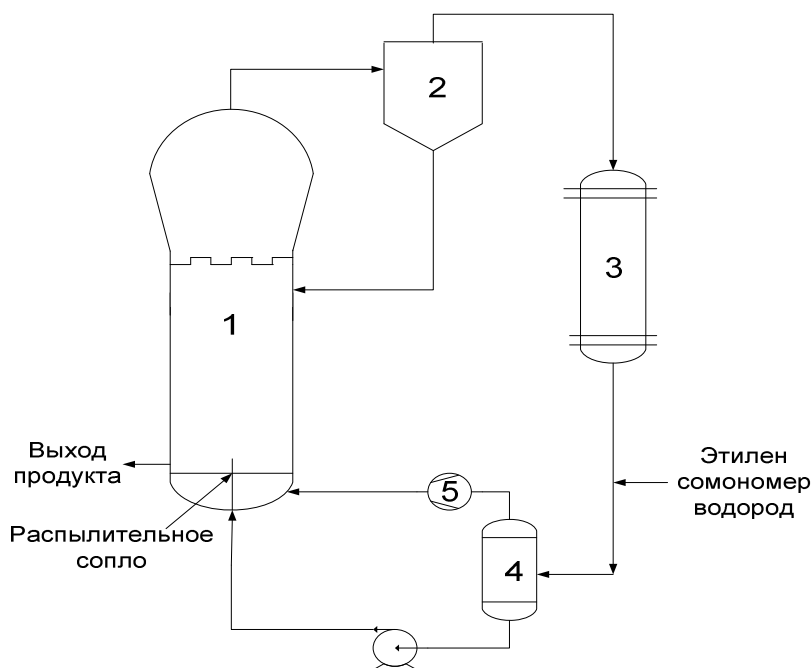


Рис. 2.14. Схема процесса Innoven: 1 – реактор; 2 – циклон; 3 – холодильник; 4 – сепаратор; 5 – циркуляционный компрессор

Катализатор вводят непосредственно в реактор (катализатор Циглера – Натта или металлоценовый – сразу после приготовления, хромовый – после активации).

Самые важные свойства получаемого полимера – плотность и показатель текучести расплава. Точное управление этими свойствами достигается благодаря непрерывному автоматическому регулированию состава газа и параметров технологического режима. Конструкция реактора 1 обеспечивает хорошее перемешивание и одинаковую температуру по всему объему. Режим процесса мягкий: давление около 2 МПа, температура 75 – 110 °С. Частицы полимера растут в кипящем слое, который оживляется смесью газов – этилена, сомономера, водорода и азота. Мелкие частицы, уносимые из реактора с газом, задерживаются в циклонах 2 и возвращают-

ся в реактор. Таким образом, они не циркулируют по газовому контуру, и, следовательно, исключается опасность загрязнения циркуляционного компрессора 5, холодильника 3 и газораспределительной решетки в реакторе; предотвращается также загрязнение полимера во время перехода с одной марки на другую. Непревращенный газ охлаждается, отделяется от капель жидкости в сепараторе 4 и возвращается компрессором в реактор, снимая теплоту реакции. Не требуется извлечение катализатора из готового продукта.

По данной технологии может быть выработана широкая гамма марок полиэтилена. ЛПЭНП применяется для изготовления пленки и изделий методами литья под давлением и экструзии, а сомономерами при его получении могут быть бутен и гексен. ПЭВП с узким молекулярно-массовым распределением обладает наилучшими свойствами для литья под давлением и ротационного формования, а ПЭВП с широким молекулярно-массовым распределением применяется для изготовления пленки, труб и других изделий методами формования раздувом и экструзией. В эксплуатации, на стадии проектирования или строительства в разных странах находятся 35 реакторных линий суммарной мощностью около 6 млн т/год (единичная мощность – от 50 до 350 тыс. т/год).

Полиэтиленовая технология Vorstar используется для получения бимодального и одномодального линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), полиэтилена средней плотности и высокой плотности (ПЭВП) в схеме с последовательным расположением двух реакторов – петлевого с циркуляционным контуром и газофазного низкого давления (рис. 2.15).

По технологии Vorstar можно получать полиэтилен плотностью 918 – 970 кг/м<sup>3</sup> с показателем текучести расплава 0,1 – 100. В настоящее время применяются катализаторы Циглера – Натта.

Катализатор смешивают с пропановым разбавителем и подают в компактный реактор предполимеризации. В этот реактор также вводят сокатализатор, этилен и водород. Суспензия предполимера затем подается во второй, петлевой реактор, который спроектирован для работы в закритической области и обычно работает при температуре 75 – 100 °С и давлении 5,5 – 6,5 МПа. Обычно в петлевом реакторе получают компоненты бимодального продукта, имеющие меньшую молекулярную массу и более высокую плотность.

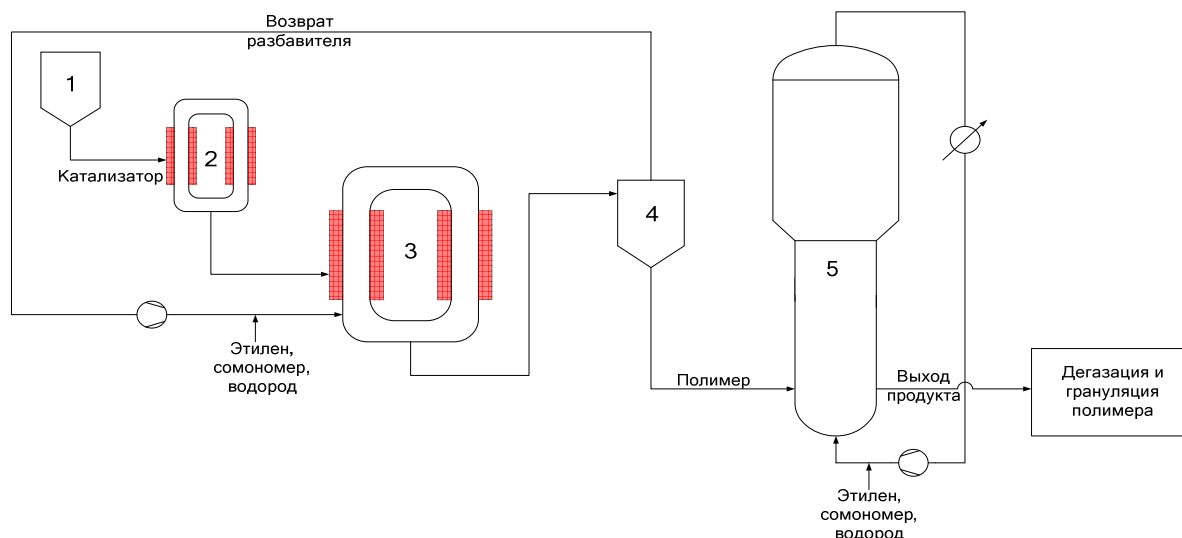


Рис. 2.15. Схема процесса Vorstar: 1 – приемник катализатора; 2 – реактор предполимеризации; 3 – петлевой реактор; 4 – сепаратор; 5 – реактор с кипящим слоем

Смесь из петлевого реактора дросселируется в сепаратор 4, в котором от полимера отделяются разбавитель и непрореагировавшие компоненты. Благодаря этому сепаратору петлевой и газофазный реакторы полностью независимы друг от друга, так что обеспечивается легкое управление режимами в реакторах и широкая гамма продуктов.

Полимер из сепаратора поступает на дальнейшую полимеризацию в газофазный реактор с кипящим слоем. Дополнительная подача катализатора не требуется. Полимер продолжает расти на тех же частицах катализатора, образуя гомогенный полимер. Газофазный реактор работает при температуре 75 – 100 °С и давлении 2 МПа. В него подается свежий этилен, сомономер и водород. Обычно на этой стадии получают продукты большей молекулярной массы, благодаря чему расширяется молекулярно-массовое распределение конечного продукта и увеличивается его механическая прочность. Отношение производственных мощностей двух реакторов можно подстраивать в зависимости от заданных свойств продукта. После освобождения от остаточных количеств углеводорода порошок полимера поступает на экструзию.

В табл. 2.3 приведены показатели свойств полиэтилена, полученного разными методами.

**Показатели свойств полиэтилена, полученного разными методами**

Показатели	Полиэтилен высокого давления	Полиэтилен низкого давления
Относительная молекулярная масса	15000 – 120000	70000 – 700000
Индекс текучести расплава, г/10 мин	0,3 – 12	0,2 – 12
Степень кристалличности, %	56 – 65	80 – 85
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	918 – 930	950 – 960
Модуль упругости при растяжении, МПа	95 – 250	550 – 800
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	11 – 16	20 – 30
Температура, °С		
хрупкости, не более	-70	-70
плавления	105 – 108	120 – 135

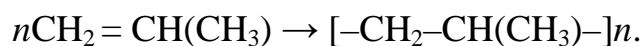
### **Производство полипропилена**

Полипропилен – один из наиболее широко используемых пластиков. При использовании экструзии получают полипропиленовые трубы для холодного и горячего водоснабжения, канализации; сотовый полипропилен, листовой полипропилен, профили, волокна, вспененные изделия, а также самые разнообразные полипропиленовые пленки для нужд всех отраслей промышленности. Применяя литье под давлением и термовакуумное формование для изготовления изделий, получают разнообразные упаковочные материалы из полипропилена, а также одноразовую посуду. Упаковка из полипропилена – бурно развивающийся сегмент рынка пластиковых изделий. Кроме того, достаточно крупными потребителями гранулированного полипропилена в России являются компании, производящие товары бытового назначения, канцтовары, игрушки. Некоторые марки полипропилена перерабатываются также экструзионно-выдувным и ротационным способами для получения разного рода емкостей, сосудов и тары.

Полипропилен не является конструкционным материалом, но армированный полипропилен используется в изделиях конструкционного назначения. Широко распространена также сварка изделий из полипропилена, который может свариваться всеми основными способами – сварка контактная, горячим газом, присадочным прутом, трением и т.д.

Отдельный сегмент современного рынка – рециклинг полипропилена. Многие компании специализируются на покупке полипропиленовых отходов с дальнейшей переработкой и продажей или использованием вторичного полипропилена. Как правило, для этого применяется технология экструдирования очищенных отходов с последующим дроблением и получением вторичного гранулированного материала, пригодного для изготовления изделий.

Полипропилен выпускается под торговыми марками бален, липол, новолен, олеформ, пропатен, каплен, HOSTALEN, MOPLIN. Крупнотоннажное производство полипропилена налажено как в России, так и во многих зарубежных странах. Производители полипропилена – практически все крупные нефтехимические компании мира. Схема реакции полимеризации



Молекулярная масса полипропилена колеблется в широких пределах – от 35000 до 300000. Полипропилен легко кристаллизуется (максимальная степень кристалличности – 75 %). В отличие от полиэтилена, полипропилен менее плотный (плотность 0,91 г/см<sup>3</sup>, что является наименьшим значением вообще для всех пластмасс), более твердый (стойк к истиранию), более термостойкий (начинает размягчаться при 140 °С), почти не подвергается коррозионному растрескиванию. Обладает высокой чувствительностью к свету и кислороду (чувствительность понижается при введении стабилизаторов), усадка (при изготовлении изделий) – 1,3 – 2,4 %.

Полипропилен устойчив в воде (вплоть до 130 °С) и агрессивных средах (устойчив к кислотам и щелочам, отдельные марки допущены к контакту с пищевыми продуктами и для производства изделий медико-биологического назначения), кроме сильных окислителей (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, хромовая смесь). Все изделия из полипропилена выдерживают кипячение и могут подвергаться стерилизации паром без какого-либо изменения их формы или механических свойств. Превосходя полиэтилен по термостойкости, полипропилен уступает ему по морозостойкости. Его температура хрупкости (морозостойкости) колеблется от 5 до –15 °С. Морозостойкость можно повысить введением в макромолекулу изотактического полипропилена звеньев этилена (например, при сополимеризации пропилена с этиленом). Полипропилен-гомополимер хрупкий при низких температурах;



полипропилен-сополимер с этиленом очень эластичный; полипропилен плохо проводит тепло: теплопроводность – 0,15 Вт/(м·К); в тонких пленках практически прозрачен; для полипропилена характерны высокая стойкость к многократным изгибам; хорошая износостойкость, повышающаяся с ростом молекулярной массы.

Некоторые свойства полипропилена в соответствии с ГОСТ 26996-86: плотность – 900 – 910 кг/м<sup>3</sup>; насыпная плотность гранул – 440 – 520 кг/м<sup>3</sup>; водопоглощение – 0,01 – 0,03 % за 24 ч; температура плавления – 160 – 168 °С; теплостойкость при нагрузке 46 Н/см<sup>2</sup> – 140 – 145 °С; удельная теплоемкость при 20 °С – 1,93 кДж/кг·°С; коэффициент теплопроводности – 0,16 – 0,22 Вт/м·°С; предел текучести при растяжении полипропилена низкого давления – 30 – 38.

В полиолефинах, начиная с полипропилена, наблюдается явление стереоизомерии. Цепи макромолекул полиолефинов являются, по существу, цепями парафиновых углеводородов, и если при синтезе макромолекулы боковые цепи определенным образом ориентированы относительно главной цепи, то положение их фиксируется. Это связано с тем, что в макромолекулах невозможно свободное вращение вдоль связи углерод – углерод (как это имеет место в низкомолекулярных соединениях парафиновых углеводородов), так как силы взаимодействия между макромолекулами слишком велики. В связи с этим в полиолефинах наблюдается явление стереоизомерии.

Стереоизомеры полиолефинов с различным положением алкильных групп имеют следующие названия: изотактические (цис-положение), синдиотактические (транс-положение), атактические (построены пространственно нерегулярно) и стереоблочные, где сочетаются в виде отдельных блоков несколько структур.

Стереоизомеры полипропилена существенно различаются по механическим, физическим и химическим свойствам. Например, атактический полипропилен представляет собой каучукоподобный материал с высокой текучестью, температурой плавления около 80 °С, плотностью 850 кг/м<sup>3</sup>, хорошей растворимостью в диэтиловом эфире. Атактический полипропилен используют для изготовления строительных клеев, замазок, уплотняющих мастик, дорожных покрытий и липких пленок. Изотактический полипропилен по своим свойствам выгодно отличается от атактического:

он обладает высоким модулем упругости, большей плотностью – 910 кг/м<sup>3</sup>, высокой температурой плавления – 165 – 170 °С и лучшей стойкостью к действию химических реагентов.

В техническом полипропилене содержится в виде смеси несколько стереоизомерных структур с преобладанием изотактической части. Изотактический полипропилен дает материал лучшего качества (более высокая температура плавления и прочность), чем другие структуры, поэтому стремятся, чтобы изотактического полипропилена в полимере было больше.

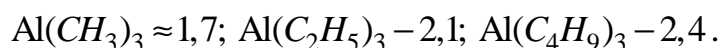
Основные группы веществ, применяемых в качестве катализаторов полимеризации пропилена:

- соединения переходных металлов – TiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>2</sub>;
- металлоорганические соединения – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Al(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>;
- алюминиевые сплавы (например, Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>);
- металлоценовые катализаторы, например, ферроцен (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe.

Полимеризация пропилена и других α-олефинов в присутствии анионных катализаторов происходит медленней, чем полимеризация этилена.

Поскольку пропилен с анионными катализаторами полимеризуется труднее этилена, при получении полипропилена необходимо более высокое давление, чем при полимеризации этилена, и требуется более активный катализатор. Вместо четыреххлористого титана используется треххлористый, алкильное соединение алюминия берется в большем количестве по отношению к титану, чем при полимеризации этилена. Применение треххлористого титана вместо четыреххлористого способствует также большей стереоспецифичности процесса полимеризации, в результате чего получается полипропилен лучшего качества – более высокой кристалличности и, соответственно, большей прочности и меньшей парогазопроницаемости.

Большое влияние на активность катализатора оказывает молярное соотношение между алкильным соединением алюминия и галогенидом титана. Оптимальный состав катализатора отвечает примерно соотношению Al(R)<sub>3</sub>:TiCl<sub>3</sub> = 2:1, но для отдельных алкильных соединений алюминия применяются следующие значения:



В промышленности полипропилен получают полимеризацией пропилена в массе, в растворе. Реакцию в массе осуществляют при 70 – 80 °С

и давлении 2,7 – 3,0 МПа. Благодаря отсутствию растворителя упрощается выделение и сушка полипропилена. Полимеризацию в растворе (растворитель – гептан, низкооктановые фракции бензина;  $t = 70 - 80$  °С,  $p = 0,5 - 0,1$  МПа, катализаторы – хлориды титана  $TiCl_3$  с алюминийорганическими соединениями  $Al(C_2H_5)_2Cl$ ) проводят до содержания полипропилена в растворителе 300 – 400 г/л. Как правило, полипропилен выпускают в виде гранул диаметром 2 – 5 мм (реже – порошка).

Большое внимание уделяют дальнейшему усовершенствованию процесса полимеризации. Так, был предложен метод полимеризации полипропилена в сжиженных низкокипящих углеводородах (в чистом пропилене, пропане или бутане). При этом упрощается очистка исходных углеводородов, отвод тепла полимеризации за счет теплоты испарения растворителя и появляется возможность высоких скоростей полимеризации.

Ведутся работы в направлении уменьшения количества циркулирующих растворителей в процессе полимеризации. С этой целью предлагается проводить полимеризацию газообразного полипропилена под действием комплексных катализаторов – треххлористого титана + триэтилалюминия, нанесенных на частицы порошкообразного полимера, или при температурах выше температуры плавления полипропилена, когда образовавшийся полимер стекает с носителя катализатора.

Последние инновации в области катализа связаны с появлением металлоценов в 1990-х гг. Такие катализаторы включают традиционные металлы – цирконий, титан, ванадий или палладий, однако они входят в так называемые координационные соединения, которые «запускают» рост полимеров.

Типичным примером металлоцена является хлорид бис(циклопентадиенил) ванадия. В настоящее время эти катализаторы используются во всех вариантах проведения полимеризации. Они позволили создавать новые сочетания сомономеров, в частности, вводить в процесс стирол, акрилаты, монооксид углерода, винилхлорид и норборнен (циклический олефин, который способствует поперечному сшиванию полимерных молекул). Внедрение металлоценовых катализаторов («single-site») началось в середине 1990-х гг. при производстве полиолефинов в газовых реакторах.

Технологии получения полипропилена аналогичны получению полиэтилена высокой плотности. Лидирующими игроками на мировом рынке

технологий производства полиолефинов (реакции полимеризации) являются Dow и Carbide. Технология компании Carbide, именуемая Unipol, является самой популярной технологией в мире. Другими не менее известными и широко применяемыми технологиями являются Innovene (см. «Газофазная технология получения полиэтилена высокой плотности»), Spherizone, Novolen.

В процессе Novolen (рис. 2.15) полимеризацию проводят в одном из газофазных реакторов 3, 4. В реакторах находится слой полипропиленового порошка, который поддерживается в движении спиральной мешалкой, разрыхляющей слой и предотвращающей слипание частиц.

В этой схеме из двух последовательных реакторов можно вырабатывать широкий набор продуктов, включая высокоударопрочные сополимеры. Второй реактор служит либо для введения каучукоподобной фазы в гомополимерную матрицу, полученную в первом реакторе, либо для увеличения мощности при выработке гомополимеров или статических полимеров.

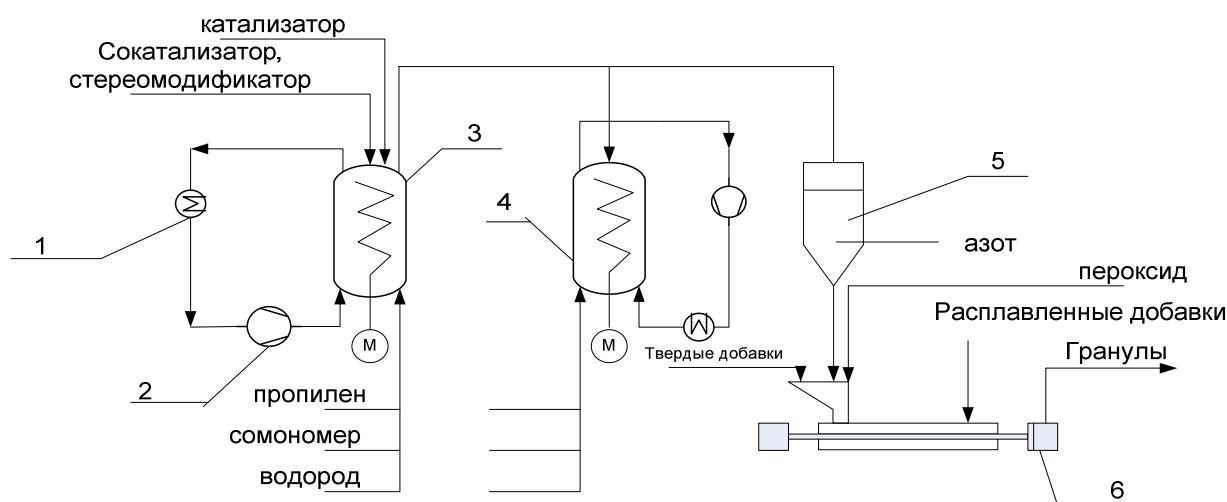


Рис. 2.16. Схема процесса получения полипропилена Novolen (с использованием металлоценовых катализаторов):

1 – конденсатор циркулирующего газа; 2 – циркуляционный насос; 3, 4 – газофазные реакторы; 5 – узел сепарации газа и твердых частиц; 6 – экструдер

Теплоту полимеризации отводят во внешний контур охлаждения. Из реакторов непрерывно выводят порошок полимера. Его передают (за счет

перепада давления) из 1-го реактора во 2-й, из 2-го – в узел сепарации газа и твердых частиц 3. Из сепаратора порошок полимера выдается в экструдер 4 на гранулирование. Непрореагировавший мономер направляют в узел выделения и возвращают в процесс.

Можно вырабатывать широкий набор гомополимеров, статических сополимеров, в том числе триполимеры и сополимеры с пентеном, и ударопрочные сополимеры, содержащие до 50 % каучукообразной фазы. Можно также вырабатывать металлоценовый полипропилен.

Процесс Spherizone – это запатентованная фирмой Basell новая технология, базирующаяся на многозонном циркуляционном реакторе с газовым контуром (рис. 2.17). Внутри реактора 1 растущие частицы полимера непрерывно циркулируют между двумя взаимосвязанными зонами.

В первой зоне полимер поддерживают в режиме интенсивного псевдооживления. По выходе из этой зоны газ отделяется, а полимер перемещается во вторую зону, двигаясь в режиме насадочного слоя, а затем опять возвращается в первую зону. Таким образом между двумя зонами осуществляется полная массивная циркуляция твердой фазы.

Особенности гидродинамического режима во второй зоне, куда полимер входит плотной фазой в режиме вытеснения, позволяет внести изменения в состав газа, касающиеся компонента, обрывающего цепи (водорода), и сомономера. Это достигается путем ввода мономеров из внешней системы 2 в одну или несколько точек второй зоны. Следовательно, в одной и той же грануле могут расти два или большее число различных полимеров.

Пока гранулы циркулируют через несколько зон, в процессе непрерывной полимеризации образуются различные полимеры. Достигается тесное перемешивание различных полимеров, и это обеспечивает значительную однородность конечного продукта.

Непрореагировавший мономер отделяется при промежуточном давлении в отделителе 3 и возвращается в циркуляционный реактор. Полимер может быть направлен еще в один реактор, газофазный с кипящим слоем 4, работающий последовательно, и там может образоваться дополнительный сополимер.

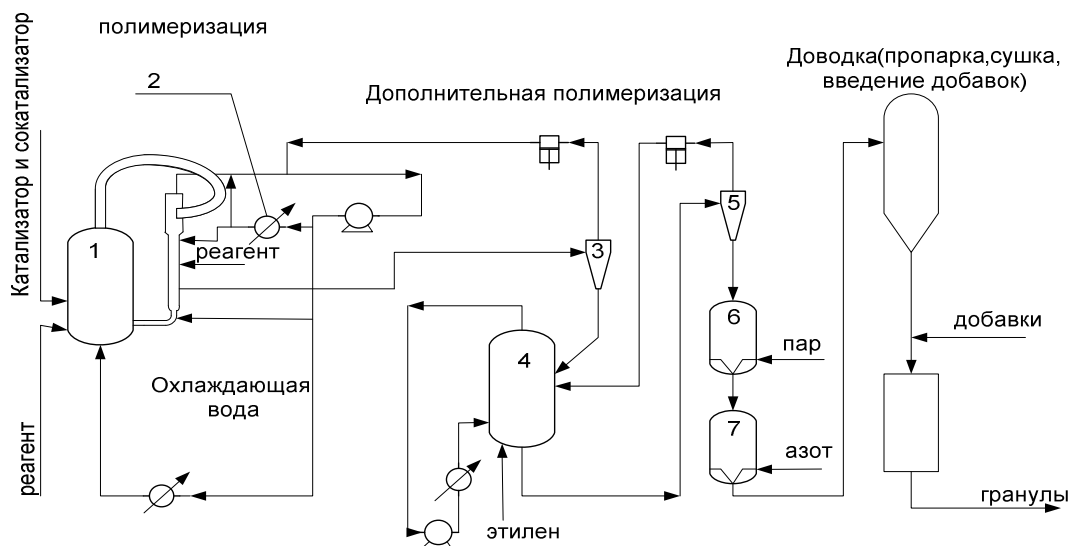


Рис. 2.17. Получение полимеров на базе полипропилена с использованием технологии Spherizone:

- 1 – реактор; 2 – теплообменник; 3 – отделитель; 4 – реактор с кипящим слоем;  
 5 – приемный бункер; 6 – узел деактивации катализатора;  
 7 – узел осушки полимера

Из промежуточного сепаратора/второго реактора полимер выводится в приемный бункер 5. Непрореагировавший газ улавливают, а полимер направляют в узел отпарки мономера паром и деактивации катализатора 6. Удаленные остаточные углеводороды возвращают в реакцию, а полимер сушат азотом в замкнутом контуре 7 и, освободив от летучих веществ, направляют на стадию введения добавок.

Может быть выработан широкий набор полимеров на базе полипропилена, включая одно- и бимодальный (со средним/широким/очень широким молекулярно-массовым распределением) гомополимеры, гомополимеры высокой жесткости, статистические сополимеры и триполимеры, высокопрозрачные статистические сополимеры, а также двойные композиции.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ И САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ

2.1. Каков механизм обрыва цепи в радикальной полимеризации этилена?

2.2. Чем обусловлено ограничение величины конверсии этилена в промышленном процессе получения полиэтилена при высоком давлении?

2.3. Приведите значения нижнего и верхнего температурных пределов ведения процесса полимеризации в промышленных условиях. Чем эти величины можно объяснить?

2.4. Чем можно объяснить тот факт, что элементный состав полимера, полученного в реакции поликонденсации, не совпадает с элементным составом исходных веществ?

2.5. Приведите реакции образования структурного звена фенолформальдегидных смол, полиэфирных смол (адипиновая кислота и этиленгликоль).

2.6. По форме макромолекул полимеры классифицируются на линейные, разветвленные, лестничные. Лестничные полимеры, например полиакрилонитрил, при термической обработке темнеют, структура полимерной молекулы переходит в циклическую. Изобразите схематично эту циклическую полимерную молекулу полиакрилонитрила.

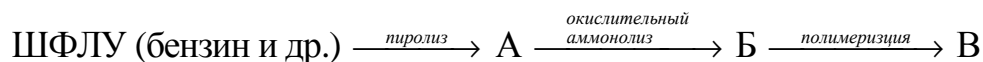
2.7. Приведите реакции образования структурного звена следующих продуктов полимеризации:

- полиметилметакрилат или плексиглас (мономер – метилметакрилат  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOCH}_3$ ), используемый для производства оконных стекол, линз, упаковочных материалов;

- тефлон, применяемый для производства электроизоляторов, антипригарных покрытий;

- полистирол – область применения – посуда для горячих напитков, игрушки, бытовые предметы и др.

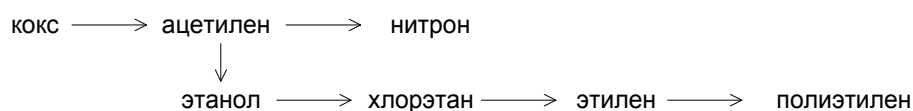
2.8. Привести схемы реакций, имеющих место в следующих процессах нефтехимического синтеза:



Путем дополнительной обработки из вещества В получают (торговое название продукта): крилор (Франция), орлон, акрилан (США), кашмилон (Япония), (\_\_\_\_\_) страны бывшего СССР. Впишите название конечного продукта.

2.9. Какие соединения играют роль ингибиторов реакции полимеризации этилена при высоком давлении?

2.10 Привести уравнения реакций следующих превращений:



2.11. Дайте ответы на следующие тестовые задания:

1. Укажите справедливые утверждения:

а) вещества, вступающие в реакцию полимеризации, обязательно должны содержать кратные связи;

б) «инициатор» и «катализатор» в процессах полимеризации являются идентичными понятиями;

в) чем больше различие в значениях молярных масс макромолекул одного и того же полимера, тем шире для него температурный интервал плавления.

2. Как соотносятся между собой масса макромолекулы (полученной в результате поликонденсации) и сумма масс образовавших ее отдельных молекул:

а) больше масса макромолекулы;

б) обе массы равны;

в) больше сумма масс молекул.

3. Как соотносятся между собой масса макромолекулы (полученной в результате полимеризации) и сумма масс образовавших ее молекул:

а) обе массы равны;

б) больше масса макромолекулы;

в) больше сумма масс индивидуальных молекул.



4. С какой целью при проведении реакции полимеризации используется инициатор:

- а) для придания полимеру механической прочности;
- б) для повышения эластичности полимера;
- в) для повышения устойчивости полимера к окислителям;
- г) для образования свободных радикалов.

5. Чему равна степень полимеризации полиэтилена, молярная масса макромолекул которого примерно равна 420000 г/ моль:

- а) 30000;            б) 14000;            в) 16154;            г) 15000.

6. Какие утверждения относительно свойств полимеров справедливы:

- а) все макромолекулы данного полимера состоят из одинакового числа структурных звеньев;
- б) полимеры не имеют строго определенной температуры плавления;
- в) полимер характеризуется не определенным, а средним значением молярной массы;
- г) полиэтилен низкой плотности имеет строго линейное строение.

7. Степень конверсии в промышленной полимеризации этилена при высоком давлении ограничивается до 23 – 25 %. Это объясняется тем, что при большей величине конверсии:

- а) значительно уменьшается скорость реакции;
- б) возникают трудности с отводом тепла и регулированием процесса;
- в) ухудшаются свойства получаемого полиэтилена;
- г) значительно возрастает расход сырья.

8. В результате реакции поликонденсации кроме полимера происходит выделение продуктов:

- а) низкомолекулярных веществ (воды, аммиака, галогенводородов и др.);
- б) свободных радикалов;
- в) инициатора.

9. Полимеры, при нагревании (или в холоде) структурирующиеся и превращающиеся в твердые неплавкие и нерастворимые продукты, не способные к повторному формованию, называются:

- а) термопластичными полимерами (термопластами);
- б) терморективными полимерами (реактопластами).

10. Нижний предел температуры полимеризации этилена при высоком давлении ограничен:

- а) условиями взрывобезопасности;
- б) требуемой молекулярной характеристикой полимера;
- в) температурой распада инициатора.

11. С повышением температуры полимеризации этилена при высоком давлении:

- а) возрастает скорость передачи цепи на полимер;
- б) увеличивается степень разветвленности полиэтилена;
- в) увеличивается скорость реакции роста цепи;
- г) снижается молярная масса получаемого полимера.

12. Обрыв цепи в реакции радикальной цепной полимеризации этилена может произойти за счет:

- а) рекомбинации макрорадикала с низкомолекулярным радикалом;
- б) рекомбинации макрорадикалов между собой;
- в) реакции макрорадикала с примесями в сырье;
- г) диспропорционирования макрорадикалов.

13. Самым крупным сегментом рынка среди полимеров широкого потребления является:

- а) полипропилен;
- б) полиэтилентерефталат;
- в) полиэтилен;
- г) полистирол.

14. Укажите основные свойства полиэтилена высокой плотности из нижеперечисленных:

- а) водонепроницаемость;
- б) хорошие пленкообразующие свойства;
- в) стабильность при высоких температурах;
- г) устойчивость к коррозии.

15. Впервые полимеризация при низком давлении в присутствии катализатора была проведена:

- а) Бутлеровым;
- б) Фриделем и Крафтсом;
- в) Обрядчиковым и Смидович;
- г) Циглером.

16. В качестве катализатора полимеризации впервые был применен:
- а) «никель Ренея»;
  - б) ферроценовый катализатор;
  - в) комплекс триэтилалюминия и тетрахлорида титана;
  - г) Al-Co-Mo катализатор на носителе.

17. Полимеризация при низком давлении протекает по следующему механизму:

- а) радикально-цепному;
- б) термодеструктивному;
- в) ионно-анионному;
- г) анионно-координационному.

18. Увеличение кратности  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 / \text{TiCl}_4$  при полимеризации этилена при низком давлении позволяет:

- а) увеличить молекулярную массу получаемого полимера;
- б) снизить содержание примесей в сырье;
- в) снизить зольность полимера;
- г) увеличить скорость протекания процесса.

19. В настоящее время реализованы следующие технологии полимеризации этилена с получением полиэтилена высокой плотности:

- а) технология полимеризации из растворов;
- б) суспензионная полимеризация;
- в) технология полимеризации Millisecond;
- г) газофазная полимеризация.

2.12. Рассчитать расходный коэффициент по пропилену на 1 т нитрила акриловой кислоты (НАК), получаемого окислительным аммонолизом пропилена, если расход пропилена на образование НАК составляет 80 % от стехиометрического (селективность  $C = 80\%$ ); суммарные потери на всех стадиях производства – 2 % (масс.).

2.13. Определить объемный расход газовой смеси на входе в реактор при получении акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена в псевдооживленном слое катализатора. В реактор, производительность которого по целевому продукту равна 5600 кг/ч, поступает газовая смесь, объемная доля пропилена в которой 8 %. При 450 °С степень конверсии пропилена равна 60 %, а селективность по акрилонитрилу составляет 75 %.

2.14. При окислительном пиролизе метана на каждые 100 кг исходного метана в продуктах реакции содержится 30,2 кг целевого продукта – ацетилена, 12,55 кг непрореагировавшего метана, остальное – побочные продукты – CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и др. Определить степень конверсии (мольн.) метана, мольный выход продукта в процентах от теоретически возможного максимума и селективность процесса.

2.15. В результате проведения лабораторного опыта по получению полиэтилена высокой плотности из 23,5 л (температура 20 °С) пропущенного этиленсодержащего газа (98 % об. этилена) было получено 20,8 г сухого полимера. Объем непрореагировавшего этиленсодержащего газа составил 3,3 л. Рассчитать конверсию этилена (масс.) в процессе и выход (масс.) полиэтилена на пропущенный этилен.

2.16. Производительность трубчатого реактора полимеризации этилена при 170 МПа равна 6000 кг полиэтилена в час. Реактор имеет диаметр 0,06 м и длину 1000 м. Определить объемную скорость подачи этилена (при указанном давлении и температуре газа 190 °С), если степень конверсии этилена равна 12,5 %.

2.17. Объемный расход этилена на установке полимеризации, измеренный при нормальных условиях, составил 42000 м<sup>3</sup>/ч. Газ поступает в трубчатый реактор при давлении 180 МПа, средняя температура в реакторе 190 °С. Определить время пребывания газовой смеси в реакторе длиной 1000 м с внутренним диаметром труб 0,06 м.

2.18. Привести уравнение реакции получения волокна терилен из терефталевой кислоты и этиленгликоля. Какая масса 1,4-диметилбензола потребуется для получения 5 кг терефталевой кислоты, если выход этой кислоты составляет 90 % масс. от теоретического?

2.19. Волокно анид получают из продуктов поликонденсации гексаметилендиамина NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH<sub>2</sub> и адипиновой кислоты HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH. Напишите графическую формулу элементарного звена поликонденсата. Составьте уравнение реакции поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты. Какая масса исходных компонентов сырья требуется для получения поликонденсата массой 1 т, если производственные потери равны 4 % (масс.)?

2.20. После полимеризации стирола полимер выделили из реакционной среды и определили его молярную массу эбулиоскопическим методом в бензоле. Рассчитать среднюю молярную массу полученного полистирола и степень его полимеризации, если температура кипения бензольного раствора полимера с концентрацией 0,4 г на 1000 г растворителя выше температуры кипения чистого растворителя на 0,0003 градуса.

$$\text{Необходимые для расчета формулы: } \Delta T = K_9 \frac{m_n}{M_n}; \quad K_9 = \frac{RT^2}{\rho_p V_p r},$$

где  $K_9$  – эбулиоскопическая константа;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(град·моль);  $T$  – температура кипения растворителя, К;  $\rho$  – плотность растворителя, г/см<sup>3</sup>;  $r$  – теплота парообразования растворителя, Дж/г (для бензола  $r = 33,89$  кДж/моль);  $m_n$  – масса полимера, г;  $V_p$  – объем растворителя, см<sup>3</sup>;  $M_n$  – молярная масса полимера, г/моль.

2.21. Рассчитать количество поступающей в реактор сырьевой смеси установки производства полиэтилена под высоким давлением. Исходные данные: производительность по полиэтилену – 100000 т/год, установка работает в году 7500 часов, потери этилена в расчете на свежий этилен составляют (% масс.): на компрессии 1 каскада – 0,5; на компрессии 2 каскада – 4,5; при обработке и других операциях – 0,1. Концентрация этилена в техническом свежем этилене – 0,999 (масс.); конверсия этилена в процессе – 0,18 (масс.); концентрация этилена в рециркулирующем газе – 0,978 (масс.). Рециркулирующий этилен низкого давления составляет 25 % (масс.) от полученного полиэтилена.

2.22. На получение 1200 кг полиэтилена при высоком давлении израсходовано 8000 м<sup>3</sup> этилена. Определить степень конверсии этилена.

### **РАЗДЕЛ 3. АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ. ПРОИЗВОДСТВО ЭТИЛБЕНЗОЛА И ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА**

Алкиларомагтические соединения широко используются в химии и химической технологии для получения полимерных материалов, поверхностно-активных веществ, высокооктановых добавок к топливу и в качестве полупродуктов.

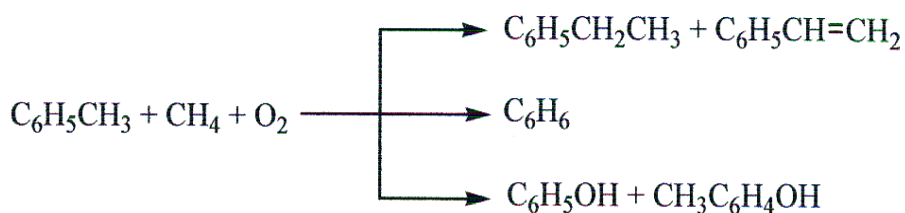
Наибольшее значение имеют этилбензол и изопропилбензол как исходные вещества для получения мономеров. Этилбензол служит сырьем для получения стирола, одного из основных мономеров для производства каучуков и пластиков. Более 90 % всего производимого этилбензола перерабатывается в стирол, современные потребности которого в России составляют около 575 тыс. т/год. Изопропилбензол также является полупродуктом при производстве фенола и ацетона кумольным методом. Полиалкилбензолы используются как добавки к топливам.

В общемировой структуре выработки производных бензола получение этилбензола занимает первое место, его ежегодная мировая выработка составляет около 28,6 млн т. Ежегодный прирост рынка этилбензола составляет около 4 – 5 % . Мировая потребность в этилбензоле достигла 35,5 млн т в 2011 г. Около 80 % общего потребления бензола приходится на долю производства алкилбензолов. Структура потребления бензола в промышленно развитых странах примерно одинакова: около 50 % бензола идет на производство этилбензола и около 20 % – на производство изопропилбензола.

Непрерывный рост производства алкилароматических углеводородов обусловлен высокой потребностью в продуктах, получаемых на их основе. В качестве алкилирующих агентов могут применяться не только олефины, но и спирты и алкилгалогениды.

Основные способы получения этилбензола:

- алкилирование бензола этиленом (преимущественный способ);
- выделение ректификацией из фракции  $C_8$  ароматических углеводородов – продуктов каталитического риформинга;
- выделение из смолы пиролиза;
- окислительное метилирование толуола (700 – 750 °С, радикально-цепной механизм, без катализатора):



Каталитическое алкилирование бензола олефинами занимает ведущее место среди многочисленных процессов основного органического и нефтехимического синтеза.

Реакция алкилирования представляет собой электрофильное замещение водорода в бензольном кольце, протекает по карбоний-ионному механизму и катализируется льюисовскими и брэнстедовскими кислотами. Получаемый в ходе алкилирования этилбензол может подвергаться последующему алкилированию с образованием ди- и полиэтилбензолов.

### Теоретические основы процесса алкилирования бензола олефинами

Алкилирование ароматических углеводородов – сложный многостадийный процесс, состоящий из ряда взаимосвязанных реакций – алкилирование, изомеризация, диспропорционирование, переалкилирование, полимеризация и др.

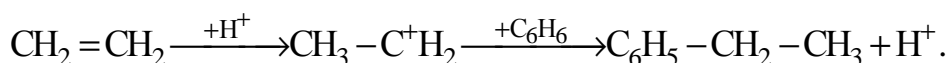
Процесс алкилирования бензола олефинами может проводиться как в жидкой, так и паровой фазе. Следовательно, процесс может быть как жидкофазным, так и парофазным. Используются катализаторы кислотного типа ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , безводный  $\text{HF}$ ,  $\text{BF}_3$ , фосфорная кислота на носителях, алюмосиликаты, цеолиты, ионообменные смолы). Наиболее перспективными катализаторами являются цеолиты и ионообменные смолы, которые позволяют исключить проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды.

Активность протонных кислот падает в ряду  $\text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$ . Кислоты Льюиса, как катализаторы алкилирования бензола, по своей активности могут быть расположены в следующем порядке:  $\text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{ZnCl}_4 > \text{BF}_3 > \text{TiCl}_3 > \text{CdCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4$ . Активность, селективность и стабильность катализаторов находятся в сложной зависимости от температуры, давления, природы и структуры алкилирующих агентов и т.д.

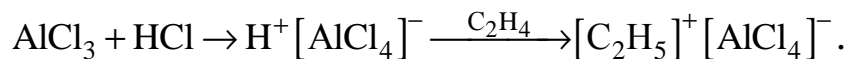
При алкилировании могут использоваться твердые и жидкие катализаторы. Использование твердых гетерогенных катализаторов является бо-

лее предпочтительным, так как в этом случае легче отделяются продукты реакций от каталитической системы, следовательно, снижаются затраты на подготовку сырья, промывку и нейтрализацию реакционной массы, очистку и нейтрализацию сточных вод. Кроме того, существенно снижается коррозия аппаратуры.

Если в качестве алкилирующего агента используют олефины, то в качестве катализаторов, как отмечалось выше, применяют протонные кислоты и кислоты Льюиса. Причем непредельные углеводороды (олефины) в этом случае можно рассматривать как основания Льюиса благодаря легкой поляризуемости  $\pi$ -электронов двойной связи и способности олефинов образовывать при взаимодействии с кислотами  $\pi$ - или  $\sigma$ -комплексы. Эти комплексы получаются при атаке двойной связи олефинов или ароматических соединений протонами или другими положительно заряженными частицами:



Образование  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов зависит от наличия в реакционной смеси промоторов типа HCl, поскольку чистые олефины при контакте с безводными металлгалогенидами MeX в реакцию не вступают:



Для образования комплекса в исходном сырье должен присутствовать хлористый водород (0,5 моль на 1 моль  $\text{AlCl}_3$ ). Его можно получить, добавляя к сырью соответствующее количество алкилхлорида, который реагирует с бензолом с образованием алкилбензола и хлористого водорода, или за счет частичного разложения хлорида алюминия водой.

При алкилировании ароматических соединений в присутствии любых катализаторов происходит последовательное замещение атомов водорода в молекуле бензола с образованием смеси продуктов разной степени алкилирования. Также к побочным реакциям следует отнести смолообразование, деструкцию алкильных групп и полимеризацию этилена.

Сама реакция алкилирования с активным комплексом хлорида алюминия идет очень быстро, сильно ускоряется при механическом перемешивании или интенсивном барботировании газообразных олефинов через реакционную массу и протекает в диффузионной или близкой к ней области. Ее скорость повышается при росте давления, но мало зависит от температуры, имея низкую энергию активации. При этом сохраняется обычная



зависимость в реакционной способности олефинов – более сильная, чем различие в их растворимости. Лимитирующей является стадия диффузии олефина через пограничную пленку каталитического комплекса хлорида алюминия, в которой протекают все реакции.

Обе реакции замедляются при постепенном дезактивировании катализатора, но особенно сильно падает скорость переалкилирования. В результате в реакционной смеси будет накапливаться значительное количество полиалкилбензолов, не успевающих вступить в обратимую реакцию переалкилирования.

Во избежание этого приходится ограничивать подачу реагентов, и, следовательно, возможность интенсификации процесса лимитируется самой медленной реакцией переалкилирования.

На дезактивирование катализатора кроме примесей реагентов влияет накопление некоторых побочных продуктов алкилирования, способных прочно связывать  $AlCl_3$  или образовывать стабильные  $\alpha$ -комплексы, с трудом отдающие свой протон молекуле олефина. Такими веществами при низкой температуре, когда переалкилирование идет медленно, являются полиалкилбензолы, а при высокой температуре – полициклические ароматические соединения и смолы.

Состав и структура алкилароматических углеводородов зависят от условия проведения реакции алкилирования и катализатора. Большое влияние на реакцию алкилирования оказывают промежуточные комплексы, состав, структура и реакционная способность которых в значительной степени определяют направленность процесса в целом и его технологическое оформление.

### **Требования к сырью**

Недостаточная чистота исходного сырья и наличие примесей приводят к дезактивации катализатора, затруднению выделения целевых продуктов из-за образования азеотропов или трудноразделяемых смесей, к их накоплению в некоторых местах установки, что также может через некоторое время привести к ухудшению условий протекания процесса или качества продукта.

В качестве примесей, отрицательно влияющих на процесс, можно отметить ацетилен, бутадиен-1,3,  $CO$ ,  $CO_2$ , ацетальдегид, эфиры и др. Они по-разному сказываются на уменьшении выхода целевых продуктов. Так, ацетилен и бутадиен-1,3 полимеризуются на кислых катализаторах с образованием смолистых веществ, которые забивают катализаторы и тем са-

мым дезактивируют их. Также дезактивирует катализатор оксид углерода, который трудно отделить от олефинов.

Наличие в углеводородных газах кислорода приводит к резкому увеличению выхода полиалкилбензолов и заметному изменению активности катализаторного комплекса. Альдегиды и эфиры также приводят к увеличению выхода полиалкилбензолов и дезактивации катализатора. Следовательно, исходное сырье необходимо подвергать дополнительной очистке от указанных примесей.

Наличие в бензоле и алкилирующем агенте влаги приводит к необратимой дезактивации хлорида алюминия, который превращается в гидроксид алюминия. Следовательно, исходное сырье необходимо подвергать глубокой осушке. Кроме того, бензол необходимо очищать от тиофена и других серосодержащих соединений, которые способствуют образованию смолистых веществ, не только снижающих активность катализатора, но и загрязняющих целевые продукты.

Увеличение концентрации примесей в алкилате наблюдается при повышении температуры, увеличении времени контакта и концентрации катализатора, при ухудшении перемешивания, изменении соотношения реагентов.

### **Технологические схемы производства этилбензола и изопропилбензола**

Исходные продукты (бензол и этилен) для процесса алкилирования необходимо очищать от различных примесей, в том числе и воды, так как при наличии влаги будет гидролизироваться  $AlCl_3$  с образованием  $HCl$ . Кроме того, необходимая активность  $AlCl_3$  достигается только в присутствии  $HCl$ , который требуется для образования каталитического комплекса. Для образования комплекса, как правило, используют алкилхлориды (например,  $C_2H_5Cl$ ).

Непрерывное алкилирование ароматических углеводородов газообразными олефинами проводят в барботажных колоннах. Как правило, внутреннюю поверхность колонн защищают кислотоупорными плитками. Верхняя часть колонн заполнена кольцами Рашига, которые играют роль каплеотбойника, остальная часть – катализаторным раствором.

Реагенты (бензол и олефины) подают в нижнюю часть колонны. Газообразный олефин, барботируя через колонну, интенсивно перемешивает реакционную массу. Конверсия реагентов зависит от высоты катализаторного слоя.

Частично тепло отводится через «рубашку», разделенную на секции, а основная часть тепла – за счет нагрева реагентов и испарения избыточного количества бензола. Пары бензола вместе с другими газами, содержащимися в олефине, поступают в конденсатор, в котором конденсируется главным образом бензол. Конденсат возвращают в реактор, а несконденсированные вещества выводят из системы для утилизации. В этом случае можно установить автотермический режим, варьируя давление и количество отходящих газов (концентрацию исходной олефиновой фракции).

При работе на разбавленных фракциях олефинов желательнее применять давление 0,5 – 0,6 МПа для облегчения конденсации бензола и поддерживать температуру 130 – 140 °С. Однако увеличение температуры приводит к повышению степени смолообразования и, соответственно, дезактивации катализатора. В связи с этим процесс целесообразно проводить при  $P = 0,15 - 0,20$  МПа и незначительном количестве отходящих газов. В этом случае температура не превышает 100 °С и уменьшается смолообразование.

Катализаторный раствор вместе с продуктами алкилирования и непрореагировавшим бензолом выводят из верхней части колонны и направляют в сепаратор. Нижний (катализаторный) слой возвращают в колонну, а верхний (алкилатный) слой направляют на разделение.

Технология жидкофазного алкилирования имеет следующие подсистемы:

- гетероазеотропная осушка бензола;
- реакторный узел;
- очистка газов от HCl;
- очистка продуктов алкилирования от HCl;
- разделение продуктов алкилирования.

Технологическая схема рассматриваемого процесса представлена на рис. 3.1.

Рециклы по бензолу и полиалкилбензолам (для приготовления катализаторного комплекса и улавливания бензола) объединяют эти подсистемы в систему. В систему входят потоки:  $AlCl_3$ , этилхлорид, бензол, этанэтиленовая фракция, бензол, водный раствор щелочи. Выходят из системы следующие потоки: алкилбензолы (этилбензол или изопропилбензол, полиалкилбензолы), водный раствор щелочи, водный раствор хлороводородной кислоты, катализаторный раствор.

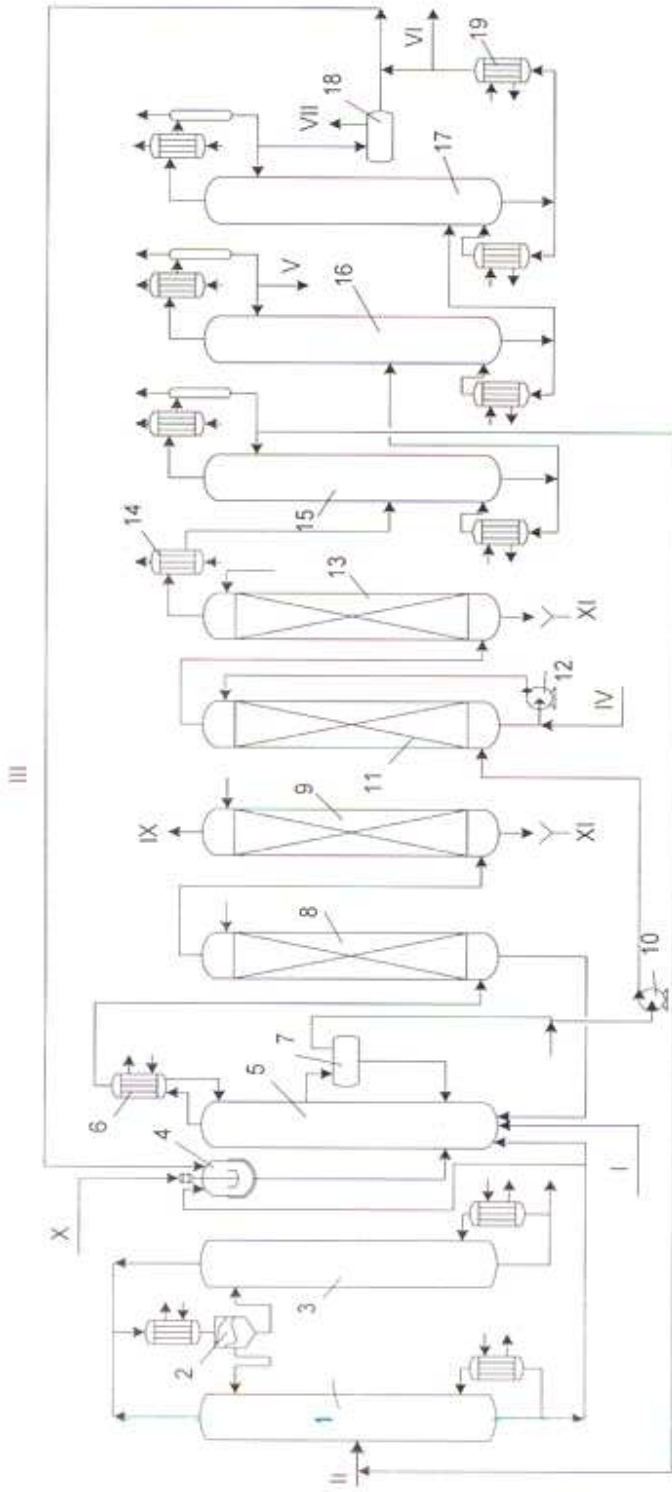


Рис. 3.1. Технологическая схема производства этилбензола с использованием катализатора на основе  $AlCl_3$ :  
 1, 3, 15 – 17 – ректификационные колонны; 2 – разделитель; 4 – реактор приготовления катализатора; 5 – реактор алкилирования; 6 – конденсатор; 7 – сепаратор жидкость – жидкость; 8, 9, 11, 13 – скрубберы; 10, 12 – насосы; 14 – подогреватель; 18 – вакуум-приемник; 19 – холодильник полиалкилбензолов;  
 I – этилен; II – бензол; III – диэтилбензол; IV – раствор щелочи; V – этилбензол; VI – полиалкилбензолы; VII – к вакуумной линии; VIII – вода; IX – газы на факел; X – этилхлорид и хлорид алюминия; XI – сточные воды

Следовательно, наряду с продуктами выводятся потоки, которые требуют утилизации, нейтрализации и очистки. От этих процессов в значительной степени зависит как экономическая, так и экологическая эффективность предлагаемой технологии.

В двухколонном агрегате, состоящем из ректификационной колонны 1, отгонной колонны 3 и разделителя 2, происходит осушка исходного бензола. Из куба колонны 1 выводится обезвоженный бензол, часть которого поступает как свежий, так и возвратный бензол. Верхние паровые потоки колонн 1 и 3 представляют гетероазеатропные смеси бензола и воды. После конденсации в конденсаторе и расслаивания в разделителе 2 верхний слой – обводненный бензол поступает в колонну 1, а нижний слой – вода, содержащая бензол (по растворимости), направляется в колонну 3.

Каталитический комплекс готовится в аппарате с мешалкой 4, в который подают бензол, а также хлорид алюминия, этиленхлорид и полиалкилбензолы. Максимальной активностью обладают комплексы, полученные на шихте, в которой мольное соотношение бензол:алкилбензолы составляет  $(3...5) : 1$ , а мольное соотношение  $AlCl_3$ :ароматические углеводороды –  $1 : (2,5...3,0)$ . Реактор заполняют каталитическим раствором, а затем в ходе процесса для подпитки подают каталитический раствор, так как он частично выводится из реактора для регенерации, а также с реакционной массой.

Реактором алкилирования служит колонный аппарат 5, отвод тепла реакции в котором осуществляется за счет подачи охлажденного сырья и испарения бензола. Каталитический раствор, осушенный бензол и этанэтиленовую фракцию подают в нижнюю часть реактора 5. После барботажки из колонны (реактора) выводят непрореагировавшую парогазовую смесь и направляют ее в конденсатор 6, где прежде всего конденсируется бензол, испарившийся в реакторе. Конденсат возвращают в реактор, а несконденсированные газы, содержащие значительное количество бензола (особенно при использовании разбавленного олефина в качестве реагента) и HCl, поступают в нижнюю часть скруббера 8, орошаемого полиалкилбензолами для улавливания бензола. Раствор бензола в полиалкилбензолах направляют в реактор, а несконденсированные газы поступают в скруббер 9, орошаемый водой для улавливания HCl. Водный раствор HCl (разбавленная соляная кислота) направляют на нейтрализацию, а газы – на утилизацию тепла.

Каталитический раствор вместе с продуктами алкилирования поступает в отстойник 7, нижний слой которого (каталитический раствор) воз-

вращается в реактор, а верхний слой (продукты алкилирования) с помощью насоса 10 направляется в нижнюю часть скруббера 11. Скрубберы 11 и 13 предназначены для отмывки хлороводорода и хлорида алюминия, растворенных в алкилате.

Скруббер 11 орошается раствором щелочи, который перекачивается насосом 12. Для подпитки в рециркуляционный поток щелочи подают свежую щелочь в количестве, необходимом для нейтрализации HCl. Далее алкилат поступает в нижнюю часть скруббера 13, орошаемого водой, которая вымывает щелочь из алкилата. Водный раствор щелочи направляют на нейтрализацию, а алкилат через подогреватель 14 – на ректификацию в колонну 15. В ректификационной колонне 15 выделяется гетероазетроп бензола с водой. Бензол направляется в колонну 1 для обезвоживания, а кубовый продукт – на дальнейшее разделение.

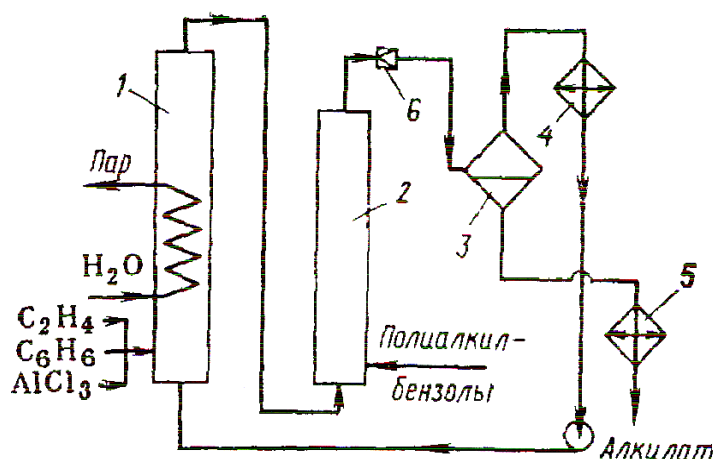
Кубовый продукт колонны 15 направляют в ректификационную колонну 16 для выделения в качестве дистиллята продуктового этилбензола. Кубовый продукт колонны 16 направляют в ректификационную колонну 17 для разделения полиалкилбензолов на две фракции. Эта колонна работает под вакуумом ( $P = 5,3$  кПа). Верхний продукт направляют в аппарат 4 и реактор 5, а нижний продукт (продукты осмоления) выводят из системы в качестве целевого продукта. Выход целевых продуктов достигает 94 – 95 % при расходе 5 – 10 кг  $AlCl_3$  на 1 т моноалкилбензола.

Основным недостатком этой технологии является отсутствие регенерации теплоты реакции, которая отводится водой в конденсаторе 6.

Технология жидкофазного алкилирования, разработанная фирмой «Monsanto» (США), предусматривает использование небольшого количества  $AlCl_3$  (около 2 г на 1 кг алкилата) без его регенерации. Давление при жидкофазном алкилировании зависит от температуры процесса, так как реакционная смесь должна находиться в жидком состоянии. Несмотря на повышенные температуры (160 – 200 °С при соответствующем давлении), вследствие небольшого количества катализатора степень смолообразования низкая, что очень важно для создания безотходных производств. Однако в этом случае не протекает переалкилирование полиалкилбензолов, поэтому в технологии предусмотрен дополнительный реактор. Если полиалкилбензолы используются как целевые продукты, то необходимость в этой стадии отпадает.

Технологическая схема реакторного узла приведена на рис. 3.2.

Рис. 3.2. Технологическая схема реакторного узла жидкофазного алкилирования (фирма «Monsanto»): 1 – алкилатор; 2 – переалкилатор; 3 – сепаратор пар – жидкость; 4, 5 – холодильники; 6 – дроссель



В алкилатор колонного типа 1 подают этилен, бензол и необходимое количество каталитического комплекса. Теплота реакции отводится кипящим водным конденсатом, который подают в трубы встроенного теплообменника. Генерируемый технологический пар может быть использован в этом же производстве, например, при разделении алкилата. Полученный алкилат поступает в переалкилатор 2, куда подают полиалкилбензолы из подсистемы разделения, при этом образуется дополнительное количество моноалкилбензола. Алкилат из аппарата 2 дросселируется до атмосферного давления. При этом испаряется основная часть непрореагировавшего бензола, который возвращается на алкилирование. Алкилат после нейтрализации направляют на разделение.

Технология алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлорида алюминия аналогична технологии получения этилбензола. Основные показатели процесса синтеза изопропилбензола следующие: мольное соотношение бензол: пропилен – 2,5:1,0; температура – 70 – 90 °С; давление – 0,1 – 1,5 МПа, концентрация пропилена – 35 – 80 % об.; конверсия пропилена за один проход – 99 % (масс.), расход катализатора – 20 кг/1 т продукта. Состав продукта (% масс.): бензол – 60 – 62, этилбензол – 1 – 2; изопропилбензол – 28 – 33, полиалкилбензолы, смолы – 7 – 9.

Недостатки жидкофазного алкилирования:

- промышленные катализаторы являются недостаточно стабильными и активными;
- вызывают коррозию аппаратуры и плохо регенерируются;
- протекание вторичных реакций снижает селективность основной;
- образуется большое количество сточных вод, в том числе кислых, что требует затрат на их очистку.

Этилбензол может также получаться при алкилировании бензола как чистым этиленом, так и газами, содержащими не менее 10 % этилена, в паровой фазе в присутствии кристаллического алюмосиликатного цеолита. Такой катализатор не вызывает сильную коррозию и позволяет использовать обычные конструкционные материалы. Так, катализатор на основе цеолита типа Бета имеет тетрагональную кристаллическую структуру, обладает высокой активностью, необходимой при проведении реакций при низких температурах в жидкой фазе.

Компанией Mobil был разработан катализатор, содержащий цеолит типа MCM-22 (рис. 3.3). Катализатор обладает активностью, сравнимой с активностью катализатора на основе ультрастабильного цеолита типа Y, но уступает по активности катализатору, содержащему цеолит типа Бета. Однако катализатор, содержащий цеолит типа MCM-22, проявляет более высокую селективность в реакции алкилирования.

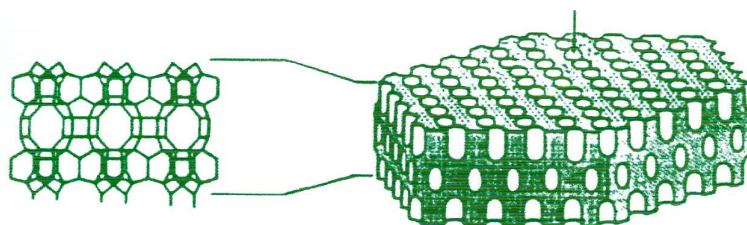


Рис. 3.3. Структура кристаллической решетки цеолита типа MCM-22

Применение цеолитного катализатора ZSM-5 позволяет проводить реакцию с разбавленным этиленом при концентрациях 15 – 20 % (масс.). Процесс происходит при температуре 370 – 500 °С и давлении 1,4 – 2,8 МПа. По этой технологии образующиеся в процессе полиалкилбензолы возвращаются в узел алкилирования. Конверсия этилена составляет 100 %, а выход этилбензола в расчете на этилен достигает 98 %.

Технологическая схема процесса фирмы «Mobil-Badger» представлена на рис. 3.4.

Этилен реагирует с бензолом в реакторе алкилирования 1, либо полностью залитом жидкостью, либо работающем со смесью фаз. Реактор содержит несколько слоев цеолитного катализатора, где образуется этилбензол и очень малые количества полиэтилбензолов. В реакторе переалкилирования 2 полиэтилбензолы реагируют с катализатором переалкилирования, превращаясь в этилбензол. Бензол и полиэтилбензолы, выделенные из сырого этилбензола, возвращаются в процесс: бензол – в оба реактора, полиэтилбензолы – в реактор переалкилирования. Реакционная смесь из обо-



их реакторов подается в бензольную колонну 3, в которой отгоняют непрореагировавший бензол.

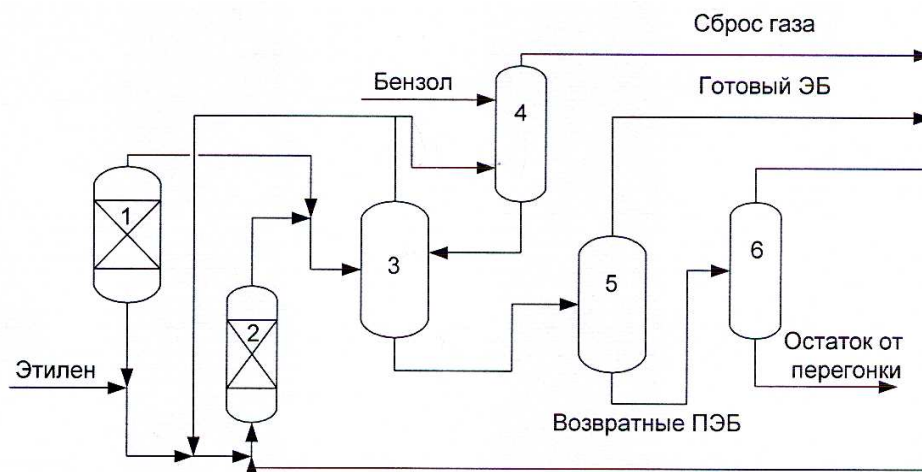


Рис. 3.4. Технологическая схема процесса фирмы «Mobil-Badger»:  
1 – реактор алкилирования; 2 – реактор переалкилирования; 3 – бензольная колонна;  
4, 5, 6 – колонны

Свежий бензол и малая часть потока возвратного бензола подаются в колонну легких фракций 4, где они освобождаются от легких примесей. Кубовая жидкость колонны 4 возвращается в бензольную колонну, а кубовая жидкость бензольной колонны подается в колонну 5, в которой отгоняют готовый этилбензол. Кубовая жидкость колонны 5 поступает в колонну 6, в которой возвратные полиэтилбензолы получают в виде дистиллята, а дифенильные соединения выводятся из куба для использования в качестве топлива.

Цикл работы катализаторов алкилирования и переалкилирования длится более четырех лет. Оборудование изготавливается целиком из углеродистой стали. Требуемая степень чистоты этилбензола – 99,95 – 99,99 %.

Компанией Lummus/UOP EBOne разработан процесс получения этилбензола высокой чистоты жидкофазным алкилированием бензола этиленом на особом цеолитном катализаторе. Качество этилена в сырьевой фракции может меняться в широких пределах – от 70 % до этилена полимерной чистоты.

Технологическая схема процесса представлена на рис. 3.5.

Бензол и этилен реагируют на цеолитном катализаторе в жидкофазном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Смесь свежего и возвратного бензола поступает в реактор алкилирования 1 снизу и проходит через все слои, а этиленовое сырье распределяется поровну между слоями. Алкилирование протекает с выделением большого количества теплоты, которое отводится между слоями за счет выработки пара.

Непрореагировавший бензол отгоняется в бензольной колонне 3, а этилбензол – в этилбензольной колонне 4. Полиэтилбензолы, выход которых мал, отгоняются в колонне 5 и возвращаются в реактор переалкилирования 2, в котором получают дополнительное количество этилбензола. Из куба колонны 5 выводят небольшое количество промывного масла, которое обычно используют в качестве топлива.

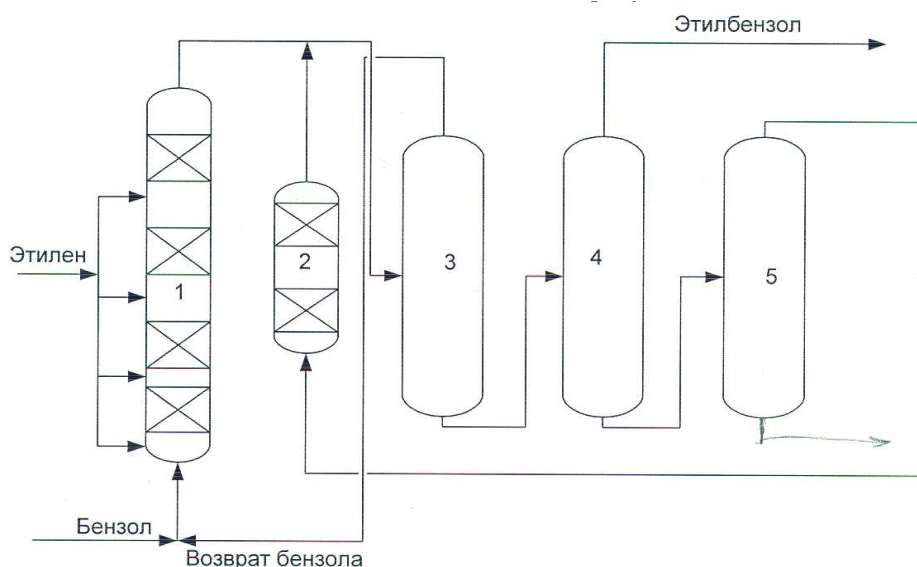


Рис. 3.5. Технологическая схема процесса алкилирования фирмы Lummus/UOP EBOne:  
 1 – реактор алкилирования; 2 – реактор переалкилирования; 3 – бензольная колонна;  
 4 – этилбензольная колонна; 5 – колонна

Катализаторы неагрессивны и работают в мягких условиях. Реакторы спроектированы для двух – шестилетней работы катализатора, который полностью регенерируется. В процессе не получают никаких опасных стоков. Готовый этилбензол имеет степень чистоты 99,9 %.

В стоимости сырья основная доля приходится на бензол. Таким образом, себестоимость производства этилбензола в основном зависит от цены на бензол.

В настоящее время в мире существует около 70 установок по получению этилбензола, в 17 из них до сих пор применяется в качестве катализатора хлорид алюминия, около 30 работают по газофазной схеме с использованием цеолитных катализаторов и несколько меньшее число установок используют жидкофазную схему производства на цеолитных катализаторах. Учитывая преимущества жидкофазного процесса, очевидно, что растущие потребности в этилбензоле будут покрываться преимущественно за счет данной технологии.

## РАЗДЕЛ 4. ПРОИЗВОДСТВО КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЕМ УГЛЕВОДОРОДОВ

### Общая характеристика процессов окисления углеводородов

Окисление – наиболее распространенный метод получения кислородсодержащих соединений из углеводородного сырья.

В процессах нефтехимического синтеза интерес представляют только реакции неполного окисления углеводородов, в результате которых образуются целевые продукты (спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и др.). Более того, в промышленных процессах окисления существует необходимость подавления побочных реакций полного окисления, так как полное окисление снижает выход целевых продуктов за счет потерь в виде оксида и диоксида углерода, что может сделать процесс экономически невыгодным. Тепловой эффект реакций полного окисления выше, чем тепловой эффект образования ценных кислородсодержащих соединений (например, эффект полного окисления метана в 4 раза выше эффекта образования формальдегида). А это значит, что в условиях высокоэнтальпийного процесса возникают проблемы снятия избыточного тепла побочных реакций.

Классификация реакций неполного окисления приведена на рис. 4.1.

Следует отметить, что промышленные процессы окисления имеют ряд существенных отличий от лабораторных. В промышленных условиях в качестве окислителей используются более дешевые окислительные агенты. Например, молекулярный кислород в виде воздуха, технического кислорода, азото-кислородных смесей с небольшим содержанием кислорода. Концентрированный кислород оказывает более сильное окисляющее действие, но его применение связано с дополнительными затратами на разделение воздуха. Меньшую скорость реакции при окислении воздухом компенсируют повышением температуры или увеличением общего давления, что ведет к росту парциального давления кислорода.

Второй по масштабам применения окислительный агент – азотная кислота. Используют ее 40 – 60 %-е растворы. Не используется для окисления парафинов, но типичны реакции деструктивного окисления с циклическими соединениями и веществами с ненасыщенными связями.

Все промышленные операции процессов окисления должны проводиться вне пределов взрываемости углеводородов (исходных и получающихся) в смеси с воздухом. Это значит, что один из компонентов должен быть взят в избытке.

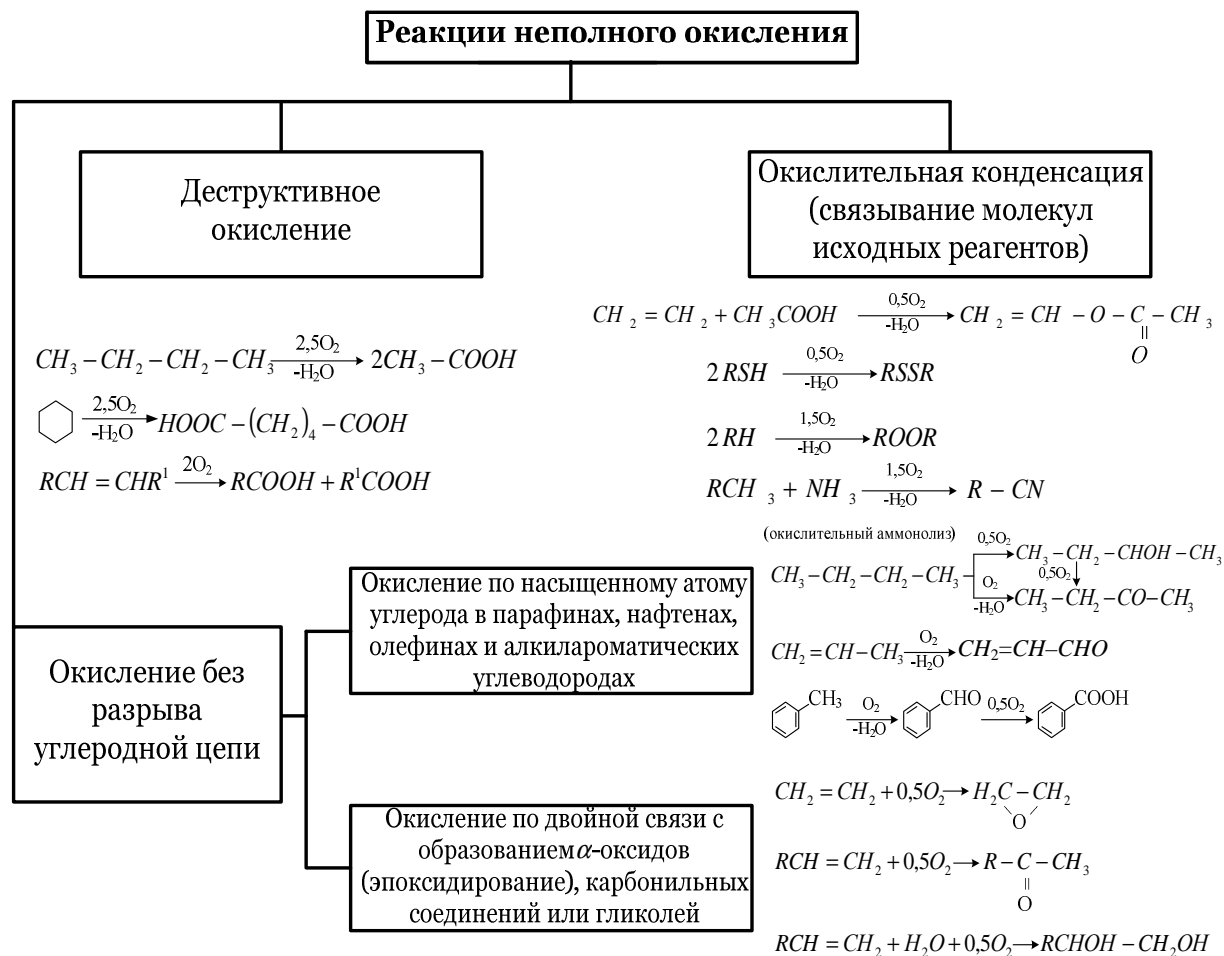


Рис. 4.1. Классификация реакций неполного окисления

Определенную сложность вызывает необходимость завершения процесса окисления на необходимых стадиях образования целевых продуктов (обеспечение низкой степени конверсии). Образующиеся продукты окисления (спирты, альдегиды, кетоны) окисляются легче, чем исходное сырье. Это возможно, если применять невысокие температуры (но тогда снижается скорость процесса); использовать катализаторы (позволяют повысить скорость и уменьшить жесткость условий проведения процесса окисления).

Все реакции окисления, нашедшие применение в промышленности, необратимы и относятся к числу самых экзотермических процессов нефтехимического синтеза (табл. 4.1).

Как видно, тепловой эффект возрастает с повышением глубины окисления, особенно при образовании карбоновых кислот из парафинов (реакции 3, 4), деструктивном окислении парафинов (реакция 5).

**Тепловые эффекты некоторых наиболее распространенных реакций окисления  
(все вещества в газообразном состоянии)**

Реакция	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль
1. $RCH_2R + 0,5O_2 \rightarrow RCH(OH)R$	146 – 188
2. $RCH_2R + O_2 \rightarrow RCOR + H_2O$	~355
3. $RCH_3 + O_2 \rightarrow RCHO + H_2O$	284 – 336
4. $RCHO + 0,5O_2 \rightarrow RCOOH$	260 – 271
5. $RCH_2CH_2R + 2,5O_2 \rightarrow 2RCOOH + H_2O$	982 – 1003
6. $CH_2 = CH_2 + 0,5O_2 \rightarrow CH_3CHO$	218,2

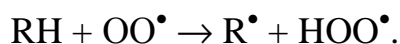
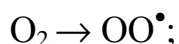
### Механизм окисления углеводородов

В зависимости от исходного сырья, а, следовательно, и получаемых продуктов, процессы окисления парафиновых углеводородов разделяют обычно на три категории, имеющие самостоятельное значение:

- окисление низших парафиновых углеводородов (метана, этана, пропана и бутана) и легких углеводородных фракций бензинов;
- окисление смеси жидких парафиновых углеводородов с числом атомов углерода от 10 до 20 для получения главным образом спиртов и частично – кислот;
- окисление твердых парафинов  $C_{20}-C_{40}$  для получения кислот и отчасти – высших спиртов.

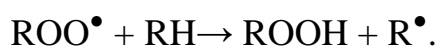
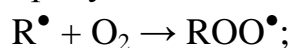
Окисление низших парафинов может осуществляться как в газовой, так и в жидкой фазе. Все эти процессы нашли промышленное применение.

Окисление углеводородов – цепная реакция, которую можно представить рядом стадий. Среди них первой стадией является инициирование цепи свободными радикалами или атомами кислорода, которые генерируются под влиянием подвода энергии в виде тепла, света, взаимодействия с твердой поверхностью реакционного сосуда:



Реакции окисления идут с промежуточным образованием углеводородного радикала и пероксидных радикалов, а затем гидропероксидов. При окислении углеводородов образуется целый ряд молекулярных продуктов – гидропероксиды, спирты, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры и некоторые сложные полифункциональные вещества.

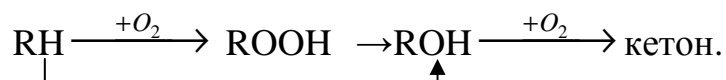
Первые молекулярные продукты окисления – это гидропероксиды:



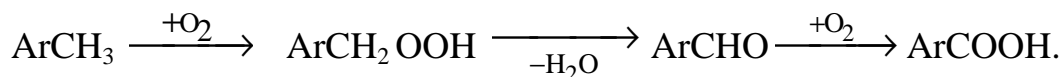
Гидропероксиды относятся к числу довольно нестабильных соединений, превращающихся при окислении в другие продукты. Поэтому их концентрация в реакционной массе, особенно при каталитическом окислении или при повышенных температурах, невелика. Наиболее нестабильны первичные гидропероксиды  $\text{RCH}_2\text{OOH}$  или  $\text{ArCH}_2\text{OOH}$  и, наоборот, относительно стабильны третичные гидропероксиды, из которых гидропероксиды третбутила и изопропилбензола являются промышленными продуктами.

Таким образом, один акт инициирования (возникновения  $\text{OO}^\bullet$  и первого  $\text{R}^\bullet$ ) приводит к превращению большого количества молекул реагирующего вещества.

Спирты и карбонильные соединения являются следующими продуктами окисления углеводородов. Спирты получают в значительном количестве только при окислении парафинов и нафтенов, но не из алкилароматических соединений. Окисление идет через образование гидропероксида:



Карбоновые кислоты образуются при окислении углеводородов с сохранением их углеводородной цепи или с деструкцией по  $\text{C}-\text{C}$  связи. Первое возможно лишь при превращениях первичных гидропероксидов и типично только для окисления метильных групп алкилароматических соединений через промежуточную стадию альдегидов:



При окислении парафинов и нафтенов карбоновые кислоты образуются с деструкцией углеродной цепи. Наиболее вероятно, что предшественниками кислот являются кетоны.

Для процессов окисления важную роль играет селективность. В свою очередь, селективность зависит от развития параллельных и последовательных (до полного окисления) превращений при образовании целевых и побочных продуктов. Параллельное образование веществ с разными функциональными группами (например, образование спиртов и кетонов из углеводородов, карбоновых кислот и ангидридов из альдегидов) можно регулировать, подбирая соответствующие параметры процесса. Например, относительный выход спирта можно повысить при уменьшении парциального давления кислорода в газе-окислителе (азото-кислородная смесь с содержанием кислорода 3 – 4,5% (объемн.)).

Главным способом снижения роли последовательных побочных реакций является регулирование степени конверсии. В этом отношении все процессы радикально-цепного окисления делят на две группы:

- с получением целевых веществ, стабильных к дальнейшему окислению (низшие алифатические и ароматические кислоты), когда степень конверсии не играет существенной роли для селективности. В этом случае конверсия может быть до 99 %, а промежуточные вещества можно возвращать на окисление вместе с непревращенным реагентом;

- с получением промежуточных веществ, склонных к дальнейшему окислению или разложению (спиртов, кетонов, высших карбоновых кислот). Конверсию ограничивают до 5 – 30 %, и организуется регенерация и рециркуляция непревращенных реагентов.

Большое влияние на селективность оказывает температура. Каждый процесс имеет оптимальную температуру, обуславливающую скорость и селективность (энергия активации обычно более велика для побочных реакций). Однако повышение температуры играет еще одну отрицательную роль. Реакции переходят в диффузионную область протекания. Процесс происходит в пограничной пленке, промежуточные продукты не успевают продиффундировать в объем фаз и переокисляются. Поэтому важную роль играет эффективная турбулизация реакционной смеси при барботировании газа-окислителя, способствующая переходу процесса в кинетическую область, развитию поверхности контакта фаз и интенсификации процесса. Режим окисления регулируют, изменяя скорость подачи газа-окислителя и изменяя скорость подачи исходного органического реагента.

Очень высока взрывоопасность процессов окисления. При жидкофазном окислении необходимо исключить образование взрывоопасных смесей в местах, где образуется сплошная газовая фаза – в верхней части барботажных колонн. Это достигается высокой степенью превращения кислорода в совокупности с выбором давления в зависимости от летучести исходного органического вещества.

В технике обычно различают жидкофазные и газофазные процессы окисления. Реакции газофазного окисления в подавляющем большинстве случаев протекают на поверхности твердых катализаторов. Практически все летучие органические вещества образуют с кислородом (воздухом) взрывоопасные смеси. Поэтому независимо от оптимального для данной реакции соотношения сырье/кислород гетерогенно-каталитические процессы окисления проводят либо ниже нижнего, либо выше верхнего пределов взрывоопасных концентраций.

**Окислению низших парафиновых углеводородов** в газовой фазе посвящены многочисленные исследования, так как эти углеводороды представляют неисчерпаемые источники сырья для таких важных химических продуктов, как формальдегид, метанол, ацетальдегид, уксусная кислота, ацетон, метилэтилкетон и др. В промышленности окислению подвергаются главным образом метан, пропан и бутан. Легкость, т.е. скорость окисления, возрастает от метана к этану, пропану и бутану. Трудность регулирования процессов окисления связана с тем, что продукты окисления (спирты, альдегиды и кетоны) окисляются легче, чем исходное сырье. Для того чтобы затормозить процесс окисления на низших стадиях, желательно применять невысокие температуры, что не всегда возможно, так как окисление в этих условиях может не проходить с нужной скоростью. Для инициирования окисления применяют катализаторы и инициаторы. Процессы окисления газообразных углеводородов можно разделить на сравнительно низкотемпературные (150 – 250 °С) и высокотемпературные (400 – 600 °С).

Окисление метана в формальдегид в крупном масштабе впервые было осуществлено в Румынии. Процесс проводился при 400 – 600 °С, с 10-кратной циркуляцией возвратного газа и применением оксидов азота (1 – 2 %) в качестве гомогенного катализатора. Полезное использование метана составляло 8 % (считая на свежий метан), около 30 % метана окислялось до СО, СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О; остальное – непревращенный метан. Концентрация формальдегида в непревращенных газах составляла 0,16 – 0,24 %. После абсорбции водой получались растворы, содержащие 5 – 7 % формальдегида.

В основу промышленного метода окисления метана до формальдегида, разработанного в СССР, было положено ускоряющее действие тетрабората калия на реакцию окисления метана, протекающую по радикально-цепному механизму, и тормозящее действие керамической насадки на процесс окисления образующегося формальдегида в диоксид углерода. В этом случае смесь свежего природного газа, воздуха и оксидов азота подвергается химическим превращениям в реакторе, заполненном насадкой – керамическими кольцами, предварительно обработанными раствором тетрабората калия. Процесс протекает при температуре, равной 630 – 650 °С, время пребывания газовой смеси в реакторе – 0,08 – 0,10 с, содержание оксидов азота – 0,13 % и шестикратная циркуляция возвратных газов. Максимальный выход формальдегида за проход составлял 2,8 – 3,0 %, что соответствует его содержанию в газе 0,90 – 0,93 %. Выход формальдегида в расчете на метан природного газа составлял около 11 %.



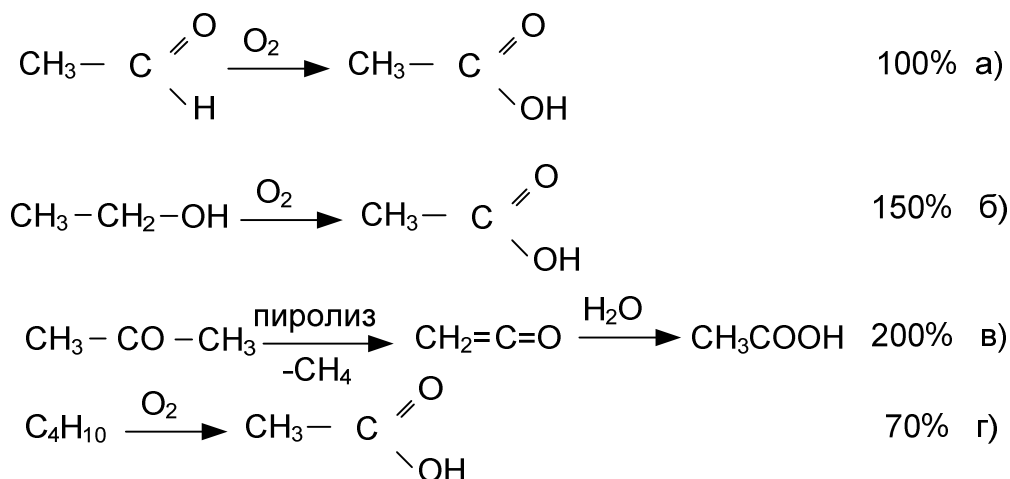
При замене воздуха на кислород при окислении метана увеличивается в 1,5 – 2 раза содержание формальдегида в реакционном газе и снижается на 30 – 40 % оптимальная температура реакции. Все это способствует большей полноте извлечения формальдегида.

В настоящее время можно выделить четыре наиболее важных группы катализаторов реакции окисления метана до формальдегида: Mo- или V-содержащие нанесенные оксидные катализаторы; Fe-содержащие оксидные катализаторы; катализаторы кислотного типа; молибден-кобальт(цирконий)-гетерополикислоты на носителе SiO<sub>2</sub>.

В последнем случае выход формальдегида удалось повысить до 14 – 17 % при конверсии 20 – 23 % мол. и селективности 65 – 84 %. Вполне вероятно, что окисление метана до формальдегида с использованием гетерополикислот на носителе в качестве катализатора является одним из перспективных нефтехимических процессов.

В отличие от парофазного окисления, при котором подавляющую часть продуктов составляют кислородсодержащие соединения с числом углеродных атомов в молекуле меньшим, чем в исходном углеводороде, жидкофазное окисление нефтяного газа дает возможность вводить кислород в углеводородную молекулу без изменения структуры последней. Так, например, при жидкофазном окислении н-бутана можно получать метилэтилкетон с высоким выходом.

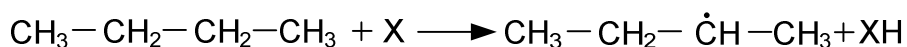
Основным продуктом жидкофазного окисления н-бутана является уксусная кислота. Ниже приведены схемы реакций, лежащие в основе основных методов получения уксусной кислоты: окисление ацетальдегида (а), окисление этилового спирта (б); получение из ацетона через кетен (в) и окисление бутана (г). На схеме указана относительная себестоимость процессов получения уксусной кислоты (в %).



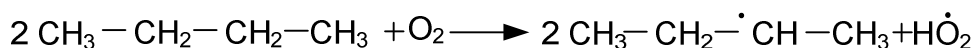
Помимо бутана хорошим сырьем для получения уксусной кислоты является легкая прямогонная фракция нефти с температурой кипения 30 – 90 °С, содержащая разветвленные парафиновые углеводороды C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub>. Окисление сырья проводится в реакционной колонне воздухом при 145 – 215 °С под давлением 0,42 МПа. Воздух подается в различные точки колонны по высоте, в нижней части ее скапливаются продукты окисления, а в верхней – непрореагировавшие углеводороды. В качестве катализаторов применяются соли марганца, кобальта или ванадия. Реакционная колонна во избежание коррозии делается из легированной стали, содержащей 18 % хрома, 8 – 9 % никеля и 0,6 % титана.

Все имеющиеся технологии окисления бутана, несмотря на их усовершенствованное развитие, не имеют сколько-нибудь принципиальных различий в технологическом оформлении или в режиме ведения процесса, особенно на стадии окисления. Окисление проводят при температуре 145 – 220 °С и давлении 0,45 – 0,60 МПа. Кроме уксусной кислоты в этих процессах получают метилэтилкетон, этилацетат, метилацетат, ацетон, изобутанол и др.

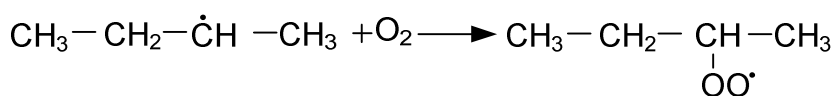
Зарождение радикальной реакции происходит в результате отрыва водородного атома от вторичного атома углерода в молекуле н-бутана под действием какой-либо активной частицы:



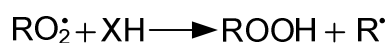
или



Далее вторичный бутильный радикал превращается в перекисный радикал:



Если в процессах парофазного окисления основным направлением дальнейшего превращения бутилпероксирадикала RO<sub>2</sub><sup>•</sup> являются его изомеризация и распад с разрывом углерод-углеродной связи, то в процессах жидкофазного окисления преобладает другой путь, а именно: бимолекулярная реакция радикала RO<sub>2</sub><sup>•</sup> с молекулой углеводорода:



Соотношение скоростей этих двух реакций распада RO<sub>2</sub><sup>•</sup> и взаимодействия RO<sub>2</sub><sup>•</sup> с RH при жидкофазном окислении н-бутана составляет 7,8 (при температуре 145 °С и давлении 0,5 МПа), тогда как при парофазном окислении в тех же условиях – всего 1,02.

Критическая температура для н-бутана составляет 152 °С, а его жидкофазное окисление при температуре, близкой к критической, малоэффективно из-за небольшой скорости реакции. Кроме того, очень трудно управлять процессом, так как требуется точно выдерживать температуру во всем объеме реактора в очень узких пределах. В связи с этим было предложено проводить окисление н-бутана в растворе, критическая температура которого была бы выше, чем у чистого н-бутана. Наиболее подходящим растворителем оказалась уксусная кислота, получаемая в самом процессе, или неразделенная смесь продуктов окисления н-бутана. Раствор н-бутана в такой смеси имеет критическую температуру около 195 °С.

Специальные исследования показали, что природа и количество растворителя сильно влияют на выход и состав продуктов жидкофазного окисления н-бутана. Суммарная (эффективная) скорость окисления бутана без растворителя значительно выше, чем при окислении в растворе, например, уксусной кислоты. При этом скорость образования уксусной кислоты в обоих случаях практически одинакова, тогда как скорость накопления метилэтилкетона, этилацетата, спиртов и других кислородсодержащих соединений уменьшается при разбавлении бутана уксусной кислотой. Подбирая условия процесса, можно существенно изменять соотношение получаемых продуктов, т.е. управлять селективностью процесса.

### **Окисление насыщенных углеводородов C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub> в спирты**

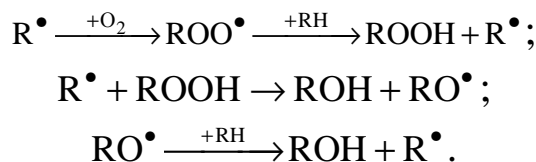
Высшие жирные спирты применяются для производства поверхностно-активных веществ, в том числе моющих средств, присадок к маслам и смазочно-охлаждающих жидкостей. Кроме того, они применяются в текстильной, кожевенной и бумажной промышленности, а также для авиважа (оживления) искусственного волокна.

Один из методов направленного жидкофазного окисления жидких насыщенных углеводородов C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub> с образованием спиртов разработан А.Н. Башкировым. Для защиты целевого продукта от дальнейших окислительных превращений предложено блокировать гидроксильные группы образующихся спиртов путем связывания их борной кислотой.

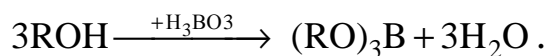
При изучении процесса жидкофазного окисления индивидуальных углеводородов в присутствии борной кислоты было показано, что при окислении образуются вторичные спирты преимущественно с тем же числом углеродных атомов, что и в исходных углеводородах.

Особенностью механизма окисления при недостатке кислорода и высокой температуре процесса является то, что существенную роль играют

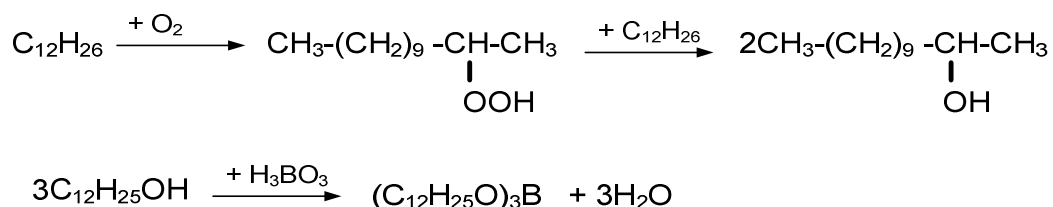
алкильные радикалы  $R^\bullet$ . В результате взаимодействия радикала  $R^\bullet$  с гидропероксидом образуется молекула спирта и алкоксильный радикал, который также превращается в спирт:



Спирт этерифицируется борной кислотой с образованием эфира. Предполагается, что борная кислота оказывает также каталитическое действие:



Например, окисление додекана происходит по следующей схеме:



Предотвращение деструкции парафинов в процессе окисления достигается путем использования газа-окислителя с пониженной концентрацией кислорода. Окисление проводится при 175 °С в присутствии 5 % борной кислоты азото-кислородной смесью с содержанием кислорода 3 – 4,5 % (объемн.). При этом выход спиртов составляет 50 – 60 %.

Этим методом получают вторичные спирты с гидроксильными группами по всей длине углеводородной цепи. По этому способу можно получить спирты  $C_{12}$ – $C_{20}$ .

Соотношение между скоростью образования спирта и скоростью его этерификации таково, что свободные спирты присутствуют в зоне реакции в минимальных количествах и последующие реакции их окисления идут с малыми скоростями.

Сырьем для получения высших жирных спиртов по методу Башкирова являются фракции парафинов нормального строения с температурой кипения от 240 – 270 °С до 330 °С, выделенные из дизельного топлива карбамидной депарафинизацией (т. пл. 24 – 26 °С, содержание 95 – 97 % н-алканов), или адсорбцией на цеолитах.

Содержание в сырье ароматических углеводородов, тормозящих окисление (особенно нафталина и бутилнафталинов), не должно превы-

шать 0,5 %. В заводских условиях сырье представляет собой смесь свежего и циркулирующего парафина в массовом отношении (1 – 1,5) : 2.

Технологический процесс включает следующие основные стадии: окисление жидких парафиновых углеводородов в присутствии борной кислоты; отгонка от борнокислых эфиров неокислившихся углеводородов; гидролиз борнокислых эфиров, омыление и дистилляция вторичных спиртов; омыление возвратных углеводородов и отделение от них раствора мыл; регенерация борной кислоты.

В этом процессе получают спирты  $C_{12} - C_{20}$ , основное количество которых (70 – 80 %) составляют спирты  $C_{14} - C_{18}$ . Содержание первичных спиртов 17 – 25 %, вторичных – 75 – 83 %. Расход мягкого парафина составляет 2,65 т на 1 т получаемого спирта. Тепловой эффект реакции – 2200 кДж/кг парафина. При этом выход спиртов составляет 50 – 60 %.

Достоинством процесса является образование спирта непосредственно из парафина на первой стадии процесса. Однако технологическая схема многостадийна, получаемые спирты содержат значительное количество примесей (диолы, кетоспирты, углеводороды и др.), и кроме того, высок расход парафина и реагентов.

Высокие качества спиртов позволяют использовать их для получения неионогенных ПАВ.

### **Окисление насыщенных углеводородов $C_{20} - C_{40}$ в синтетические жирные кислоты**

Окисление насыщенных углеводородов  $C_{20} - C_{40}$  проводится с целью получения монокарбоновых кислот  $C_{10} - C_{20}$  нормального строения. При окислении парафина получается широкая гамма кислот, находящих разнообразное применение.

Кислоты  $C_5 - C_6$  в виде бутиловых и этиловых эфиров используются в парфюмерии, на основе натриевых солей этих кислот производятся смазки, применяемые при волочении проволоки, и ингибиторы, улучшающие противокоррозионные свойства смазочно-охлаждающих жидкостей.

Кислоты  $C_6 - C_7$  используются для получения первичных спиртов, применяемых в производстве пластификаторов, и пентаэритритовых эфиров, на основе которых получают синтетические смазочные масла.

Кислоты  $C_{10} - C_{20}$  предназначены для мыловарения и производства первичных спиртов с последующим получением на их основе синтетических моющих веществ и алкилоламидов. Фракции кислот  $C_{10} - C_{16}$  используются для изготовления хозяйственного мыла.

Высшие синтетические жирные кислоты нормального строения применяются в промышленности синтетического каучука. Примеси непредельных кислот, вызывающих старение резиновых изделий, нежелательны. Синтетические жирные кислоты используются также в шинной промышленности в производстве резинотехнических изделий. Они повышают пластичность резиновых смесей, способствуют лучшему диспергированию в них наполнителя (например, сажи) и облегчают процесс обработки резиновых смесей.

Фракции кислот  $C_{17}-C_{20}$  находят применение практически всюду, где используется стеарин, получаемый из природных жиров, например, для обработки лубяных изделий, хлопчатобумажных тканей, в производстве бумаги. Добавление к битуму свинцовых и кальциевых солей фракций кислот  $C_{10}-C_{13}$  и  $C_{17}-C_{20}$  повышает на 15 – 30 % сцепляемость битума с известняком и пластифицирует его.

В качестве эмульгаторов битума испытаны четвертичные аммониевые основания, полученные на основе аминов, синтезированных из нитрилов кислот  $C_7-C_9$ ,  $C_{10}-C_{16}$  и  $C_{17}-C_{20}$ .

Кислоты  $C_{21}-C_{25}$  применяются для приготовления консистентных смазок – солидолов.

Сырьем для производства синтетических жирных кислот  $C_{10}-C_{20}$  служит очищенный твердый нефтяной парафин.

Для производства СЖК применяются глубокообезмасленные (содержание масла менее 0,5 – 1 %) и технические (содержание масла до 3 %) парафины ( $t_{пл}$  от 28 до 60 – 70 °С), которые, в свою очередь, подразделяются на низкоплавкие (температура плавления 28 – 45 °С), среднеплавкие ( $t_{пл}$  45 – 60 °С) и высокоплавкие ( $t_{пл}$  60 °С и выше). Используется в основном нефтяной парафин, который состоит из углеводородов жирного ряда со средним числом углеродных атомов в молекуле от 18 до 44.

Качество парафина в основном определяют примеси (нафтеновые, ароматические, ненасыщенные, насыщенные углеводороды изостроения, а также серосодержащие и высокомолекулярные соединения), состав которых может меняться в широких пределах. Наличие примесей существенно меняет скорость окисления, состав и выход образующихся кислот.

Серосодержащие и смолистые (полициклические ароматические углеводороды) соединения ингибируют процесс окисления. Увеличение содержания *n*-алканов способствует улучшению показателей получаемых СЖК. Твердый очищенный нефтяной парафин, предназначенный для получения синтетических жирных кислот, должен содержать не более 3 %

масла. Перед окислением парафин очищают от механических примесей, обезвоживают и подвергают очистке от ароматических углеводородов, гидроочистке с целью удаления олефинов и других примесей. Очищенный (рафинированный) парафин подвергают вакуумной разгонке, отбирая для окисления фракции, выкипающие в основном в пределах 320 – 450 °С.

Парафин представляет собой сложную смесь углеводородов различной молярной массы и строения, причем окислению подвергаются разные углеродные атомы молекул. Кроме того, первичные продукты окисления претерпевают многократные превращения, состоящие как в последующем окислении и деструкции, так и во взаимодействии с другими продуктами реакции. Поэтому окисление парафина является весьма сложным процессом.

Наиболее устойчивыми кислородсодержащими соединениями являются карбоновые кислоты, образующиеся в результате окислительной деструкции исходных парафинов. Поэтому они и накапливаются в продуктах реакции.

При окислении парафина вначале образуются вторичные гидроперекиси, причем вследствие равноценности всех метиленовых групп по их реакционной способности возможно образование гидроперекисей с разным положением гидроперекисной группы.

В результате основных и побочных реакций конечный продукт окисления представляет собой сложную смесь неокисленных углеводородов и кислородсодержащих соединений кислого (нормальные монокарбоновые кислоты, сложные эфиры, лактоны, окси-, кето- и дикарбоновые кислоты) и нейтрального характера (дикетоны, метилкетоны, спирты, кетоспирты).

На процесс окисления парафина в СЖК оказывают влияние:

- температура;
- продолжительность реакции;
- давление;
- состав катализатора;
- скорость подачи кислорода.

В отсутствие катализаторов окисление идет очень медленно. При 120 – 130 °С для окисления требуются недели, а при 160 – 170 °С окисление идет быстро, но получается много побочных продуктов.

Реакция окисления экзотермическая – при окислении парафина до кислотного числа 70 мг КОН/г выделяется 2090 кДж на 1 кг превращенного парафина. Поэтому во избежание чрезмерного повышения температуры

окисляемой массы необходим интенсивный отвод тепла. Процесс окисления большей частью проводится при постоянном температурном режиме – 110 °С. Снижение температуры окисления способствует повышению селективности процесса и уменьшению выхода кубовых кислот. Продолжительность окисления 18 – 24 ч.

Скорость окисления существенно возрастает при повышении давления до 0,2 МПа. Дальнейшее повышение давления мало сказывается на скорости окисления (хотя растворимость кислорода почти пропорциональна давлению), но существенно ухудшает качество продукции. В заводских условиях окисление проводится в колоннах при давлении не выше 0,2 МПа.

В качестве катализатора процесса окисления парафина до жирных кислот применяют марганцево-натриевые компоненты. В качестве марганцевого компонента катализатора используют оксиды марганца, гидроксид марганца и марганцевые мыла жирных кислот различных фракций.

Механизм действия марганцевого катализатора обусловлен изменением его валентности под влиянием восстановительного характера углеводородной среды. В начале процесса наблюдается быстрое восстановление  $\text{KMnO}_4$  в  $\text{MnO}_2$ . Пока преобладают соединения семивалентного и четырехвалентного марганца, скорость реакции окисления мала (индукционный период). По мере их восстановления до соединений трехвалентного марганца скорость реакции быстро возрастает. Трехвалентный марганец ускоряет окисление парафина, восстанавливаясь в двухвалентный.

Восстановление  $\text{KMnO}_4$  идет медленно при окислении свежего парафина и значительно ускоряется в присутствии возвратных углеводородов, содержащих некоторое количество кислородсодержащих соединений, в частности, веществ кислотного характера, являющихся активными восстановителями.

Окончание периода индукции всегда сопровождается выпадением в осадок нерастворимых в углеводороде соединений марганца. Введение соединений натрия стабилизирует марганцевый катализатор и предотвращает выпадение осадка. Одновременно увеличивается скорость образования кислот. При увеличении доли щелочного металла удлиняется индукционный период и тормозится развитие цепной реакции окисления.

Марганцевый катализатор играет при окислении парафина двойную роль. В начальной стадии окисления он ускоряет процесс, инициируя цепную реакцию. В последующий период марганцево-натриевые комплексы, растворенные в окисляемом парафине, ускоряют и регулируют процесс дальнейше-



го распада гидропероксидов и обеспечивают наиболее быстрое образование жирных кислот и минимальное накопление побочных продуктов.

Существенное влияние на скорость окисления и состав оксидата оказывает количество вводимого катализатора.

С увеличением концентрации катализатора в реакционной смеси выход кислот сначала возрастает, проходит через максимум и затем падает (рис. 4.2). При больших концентрациях катализатора окисление прекращается раньше, чем даже в его отсутствии, что объясняется обрывом реакционных цепей под действием накапливающихся ионов  $Mn^{2+}$ .

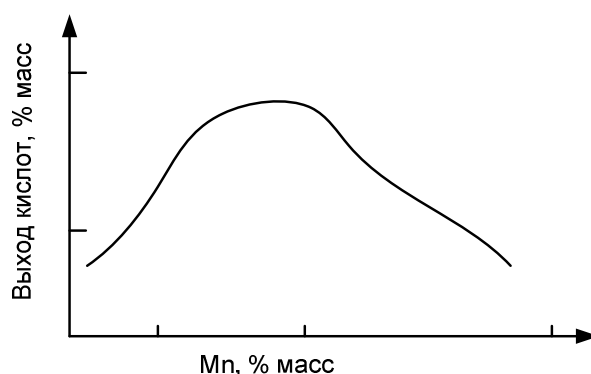


Рис. 4.2. Влияние количества катализатора ( $KMnO_4$ ) на выход кислот

Селективность процесса получения жирных кислот окислением парафинов повышается при использовании многокомпонентных Cr–Mn–K (1:1:1) катализаторов.

В условиях промышленного процесса наибольший интерес представляет растворимый катализатор, не выпадающий в осадок. При использовании такого катализатора можно снизить температуру окисления до  $100 - 105\text{ }^{\circ}C$ , благодаря чему значительно улучшается качество оксидата.

Для получения жирных кислот высокого качества путем жидкофазного окисления парафина кислородом воздуха в реакторе барботажного типа в присутствии катализатора необходимо обеспечить достаточный подвод воздуха ( $40 - 60\text{ м}^3/\text{ч}$  на 1 т парафина, с линейной скоростью порядка  $0,09 - 0,1\text{ м/с}$ ). За счет увеличения высоты колонны расход воздуха можно снизить до  $40\text{ м}^3/\text{т}\cdot\text{ч}$ . Следует указать, что при значительном увеличении скорости подачи воздуха соотношение продуктов реакции остается неизменным, но резко возрастает количество уносимых воздухом веществ. Увеличение содержания кислорода в воздухе, вплоть до перехода на чистый кислород, отражается на скорости реакции, но не влияет на состав конечных продуктов.

Наиболее перспективным путем интенсификации процесса окисления парафина в жидкой фазе является ускорение диффузии кислорода путем создания более благоприятных условий контактирования парафина с воздухом – увеличения межфазной поверхности и непрерывного ее обновления.

Это может быть достигнуто при проведении процесса в пенных аппаратах, аппаратах с полыми мешалками и др.

### Технология процесса

Операции процесса производства синтетических жирных кислот окислением парафина показаны на рис. 4.3.

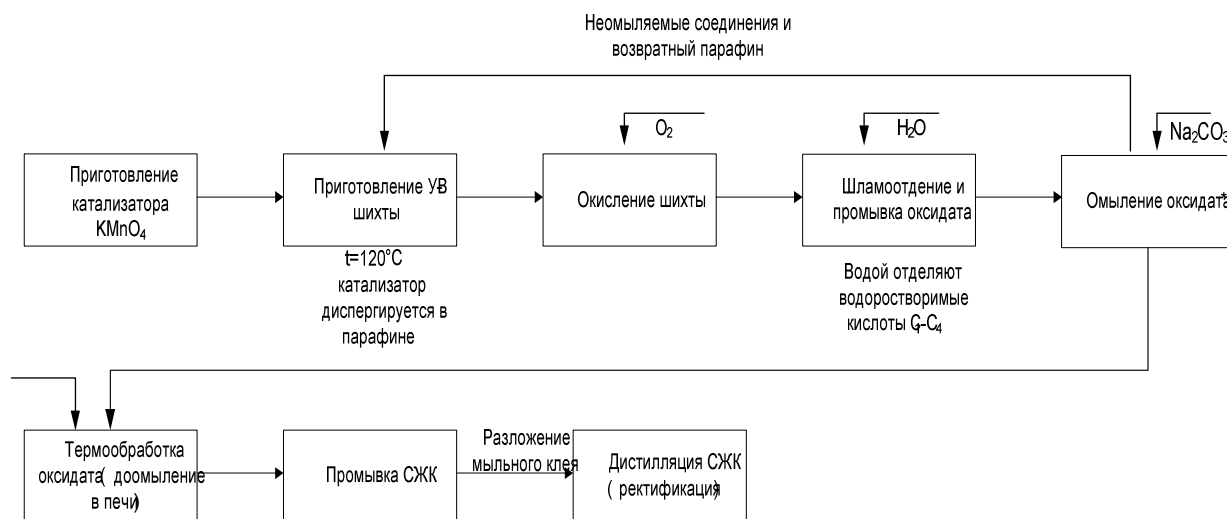


Рис. 4.3. Поточная схема производства синтетических жирных кислот

Приготовление катализатора и углеводородной шихты (шихта – свежесозвратный парафин вместе с неомыляемыми соединениями в соотношении 1 : 2.) для окисления производится в емкости при перемешивании и паровом обогреве, куда подаются неомыляемые продукты (в случае их отсутствия – водный конденсат). После этого в загрузочный люк при 60 – 80 °С засыпается перманганат калия в количестве, необходимом для получения 10 %-го раствора. Приготовленный 10 %-й раствор катализатора в количестве 0,1 – 0,3 % на загрузку и смесь в отношении 1:2 свежего и возвратного парафина (вместе с неомыляемыми соединениями) поступают в смеситель. Температура в смесителе поддерживается около 120 °С; вода испаряется, а катализатор диспергируется в парафине.

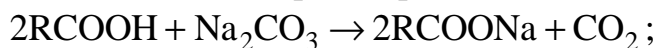
Из смесителя углеводородная смесь поступает в окислительную колонну. Промышленные окислительные колонны имеют высоту 8 – 12 м, диаметр 1 – 2 м, емкость от 30 до 60 м<sup>3</sup>, изготавливаются из кислотоупорной стали или алюминия. Во время загрузки в колонну подается воздух при избыточном давлении 0,08 – 0,085 МПа в количестве 600 м<sup>3</sup>/ч. По окончании загрузки расход воздуха увеличивают до 1800 м<sup>3</sup>/ч.

Процесс окисления первые 2 ч (индукционный период) ведут при 118 – 120 °С. Затем температуру снижают до 112 – 105 °С и при этой температуре ведут дальнейший процесс окисления до кислотного числа оксидата 70 мг КОН/г (средняя продолжительность окисления – 18 – 24 ч). По окончании процесса расход воздуха вновь уменьшают до 600 м<sup>3</sup>/ч и температуру оксидата снижают до 80 – 95 °С.

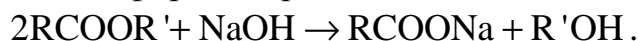
Из окислительной колонны оксидат через холодильник поступает в шламоотстойник, а отходящий воздух, содержащий реакционную воду и низкомолекулярные органические продукты, направляется сначала в конденсатор, а затем в абсорбер. В результате снижения температуры до 40 °С основная часть легкокипящих продуктов конденсируется. Оставшиеся в отработанном воздухе органические примеси сжигаются в контактной печи.

Из шламоотстойника оксидат после разбавления водой подается в промывную колонну, где водной промывкой при 80 – 90 °С отделяются низкомолекулярные водорастворимые кислоты состава С<sub>1</sub>–С<sub>4</sub>. Затем промытый оксидат поступает в омылители, где свободные жирные кислоты нейтрализуются при 90 – 105 °С 25 %-м раствором кальцинированной соды.

Омыление производится с целью превращения свободных и связанных жирных кислот в труднолетучие натриевые соли (мыла), что позволяет в дальнейшем отделить их от остальной части неомыляемых. Омыляют сначала раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а затем раствором NaOH:

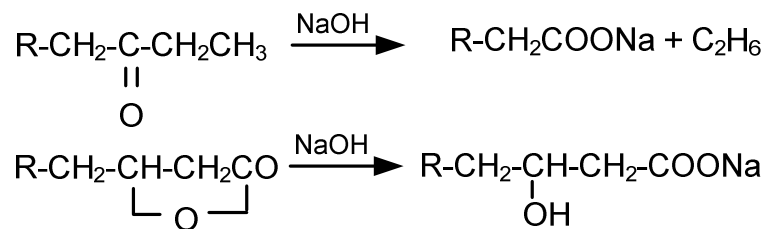


для омыления сложных эфиров жирных кислот

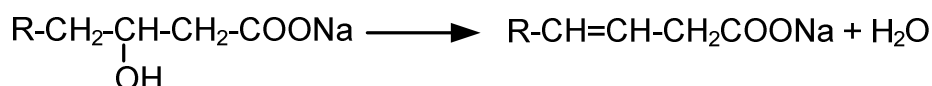


После разделения за счет разности плотностей омыленных и неомыленных продуктов отбирают одним из трех зондов, установленных в автоклаве, возвращаемые на окисление 1-е неомыляемые (20 – 30 масс. % от общего количества непрореагировавшего парафина и образовавшихся спиртов). Продукты реакции, образующие нижний слой в автоклаве, по-

даются в трубочку печи. Здесь при 320 – 340 °С и 0,2 МПа идет домыление кетонов и лактонов:



а также дегидратация солей оксикислот в соли непредельных кислот:

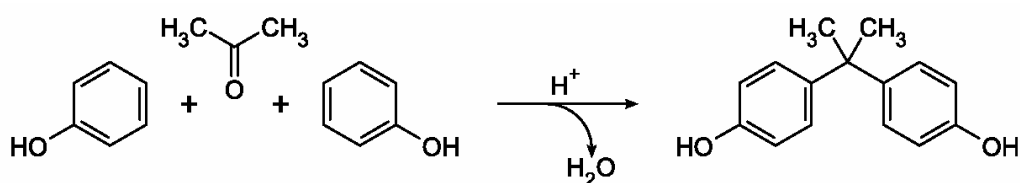


Полученные сырые синтетические жирные кислоты представляют собой смесь гомологов нормальных монокарбоновых кислот от C<sub>4</sub> до C<sub>25</sub> (60 – 70 %), монокарбоновых кислот изостроения (15 – 25 %), дикарбоновых кислот (4 – 5 %) и небольшого количества непредельных кислот, кето- и оксикислот и неомыляемых продуктов.

Разделение сырых жирных кислот осуществляется в системе непрерывной ректификации. В первой колонне-осушителе при небольшом разрежении производится отгонка воды и кислот C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>. Обезвоженные жирные кислоты последовательно поступают в колонны, где нижний продукт предыдущей колонны является сырьем для последующей. С верха каждой колонны отбирают определенную товарную фракцию кислот, соответственно, C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>–C<sub>16</sub>; C<sub>17</sub>–C<sub>20</sub>. Кубовый остаток выводят в виде нижнего продукта последней колонны. Суммарный выход товарных кислот составляет 78 – 80 % (масс.) в расчете на исходный парафин.

## **ПРОИЗВОДСТВО ФЕНОЛА И АЦЕТОНА ИЗ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА (КУМОЛЬНЫЙ МЕТОД)**

Фенол относится к числу многотоннажных продуктов основного органического синтеза. Около 35 % мирового потребления фенола приходится на сектор производства бисфенола А (4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан, дифенилолпропан технический,ДФП):



Спрос на бисфенол А стимулируется активным ростом сегмента поликарбоната, который обеспечивает около 2/3 потребления бисфенола А. В свою очередь, развитие рынка поликарбоната является следствием роста производства оптических носителей, таких, как компакт-диски CD и DVD. В то время как в ближайшие годы спрос на оптические носители, вероятнее всего, продолжит расти, в дальнейшем они будут вытеснены MP3 плеерами, USB драйверами и Интернетом. Другое важное направление использования бисфенола А – эпоксидные смолы, которые используются в производстве покрытий, адгезивов, композитных материалов и др.

Следующее по объемам потребления фенола – производство фенолформальдегидных смол (среднемировая доля – около 30 %), которые применяются в качестве связующего при производстве древесноволокнистых, древесностружечных плит, клееных деревянных конструкций, а также в теплоизоляции, композиционных материалах, автомобильной и строительной промышленности.

Фенол также используется в производстве капролактама (около 10 %), рынок которого напрямую зависит от развития производства нейлона. Среди других направлений использования фенола – производство алкилфенолов, адипиновой кислоты и различных пластификаторов.

Ацетон применяют в качестве растворителя и сырья для органического синтеза. Ацетон широко применяется для получения органических производных, таких как МИК (метилизобутилкетон), гексиленгликоль. Основной сферой его использования считается получение бисфенола-А и метилметакрилата. Кроме того, ацетон применяется для производства многих растворителей (главным образом, в фармацевтической химии) и промежуточных веществ. В небольших количествах это химическое вещество используется при производстве чернил и покрытий и в электронике. Рост этих областей производства на сегодняшний день оценивается в 3 % ежегодно.

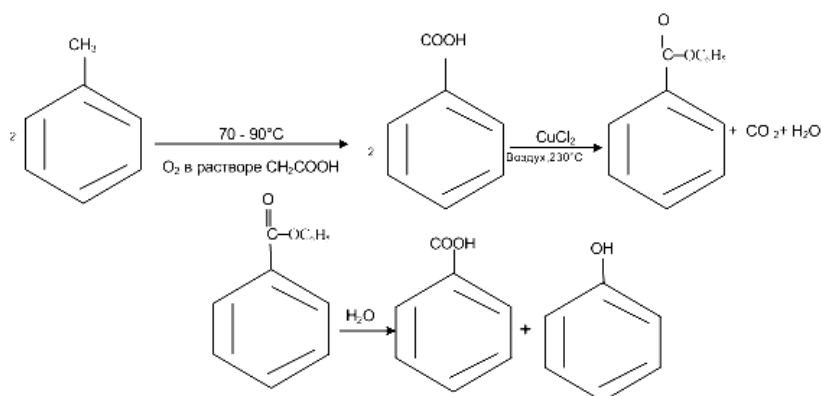
Отрасль по производству растворителей является крупным покупателем ацетона. В 2009 г. объем закупок в этой области составил 2,2 миллиона тонн. Со стороны фармацевтической химии спрос достиг 700 тысяч тонн. Около 950 тысяч тонн было закуплено отраслями по производству сигарет, резин, стеклопластики, косметических и бытовых товаров. Большая часть ацетона (почти 90 %) изготавливается кумольным способом. Являясь дополнительным продуктом при производстве фенола, он повторяет рыночные потребности в феноле. Однако аналитики отмечают, что рынок фенола становится крупнее на 1 % быстрее рынка ацетона. Согласно оцен-

кам, последующий рост спроса на ацетон на мировом рынке не будет отвечать росту производственных мощностей, т.е. на рынке будет избыток предложения ацетона.

В настоящее время в мире производится свыше 7,3 млн т фенола и свыше 4,5 млн т ацетона.

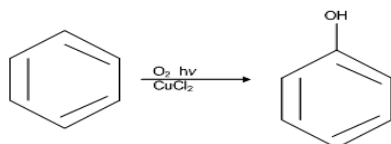
Существуют различные методы получения фенола.

**Каталитическое окисление толуола.** По этому методу фенол получают из толуола последовательным окислением его через бензойную кислоту до фенилбензоата, который гидролизуют в фенол и бензойную кислоту:



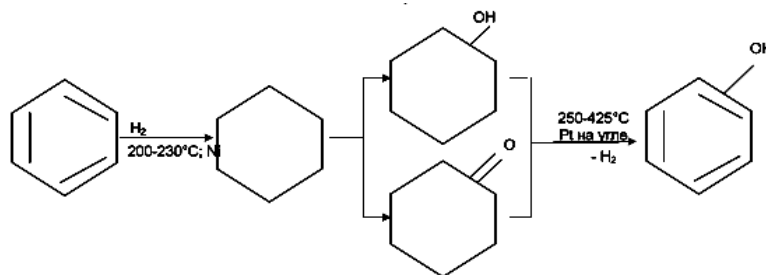
Выход фенола составляет 80 – 83 % (масс.).

**Прямое окисление бензола.** Например, метод прямого окисления бензола в водной эмульсии в присутствии солей двухвалентной меди под действием радиации:



### Кумольный метод

**Окисление циклогексана** с последующим дегидрированием циклогексанола до фенола. Процесс включает следующие стадии: гидрирование бензола, окисление циклогексана в циклогексанон и циклогексанол, каталитическое дегидрирование продуктов окисления в фенол:

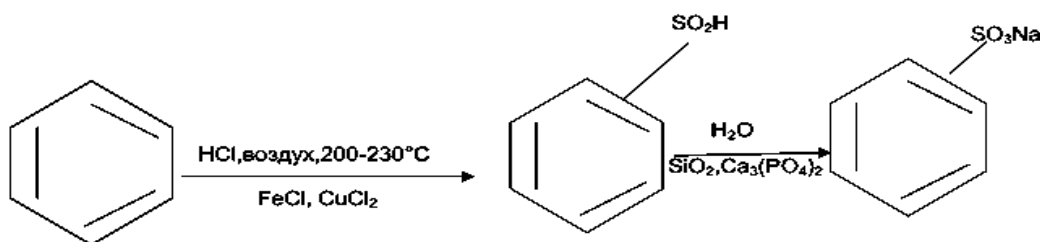


Выход фенола составляет около 80 %.

**Хлорбензольный метод.** Фенол по этому методу получают хлорированием бензола с последующим омылением хлорбензола раствором гидроксида натрия под давлением.

Основными побочными продуктами являются полихлорбензолы, дифениловый эфир и оксифенолы. Основной недостаток процесса – большой расход хлора.

**Окислительное хлорирование бензола (метод Рашига).** Пары бензола, хлороводорода и воздуха пропускают под давлением при температуре 200 – 230 °С над хлоридами железа и меди, затем из продуктов реакции выделяют *хлорбензол*, который подвергают гидролизу в присутствии диоксида кремния и фосфата кальция. Этот метод имеет преимущества перед другими методами, так как для получения фенола требуются лишь бензол и небольшое количество хлороводорода:



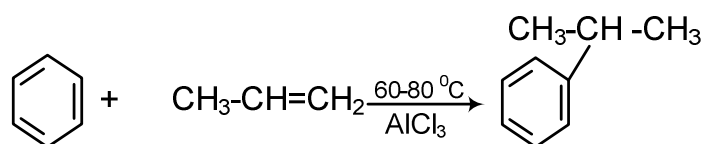
**Сульфатный метод.** Метод полупериодический, заключается в сульфировании бензола с последующей нейтрализацией бензолсульфокислоты сульфитом натрия и сплавлении полученного сульфоната с твердым гидроксидом натрия.

Из перечисленных методов в промышленности используются четыре: каталитическое окисление толуола, прямое окисление бензола, метод Рашига и кумольный метод. Основное количество фенола (более 97 %) получают кумольным методом. Доля кумольного метода в общем производстве фенола составляет в США 98 %, в Германии – 96 %, в Япо-

нии – 100 %. Особенно привлекателен кумольный метод производства фенола тем, что одновременно позволяет получать другой ценный продукт – ацетон.

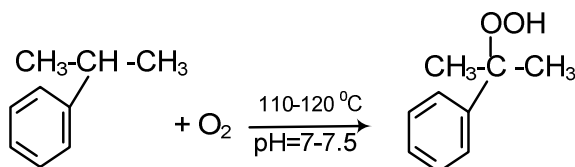
Этот метод в настоящее время получил наибольшее распространение. Сырьем для производства фенола служат бензол и пропилен. Изопропилбензол (кумол), полученный алкированием бензола пропиленом, при окислении воздухом образует гидропероксид изопропилбензола, при разложении которого в присутствии серной кислоты получают фенол и ацетон. Выход фенола – 93 % от стехиометрического.

Первой стадией процесса производства фенола и ацетона кумольным методом является алкилирование бензола пропиленом (см. раздел 3. «Алкилирование бензола олефинами. Производство этилбензола и изопропилбензола»):



Следующая стадия процесса – окисление изопропилбензола.

### Окисление изопропилбензола



Процесс окисления протекает по механизму сложных цепных реакций с вырожденным разветвлением цепи. Получить 100 %-ю селективность по гидропероксиду в реакции окисления изопропилбензола невозможно, так как параллельно с основным образуются такие побочные продукты, как диметилфенилкарбинол, ацетофенон, муравьиная кислота и др.

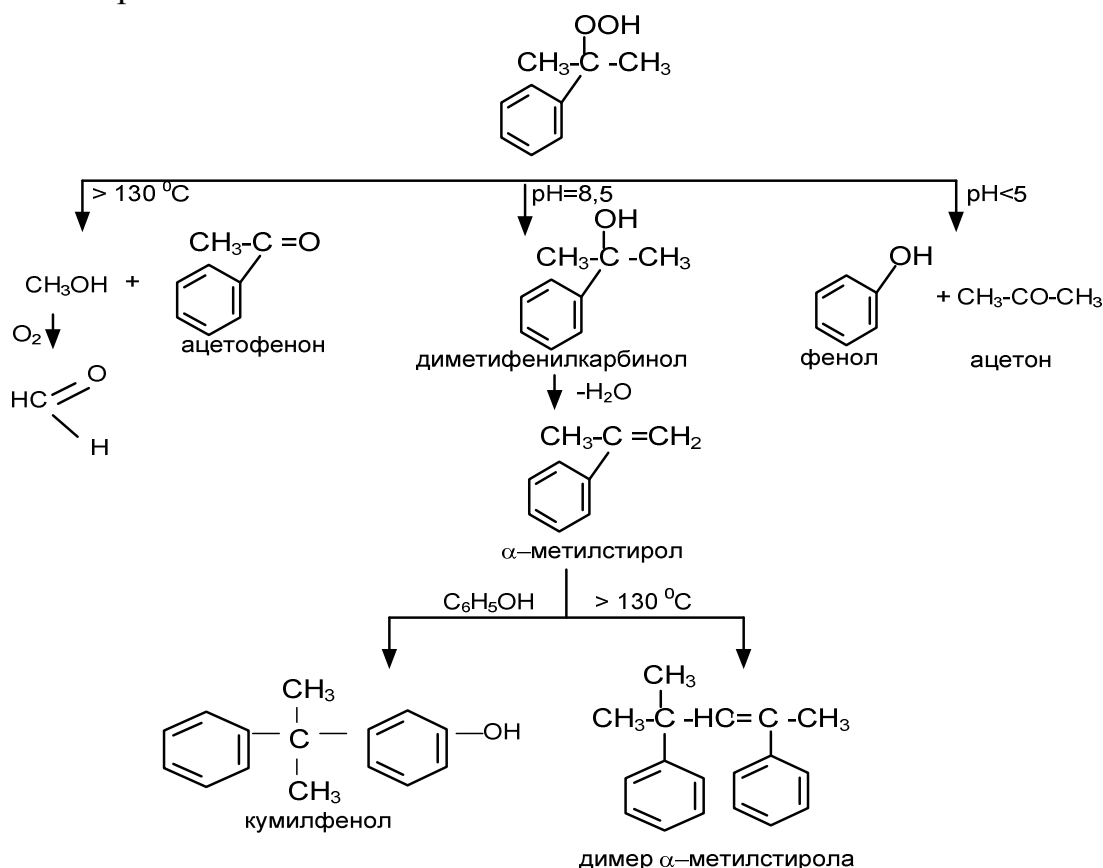
В промышленных условиях в настоящее время селективность стадии окисления изопропилбензола по гидропероксиду составляет 91 – 95 % (мол.). Такая селективность обеспечивается конструктивным оформлением реактора, использованием оптимальных концентраций гидропероксида в реакционной массе (15 – 25 %), оптимальной температуры (100 – 120 °С) и наиболее активного катализатора.

Окисление можно проводить как в жидкой, так и в паровой фазе на разных катализаторах. Наиболее широко в качестве катализаторов процесса, проходящего в жидкой фазе при температурах выше 100 °С (100 – 120 °С), применяются резинаты и нафтенаты кобальта и марганца. Используют и инициа-



торы, например, сами гидропероксиды (возвратные), которые добавляют в шихту в количестве 2,5 – 3,5 %.

Образующийся гидропероксид изопропилбензола частично подвергается термическому разложению. С повышением температуры скорость распада гидропероксида возрастает. Основными продуктами распада гидропероксида изопропилбензола являются диметилфенилкарбинол, ацетофенон и метиловый спирт:



Образующийся метанол окисляется в формальдегид и муравьиную кислоту, являющуюся ингибитором процесса окисления изопропилбензола.

*Основными факторами процесса*, влияющими на выход гидропероксида, являются температура и продолжительность окисления, количество катализатора и чистота исходного сырья.

С повышением температуры возрастает скорость распада образующегося гидропероксида. Понижение температуры уменьшает скорость реакции окисления изопропилбензола. Так, за 1 час при  $t = 120\text{ }^\circ\text{C}$  выход гидропероксида составляет 8 – 10 % (масс.), а при  $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$  – 2 – 3 % (масс.).

С увеличением количества катализатора скорость реакции также повышается, но одновременно возрастает и скорость распада гидропероксида. Чем чище исходное сырье, тем с большей скоростью протекает реак-

ция окисления при умеренных температурах и малых количествах катализатора или в его отсутствие.

Нежелательными примесями в сырье являются сернистые соединения, ненасыщенные углеводороды, а также фенол, стирол и  $\alpha$ -метилстирол, поэтому к качеству исходного изопропилбензола предъявляют высокие требования. Изопропилбензол, используемый для окисления, не должен содержать ненасыщенных углеводородов, 90 % его должно выкипать в пределах 152,1 – 152,8 °С, иметь показатель преломления  $n_D^{20} = 1,4912$ .

Распад гидропероксида начинает заметно протекать при его концентрации в реакционной массе 18 % и выше. При повышенных температурах его распад сопровождается взрывом. Даже при оптимальной концентрации пероксида в оксидате содержится от 0,5 до 5 % продуктов распада. Процессу окисления благоприятствует щелочная среда ( $pH = 7,5$ ), так как нейтрализуются кислоты-ингибиторы, образующиеся в процессе окисления. В этом случае осуществляется совмещенный процесс, так как параллельные реакции нейтрализации позволяют ускорять основную реакцию. В связи с этим окисление иногда ведут кислородом воздуха в водно-щелочной эмульсии (1 %-й раствор  $Na_2CO_3$ ) при интенсивном перемешивании и в присутствии поверхностно-активных веществ.

Таким образом, процесс окисления чаще всего проводят при 120 – 130 °С,  $P = 0,5 – 1$  МПа,  $pH = 8,5 – 10,5$ . В этих условиях конечное содержание гидропероксида составляет около 25 %.

Для проведения процесса окисления применяются реакторы колонного и эрлифтового типа (рис. 4.4).

В колонных аппаратах для отвода тепла устанавливаются змеевики (отводится 1967 кДж на 1 кг превращенного изопропилбензола). Реактор колонного типа компактный. Каскад аппаратов с перемешивающими устройствами или каскад реакторов эрлифтового типа требуют использования большого количества арматуры. Управлять процессом в таких реакторах сложно.

Учитывая то, что в оксидате содержится около 25 % пероксида, а на дальнейшую переработку должен подаваться концентрированный раствор, проводят его концентрирование в мягких условиях (в вакууме, при низких температурах). Наиболее широко для этой цели используют вакуумную ректификацию (чаще всего на двухколонной установке). Получаемый технический гидропероксид имеет следующий состав (в %): гидропероксид изопропилбензола – 90 – 91; диметилфенилкарбинол – 5 – 7; ацетофенон – 1,0 – 1,5; дикумилпероксид – 0,4 – 0,6; муравьиная кислота – 0,01 – 0,04.

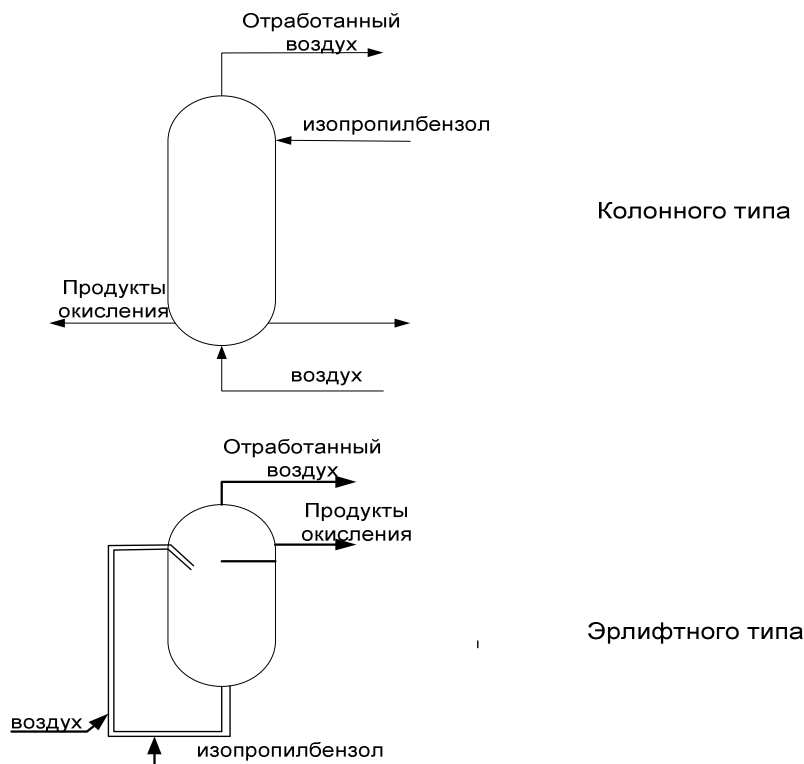
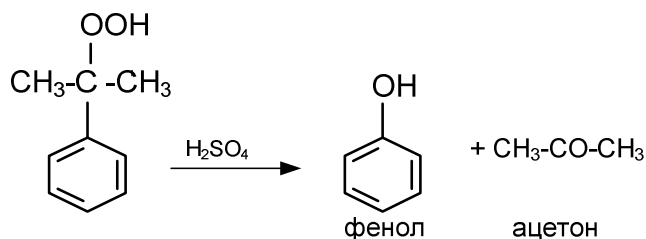


Рис. 4.4. Реакторы процесса окисления

### Разложение гидропероксида изопропилбензола

Технический гидропероксид изопропилбензола направляют на серно-кислотное разложение, в результате которого образуются фенол и ацетон, а также побочные продукты –  $\alpha$ -метилстирол, кумилфенол, димеры  $\alpha$ -метилстирола и смолы:



Веществом, ответственным за образование 80 – 85 % побочных продуктов, является присутствующий в техническом гидропероксиде изопропилбензола диметилфенилкарбинол. Ацетофенон в условиях окисления практически не превращается в другие продукты, в то время как 30 – 40 % диметилфенилкарбинола превращается в  $\alpha$ -метилстирол, последний выделяют в виде товарного продукта или в виде углеводородной фракции совместно с изопропилбензолом.

Разложение гидропероксида проводят в присутствии раствора серной кислоты в ацетоне. Разложение в присутствии слабых кислот (щавелевая, метафосфорная и др.) протекает при высоких температурах (100 – 120 °С) и с низкими выходами фенола и ацетона. Максимальные выходы фенола и ацетона достигаются при содержании  $H_2SO_4$  от 0,07 до 0,1 % от массы гидропероксида.

Выход целевых продуктов зависит также от температуры. Так, при повышении температуры процесса разложения с 50 °С до 80 °С выход ацетона снижается с 98 – 99 % до 89 %, фенола – с 98 до 80 – 82 %. Вместе с тем при низких температурах (~30 °С) резко возрастает продолжительность процесса и в реакционной массе остается неразложившийся гидропероксид. Поэтому оптимальной для процесса разложения является температура 50 – 60 °С. На разложение чаще всего подают разбавленный (в том числе и продуктами реакции) гидропероксид, чтобы избежать взрыва.

**Технологическая схема производства фенола и ацетона кумольным методом** представлена на рис. 4.5.

Свежий изопропилбензол смешивают с возвратным изопропилбензолом и гидропероксидом изопропилбензола (6 % от массы шихты) в смесителе 7.

Шихту насосом 6 прокачивают через теплообменник 3 и подают в верхнюю часть колонны окисления 2. В теплообменнике шихта подогревается за счет тепла оксидата до температуры 110 °С. В нижнюю часть колонны подают воздух, предварительно подогретый водяным паром также до температуры 110 °С в подогревателе 1. На схеме показана полая окислительная колонна со встроенными змеевиками для отвода тепла. Также может использоваться более эффективная тарельчатая колонна, в которой осуществляется прямоток между шихтой и воздухом. В этом случае оксидат выводится из верхней части колонны.

Отработанный воздух вместе с парами изопропилбензола, кислот и других примесей проходит вначале теплообменник 3 и конденсаторы 4, а затем отстойник-нейтрализатор 5, в котором содой или щелочью нейтрализуются кислоты. Отработанный воздух выводится из системы, а очищенный от кислот изопропилбензол с примесями возвращается в смеситель 7. Соли из нейтрализатора 5 также выводят из системы для утилизации.

Оксидат из нижней части окислительной колонны 2 через теплообменник 3, где он охлаждается шихтой до температуры 60 °С, направляется в колонну 8 для концентрирования гидропероксида изопропилбензола.

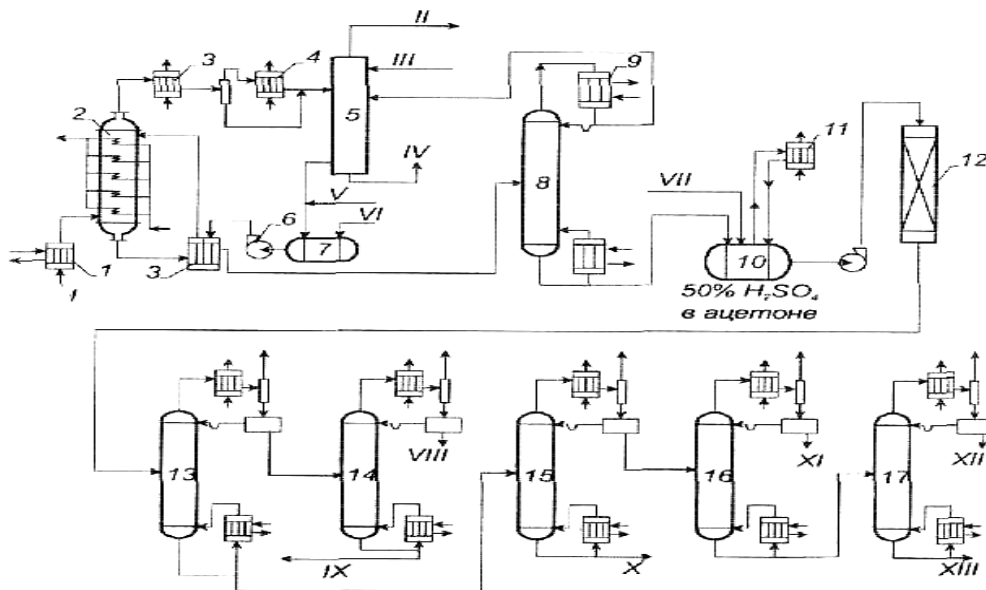


Рис. 4.5. Технологическая схема производства фенола и ацетона кумольным методом:  
 I – подогреватель воздуха; 2 – окислительная колонна; 3 – теплообменник; 4, 9, 11 – конденсаторы; 5 – отстойник-нейтрализатор; 6 – насос; 7 – сборник-смеситель; 8 – колонна концентрирования гидропероксида; 10 – реактор разложения гидропероксида; 12 – нейтрализатор; 13 – 17 – ректификационные колонны;  
 I – воздух; II – отработанные газы; III – раствор соды (слабой щелочи); IV – раствор солей; V – свежий изопропилбензол; VI – гидропероксид изопропилбензола; VII – серная кислота; VIII – ацетон; IX –  $\alpha$ -метилстирольная фракция; X, XIII – смолы; XI – углеводороды; XII – фенол

В связи с тем, что гидропероксид при высоких температурах подвергается быстрому разложению со взрывом, концентрирование проводят при глубоком вакууме (остаточное давление в кубе колонны 0,79 кПа). Поэтому температура в кубе не должна превышать 100 °С. Дистиллят колонны 8 (изопропилбензол с примесями кислот и углеводородов) поступает в нейтрализатор 5, а кубовый продукт (концентрированный гидропероксид изопропилбензола) – в реактор разложения 10. Туда же подается серная кислота в ацетоне. Разложение проводят при температуре 60 °С. При этом тепло отводится за счет испарения ацетона. Пары ацетона конденсируются в конденсаторе 11, и ацетон возвращается в реактор. В продуктах разложения остается серная кислота, поэтому перед разделением их пускают через скруббер 12, заполненный анионитом. Для разделения продуктов разложения может быть несколько вариантов схем.

Упрощенно поточная схема кумольного метода получения фенола представлена на рис. 4.6.

Таким образом, совместное производство фенола и ацетона из изопропилбензола представляет сложную систему с прямыми и обратными связями.

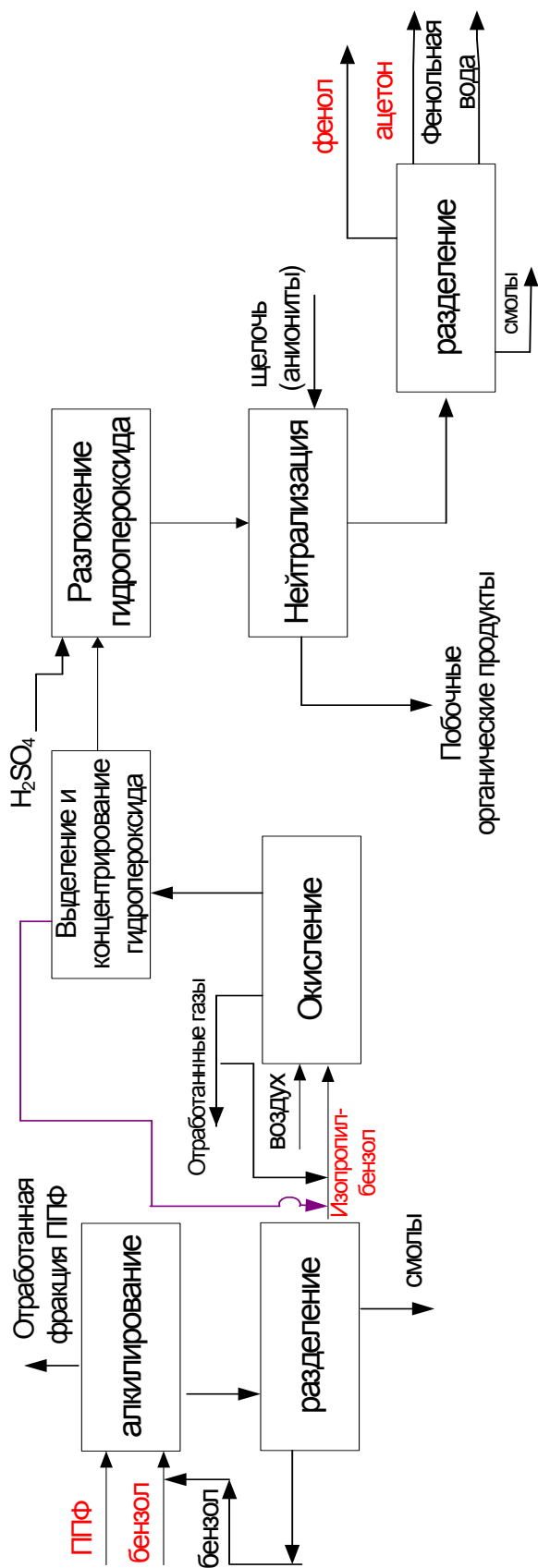


Рис. 4.6. Поточная схема кумольного метода получения фенола и ацетона

Основные рециклы в этой схеме организованы по изопропилбензолу. Это обусловлено, с одной стороны, тем, что в колонне окисления концентрация гидропероксида изопропилбензола вследствие его взрывоопасности не должна превышать 30 %. Поэтому почти 70 % изопропилбензола находится в рецикле, образованном двумя частями; одна часть изопропилбензола, уносимая отработанным воздухом, после конденсации возвращается в реактор, а вторая часть возвращается туда же после концентрирования гидропероксида изопропилбензола.

Другой рецикл, содержащий ацетон, обусловлен отводом тепла в реакторе разложения. Испаряемый ацетон конденсируется и возвращается в реактор. Рециклы требуют значительных затрат энергии. Уменьшить их величину можно за счет: 1) создания условий, в которых будет получаться более концентрированный гидропероксид (т.е. увеличения конверсии изопропилбензола); 2) использования другого способа отвода тепла в реакторе 10 (например, через встроенные в реактор трубы, подавая в них воздух, направляемый в колонну окисления).

С экологической точки зрения при реализации кумольного метода производства фенола и ацетона возникают следующие задачи: очистка отработанного воздуха, утилизация солей, утилизация смол, получаемых в процессе ректификации, и, наконец, утилизация выводимой серной кислоты и анионита. Все эти задачи могут быть решены, а часть уже решена в промышленности.

Рассматриваемая технология относится к малостадийным и включает два химических процесса, протекающих с высокой селективностью – окисление изопропилбензола с выходом гидропероксида 91 – 95 % и разложение гидропероксида с выходом целевых продуктов ~99 %. Высокая эффективность обеспечивается не только выбором оптимальных параметров протекания химических реакций (температура, давление, кислотность среды), но и использованием катализаторов и инициаторов процесса. В производстве используется доступное и относительно дешевое сырье – изопропилбензол, сырье, вырабатываемое процессами алкилирования. Данная технология является примером применения сопряженных технологических процессов, позволяя одновременно получать фенол и ацетон как два целевых продукта. Кроме того, использование при разработке принципа полноты выделения продуктов из реакционной смеси дает возможность получать в качестве товарного продукта  $\alpha$ -метилстирол, который как мономер по некоторым показателям превосходит широко используемый стирол.

Таким образом, при реализации технологии получения фенола и ацетона кумольным методом нашли применение целый ряд химических и технологических принципов, что и обеспечивает высокую эффективность и конкурентоспособность этого технологического процесса.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ И САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ

4.1. Каким образом повышается селективность в промышленных процессах окисления углеводородов?

4.2. Дайте ответы на тестовые задания:

1. Почему на практике в реакциях окисления поддерживается низкая степень превращения сырья:

- а) так как реакция сильно экзотермична;
- б) с целью уменьшения образования вторичных продуктов.

2. Что является основным продуктом при окислении н-бутана в растворе уксусной кислоты:

- а) формальдегид;
- б) ацетон;
- в) уксусная кислота;
- г) метиловый и этиловый спирты.

3. Зарождение радикальной реакции при окислении н-бутана происходит в результате:

- а) отрыва водородного атома от вторичного атома углерода в молекуле н-бутана;
- б) отрыва водородного атома от первичного атома углерода в молекуле н-бутана;

4. Состав продуктов окисления н-бутана зависит:

- а) от агрегатного состояния бутана;
- б) от температуры проведения процесса;
- в) от концентрации бутана в единице реакционного объема.

4.3. Приведите примеры реакций получения карбоновых кислот при окислении углеводородов без разрыва углеродной цепи и с деструкцией по связи С–С.

4.4. Рассчитайте расходный коэффициент по пропилену на 1 т нитрила акриловой кислоты (НАК), получаемого окислительным аммонолизом пропилена, если расход пропилена на образование НАК составляет 80 % (масс) от стехиометрического (селективность – 80 % масс.), суммарные потери на всех стадиях производства – 2 % (масс.).



4.5. Рассчитайте расходный коэффициент по изопропилбензолу на 1 т фенола при производстве его кумольным методом, если селективность на стадии окисления ИПБ  $S_1 = 0,939$ , на стадии разложения гидропероксида ИПБ  $S_2 = 0,95$ ; суммарные потери на всех стадиях производства составляют 2 %.

4.6. Рассчитайте производительность реактора (кг/ч по формальдегиду) на установке окисления метана (природного газа) для получения формальдегида, если в сутки расходуется природный газ объемом  $5650 \text{ м}^3$  с объемной долей метана 0,98. Конверсия метана 5 % (масс.), степень превращения в формальдегид 42 %.

4.7. Производительность реактора окислительного дегидрирования метанола равна 3500 кг/ч формалина, массовая доля формальдегида в котором равна 37,5 %. В реактор поступает метанола-воздушная смесь (мольное соотношение метанола и кислорода равно 1:0,3) с объемной скоростью  $24000 \text{ ч}^{-1}$ . Определить объем катализатора в реакторе, если степень конверсии метанола в формальдегид равна 76,2 %.

4.8. Определите объемный расход газовой смеси на входе в реактор при получении акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена в псевдооживленном слое катализатора. В реактор, производительность которого по целевому продукту равна 5600 кг/ч, поступает газовая смесь, объемная доля пропилена в которой 8 %. При  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  степень конверсии пропилена равна 60 %, а селективность по акрилонитрилу составляет 75 %.

4.9. Одним из способов получения акрилонитрила (мономера для производства волокна нитрон) является окислительный аммонолиз пропилена. На окислительный аммонолиз поступило 1254 кг пропилена, 2360 кг кислорода, 516 кг аммиака и водяной пар. Получено было 1000 кг акрилонитрила, а также некоторое количество побочных продуктов – акролеина, синильной кислоты, ацетонитрила, метана и диоксида углерода. При этом часть пропилена и кислорода не прореагировали, соответственно, 161 кг и 903 кг. Рассчитайте выход акрилонитрила от теоретически возможного, конверсию пропилена и кислорода. Напишите уравнения целевой реакции и реакций образования побочных продуктов.

## РАЗДЕЛ 5. ПРОИЗВОДСТВО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Основным свойством ПАВ является способность их молекул к адсорбции, т.е. концентрированию на межфазной поверхности в концентрациях, многократно превышающих их концентрацию в объемах граничащих фаз, и как следствие, способность изменять физико-химические характеристики межфазной поверхности.

Поверхностно-активные соединения могут быть разделены на две большие группы:

- ионогенные соединения, при растворении в воде диссоциирующие на ионы,
- неионогенные, которые на ионы не диссоциируют.

В зависимости от того, какими ионами обусловлена поверхностная активность ионогенных веществ, анионами или катионами, ионогенные вещества подразделяются на анионные, катионные, амфолитные (рис. 5.1).



Рис. 5.1. Классификация ПАВ

Амфолитные ПАВ содержат одну или несколько функциональных групп, которые в водном растворе в зависимости от условий среды приобретают характер анионного или катионного поверхностно-активного вещества. В кислом растворе амфолитные соединения проявляют катионактивные свойства, а в щелочном – анионактивные.

Общим для веществ обеих групп является то, что они распределяются на поверхности раздела фаз и меняют поверхностные свойства системы в целом.

Среди поверхностно-активных веществ, которые применяются в качестве синтетических моющих, наибольшее распространение получили анионоактивные вещества. В водном растворе анионные вещества диссоциируют на катион – щелочной металл и анион, включающий всю остальную молекулу; алкилбензолсульфонаты диссоциируют на анион  $RC_6H_4SO_2O^-$  и катион  $Na^+$ , алкилсульфаты – на  $ROSO_3^-$  и  $Na^+$ , мыла высших карбоновых и синтетических жирных кислот – на  $RCOO^-$  и  $Na^+$ , причем поверхностной активностью обладает анион.

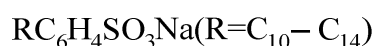
*Катионоактивные* вещества практически не обладают моющими свойствами и применяются в основном как чрезвычайно сильные бактерицидные добавки или в композиции с анионными или неионогенными веществами. Катионные вещества в водных растворах диссоциируют на катион четвертичного аммония  $[R^+ R' R'' R''' N]^+$  и анион галоида  $X^-$  (большой частью хлора), поверхностными свойствами обладает катион.

*Амфолитные* ПАВ в зависимости от характера водной среды (кислотной или основной) диссоциируют на соответствующие ионы – в кислой среде поверхностными свойствами будет обладать катион, в основной среде – анион.

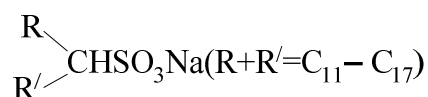
Растворение в воде *неионогенных* веществ происходит не в результате диссоциации, а за счет образования водородных связей между атомами водорода молекул воды и атомами кислорода оксиэтиленовых групп неионогенных ПАВ.

Важнейшими типами ПАВ всех четырех классов (анионных, катионных, неионогенных и амфолитных), находящими применение в синтетических моющих средствах (СМС) и ряде других областей, являются соединения, приведенные ниже:

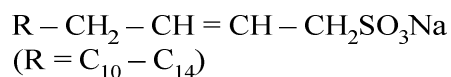
#### Анионные ПАВ



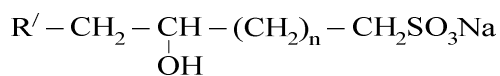
Алкилбензолсульфонаты



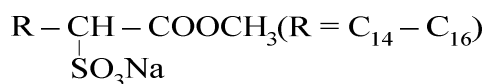
Алкилсульфонаты



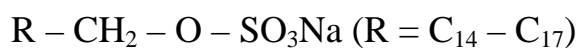
α-олефинсульфонаты



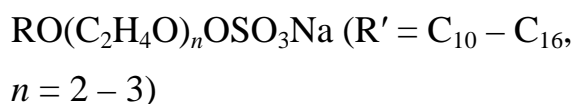
Гидроксиолефинсульфонаты



α-сульфонаты эфиров жирных кислот

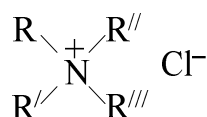


Сульфаты жирных спиртов



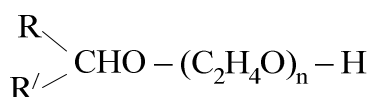
Сульфозтоксилаты жирных спиртов

### К а т и о н н ы е П А В



Четвертичные аммониевые соединения

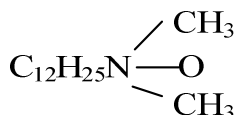
### Н е и о н о г е н н ы е П А В



Оксиэтилированные спирты  
R = C<sub>8</sub> - C<sub>18</sub>, R<sup>1</sup> = H; n = 3 - 15 -  
первичные радикалы

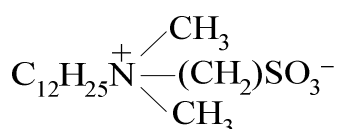
R<sup>1</sup> = C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>; n = 3 - 12 -  
вторичные радикалы

Оксиды аминов



### А м ф о л и т н ы е П А В

Сульфобетаины



Карбоксибетаины

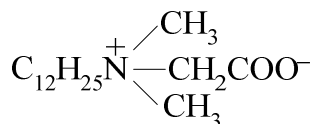


Рис. 5.2. Схематическое изображение молекулы поверхностно-активного вещества: 1 – гидрофобная часть; 2 – гидрофильная часть

Для ПАВ характерна дифильная асимметричная молекула, состоящая из двух резко выраженных частей: полярной – гидрофильной, имеющей большое сродство к воде (растворимой в ней), и неполярной – гидрофобной (рис. 5.2).

В общем случае для ПАВ характерно содержание лиофильной и лиофобной частей.

Слабое взаимодействие с водой гидрофобных групп вызывает стремление молекулы перейти из водной среды в углеводородную, гидрофильные группы, наоборот, удерживают молекулу в водной среде. Таким образом, поверхностная активность молекулы обуславливается гидрофобными радикалами, а растворимость в воде – гидрофильными группами.

Молекулы ПАВ располагаются в поверхностном слое раствора так, что гидрофильная группа обращена к воде, а гидрофобная – к менее полярной фазе. Гидрофильная часть содержит в основном анионы, например, кислотные остатки ( $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{OSO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ) или многократно повторяющиеся звенья – полиоксиэтиленовые  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  и некоторые другие.

Гидрофобная часть представляет собой в большинстве случаев длинный углеводородный радикал – жирный или жирно-ароматический, состоящий из 10 – 18 углеродных атомов.

Такая структура молекулы и определяет все свойства поверхностно-активных веществ, прежде всего, поверхностную активность – способность адсорбироваться на поверхностях раздела разных фаз, образовывать на этих поверхностях ориентированные адсорбционные слои и, как следствие такой адсорбции, понижать поверхностное натяжение.

Если с гидрофильной группой связан небольшой радикал – метил, этил или пропил, такое соединение нацело растворяется в воде и практически не обладает поверхностной активностью. Если же радикал достаточно велик ( $\text{C}_{10}$ – $\text{C}_{18}$ ), полного растворения не происходит, а образуется система, имеющая полукolloидный характер. Коллоидными называются такие ПАВ, молекулы которых способны образовывать в растворе мицеллы, то есть агрегаты из десятков или даже сотен молекул ПАВ. Таким образом, адсорбционный слой характеризует поверхностные свойства молекул ПАВ, а мицеллы – их объемные свойства.

**Механизм моющего действия ПАВ.** Моющее действие обеспечивается комплексом сложных физико-химических процессов, связанных с целым рядом факторов. По современным представлениям моющее действие поверхностно-активных веществ может быть представлено в виде трех основных стадий:

1. Смачивание водным раствором поверхностно-активных веществ поверхности загрязненного материала.

Молекулы моющего вещества благодаря своей дифильности адсорбируются на частице загрязнения. Так как загрязнение имеет неполярный (жировой) характер, гидрофобные части молекул направлены в сторону за-

грязнения. За счет адсорбции на поверхности раздела фаз загрязнение – раствор молекулы моющего вещества резко уменьшают поверхностное натяжение, что ускоряет смачивание и проникновение раствора в зазор между частицами загрязнений и очищаемой поверхностью. Чем выше поверхностное натяжение жидкости или раствора, тем труднее отмываются загрязнения. Моющие поверхностно-активные вещества обладают свойством понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкость – жидкость и жидкость – твердое тело. Создание хорошо гидратированного адсорбционного слоя обуславливает возникновение расклинивающего давления, отрыв частиц загрязнения от поверхности и переход их в моющий раствор.

2. Удаление загрязнения с поверхности путем солубилизации, эмульгирования, диспергирования, суспендирования и расклинивающего действия ПАВ на границе раздела поверхность – загрязнение – водный раствор ПАВ.

В загрязнениях обычно содержится большое количество жиров и минеральных веществ. Одним из путей удаления таких загрязнений с тканей является эмульгирование их моющими средствами. Благодаря образованию эмульсий частицы загрязнений остаются в растворе и не осаждаются на ткань. Эмульсии представляют собой системы, для которых мельчайшие капли одной жидкости (дисперсной фазы) распределены в другой жидкости (дисперсионной среде). Для увеличения устойчивости эмульсий служат ПАВ, которые понижают межфазовое поверхностное натяжение между частицами загрязнений и воды.

При попадании в растворы ПАВ газа образуется пена. Пена является гетерогенной системой, в которой пузырьки газа разделены тонкими прослойками жидкости. Образование пены связано с большим увеличением поверхности, и это возможно только при малом поверхностном натяжении растворов. Частицы загрязнения могут располагаться между пузырьками воздуха и выноситься на поверхность раствора. Образование пены и ее устойчивость зависят от ряда факторов: молярной массы и структуры молекул ПАВ, концентрации ПАВ, температуры и pH раствора, жесткости воды в растворе.

3. Удержание загрязнения в объеме моющего раствора и удаление загрязнения в суспендированном, эмульгированном или солубилизованном состоянии.

Некоторые жиры и углеводороды не поддаются растворению в воде, однако в растворах ПАВ определенной концентрации они образуют колло-

идную систему. Равновесный процесс растворения нерастворимых в воде веществ мицеллярными растворами называется солюбилизацией. В процессе солюбилизации растворяемые низкомолекулярные углеводороды внедряются в мицеллу, а высокомолекулярные углеводороды – между отдельными мицеллами, но и те и другие переходят в раствор.

Моющая способность поверхностно-активных веществ возрастает с увеличением числа углеродных атомов в молекуле; для алкиларилпроизводных наличие бензольного кольца эквивалентно 4 атомам углерода в прямой цепи. Однако увеличение числа атомов С в молекуле сверх 18 оказывает весьма незначительное влияние на моющее действие, а при  $C_{22}$  и выше приводит даже к его ухудшению.

Повышение температуры моющего раствора в ряде случаев увеличивает моющий эффект, поскольку при этом понижается вязкость жировых загрязнений, увеличивается их растворимость, смачиваемость, улучшается их нейтрализация и т.д. Однако повышение температуры вызывает ряд отрицательных моментов: снижение поверхностной активности легко-растворимых ПАВ, устойчивости эмульсий и пены, удорожание стирки; кроме того, для шерсти, шелка и синтетических тканей – повышение износа тканей. На эффективность моющего действия помимо свойств моющих средств влияет еще и степень механического воздействия. Механическое воздействие при стирке обеспечивает быстрое смачивание ткани, равномерное распределение моющего средства в объеме ванны и удаление загрязнений со всей поверхности ткани. Интенсивное механическое воздействие на ткань особенно эффективно в первые 10 мин стирки, далее эффект снижается. Отношение массы моющего раствора к массе ткани называется водным модулем. Его оптимальное значение для промышленных прачечных – 5, для домашней стирки – 15 – 20.

Синтетические моющие вещества на поверхности раздела фаз образуют адсорбционные слои, менее прочные, чем в случае жировых мыл, и в ряде случаев не способны обеспечивать сильную стабилизацию частиц загрязнений. Этим и объясняется необходимость введения в синтетические моющие композиции различных добавок, повышающих стабилизацию.

Моющая способность поверхностно-активных веществ возрастает с увеличением числа углеродных атомов в молекуле; для алкиларилпроизводных наличие бензольного кольца эквивалентно 4 атомам углерода в прямой цепи. Однако увеличение числа атомов С в молекуле сверх 18 оказывает весьма незначительное влияние на моющее действие, а при  $C_{22}$  и выше приводит даже к его ухудшению.

Тенденция, наблюдаемая в производстве ПАВ, – сдвиг в сторону производства биоразлагаемой и оказывающей мягкое воздействие на кожу продукции.

В настоящее время основу производства ПАВ для СМС составляют продукты нефтехимии – *n*-парафины, этилен, высшие  $\alpha$ -олефины, на основе которых получают практически все виды современных высококачественных ПАВ для моющих средств, отвечающих требованиям высокой биоразлагаемости (рис. 5.3).

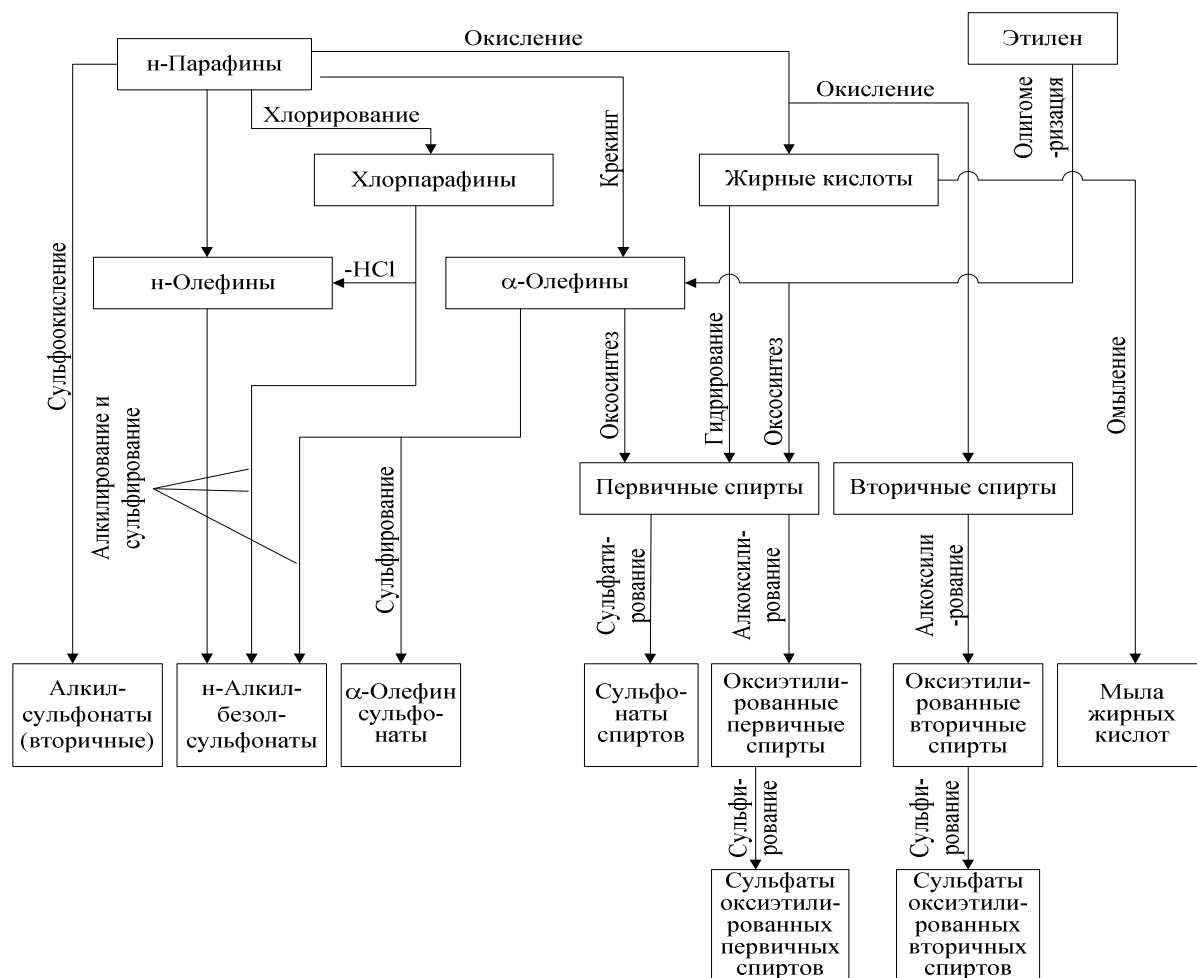


Рис. 5.3. Схема переработки нефтехимического сырья для получения биоразлагаемых ПАВ

Развитие производства тех или иных типов ПАВ в настоящее время определяется не только их специальными свойствами, но также экологическими аспектами. Биоразлагаемость применяемых ПАВ является одним из важнейших требований к этим соединениям. Было обнаружено, что СМС (синтетические моющие средства), полученные на основе тетрапропиленбензолсульфоната, в водоемах плохо биохимически окисляются, накапли-



ваются и в результате нарушается кислородный обмен, появляется пена. Исследование влияния строения алкилбензолсульфонатов, а затем и других классов ПАВ на степень и скорость биохимического окисления показало, что биохимически окисляются ПАВ, имеющие линейное строение гидрофобной части молекулы.

Европейский рынок ПАВ массового спроса оценивается более чем в 2,4 млн т/год, причем 1 млн т/год приходится на неионогенные продукты, такие как этоксилаты, и 1 млн т/год – на анионные, остальное – катионные (8 – 10 %) и амфотерные (2 – 5 %) ПАВ. По прогнозу годовой прирост производства каждой группы составит 2 % (анионных ПАВ – 2,7 %). Рынок чистящих средств в ЕС в 2005 г. оценивался в денежном выражении в 29,3 млрд евро, рынок ПАВ для технических целей – 6,3 млрд евро.

Спрос на ПАВ, используемые в нефтяной промышленности, характеризуется наибольшими темпами роста, превышающими средний уровень.

### **Получение анионо-активных синтетических моющих ПАВ**

Наиболее широкое применение в СМС получили анионоактивные ПАВ благодаря их высокой моющей способности, хорошим технологическим показателям и относительно низкой стоимости исходного сырья.

Основными методами получения анионоактивных ПАВ являются сульфатирование жирных спиртов или сульфирование алкилбензолов, олефинов и других углеводородов серной кислотой, олеумом с различным содержанием  $\text{SO}_3$  с последующей нейтрализацией продуктов растворами щелочи.

При производстве СМС используются анионоактивные ПАВ – алкилбензолсульфонаты, алкилсульфонаты и алкилсульфаты натрия.

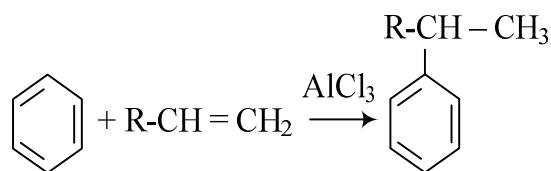
*Алкилбензолсульфонатами (АБС)* называются соли сульфокислот алкил-ароматических соединений, их промышленное название – сульфонолы. Например, сульфонол НП-3 получен на основе  $\alpha$ -олефинов нормального строения. В настоящее время в СМС используются неразветвленные, или линейные алкилбензолсульфонаты, биохимическая разлагаемость которых достаточно высока.

Промышленность выпускает сульфонолы на основе парафиновых углеводородов и  $\alpha$ -олефинов ( $C = 10 - 14$ ). Биоразлагаемость отечественных сульфонолов достигает 90 % и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к СМС.

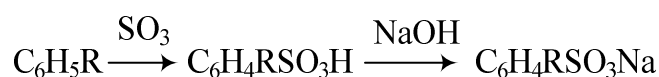
Современное производство алкилбензолсульфонатов основано на использовании в качестве сырья алкенов фракции  $C_{10}-C_{14}$ , получаемых при термическом крекинге или дегидрировании жидких или твердых парафинов. Разработаны процессы производства сульфонола на основе  $\alpha$ -олефинов, получаемых при крекинге парафина (т. пл.  $60 - 63$  °С, мол. масса  $450 - 500$ ). Фракция  $180 - 240$  °С, выделяемая из продуктов термического крекинга и применяемая для алкилирования, в среднем содержит около  $75 - 83$  % (масс.)  $\alpha$ -олефинов  $C_{10}-C_{14}$  нормального строения. Перспективно использовать в качестве алкильной группы узкую керосиновую фракцию парафинистых нефтей, а также мягкий парафин, выделенный из фракций с помощью карбамида или цеолитов. Продукты крекинга содержат  $15 - 20$  % (масс.) насыщенных углеводородов и  $80 - 85$  % (масс.) ненасыщенных. Это преимущественно алкены-1 с прямой углеводородной цепью. Выход алкенов-1 фракции  $C_{10}-C_{14}$  составляет  $35$  % (масс.).

Алкены-1 для производства алкилбензолсульфонатов получают также олигомеризацией этилена на катализаторе  $AlCl_3$ . При этом образуется смесь алкенов с четным числом углеродных атомов, содержание фракции  $C_{10}-C_{14}$  составляет около  $50$  % (масс.). Преимущество алкенов как сырья для производства алкилбензолсульфонатов заключается в том, что их смесь не содержит насыщенных углеводородов, в связи с чем упрощается процесс выделения несурьфированных соединений.

Реакцию алкилирования бензола алкенами в общем виде можно представить следующим образом:



Для сульфирования алкилбензолов используют серную кислоту, олеум или триоксид серы (преимущественно). Реакция сульфирования протекает с выделением тепла ( $146$  кДж/моль) и относится к типичным реакциям электрофильного замещения в ароматическое кольцо. Нейтрализацию обычно проводят водным раствором щелочи:



*Алкилсульфаты* являются натриевыми солями сульфозэфиров первичных или вторичных высших жирных спиртов или сульфозэфиров, полученных сульфатированием  $\alpha$ -олефинов с длинной углеродной цепочкой. Алкилсульфаты ( $\text{RCH}_2\text{OSO}_2\text{ONa}$ ) имеют больше преимуществ по сравне-

нию с сульфонатами по биоразлагаемости, по моющей способности. Первичные алкилсульфаты с прямой цепью обладают моющим действием, начиная с додецилсульфата  $C_{12}$ . Моющая способность увеличивается с удлинением углеродной цепи, и максимум моющего действия приходится на алкилсульфаты  $C_{14}$ – $C_{17}$ . Алкилсульфаты  $C_{18}$  и выше относительно малорастворимы в воде при комнатной температуре, кроме того, они с ионами кальция, содержащимися в жесткой воде, образуют чрезвычайно малорастворимые соли, хотя с повышением температуры растворимость натриевых и кальциевых солей таких алкилсульфатов возрастает и моющая способность их увеличивается.

Основным сырьем для их получения являются высшие спирты и  $\alpha$ -олефины  $C_{12}$ – $C_{18}$ . В последнее время алкилсульфаты (сульфаты жирных спиртов СЖС) получают взаимодействием спиртов с серным ангидридом:



Они хорошо совмещаются в СМС с другими веществами, но более дороги.

Максимальная моющая способность для первичных алкилсульфатов достигается при 12 – 16 углеродных атомах в цепи, для вторичных алкилсульфатов – при 15 – 18, то есть наилучшее сырье – первичные спирты и  $\alpha$ -олефины  $C_{12}$ – $C_{18}$  с прямой углеродной цепью.

#### *$\alpha$ -олефинсульфонаты (АОС).*

Эта группа моющих средств – биологически чрезвычайно нестойкая и легко разлагающаяся.  $\alpha$ -олефинсульфонаты термически стабильны, хорошо растворимы, обладают универсальным моющим действием и хорошей пенообразующей способностью; по моющему действию АОС несколько превосходят, а по дерматологическому действию значительно мягче сульфатов жирных спиртов и алкилбензолсульфонатов.

Получение  $\alpha$ -олефинсульфонатов возможно сульфированием  $\alpha$ -олефинов серным ангидридом.  $\alpha$ -олефинсульфонаты в последние годы приобрели промышленное значение благодаря прогрессу и технологии сульфирования углеводородов серным ангидридом и потребности в высокобиоразлагаемых ПАВ.

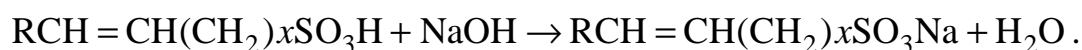
Сырьем для получения АОС являются  $\alpha$ -олефины  $C_{14}$ – $C_{18}$ , хотя можно использовать и более широкую фракцию ( $C_{12}$ – $C_{20}$ ). Требуемые  $\alpha$ -олефины получают олигомеризацией этилена в присутствии комплексного алюминийорганического катализатора или термическим крекингом твердого парафина (последний метод дает  $\alpha$ -олефины более низкого качества).

Для сульфирования применяют разбавленный серный ангидрид или же серный ангидрид, растворенный в диоксане, сернистом ангидриде, метилхлориде. Продукты получают при сульфировании  $\alpha$ -олефинов в пленочном реакторе или при распылении их в струе инертного газа, содержащего  $\text{SO}_3$ . Состав продуктов зависит от сульфировющего агента и условий процесса.

При взаимодействии  $\alpha$ -олефинов с серным ангидридом происходит образование алкенилсульфокислот с сопутствующим перемещением двойной связи по цепи:



Последующая нейтрализация продуктов реакции дает алкенил- и оксиалкилсульфонаты натрия:



Кроме того, в продуктах сульфирования  $\alpha$ -олефинов содержатся дисульфаты, димеры сультонов, а также циклические сульфиты и сульфаты (около 0,2 %). Количество побочных продуктов, образующихся при сульфировании, зависит от мольного отношения  $\text{SO}_3$  : олефин, температуры и наличия (или отсутствия) комплексообразователя для  $\text{SO}_3$ . Сульфирование осуществляют при 35 – 40 °С и мольном отношении олефины : ангидрид 1:(1,1 – 1,5) в пленочном реакторе.

Сравнение анионоактивных ПАВ по качеству приведено ниже (СЖС – сульфаты жирных спиртов; АОС –  $\alpha$ -олефинсульфонаты; АБС – алкилбензолсульфонаты).

Растворимость	СЖС > АОС > АБС
Пенообразование	АОС > АБС > СЖС
Моющая способность	АОС > АБС > СЖС
Токсичность	СЖС > АБС > АОС
Воздействие на кожу	СЖС > АБС > АОС
Биоразлагаемость	АОС = СЖС = АБС

Таким образом, наилучшими качествами из этой группы ПАВ обладают  $\alpha$ -олефинсульфонаты.

### **Получение неионогенных ПАВ**

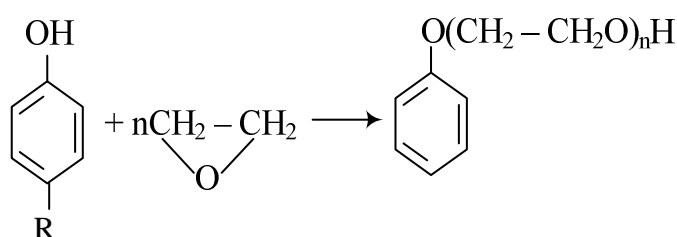
Неионогенные ПАВ – это соединения, которые растворяются в воде, не ионизируясь. Растворимость неионогенных ПАВ в воде обуславливается наличием в них функциональных групп. Как правило, они образуют гидраты в водном растворе вследствие возникновения водород-

ных связей между молекулами воды и атомами кислорода полиэтиленгликолевой части молекулы ПАВ.

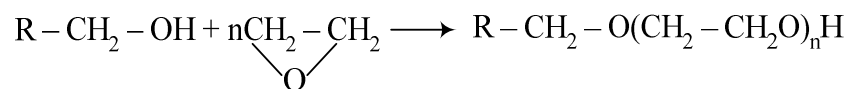
В качестве исходного вещества, составляющего гидрофобную часть молекулы, можно использовать разнообразные соединения, способные реагировать с этиленоксидом и содержащие достаточно длинные цепи углеродных атомов (высшие спирты, карбоновые кислоты, алкилфенолы).

Неионогенные ПАВ получают главным образом поликонденсацией этиленоксида с веществами, имеющими в своей структуре подвижный атом водорода:

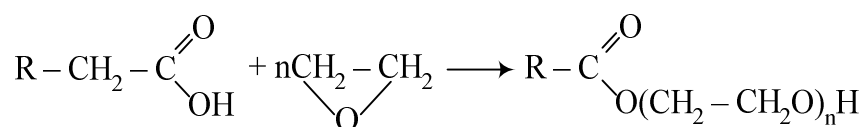
алкилфенолами



высшими спиртами



высшими жирными кислотами, жирными аминами, меркаптанами и т.д.



В производстве неионогенных ПАВ большое значение имеет чистота исходных продуктов синтеза. Этиленоксид, например, может содержать примесей не более 0,2 % (масс). Этиленоксид токсичен, легко воспламеняется, с воздухом образует взрывчатые смеси, поэтому при проведении технологического процесса необходимо соблюдать особые меры безопасности.

Реакции присоединения этиленоксида проводят при повышенной температуре (130 – 180 °С) под давлением 0,15 – 0,5 МПа в присутствии катализаторов. Реакция протекает с выделением тепла (92 кДж/моль превращенного этиленоксида).

Все неионогенные ПАВ являются вязкими жидкостями, пастами или воскообразными веществами, растворимыми в воде. Их физические и

технические свойства можно изменять в широких пределах, выбирая гидрофобную часть молекулы и число этиленоксидных групп в гидрофильной цепочке. Например, растворимость неионогенных ПАВ в воде повышается с увеличением числа присоединенных молекул этиленоксида или в присутствии других ПАВ, но понижается с ростом температуры.

Смачивающая способность неионогенных ПАВ снижается по мере увеличения числа присоединенных молекул этиленоксида. ПАВ с небольшим количеством присоединенных молекул этиленоксида обладают хорошей смачивающей способностью при температуре 20 °С и плохой – при 60 °С и выше.

Число этиленоксидных групп ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ) может варьироваться от 4 до 20 и более, причем именно оно определяет поверхностно-активные свойства полученного соединения (например, неионогенные вещества с четырьмя этиленоксидными группами используются в качестве эффективных эмульгаторов для минеральных масел, с 20 – 22 группами – в качестве выравнивателей при крашении тканей и т.д.).

Для неионогенных ПАВ характерны следующие свойства: высокие моющие способности и свойства удерживать загрязнения в растворе, даже в отсутствие специальных добавок; хорошие смачивающие и эмульгирующие свойства; химическая стойкость в жесткой воде; хорошая совместимость с различными красителями и ионогенными моющими веществами; легкая биохимическая разлагаемость в сточных водах. Варьирование свойств неионогенных ПАВ достаточно легко осуществляется изменением длины гидрофобной или гидрофильной части молекулы без существенного изменения всей технологии.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ И САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ

5.1. Приведите классификацию ПАВ. Преимущества синтетических моющих веществ по сравнению с жировыми мылами.

5.2. Оптимальными видами сырья для производства сульфонатов являются керосиновые фракции парафинистой нефти, мягкие парафины, выделенные при помощи цеолитов или карбамида. Чем это можно объяснить?

5.3. Приведите общую формулу и общее название поверхностно-активных веществ, укажите область их применения, если процесс получения этого типа ПАВ складывается из следующих стадий: хлорирование парафинов, алкилирование бензола хлоралканом, сульфирование получаемого соединения и его последующая нейтрализация.

5.4. Приведите общую формулу и общее название поверхностно-активных веществ, получаемых при нейтрализации алкилсульфоислоты щелочью. (Получаемые по этой реакции моющие вещества по своим поверхностно-активным и моющим свойствам уступают алкилсульфатам и сульфонолам, особенно при их применении в жесткой воде. Чем ближе находится сульфонатная группа к концу углеродной цепи, тем лучше свойства продукта. Используются данные ПАВ главным образом в виде водных растворов в качестве эмульгаторов, вспомогательных средств, жидких мыл и добавок к другим моющим веществам).

5.5. Чем объясняются лучшие моющие свойства неионогенных ПАВ при применении в холодной воде и ухудшение свойств при повышении температуры воды?

5.6. Биоразлагаемость применяемых ПАВ является одним из важнейших требований к этим соединениям. Современные ПАВ последнего поколения являются органическими соединениями, полностью биохимически разлагающимися до неорганических фрагментов. Каких?

5.7. Приведите реакции получения алкилсульфонатов на основе парафиновых углеводородов. К какому типу ПАВ относятся алкилсульфонаты? Как изменяются их свойства в зависимости от строения?

5.8. Стирку изделий из искусственных, синтетических и смешанных тканей рекомендуется проводить при температуре от 30 °С до 50 – 60 °С. Почему?

5.9 Ткани из любых волокон не рекомендуется стирать мылом, так как:

а) прочность тканей понижается в щелочной среде; б) мыло лучше отмывает при повышенной температуре, а это отрицательно влияет на ткань; в) снижается блеск, мягкость ткани, появляется желтоватый оттенок; г) увеличивается зольность ткани; д) ухудшаются гигиенические свойства ткани.

5.10. Экономически выгодно, и не только в промышленных масштабах, применять неионогенные ПАВ. Почему?

5.11. Максимальная моющая способность растворов ПАВ проявляется: а) при достижении ККМ (критическая концентрация мицеллообразования); б) до ККМ; в) при концентрациях, превышающих ККМ.

5.12. Образованию мицелл ПАВ способствует: а) уменьшение температуры раствора; б) увеличение молярной массы ПАВ; в) увеличение концентрации ПАВ в растворе; г) введение в раствор электролитов.

5.13. Для алкилбензолсульфонатов ККМ с увеличением углеводородного радикала: а) увеличивается; б) уменьшается; в) не изменяется; г) зависит от характеристики катиона.

5.14. Разветвление алкильного радикала в алкилбензолсульфонатах приводит: а) к увеличению ККМ; б) к уменьшению ККМ; в) не влияет на ККМ.

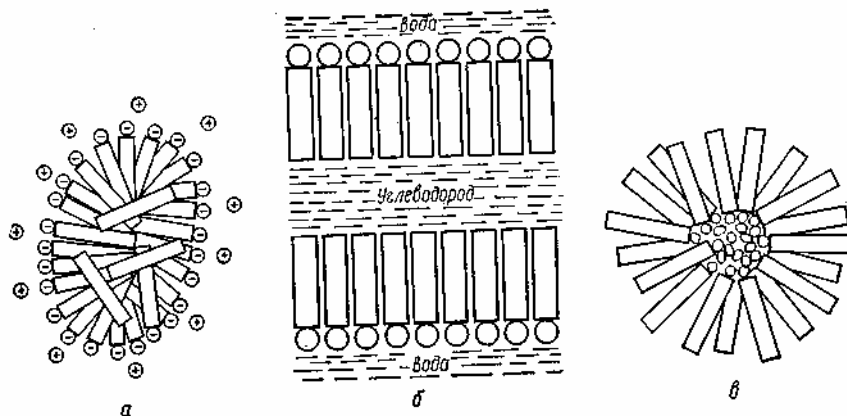
5.15. Для алкилсульфатов ККМ с увеличением углеводородного радикала: а) увеличивается; б) уменьшается; в) не изменяется; г) зависит от характеристики катиона.

5.16. Для определения оптимальной концентрации ПАВ (при которой наблюдается наибольшее моющее воздействие) и, следовательно, для сравнения относительного расхода моющих веществ используют величину: а) молярной массы активного ПАВ; б) ККМ; в) насыпной плотности; г) произведения растворимости активного ПАВ.



5.17. Равновесный процесс растворения нерастворимых в воде веществ мицеллярными растворами называется \_\_\_\_\_.

5.18. Объяснить изображенный фрагмент рисунка:



5.19. Вставьте пропущенные слова:

\_\_\_\_\_ – это вытеснение жидкой фазой какой-либо другой фазы из твердого тела или жидкости. Типичным процессом \_\_\_\_\_ является удаление воздуха из ткани при помощи воды или водного раствора моющего вещества. \_\_\_\_\_ (эмульгирующее, диспергирующее, пенообразующее) действие поверхностно-активных веществ характеризуется их способностью раздроблять и переводить в водный раствор твердые частицы загрязнений в виде суспензий. Большинство синтетических моющих веществ удерживает загрязнения в растворе хуже, чем жировые мыла. Способность удерживать загрязнения возрастает с \_\_\_\_\_ (уменьшением, удлинением) гидрофобной части молекулы, но \_\_\_\_\_ (снижается, увеличивается) при переходе от сульфата к сульфонату; разветвление гидрофобной части \_\_\_\_\_ (увеличивает, снижает) эту способность.

5.20. При повышении температуры растворы многих ПАВ неионогенного типа мутнеют. Чем это можно объяснить?

5.21. Какие вещества (общие формулы) получаются в реакции сульфатирования и в реакции сульфирования органических веществ?

5.22. Рассчитайте расходный коэффициент по бензолу на 1 тонну сульфонола НП-3, если селективность на стадии алкилирования бензола

додециленом составляет 90 %; селективность на стадии сульфирования додецилбензола – 95 %; на стадии нейтрализации сульфокислоты – 97 %. Суммарные потери на всех стадиях производства – 5 %. Объясните положение сульфогруппы в бензольном кольце.

5.23. Для получения в лабораторных условиях первичного алкилсульфата было взято в реакцию 39,5 г н-додецилового спирта и 25 мл (45,9 г) концентрированной серной кислоты. В качестве нейтрализующего агента использовался гидроксид натрия. По окончании эксперимента из реакционной массы было выделено 5,1 г спирта, 2,3 г олефина и 40,8 г пасты алкилсульфата. Рассчитайте конверсию (масс.) спирта. Составьте материальный баланс опыта с учетом образования в процессе реакции воды и потерь. Определите выход алкилсульфата от теоретически возможного.

5.24. Рассчитайте расходный коэффициент по бензолу на 1 тонну сульфонола, если селективность на стадии алкилирования бензола додециленом составляет 90 %; селективность на стадии сульфирования додецилбензола – 95 %; на стадии нейтрализации сульфокислоты – 97 %. Суммарные потери на всех стадиях производства – 5 %.

5.25. При производстве алкилбензолсульфонатов на основе бензола и  $\alpha$ -олефинов применяют  $\alpha$ -олефины ( $C_{10}$ – $C_{14}$ ), полученные при крекинге парафина (мол. масса 450 – 500). Рассчитайте массу олефинов, полученных при крекинге 1000 кг парафина, если конверсия парафина – 80 %, селективность по  $\alpha$ -олефинам ( $C_{10}$ – $C_{14}$ ) – 40 % масс.

5.26. При окислении 113 кг н-цетана получено 36 кг технического цетилсульфоната натрия, не прореагировало 89,8 кг цетана. Определите конверсию цетана. Определите выход технического цетилсульфоната натрия в расчете: а) на исходный цетан; б) на прореагировавший цетан; в) в процентах от стехиометрического выхода цетилсульфоната натрия. Рассчитайте содержание цетилсульфоната натрия и сульфата натрия в полученном техническом цетилсульфонате натрия.

## РАЗДЕЛ 6. ПРОИЗВОДСТВО СПИРТОВ ГИДРАТАЦИЕЙ АЛКЕНОВ

Этиловый и изопропиловый спирт находят широкое применение в народном хозяйстве в качестве растворителей.

Этиловый спирт применяется также в производстве бутадиена, в пищевой и медицинской промышленности, в качестве антифриза и др.

Он является важным промежуточным продуктом органического синтеза (в производстве сложных эфиров, ацетальдегида, уксусной кислоты, хлороформа, диэтилового эфира и других продуктов).

Изопропиловый спирт используется для получения сложных эфиров, ацетона и др.

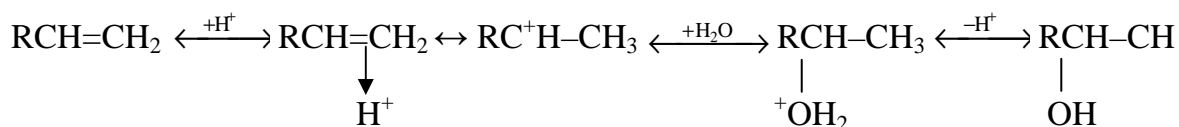
Мировое производство этилового спирта составляет 2,5 млн т/год, изопропилового – 2 млн т/год.

Существуют два промышленных процесса синтеза спиртов из низших олефинов: сернокислотная жидкофазная гидратация и гетерогенно-каталитическая (прямая) гидратация:



Наибольшее распространение в настоящее время получил метод прямой гидратации олефинов.

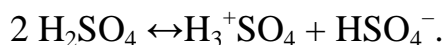
В обоих случаях в реакции участвует промежуточный карбокатион – продукт присоединения электрофильной частицы (протона к олефину):



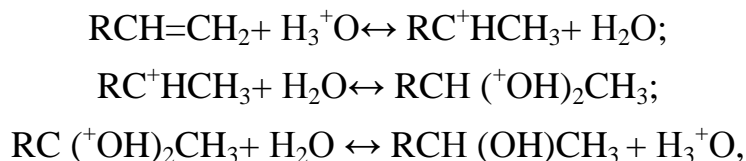
Такое присоединение к  $\alpha$ -олефинам всегда протекает по правилу Марковникова, поэтому в результате всегда образуются только вторичные и третичные спирты (исключение – этанол).

### Сернокислотная гидратация олефинов

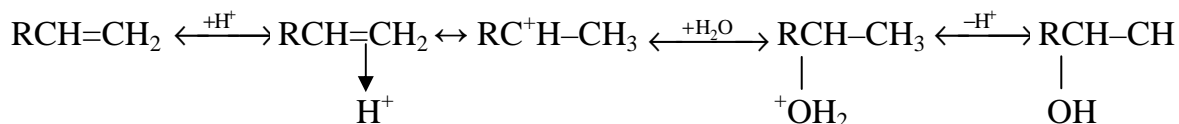
В разбавленных растворах кислот (в случае  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ниже 80 % масс.) протонирующим агентом является ион  $\text{H}_3^+\text{O}$ . В растворах с низким содержанием воды в качестве протонирующего агента выступает кислота в недиссоциированной форме ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или катион, получающийся в результате реакции автопротолиза:



В растворах, содержащих  $\text{H}_3^+\text{O}$ , кислота выступает в качестве катализатора реакции гидратации олефина:

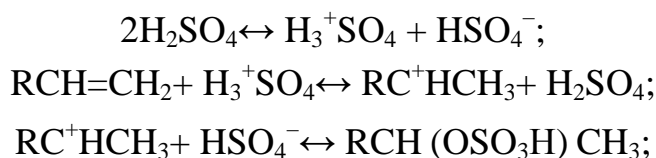


или

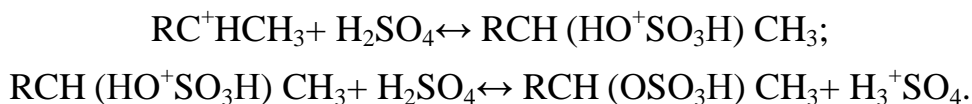


В концентрированных кислотах, в условиях отсутствия свободной воды, серная кислота выступает и как реагент, и как катализатор реакции образования алкилсульфата:

а) реагент



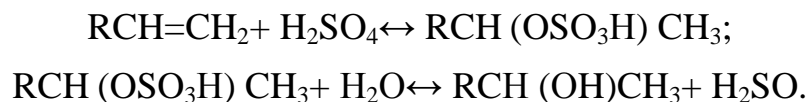
б) катализатор



В этом случае для получения спирта необходимо отдельно проводить гидролиз алкилсульфатов.

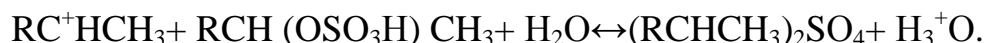
Таким образом, процесс сернокислотной гидратации олефинов обратимый и протекает в две стадии.

Суммарное уравнение реакции:

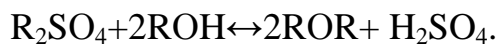


Наряду с целевыми протекает ряд побочных реакций из-за высокой реакционной способности карбкатионов:

а) образование диалкилсульфатов:

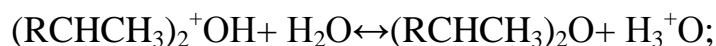


Диалкилсульфаты помимо гидролиза в целевые продукты – спирты частично реагируют с получаемыми спиртами, увеличивая выход простых эфиров:



Образованию диалкилсульфатов способствует повышение давления и концентрации кислоты, а также увеличение соотношения олефин : кислота;

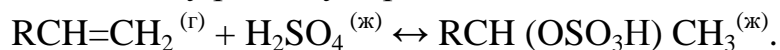
б) образование простых эфиров:



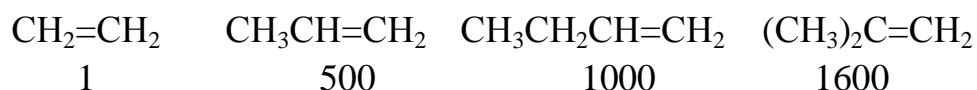
в) образование карбонильных соединений (альдегидов) при дегидрировании спирта;

г) полимеризация олефинов.

Из-за этих побочных реакций при гидратации олефинов наряду со спиртами получают небольшие количества эфиров, альдегидов и полимеров. Кроме того, образование нерасщепляющихся сульфопроизводных приводит к повышенному расходу серной кислоты:



Наиболее низкой реакционной способностью при взаимодействии с серной кислотой обладает этилен. Относительная скорость поглощения разных олефинов 80 %-й серной кислотой меняется следующим образом:



Очевидно, что с увеличением молярной массы олефинов их реакционная способность возрастает. Олефины изостроения также обладают очень высокой реакционной способностью (это свойство используется для извлечения изобутилена из смеси бутиленов). Поскольку олефины в зависимости от молярной массы и строения реагируют с серной кислотой с разной скоростью, для каждого из них подбирают свои условия – концентрацию кислоты, температуру, давление (табл. 6.1).

Таблица 6.1

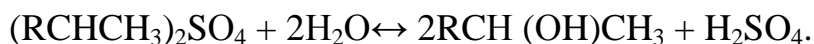
**Условия поглощения олефинов серной кислотой**

Олефины	Концентрация серной кислоты, % масс	Давление, МПа	Температура, °С
Этилен	96 – 98	2,45	65 – 75
Пропилен	70	0,785	65 – 70
Н-бутилен	75 – 85	0,294 – 0,39	45
Изобутилен	65	0,294 – 0,39	30

Абсорбцию олефинов серной кислотой осуществляют в реакторах колонного типа с колпачковыми тарелками, на которых расположены змеевики водяного охлаждения, так как реакция идет с выделением тепла.

Тепло выделяется не только за счет собственно реакции, но также за счет разбавления кислоты водой.

Вторая стадия – гидролиз алкилсульфатов водой осуществляется при нагревании острым паром; одновременно происходит отгонка спирта и разбавление серной кислоты до концентрации, почти вдвое меньшей, чем исходная. Существенной особенностью процесса является расщепление при гидролизе на спирт и кислоту не только моноалкил-, но и диалкилсульфатов:



При избытке олефина количество диалкилсульфата возрастает, а расход кислоты снижается, что очень важно с экономической точки зрения. Обычно 1 моль кислоты поглощает 1,2 – 1,3 моля олефина. Другой особенностью является возможность поглощения олефинов из соответствующих фракций (этан-этиленовой, пропан-пропиленовой и др.) без их концентрирования.

Селективность превращения олефина в спирт при сернокислотной гидратации составляет 85 – 95 %, а общая степень конверсии олефина составляет 98 %.

Исходным сырьем для получения этилового спирта сернокислотной гидратацией этилена служит газообразная этан-этиленовая фракция, содержащая 30 – 50 % этилена, и 95 – 97 % серная кислота. Этиленсодержащий газ подают в реактор – абсорбционную тарельчатую колонну, орошаемую серной кислотой. Газ в виде мелких пузырьков барботирует на тарелках через слой жидкости, где происходит поглощение этилена. Для отвода тепла реакции на каждой тарелке имеется змеевик водяного охлаждения. В колонне поддерживается температура 65 – 75 °С и давление 2,45 МПа. Газ, покидающий колонну, содержит 2 – 6 % этилена. Он проходит скрубберы, орошаемые, соответственно, водой и 5 – 10 %-м раствором едкого натра, для отмывки серной кислоты и нейтрализации. Отмытый газ (этан) направляют на пиролиз.

Из нижней части колонны непрерывно отводится реакционная масса, имеющая примерно следующий состав (в %): этилсульфат – 60 – 80, серная кислота – 10 – 30, диэтилсульфат – 2 – 8, полимеры – 1 – 7, вода и прочие примеси – 2. Эта смесь охлаждается в холодильнике и направляется в гидролизер, куда поступает и вода. Гидролиз проводится при 92 – 96 °С и давлении 0,44 – 0,49 МПа. Из нижней части гидролизера реакционная масса поступает в верхнюю часть отпарной колонны, в низ которой подается острый пар. В нижней части колонны поддерживается температура 125 °С, в

верхней – 110 °С и давление 0,05 МПа. Из нижней части колонны отводится 45 – 47 %-я кислота, поступающая на упаривание до 90 %-й концентрации. Пары спирта и других продуктов направляются в колонну, где отгоняется спирт-сырец. В эту колонну для нейтрализации серной кислоты вводят 5 %-й раствор едкого натра.

Спирт-сырец содержит 25 – 35 % этанола, 3 – 5 % диэтилового эфира, 60 – 65 % воды и 0,05 % полимеров. Его направляют на ректификацию для получения 95 – 96 %-й концентрации  $C_2H_5OH$ . Выход этанола-ректификата составляет 85 % от стехиометрического. Кроме того, получается диэтиловый эфир с выходом до 7 %.

*Изопропиловый спирт* получают по аналогичной схеме, но в более мягких условиях. Выход спирта достигает 85 – 94 % от стехиометрического. При этом образуется 5 – 6 % диизопропилового эфира и некоторое количество полимеров.

*Бутиловые спирты* получают на основе бутан-бутиленовой фракции. Н-бутилены абсорбируются 75 %-й кислотой, а изобутилен – 50 %-й. Выход бутиловых спиртов достигает 90 % от стехиометрического. Сернокислотной гидратацией н-бутиленов получают в основном втор-бутиловый спирт, который используется для получения метилэтилкетона.

Сернокислотная гидратация олефинов – распространенный метод получения спиртов. Однако недостатком метода является участие больших количеств серной кислоты и ее разбавление, а отсюда – необходимость ее упаривания, перекачки больших объемов и др. Все это связано с коррозией аппаратуры и большими капитальными затратами на сооружение технологических установок.

### **Прямая гидратация олефинов в спирты**

Катализаторами прямой гидратации могут служить разбавленные (10 – 30 %) растворы серной или фосфорной кислот, но в условиях высоких температур и давлений эти кислоты являются весьма агрессивными средами.

В качестве твердых катализаторов используются обычно фосфорная кислота и ее соли (простые и сложные фосфаты) на носителях, таких как алюмосиликаты, силикагели, цеолиты и т.д.; значительная часть фосфорной кислоты (до 35 %) находится в свободном состоянии.

Недостатками процесса гидратации на фосфорно-кислотных катализаторах являются:

- сильная коррозия аппаратов;

– унос кислоты в парообразном состоянии потоком реакционной газовой смеси.

Для проведения процесса применяются и нелетучие катализаторы на основе оксидов металлов (например,  $Al_2O_3$ ,  $W_2O_3$ ,  $TiO_2$  и др.), активированных различными добавками. Для гидратации высших олефинов (например, изобутилена) применяют ионообменные смолы.

При прочих равных условиях в присутствии твердых катализаторов процесс протекает значительно медленнее, чем в присутствии жидких, но зато значительно уменьшается или даже исключается коррозия.

Снижение скорости можно компенсировать повышением температуры, но в этом случае снижается выход спирта и повышается выход побочных продуктов (эфиров, полимеров и др.).

Наиболее разработанным применительно к имеющимся промышленным установкам в настоящее время является процесс газофазной гидратации:



Этот экзотермический процесс протекает с уменьшением объема и, следовательно, снижение температуры и повышение давления способствуют увеличению равновесного выхода этанола.

Факторы процесса

### 1. Качество сырья

В качестве исходного продукта применяется 98 %-й этилен. Так как примеси (этан, метан, водород и др.) накапливаются в рециркулирующем газе, предусматривается отвод примесей с частью рециркулирующего газа (отдувка на установку газоразделения), которая составляет около 13 % от подачи свежего этилена. Концентрация рециркулирующего этилена должна быть не менее 85 %.

### 2. Температура

Выбор температуры лимитируется скоростью реакции и активностью применяемых катализаторов. Зависимость равновесного выхода этанола от температуры и давления процесса приведена в табл. 6.2.

Активность фосфорнокислого катализатора очень невысокая. Только при температуре 280 – 300 °С ее можно считать приемлемой для промышленных условий. При этих температурах степень конверсии этилена достигает лишь 4 – 5 %, а при более низких температурах она еще меньше. Кроме того, при более высокой температуре в значительной мере развиваются побочные процессы – полимеризации этилена, усиленное образование эфира и др.



Таблица 6.2

**Равновесный выход этанола для эквимолярной смеси этилена и водяного пара**

Температура, °С	Равновесный выход этанола, %			
	0,5 МПа	0,8 МПа	1,0 МПа	1,5 МПа
150	53,0	65,0	67,0	74,0
200	30,5	38,7	45,0	54,0
250	14,1	21,4	20,0	35,0
300	6,7	1,03	12,5	18,3
350	3,5	5,6	7,0	12,2

Температура – важнейший параметр, определяющий не только скорость, но и общее давление процесса, а значит, и конверсию этилена, и другие показатели.

*3. Мольное соотношение воды и этилена*

С увеличением отношения  $H_2O : C_2H_4$  до 0,7 – 0,75 степень конверсии этилена возрастает, но при дальнейшем его увеличении она снижается, так как от соотношения  $H_2O : C_2H_4$  зависит и активность катализатора гидратации. Оптимальная концентрация фосфорной кислоты в жидкостной пленке на пористом носителе составляет 83 – 85 %. Эта величина зависит от парциального давления водяного пара, которое определяется общим давлением в системе и мольным отношением вода : этилен (парциальное давление зависит от концентрации вещества в паровой фазе и общего давления в системе). Оптимальная концентрация фосфорной кислоты наблюдается при соотношении  $H_2O : C_2H_4 = 0,75 : 1$ . С дальнейшим ростом этого соотношения возрастает количество воды в пленке, уменьшается концентрация кислоты и снижается степень конверсии этилена.

*4. Давление*

В парофазном процессе низкая по сравнению с этиленом летучесть воды имеет решающее значение для определения давления процесса. А оно, при прочих равных условиях, зависит от парциального давления воды, т.е. тоже от температуры.

Повышение давления благоприятствует реакции гидратации, причем оптимальное давление составляет 6,7 – 8 МПа. Это давление, кроме того, связано с процессом абсорбции этилена фосфорной кислотой. Повышение давления выше этих значений без одновременного увеличения температуры процесса может привести к конденсации водяного пара, что недопустимо.

В настоящее время процесс гидратации этилена реализуется в промышленности обычно при следующих условиях:

- $t = 280 - 300$  °С;
- $P = 8,0$  МПа;
- мольное соотношение пары воды : этилен =  $0,7 - 0,8$ ;
- катализатор – фосфорная кислота и фосфаты на алюмосиликате или силикагеле при содержании  $H_3PO_4$  до 35 % в свободном состоянии;
- объемная скорость циркулирующего газа  $1800 - 2000$  ч<sup>-1</sup>, что соответствует
- продолжительности контакта  $18 - 20$  с;
- и производительности  $180 - 200$  кг этанола с  $1$  м<sup>3</sup> катализатора в 1 час.

При этих условиях этилен расходуется примерно следующим образом: 95 % – на образование этанола; 2 – 3 % – этилового эфира; 1 – 2 % – ацетальдегида; 1 – 2 % – полимеров и других продуктов.

Максимальный выход (равновесный) за один проход составляет около 10 % (практически – около 5 %), что обуславливает необходимость циркуляции реакционной газовой смеси через слой катализатора, кратность достигает 20.

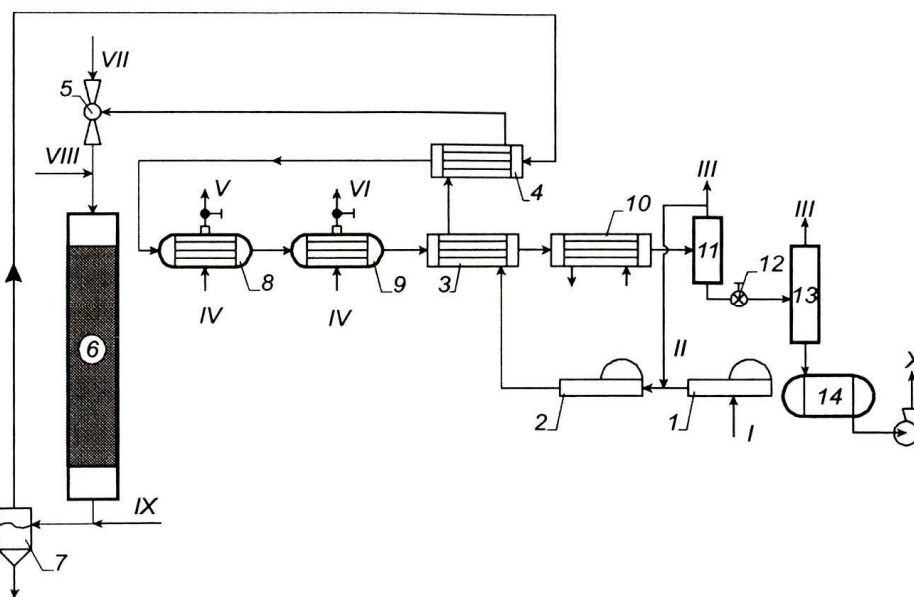
Сравнительно невысокая теплота реакции позволяет реализовать процесс в адиабатическом реакторе колонного типа. Выделяющаяся теплота реакции повышает температуру реагирующего газового потока на  $15 - 20$  °С, что допустимо.

Из рециркулирующей реакционной газовой смеси необходим непрерывный отвод получаемого этанола. Удаление этанола производится методом конденсации, при этом вода как менее летучий компонент конденсируется с большей полнотой. Поэтому возникает острая необходимость в обеспечении возможно более полной утилизации тепла непрореагировавшего водяного пара путем эффективного теплообмена между потоками, выходящими из реактора и входящими в него газовыми смесями, а также путем генерации вторичного водяного пара в котлах-утилизаторах.

Несмотря на весьма малую летучесть фосфорной кислоты, унос ее в виде паров при такой значительной рециркуляции реакционной газовой смеси и высокой температуре достигает  $0,4 - 0,5$  кг/ч с  $1$  м<sup>3</sup> катализатора, что может вызывать коррозию аппаратуры и ограничивает длительность нормальной работы катализатора до  $500 - 600$  часов. В связи с этим применяется непрерывная подача свободной фосфорной кислоты в реакционную смесь на входе в реактор, нейтрализация ее щелочью на выходе из ре-

актора и регенерация фосфорной кислоты из полученных при нейтрализации солей. Это позволило увеличить длительность работы катализатора до 1500 ч, заметно сократить расход фосфорной кислоты и значительно уменьшить коррозию оборудования. Такой процесс можно проводить в стальной аппаратуре (только основной аппарат – стальной реактор следует обкладывать внутри медными листами).

Технологическая схема процесса прямой гидратации этилена приведена на рис. 6.1.



IV

Рис. 6.1. Технологическая схема прямой гидратации этилена:

- 1 – компрессор свежего этилена; 2 – компрессор газовой смеси; 3 – теплообменник (газ – конденсирующий пар); 4 – теплообменник (газ – газ); 5 – паровой инжектор; 6 – реактор; 7 – солеотделитель; 8, 9 – котлы-утилизаторы; 10 – конденсатор-холодильник; 11 – сепаратор высокого давления; 12 – дроссельный вентиль; 13 – сепаратор низкого давления; 14 – сборник этанола-сырца;
- I – свежий этилен; II – рециркулирующий газ; III – газы отдувки; IV – конденсат водяного пара; V – водяной пар ( $p = 0,5$  МПа); VI – водяной пар ( $p = 0,25$  МПа); VII – водяной пар ( $p = 8$  МПа); VIII – подпитка  $H_3PO_4$ ; IX – раствор щелочи NaOH; X – этанол-сырец на ректификацию

С помощью компрессора свежий этилен подается во всасывающую линию циркуляционного компрессора 2, из которого рециркулирующая газовая смесь через теплообменники 3 и 4 направляется в инжектор 5 на смешение с водяным паром ( $T = 450$  °С;  $P = 8,0$  МПа). После инжектора 5 реакционная газовая смесь при температуре 280 – 300 °С смешивается с подаваемой фосфорной кислотой («подпитка» реактора) и поступает на верх колонного реактора 6, заполненного слоем (до 8 – 9 м) катализатора.

На выходе, в нижней части реактора, газовый поток смешивается с подаваемым раствором щелочи для нейтрализации уносимой из реактора фосфорной кислоты и через солеотделитель 7 направляется в систему теплообмена с целью максимальной регенерации тепла (аппараты 4, 8, 9 и 3). Из теплообменника 3 газовый поток направляется в холодильник 10, где завершается конденсация паров воды и этанола. Далее газожидкостная смесь сепарируется в аппарате 11, газ рециркулирует в компрессор 2, причем часть его отводится («отдувка») на установку разделения для регенерации этилена. Из сепаратора высокого давления 11 через дроссельный вентиль 12 конденсат направляется в сепаратор низкого давления 13, где из него выделяется растворенный под давлением газ, который отводится для выделения этилена. Конденсат (этанол-сырец) собирается в приемник 14, откуда откачивается на ректификацию.

В приведенной технологической схеме утилизация прореагировавшей смеси производится в сложной и громоздкой системе теплообмена, включающей котлы-утилизаторы. Но возможны и более простые решения.

Более совершенная схема процесса приведена на рис. 6.2.

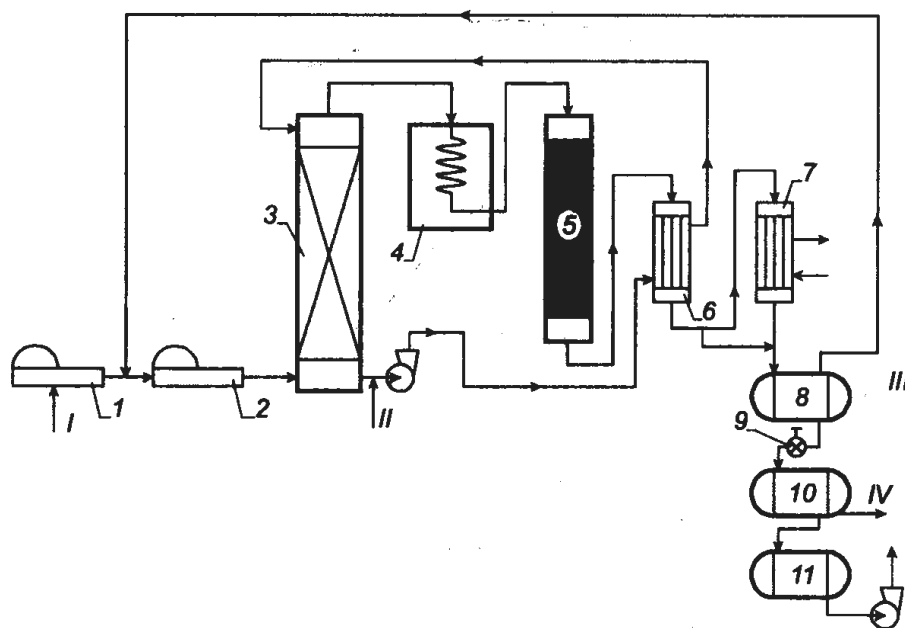


Рис. 6.2. Технологическая схема прямой гидратации этилена с рекуперацией тепла потоков: I – компрессор свежего этилена; 2 – компрессор газовой смеси; 3 – сатурационная колонна; 4 – печь для перегрева смеси; 5 – реактор; 6 – теплообменник газ – вода; 7 – конденсатор этанола-сырца; 8 – сепаратор высокого давления; 9 – дроссельный вентиль; 10 – сепаратор низкого давления; 11 – сборник этанола-сырца; I – свежий этилен; II – горячая вода с установки ректификации; III – инертные газы; IV – отдувочные газы низкого давления

Предлагаемые решения:

– насыщение потока этилена парами воды в скруббере, орошаемом горячей водой (сатурационная башня). Для этой цели может быть использована горячая вода, рециркулирующая с установки ректификации этилена. Температура смеси на выходе – 215 °С.

– необходимый перегрев приготовленной таким способом смеси до 275 – 280 °С может быть осуществлен в печи с огневым нагревом.

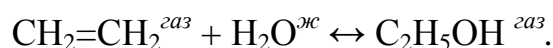
*Преимущества схемы:* уменьшается громоздкость установки за счет исключения котлов-утилизаторов и некоторых других теплообменников; исключается расход перегретого водяного пара высокого давления; существенно уменьшается сброс горячей воды в связи с рециркуляцией ее в процессе гидратации.

Одним из основных направлений модернизации этого процесса является поиск и применение более активных (лучше нейтральных) катализаторов. Однако следует иметь в виду, что снижение температуры процесса (вследствие большей активности катализатора) должно обязательно сопровождаться и снижением парциального давления паров воды для предотвращения их конденсации. Если при этом соблюдать эквимолярное или близкое к нему соотношение этилен / водяной пар, то и общее давление должно быть снижено.

В США пущен завод по производству этанола мощностью 250 тыс. т/год, на котором применяется новый нейтральный оксидный катализатор (TiO<sub>2</sub> на ZnO) повышенной активности и селективности. Процесс протекает при температуре 220 °С и давлении ≈5,0 МПа. Конверсия этилена при работе с указанным катализатором составляет ≈10 %.

Применение такого катализатора позволяет резко сократить (≈ в 2 раза) циркуляцию газовых потоков, сделать менее громоздкой систему теплообмена, исключить всю технологию «подпитки», нейтрализации и регенерации фосфорной кислоты и т.д. Высокая селективность процесса позволит упростить установку разделения, сведя ее к одной колонне ректификации этанола. Однако есть принципиальный недостаток – снижение температуры процесса обуславливает снижение давления, что является неблагоприятным фактором для процесса.

Кардинальный путь совершенствования процесса – это разработка жидкофазного варианта:



Теплота реакции очень мала, поэтому конверсия почти не зависит от температуры. Следовательно, с целью достижения приемлемой скорости процесс можно проводить и при повышенной температуре, не опасаясь большого снижения конверсии. Однако диапазон рабочих температур здесь резко ограничен значениями критических температур воды (~374 °С) и этанола (~243 °С). Только в этом узком интервале температур (243 – 374 °С) термодинамически могут сосуществовать газообразный этанол и жидкая вода. Чтобы вода не испарялась, давление должно быть выше критического давления воды (при 374 °С это 21,7 МПа). Критическая температура этилена (9,7 °С) значительно меньше и не определяет рабочей температуры процесса.

Конверсия не должна зависеть в этом процессе от давления (по уравнению реакции). Однако она увеличивается с повышением давления, потому что увеличивается растворимость этилена в воде, что способствует диффузии его через воду к поверхности катализатора, то есть ускоряет процесс. В благоприятную сторону изменяется соотношение летучестей реагентов. При 250 °С и 30 МПа теоретически можно за проход получить 60 %-й выход этанола (практически 30 – 40 %).

Процесс можно проводить в реакторе колонного типа, совмещенном с ректификацией в присутствии какого-либо твердого катализатора, сформованного в виде насадки, пригодной одновременно и для проведения ректификации (кольца Рашига).

Изопропиловый спирт в промышленности получают главным образом методом сернокислотной гидратации, однако ведутся работы и по осуществлению прямой гидратации пропилена. Описан жидкофазный процесс прямой гидратации пропилена с участием твердого катализатора – катионообменной смолы с использованием исходного 92 %-го пропилена при мольном соотношении вода(ж) : пропилен = 12,5 – 15,0. При температуре 130 – 150 °С и давлении 6 – 10 МПа конверсия пропилена достигает 75 % при весьма незначительном образовании побочных продуктов, т.е. высоком выходе спирта.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ И САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ

6.1. Приведите механизм реакции прямой гидратации олефинов, укажите промежуточные  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы, образующиеся при протонировании олефина.

6.2. Приведите механизм и схемы реакций, протекающих в процессе сернокислотной гидратации олефинов:

а) если концентрация серной кислоты более 80 %;

б) если концентрация серной кислоты менее 80 %.

Укажите стадии, преимущества и недостатки промышленного процесса сернокислотной гидратации олефинов.

Преимущества и недостатки технологии сернокислотной гидратации олефинов в спирты.

6.3. Объясните, чем обусловлены следующие особенности процесса прямой гидратации этилена в спирт:

- осуществление многократной циркуляции этилена;
- в качестве исходного сырья применение этилена со степенью чистоты 99,8 – 99,9 %;
- ограничение повышения давления;
- необходимость проведения процесса в эквимолярном или близком к нему соотношении этилен : водяной пар;
- возможность применения адиабатического реактора;
- целесообразность «подпитки» поступающей в реактор газосырьевой смеси свежей фосфорной кислотой;
- необходимость нейтрализации потока газопродуктовой смеси, выходящей из реактора.

6.4. Определите степень конверсии реагентов, если уравнение процесса таково:



6.5. Газофазную гидратацию этилена проводят при давлении около 8,0 МПа, пропилена – 2 МПа (и то, и другое – в присутствии фосфорно-

кислого катализатора или твердого вольфрамового, представляющего собой оксиды вольфрама, промотированные оксидом цинка и нанесенные на активированный силикагель). Однако процесс гидратации изобутилена можно провести в сравнительно мягких условиях в присутствии катионно-обменных смол (например, КУ-2) – температура – 90 – 100 °С, давление – 1,0 – 1,5 МПа. Дайте этому объяснение. (Кроме того, если гидратации подвергаются бутан-бутиленовую фракцию, то в указанных условиях в реакцию вступает только изобутилен).

6.6. В лабораторных условиях была проведена гидратация 120 мл изобутилена (плотность жидкого изобутилена – 0,590 г/см<sup>3</sup>). В результате была получена азеотропная смесь *трет*-бутилового спирта с водой массой 95 г и выделился непрореагировавший изобутилен объемом 5 л (объем измерен при температуре 20 °С). Определите конверсию изобутилена (% масс.) и выход спирта в % (масс.) от теоретически возможного.

*Справочные данные:* трет-бутиловый спирт (2-метилпропанол-2) – жидкость с температурой кипения 82,4 °С; температура плавления – (+25,6 °С); с водой образует азеотропную смесь, которая состоит из 78 % (масс.) спирта и 22 % (масс.) воды; температура кипения азеотропной смеси – (+81 °С).

6.7. Рассчитайте расход реагентов, загрузку реактора на 100 %-й этилен и количество получаемых продуктов при прямой гидратации этилена, если расход установки по этиловому спирту – 12 т/ч; распределение этилена на образование продуктов (селективность, % масс.): этилового спирта  $C_1 = 95,5$ , диэтилового эфира  $C_2 = 2$ ; ацетальдегида  $C_3 = 1,5$ ; полимеров  $C_4 = 1,0$ ; мольное соотношение водяной пар : этилен = 0,7 : 1; конверсия этилена – 4,5 %.

6.8. Для получения дивинила из этилового спирта на алюмоцинковом катализаторе в лабораторных условиях было взято 65 мл 80 %-го раствора этилового спирта ( $\rho_{20}^4 = 0,8314$ ). Использование разбавленного спирта снижает закоксовывание катализатора. В результате реакции объем выделившегося газа составил 11,5 л (температура – 20 °С, давление – 0,099 МПа), количество жидких органических продуктов в ловушках – 5,4 г, масса водно-спиртового конденсата – 25,8 г. При помощи метода ГЖХ был установлен состав газа:



Компонент	Содержание, % об.
CO <sub>2</sub>	5,4
H <sub>2</sub>	3,9
CH <sub>4</sub>	3,6
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>15,9</b>
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>60,1</b>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4,9
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6,2
Всего	100

Рассчитайте конверсию спирта, выход бутадиена-1,3 на 100 %-й пропущенный спирт и селективность процесса. Принять, что водно-спиртовой конденсат содержит неразложившийся спирт и воду (образующуюся при разложении спирта на этилен и бутадиен).

6.9. Этанол получают прямой гидратацией этилена на установке суточной производительностью 260 тонн технического этанола (массовая доля спирта – 0,924). Определите число реакторов-гидрататоров с объемом 10 м<sup>3</sup> катализатора в каждом для обеспечения этой производительности, если степень конверсии этилена за один проход через катализатор составляет 4,3 %. Селективность по этанолу – 95 %. Объемная скорость подачи этилена – 2000 ч<sup>-1</sup>.

6.10. Прямую гидратацию пропилена в изопропанол осуществляют в четырехполочном реакторе внутренним диаметром 1,6 м. На каждой полке расположен сульфокатионитный катализатор слоем высотой 1,8 м. Вода и пропилен поступают на гидратацию в мольном соотношении 14,5 : 1, вода расходуется только на образование изопропанола. Определите массовую долю изопропанола в воде на выходе из реактора, если производительность 1 м<sup>3</sup> катализатора равна 100 кг изопропанола в час, степень конверсии пропилена – 75 %, а селективность по изопропанолу – 96,4 %.

6.11. В лабораторных условиях сернокислотной гидратацией пропилена было получено 32,16 мл азеотропной смеси изопропилового спирта с водой (плотность  $\rho_{20}^4 = 0,8157$ ,  $n_D^{20}$  азеотроп. смеси = 1,3721,  $n_D^{20}$  изопропилового спирта = 1,3776). Определите конверсию пропилена и выход чистого изопропилового спирта от теоретически возможного (на прореагировавший пропилен). Условия проведения опыта следующие: расход пропи-

ленсодержащего газа – 320 мл/мин, содержание пропилена в пропиленсодержащем газе – 25 % об., температура – 20 °С, продолжительность опыта – 2,5 часа, количество непрореагировавшего пропиленсодержащего газа – 12,65 л, содержание пропилена в нем – 13,5 % об.

6.12. Производительность реактора окислительного дегидрирования метанола равна 3500 кг/ч формалина, массовая доля формальдегида в котором равна 37,5 %. В реактор поступает метанола-воздушная смесь (мольное соотношение метанола и кислорода равно 1 : 0,3) с объемной скоростью 24000 ч<sup>-1</sup>. Определите объем катализатора в реакторе, если степень конверсии метанола в формальдегид равна 76,2 %.

6.13. При прямой гидратации этилена селективность по этанолу составляет 96 %. Определите степень конверсии этилена, если на гидратацию подано 28000 м<sup>3</sup> газа, объемная доля этилена в котором 85 %, а масса полученного этанола равна 2100 кг.

6.14. Этанол получают прямой гидратацией этилена на установке суточной производительностью 260 т технического этанола, массовая доля С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН в котором равна 92,4 %. Определите число реакторов-гидрататоров (объем катализатора в каждом 10 м<sup>3</sup>) для обеспечения этой производительности, если степень конверсии этилена за один проход через катализатор равна 4,3 %, селективность по этанолу 95 %, а объемная скорость подачи этилена составляет 2000 ч<sup>-1</sup>.

6.15. На установке полимеризации в присутствии ортофосфорной кислоты перерабатывают 15000 кг пропан-пропиленовой фракции в час, массовая скорость подачи сырья – 0,9 ч<sup>-1</sup>. Определите число слоев катализатора, если диаметр реактора полочного типа 2 м, а высота одного слоя катализатора 1,35 м. Насыпная плотность катализатора 1000 кг/м<sup>3</sup>.

## РАЗДЕЛ 7. ПРОИЗВОДСТВО ПРОСТЫХ ЭФИРОВ (ВЫСОКООКТАНОВЫХ ДОБАВОК К БЕНЗИНАМ) НА ОСНОВЕ ОЛЕФИНОВ И СПИРТОВ

Спрос на высококачественный бензин в условиях ужесточения экологических стандартов, ограничивающих в составе автобензинов содержание ароматических углеводородов, обусловил развитие процессов производства высокооктановых компонентов бензина – изомеризации пентангексановой фракции, алкилирования изобутана олефинами, процесса димерсол, синтеза кислородсодержащих соединений (спиртов, эфиров) и др.

Мощности производства высокооктановых компонентов бензина в составе мировой нефтепереработки за десять лет увеличились на 30,4 % (в пересчете на метилтретбутиловый эфир – МТБЭ).

*Каталитическое алкирование спиртов трет-изоолефинами* – (в нефтепереработке употребляется термин «этерификация») – это процесс получения *оксигената* – диакилового эфира, высокооктановой добавки к бензинам. Использование простых эфиров позволяет не только улучшить октановые характеристики бензина, но и снизить в нем содержание компонентов с высоким давлением насыщенных паров, повысить эффективность сгорания топлива.

Характерные свойства некоторых высокооктановых кислородсодержащих соединений приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

**Физико-химические характеристики кислородсодержащих соединений –  
высокооктановых компонентов бензинов**

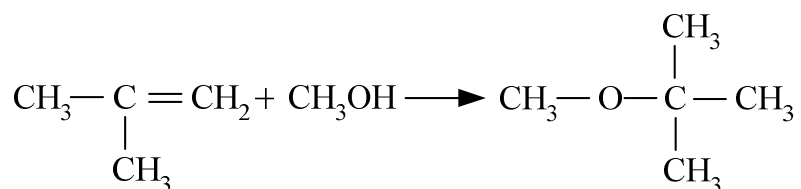
Показатели	Этанол	Изопропиловый спирт	Метанол	МТБЭ	МТАЭ*
Температура кипения, °С	78,5	82,4	64,6	55,4	86,3
Относительная плотность	0,79	0,78	0,79	0,74	0,77
Молярная масса, кг/кмоль	46,07	60,09	32,04	18,2	15,7
Теплота сгорания, кДж/кг	26945	33300	22707	35220	39392
Теплота испарения, кДж/кг	839	666	536	337	326
Октановый индекс смешения **	109	106	100	106	102
Максимально допустимая объемная доля в автобензине, % об.	5	10	7	15	15

\* – метилтретамилловый эфир;

\*\* октановый индекс – 1/2 (ОЧ (исследовательский метод) + ОЧ (моторный метод)).

Одним из наиболее распространенных компонентов, повышающих октановое число легких фракций бензинов, является МТБЭ (метилтретбутиловый эфир). При его использовании не возникает трудностей, связанных с расслоением в присутствии следов воды; он может быть введен в состав товарного бензина непосредственно на НПЗ, последующие операции транспорта и хранения бензина не требуют в отличие от метанола соблюдения каких-либо особых мер предосторожности. Метилтретбутиловый эфир отличается высокими октановыми характеристиками, хорошо совместим с углеводородами, входящими в состав бензина, не оказывает отрицательного влияния ни на летучесть автобензинов, ни на эксплуатационные показатели работы двигателей.

Метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) получают взаимодействием метанола с изобутиленом:



Синтез МТБЭ можно осуществлять как в паровой, так и в жидкой фазе в зависимости от давления. В паровой фазе выход МТБЭ значительно ниже, чем в жидкой (86 – 90 %), хотя выше селективность. Технология действующих промышленных производств МТБЭ и высших *трет*-алкиловых эфиров базируется на жидкофазном синтезе.

В связи с высокой избирательностью реакции этерификации относительно олефинов с двойной связью у третичного атома углерода в качестве сырья для получения МТБЭ и ЭТБЭ могут использоваться практически любые фракции C<sub>4</sub> (бутан-бутиленовые фракции – ББФ) с установок пиролиза, коксования и каталитического крекинга, содержащие 10 – 60 % изобутилена.

Ресурсы изобутилена для производства МТБЭ и ЭТБЭ можно увеличить за счет *n*-бутана, содержащегося в попутных нефтяных газах или газоконденсатах, используя процесс дегидрирования *n*-бутана в бутилены и последующей их изомеризации в изобутилен, или *n*-бутан может быть превращен в изобутан на установках изомеризации и далее дегидрирован в изобутилен.

Для производства МТАЭ в качестве сырья используют амилены, содержащиеся в продуктах крекинга, коксования и побочных продуктах пиролиза.

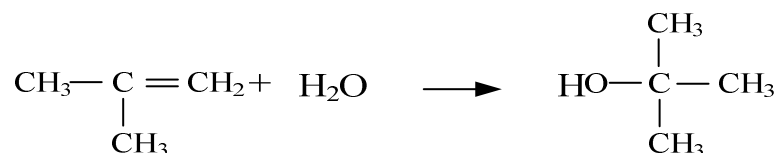
В качестве сырья для производства смеси эфиров применяются олефиносодержащие фракции C<sub>4</sub>–C<sub>6</sub> установок каталитического крекинга или пиролиза углеводородов в присутствии водяного пара. Процесс производства простых эфиров из изоалкенов и спиртов позволяет переходить от сырья C<sub>4</sub> к C<sub>5</sub> и от метилового спирта к этиловому и получать отдельно МТБЭ, ЭТБЭ, МТАЭ или смешанные эфиры. Метилловый спирт используют для синтеза МТБЭ, МТАЭ, а этиловый – для получения ЭТБЭ. Сырьем для получения ДИПЭ служат пропилен и вода.

Синтез эфиров – экзотермическая каталитическая реакция. Тепловой эффект реакции синтеза МТБЭ составляет 40,6 кДж/моль. Реакция алкирования спиртов олефинами катализируется кислотными катализаторами и протекает по цепному кабоний-ионному механизму. Равновесие реакции смещается в сторону получения целевого продукта при повышении давления, увеличении соотношения спирта к алкену и снижении температуры. При одинаковой температуре и равном мольном соотношении конверсия изоалкенов в эфиры снижается при увеличении длины углеводородной цепи.

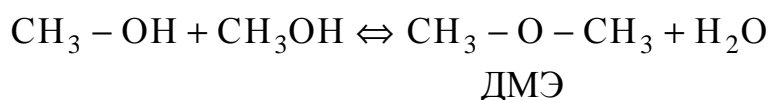
Побочные продукты образуются в незначительном количестве за счет олигомеризации олефинов, межмолекулярной дегидратации спиртов и гидратации *трет*-алкенов.

*Побочные реакции при синтезе МТБЭ:*

– гидратация изобутилена с образованием третбутилового спирта:



– образование диметилового эфира (ДМЭ) и воды:



(Диметилловый эфир имеет низкую температуру кипения, поэтому отделяется вместе с легкими углеводородами и не содержится в товарном МТБЭ).

С ростом температуры возрастает скорость реакции, но снижается глубина превращения реагентов. Поскольку с повышением температуры равновесие смещается в сторону разложения эфиров, усиливается роль побочных реакций, обладающих более высокой энергией активации по сравнению с основными реакциями. Понижение температуры сдвигает равновесие в сторону образования эфира, но в этом случае требуется

большая загрузка катализатора. На практике реакцию проводят при температуре 50 – 90 °С. При этом в качестве сырья можно использовать бутиленовые фракции, освобожденные только от бутадиена, поскольку в описанных условиях н-бутилены не вступают во взаимодействие с метанолом.

Таким образом, к сырью процесса предъявляются жесткие требования по содержанию влаги, которая приводит к гидратации изоалканов в третичные спирты. Учитывается также возможность протекания побочных реакций при низком соотношении метанол : алкен – возможна полимеризация *трет*-алкенов, а при высокой температуре и высокой концентрации метанола идет межмолекулярная дегидратация метанола с образованием диметилового эфира.

#### *Катализаторы синтеза МТБЭ*

Для синтеза простых эфиров возможно применение гомогенных и гетерогенных катализаторов кислотного-основного типа.

В качестве гомогенных катализаторов были предложены минеральные кислоты – серная, фосфорная, соляная, борная, органические сульфокислоты и др. Серная кислота – наиболее сильный катализатор. При синтезе МТБЭ с использованием 10 – 50 %-го раствора  $H_2SO_4$  при температуре 50 – 120 °С и давлении 1 – 2 МПа конверсия изобутилена в эфир составляет 93 – 98 %.

Фосфорная, борная, органические кислоты более слабые и требуют повышения температуры реакции до 150 °С, что неблагоприятно по термодинамическим условиям.

*Гомогенные катализаторы* являются коррозионноактивными, что влияет на выбор материала основного оборудования, обуславливают наличие стадии выделения катализатора из реакционной смеси, неблагоприятно влияют на экологические характеристики процесса. Эти недостатки в значительной степени могут быть устранены с использованием гетерогенных катализаторов.

В качестве гетерогенных катализаторов предложены оксидные катализаторы как кислого (оксиды алюминия, железа, никеля, ванадия и др. металлов в присутствии минеральных кислот), так и основного характера (оксид магния в присутствии гидроксида калия, активированного угля и др.).

Недостатком этих катализаторов является более слабый характер их каталитического действия по сравнению, например, с серной кислотой, необходимость повышения температуры (около 100 °С).

Наиболее распространенными и эффективными катализаторами синтеза простых эфиров являются сульфокатиониты со стиролдивинилбензольной матрицей или ионообменная смола, полученная сульфированием сополимера стирола и дивинилбензола. Используются сульфокатионы гелевой структуры с невысокой удельной поверхностью (около  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и макропористые с развитой удельной поверхностью ( $20 - 400 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Этот катализатор обладает сильными кислотными свойствами и в сочетании с оптимальными рабочими условиями обеспечивает высокий выход МТБЭ, обеспечивает высокую селективность реакции по обоим компонентам.

Недостатком сульфокатионитов является создание большого гидродинамического сопротивления слоя катализатора в реакторе.

Однако уже разработаны высокоэффективные формованные ионнообменные катализаторы с большим размером гранул и высокой механической прочностью. Для получения необходимой совокупности катализирующих, массообменных и гидродинамических свойств разработан отечественный высокоэффективный формованный катализатор КИФ-2, имеющий большие размеры гранул и высокую механическую прочность. В последние годы разработаны процессы получения эфиров на цеолитах типа СВК.

Температура этерификации *трет*-алкенов –  $60 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$  при использовании в качестве катализаторов кислых ионообменных смол, и  $90 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$  при применении цеолитных катализаторов.

В связи с этим довольно высокие требования предъявляются к сырью процесса по составу и количеству серо- и азотсодержащих и неуглеродородных примесей. Наличие вредных примесей в сырье приводит к снижению срока службы катализатора в реакторах синтеза простых эфиров.

Соли, слабокислые соединения, сильные основания являются вредными примесями, которые воздействуют на сульфогруппы ионообменных смол. К вредным примесям относятся гидроокись натрия, моноэтаноламин, появляющиеся после очистки сырья от сернистых соединений; аммиак, низшие амины, диметилформамид, ацетонитрил и др. Если в сырье, поступающем в реактор, присутствуют какие-либо из перечисленных выше примесей, происходит нейтрализация сульфокислоты. Скорость реакции этерификации прямо пропорциональна концентрации сульфогрупп, при их нейтрализации происходит снижение скорости реакции, соответственно, глубины превращения сырья.

Деактивация катализатора также происходит при увеличении температуры процесса выше  $120 - 130 \text{ }^\circ\text{C}$ , так как при этом идет активное удаление сульфогрупп из катализатора.

Деактивацию катализатора вызывает бутадиен, если он присутствует в сырье. В результате димеризации бутадиена в порах катионита физические характеристики катализатора изменяются, что приводит к понижению глубины превращения сырья и увеличению перепада давления на слое катализатора. Поэтому в технологической схеме процесса синтеза МТБЭ предусматривается блок подготовки сырья.

Присутствие сопряженных диенов в составе фракции бензина каталитического крекинга приводит к образованию смол, поэтому перед этерификацией необходимо провести гидрирование диенов в соответствующие моноолефины. Эфиры, образующиеся из олефинов  $C_6$ ,  $C_7$ , несущественно увеличивают ОЧ бензиновых фракций по сравнению с исходными олефинами, но этерификация олефинов спиртами позволяет несколько увеличить объем бензиновых фракций и улучшить характеристики смешения. Суммарное количество олефинов во фракции 35 – 100 °С составляет 40 – 65 % масс., на долю реакционноспособных олефинов приходится 25 – 40 % масс.

При этерификации легкой бензиновой фракции каталитического крекинга общая конверсия углеводородов, рассчитанная в молях прореагировавших углеводородов на моль сырья, составляет 16 – 18 %. Для легкого бензина каталитического крекинга (фракция с концом кипения до 120 °С) этерификация метанолом наиболее полно протекает при температуре 70 °С, давлении 0,2 МПа, объемной скорости подачи сырья  $1,0 \text{ ч}^{-1}$ , соотношении бензин : метанол 4 : 1. При оптимальных условиях этерификации относительное увеличение выхода бензина составляет 6,75 %. Октановое число продукта увеличивается на 7 – 8 ед.

Этерификация бензинов термического крекинга протекает менее полно, что связано с меньшим содержанием в них реакционноспособных олефинов. Для повышения конверсии алкенов метанол берут в избытке. Так как непрореагировавший метанол образует азеотропные смеси с углеводородами  $C_4$  и выше, необходимы специальные методы отделения метанола от реакционной массы. Разработаны способы отделения метанола экстракцией или рекстракцией, а также адсорбцией с последующей десорбцией. Для снижения остаточного содержания непредельных соединений разработаны технологические схемы совмещения процесса этерификации со скелетной изомеризацией и алкирования олефинов.

Этерификация осуществляется обычно в реакторах трубчатого или реакционно-ректификационного типа. В современных процессах конвер-



сия изобутилена составляет около 99 %, а реакционноспособных изоамиленов – 91 %.

За рубежом наиболее распространены установки получения МТБЭ и других простых эфиров по технологиям UOP, Uhde GmbH, CDNECH, Axens и др. В настоящее время введены ограничения на применение МТБЭ, поэтому ряд установок переориентируют на выпуск изооктана / изооктена.

### Технологическая схема установки получения метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ)

Промышленная установка, эксплуатируемая на Московском нефтеперерабатывающем заводе (рис. 7.1), включает три основных узла: очистки сырья от примесей, отравляющих катализатор; реакторный; рекуперации метанола.

Реакторный узел сочетает серию прямоточных реакторов с системой каталитической дистилляции. Эта серия включает три адиабатических реактора 2 – 4 с промежуточным охлаждением реакционной массы перед последним по ходу реактором. В работе находятся два последовательно работающих реактора с промежуточным охлаждением. В прямоточные реакторы загружен формованный сульфоионитный катализатор.

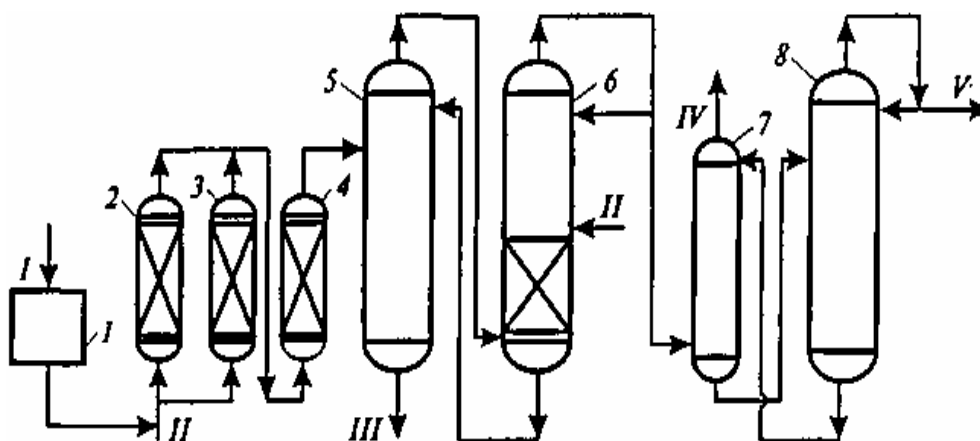


Рис. 7.1. Принципиальная схема блока синтеза МТБЭ и регенерации метанола:  
1 – блок очистки сырья от серы и пентана; 2 – 4 – реакторы; 5 – колонна выделения МТБЭ; 6 – реакционно-ректификационная колонна; 7 – абсорбер; 8 – колонна регенерации метанола; I – ББФ с установки каталитического крекинга; II – метанол; III – МТБЭ; IV – отработанная ББФ; V – регенерированный метанол

Система каталитической дистилляции включает две колонны 5 и 6, обвязанные как единая ректификационная колонна. В нижнюю часть ко-

лонны б загружен сульфоинитный катализатор КУ-2 в виде колец Рашига, который образует слой с более высокими гидродинамическими характеристиками, чем катализатор в виде цилиндров. Узел рекуперации метанола включает колонну водной отмывки от метанола отходящей ББФ и колонну ректификации для отделения метанола от воды.

В составе ББФ, поступающей на синтез МТБЭ после очистки, могут содержаться в значительном количестве (0,0003 – 0,0006 % масс.) примеси основного характера. Основную долю этих примесей составляют аммиак и гидроксид натрия, попадающий в ББФ после блока ее очистки от соединений серы водным раствором щелочи.

Узел доочистки сырья от примесей водной отмывкой, входящий в схему установки получения МТБЭ, позволяет снизить содержание примесей основного характера до 0,0001 % (масс.). Содержание изобутилена в отработанной ББФ составляет 0,4 – 1 % (масс.), что соответствует конверсии изобутилена 96 – 97 %. Селективность превращения изобутилена в МТБЭ превышает 95 %.

Товарный МТБЭ имеет концентрацию около 98 % (масс.) и содержит (% масс.): углеводороды  $C_4$  – 0,05 – 0,07; метанол – до 0,5 %; третбутанол (третбутиловый спирт) – 0,6 – 0,8; диизобутилен – 0,02 – 0,05; метилвторбутиловый эфир – 0,2 – 0,3.

Основную часть примесей составляет третбутиловый спирт, образованию которого способствует вода, поступающая с исходной ББФ. Увеличив время отстаивания сырья от механически унесенной воды, можно существенно снизить образование трет-бутанола.

На рис. 7.2 приведена несколько усовершенствованная технологическая схема установки получения метил-третбутилового эфира.

Процесс синтеза МТБЭ осуществляется в ректификационном аппарате, состоящем из средней реакторной зоны, разделенной на 3 слоя катализатора, и верхней и нижней ректификационных зон с двумя тарелками в каждой. Оптимальные режимы синтеза МТБЭ: температура в зоне реакции – 60 – 70 °С, давление – 0,7 – 0,75 МПа, объемная скорость подачи ББФ – 1,5 ч<sup>-1</sup>, соотношение метанол : изобутилен 10 : 1; кратность циркуляции метанола к изобутилену – 9,4 : 1.

На установке имеются два таких аппарата – на одном из них после потери активности катализатора (через 4000 ч работы) осуществляется предварительная очистка исходной сырьевой смеси от серо- и азотсодержащих примесей, а также катионов железа, присутствующих в рециркулирующем метаноле вследствие коррозии оборудования. Таким образом, по-

очередно первый аппарат работает в режиме форконтактной очистки сырья на отработанном катализаторе, а другой – в режиме синтеза МТБЭ на свежем катализаторе. Катализатор после выгрузки из форконтактного аппарата (на схеме не показан) не подвергается регенерации (направляется на захоронение).

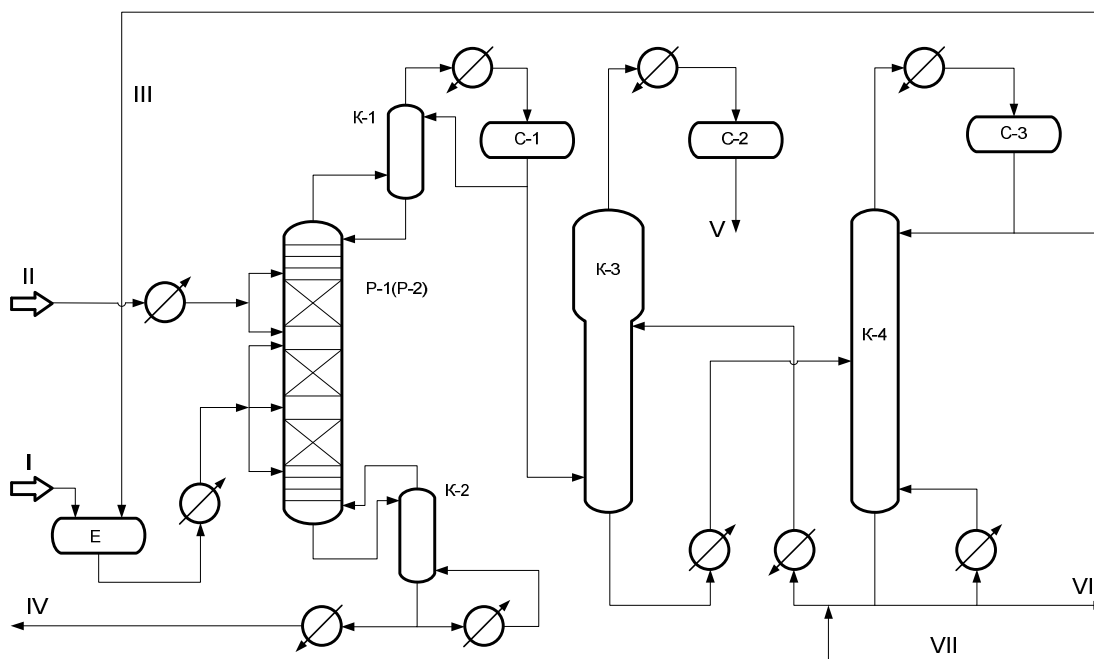


Рис. 7.2. Принципиальная технологическая схема установки получения метил-трет-бутилового эфира: I – сырье (бутан-бутиленовая фракция); II – свежий метанол; III – циркулирующий метанол; IV – МТБЭ; V – отработанная бутан-бутиленовая фракция; VI – сброс воды; VII – раствор щелочи

Исходная бутан-бутиленовая фракция с установки каталитического крекинга, подвергнутая демеркаптанизации, и циркулирующий метанол через емкость E поступают в верхнюю часть реактора форконтактной очистки. Очищенная смесь после нагрева в теплообменнике до 60 °С поступает в зону синтеза под каждый слой катализатора P-1 (P-2). В верхнюю часть реакционной зоны во избежание перегрева катализатора подается также подогретый в теплообменнике до 50 – 60 °С свежий метанол.

Жидкие продукты реакции, состоящие из МТБЭ с примесью метанола и углеводородов, выводятся из куба P-1 (P-2) и направляются на отпарку примесей в колонну K-2, снабженную паровым кипятыльником. Целевой продукт – МТБЭ выводится с куба K-2 и после теплообменников и холодильников откачивается в товарный парк.

Паровая фаза Р-1 (Р-2), состоящая из отработанной ББФ, метанола и из следов МТБЭ, поступает на конденсацию МТБЭ в колонну К-1, являющуюся, по существу, конденсатором смешения. Конденсированный МТБЭ возвращается на верхнюю тарелку Р-1 (Р-2) и выполняет функции холодного орошения.

С верха К-1 отводятся несконденсировавшиеся пары отработанной ББФ и метанола, которые после охлаждения и конденсации в холодильниках поступают в емкость-сепаратор С-1.

Разделение конденсата в С-1 на отработанную ББФ и метанол осуществляется экстракцией последнего водой в экстракторе К-3 (при температуре 40 °С и давлении 0,9 МПа). Отработанная ББФ, выводимая с верха К-3, после охлаждения в холодильниках давлением системы направляется в товарный парк и далее – для последующей переработки (например, на установку алкилирования изобутана олефинами).

Отгонка циркуляционного метанола от воды производится в ректификационной колонне К-4 при давлении 0,02 – 0,06 МПа и температуре в кубе 120 °С и верха колонны 70 °С. Метанол, выводимый с верха К-4, охлаждается и конденсируется в воздушных и водяных конденсаторах-холодильниках и собирается в рефлюксной емкости С-3. Часть метанола подается в качестве холодного орошения К-4, а остальная часть поступает в емкость Е.

Вода, выводимая из куба К-4, после охлаждения в теплообменнике и холодильнике подается в экстрактор К-3 для отмывки метанола от отработанной ББФ.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ И САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ

7.1. Синтез МТБЭ в промышленных условиях проводят в реакторах адиабатического типа. Чем характеризуется такой режим работы реактора?

7.2. Экологические аспекты применения МТБЭ как высокооктановой добавки к бензинам. Сравнительная характеристика кислородсодержащих соединений как высокооктановых добавок к автомобильным бензинам.

7.3. Проведите анализ технологических схем производства МТБЭ. Обратите внимание на следующие аспекты процесса: состав сырья, конструкционные особенности реакционных аппаратов, тип используемых катализаторов, степень конверсии исходных реагентов.

7.4. Чем обусловлено ограничение повышения температуры по реактору синтеза МТБЭ не более чем на 14 – 16 °С? Укажите недостатки и преимущества использования гетерогенных катализаторов синтеза МТБЭ.

7.5. В результате реакции этерификации был получен катализат следующего состава (% масс.): вода – 11,24; метанол – 14,7; третбутиловый спирт – 30,6; МТБЭ – 43,5. Выход катализата – 29,4 г. В процессе реакции выделилось 0,46 л газа (изобутилен) (давление – 0,099 МПа, температура – 19 °С). Сырьевая смесь содержала 9,4 г метанола и 22,1 г третбутилового спирта. Определите конверсию третбутилового спирта (при расчете учитывайте, что часть реагентов уходит в потери), селективность реакции по спирту и выход МТБЭ от теоретически возможного (на прореагировавший третбутиловый спирт).

7.6. Для синтеза МТБЭ в лабораторных условиях было взято 9,4 г метанола и 22,1 г третбутилового спирта. В результате реакции выделился газ (изобутилен) массой 1,05 г и был получен катализат следующего состава: МТБЭ – 12,79 г; третбутиловый спирт – 9 г; метанол – 4,3 г; вода – 3,29 г. Потери составили 1,05 г. Определите величину конверсии третбутилового спирта и селективность процесса в пересчете на третбутиловый спирт.

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И ЗАДАНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ЗАОЧНОЙ ФОРМЫ ОБУЧЕНИЯ

В соответствии с учебным планом студенты выполняют по дисциплине «Основы технологии нефтехимического синтеза» одну контрольную работу, которая должна быть зачтена до начала летней сессии.

Каждый студент выполняет вариант задания, соответствующий двум последним цифрам его индивидуального шифра в зачетной книжке.

Порядок записи вопросов и ответов в контрольных работах должен быть сохранен таким, как он задан в соответствующем варианте. Ответы должны быть по возможности краткими, точными и исчерпывающими. Литература (учебники, учебные пособия, статьи в научно-технических журналах по специальности, обзоры, отчеты и т.п.), которая использовалась при подготовке ответов, приводится в конце работы.

Таблицы и рисунки (графики, схемы и т.п.), размещенные в тексте ответов, должны быть пронумерованы и озаглавлены.

Если по заданию необходимо привести технологическую или поточную схему процесса, необходимо помимо графического ее изображения обязательно дать текстовое описание, привести характеристики процесса.

Копирование технологических схем и других рисунков из учебников средствами множительной техники не допускается.

В решении расчетных задач вначале следует указать используемые формулы в общем виде с расшифровкой всех буквенных и цифровых значений. В конце решения отдельной строкой записывается численный ответ. Например, *ответ: конверсия изобутилена – 85 %*.

В работе приводится список использованной литературы. Интернет-ресурсы, используемые при выполнении контрольной работы, указываются обязательно с отметкой даты доступа.

В конце работы ставятся дата выполнения и подпись студента.

## Варианты контрольных заданий

### Вариант 1

1. Основные источники сырья для процессов нефтехимического синтеза: природные, попутные, нефтезаводские газы. Направления их химической переработки.

2. Технологическая схема процесса окисления насыщенных углеводородов  $C_{10}-C_{20}$  в спирты.

3. После полимеризации стирола полимер выделили из реакционной среды и определили его молярную массу эбулиоскопическим методом в бензоле. Рассчитайте среднюю молярную массу полученного полистирола и степень его полимеризации, если температура кипения бензольного раствора полимера с концентрацией 0,4 г на 1000 г растворителя выше температуры кипения чистого растворителя на 0,0003 градуса.

Необходимые для расчета формулы:

$$\Delta T = K_9 \frac{m_n}{M_n}; \quad K_9 = \frac{RT^2}{\rho_p V_p r},$$

где  $K_9$  – эбулиоскопическая константа;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(град·моль);  $T$  – температура кипения растворителя, К;  $\rho$  – плотность растворителя, г/см<sup>3</sup>;  $r$  – теплота парообразования растворителя, Дж/г (для бензола  $r = 33,89$  кДж/моль);  $m_n$  – масса полимера, г;  $V_p$  – объем растворителя, см<sup>3</sup>;  $M_n$  – молярная масса полимера, г/моль.

### Вариант 2

1. Основные источники сырья для процессов нефтехимического синтеза: продукты, получающиеся в процессах деструктивной переработки нефти (термический и каталитический крекинг, риформинг). Направления их химической переработки.

2. Технологическая схема процесса окисления насыщенных углеводородов  $C_{20}-C_{40}$  в синтетические жирные кислоты.

3. Определите объемный расход газовой смеси на входе в реактор при получении акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена в псевдооживленном слое катализатора. В реактор, производительность которого по целевому продукту равна 5600 кг/ч, поступает газовая смесь, объемная доля пропилена в которой 8 %. При 450 °С степень конверсии пропилена равна 60 %, а селективность по акрилонитрилу составляет 75 %.

### Вариант 3

1. Основные источники сырья для процессов нефтехимического синтеза: продукты процесса пиролиза нефтяных фракций. Направления их химической переработки.

2. Оксигенаты (спирты, простые эфиры) как компоненты реформулированного бензина. Их сравнительный анализ и характеристика свойств.

3. В лабораторных условиях было проведено каталитическое гидродеалкилирование толуола. Дайте оценку эффективности реакции (определите конверсию толуола, выход бензола на пропущенный толуол и селективность) исходя из материального баланса опыта: объем пропущенного толуола – 60 см<sup>3</sup> ( $\rho_4^{20} = 0,876$ ), масса полученного газа – 3,84 г, катализата – 47,1 г (в том числе бензола – 14,6 г; толуола – 31,8 г; ксилолов – 0,7 г), потери составили 2 % масс. (на пропущенный толуол). Приведите уравнение реакции и укажите состав образовавшихся при проведении опыта газов.

### Вариант 4

1. Требования к сырью нефтехимических процессов. Поливариантность использования углеводородного сырья в нефтехимии.

2. Технологическая схема процесса получения высших спиртов гидрированием эфиров карбоновых кислот.

3. Одним из способов получения акрилонитрила (мономера для производства волокна нитрон) является окислительный аммонолиз пропилена. На окислительный аммонолиз поступило 1254 кг пропилена, 2360 кг кислорода, 516 кг аммиака и водяной пар. Получено было 1000 кг акрилонитрила, а также некоторое количество побочных продуктов – акролеина, синильной кислоты, ацетонитрила, метана и диоксида углерода. При этом часть пропилена и кислорода не прореагировали – соответственно, 161 кг и 903 кг. Рассчитайте выход акрилонитрила от теоретически возможного, конверсию пропилена и кислорода. Напишите уравнения целевой реакции и реакций образования побочных продуктов.

### Вариант 5

1. Насыщенные углеводороды как сырье процессов нефтехимического синтеза, способы выделения и получения. Основные направления химической переработки насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>40</sub>. Приведите схемы основных реакций.

2. Производство МТБЭ, химизм процесса, выбор сырья, катализаторы.



3. При получении ацетальдегида по реакции Кучерова протекают побочные реакции конденсации ацетальдегида в кротоновый альдегид, образования уксусной кислоты, ацетона и полимерных соединений. Вычислите массу ацетальдегида, который можно получить из 1 т ацетилен, если чистота ацетилен составляет 99 % (масс.), конверсия – 50 %, выход ацетальдегида – 89 % (масс.) от теоретически возможного. Приведите уравнения реакций образования целевого продукта и побочных веществ.

### Вариант 6

1. Ненасыщенные углеводороды (алкены, алкадиены) как сырье процессов нефтехимического синтеза, способы выделения и получения. Основные направления химической переработки ненасыщенных углеводородов  $C_2$ – $C_{18}$ . Приведите схемы основных реакций.

2. Химизм и механизм реакций алкилирования бензола олефинами. Условия поведения процесса.

3. Рассчитайте расход реагентов, загрузку реактора на 100 %-й этилен и количество получаемых продуктов при прямой гидратации этилена, если расход установки по этиловому спирту – 12 т/ч; распределение этилена на образование продуктов (селективность, % масс.): этилового спирта  $C_1 = 95,5$ , диэтилового эфира  $C_2 = 2$ ; ацетальдегида  $C_3 = 1,5$ ; полимеров  $C_4 = 1,0$ ; мольное соотношение водяной пар : этилен = 0,7 : 1; конверсия этилена – 4,5 %.

### Вариант 7

1. Нафтеновые углеводороды как сырье процессов нефтехимического синтеза, способы выделения и получения. Основные направления химической переработки нафтенных углеводородов. Приведите схемы основных реакций.

2. Сравнение различных схем производства МТБЭ; характеристика экологических аспектов применения МТБЭ.

3. В результате проведения лабораторного опыта по получению полиэтилена высокой плотности из 23,5 л (температура 20 °С) пропущенного этиленсодержащего газа (98 % об. этилена) было получено 20,8 г сухого полимера. Объем непрореагировавшего этиленсодержащего газа составил 3,3 л. Рассчитайте конверсию этилена (масс.) в процессе и выход (масс.) полиэтилена на пропущенный этилен.

### Вариант 8

1. Общие сведения о полимерах. Сущность основных способов получения полимеров (полимеризация, поликонденсация).

2. Производство анионоактивных синтетических моющих ПАВ: алкилсульфатов и алкилсульфонатов. Химизм получения и свойства.

3. Рассчитайте производительность реактора (кг/ч по формальдегиду) на установке окисления метана природного газа для получения формальдегида, если в сутки расходуется природный газ объемом  $5650 \text{ м}^3$  с объемной долей метана 0,98. Конверсия метана 5 % (масс.), степень превращения в формальдегид – 42 %.

### Вариант 9

1. Физико-механические свойства полимеров (молярная масса, плотность, степень кристалличности, индекс расплава и др.)

2. Производство неионоактивных синтетических моющих ПАВ. Условия получения, свойства, механизм действия.

3. Для получения дивинила из этилового спирта на алюмоцинковом катализаторе в лабораторных условиях было взято 65 мл 80 %-го раствора этилового спирта ( $\rho_{20}^4 = 0,8314$ ). Использование разбавленного спирта снижает закоксовывание катализатора. В результате реакции объем выделившегося газа составил 11,5 л (температура – 20 °С, давление – 0,099 МПа), количество жидких органических продуктов в ловушках – 5,4 г, масса водно-спиртового конденсата – 25,8 г. При помощи метода ГЖХ был установлен состав газа:

Компонент	Содержание, % об.
CO <sub>2</sub>	5,4
H <sub>2</sub>	3,9
CH <sub>4</sub>	3,6
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>15,9</b>
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>60,1</b>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4,9
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6,2
Всего	100

Рассчитайте конверсию спирта, выход бутадиена-1,3 на 100 %-й пропущенный спирт и селективность процесса. Принять, что водно-спиртовой конденсат содержит неразложившийся спирт и воду (образующуюся при разложении спирта на этилен и бутадиен).

### Вариант 10

1. Механизм радикально-цепной полимеризации этилена под высоким давлением. Термодинамика и кинетика основных и побочных реакций.
2. Сравнительный анализ реакционных узлов для жидкофазного алкилирования бензола олефинами в присутствии хлорида алюминия.
3. Этанол получают прямой гидратацией этилена на установке суточной производительностью 260 тонн технического этанола (массовая доля спирта 0,924). Определите число реакторов-гидрататоров с объемом  $10 \text{ м}^3$  катализатора в каждом для обеспечения этой производительности, если степень конверсии этилена за один проход через катализатор составляет 4,3 %. Селективность по этанолу – 95 %. Объемная скорость подачи этилена –  $2000 \text{ ч}^{-1}$ .

### Вариант 11

1. Основные факторы процесса получения полиэтилена низкой плотности при высоком давлении.
2. Производство анионоактивных синтетических моющих ПАВ: алкилбензолсульфонатов,  $\alpha$ -олефинсульфонатов. Химизм. Условия получения и свойства ПАВ.
3. Прямую гидратацию пропилена в изопропанол осуществляют в четырехполочном реакторе внутренним диаметром 1,6 м. На каждой полке расположен сульфокатионитный катализатор слоем высотой 1,8 м. Вода и пропилен поступают на гидратацию в мольном соотношении 14,5 : 1, вода расходуется только на образование *i*-пропанола. Определите массовую долю *i*-пропанола в воде на выходе из реактора, если производительность  $1 \text{ м}^3$  катализатора равна 100 кг *i*-пропанола в час, степень конверсии пропилена – 75 %, а селективность по *i*-пропанолу – 96,4 %.

### Вариант 12

1. Способы регулирования теплового режима процесса полимеризации этилена при высоком давлении в реакторах различного типа.
2. Химизм и условия промышленных способов получения фенола: кумольный метод, каталитическое окисление толуола, прямое окисление бензола, метод Рашига. Преимущества и недостатки перечисленных методов.
3. В колонну синтеза метанола, объем катализатора в которой составляет  $3,6 \text{ м}^3$ , поступает  $162000 \text{ м}^3/\text{ч}$  синтез-газа. Определите объемную скорость синтез-газа и суточную производительность катализатора по ме-

танолу, если степень конверсии синтез-газа равна 9 %, а селективность по метанолу в расчете на пропущенный синтез-газ составляет 87,8 %.

### Вариант 13

1. Механизм ионно-координационной полимеризации этилена при низком давлении. Особенности проведения процесса.

2. Сопряженный метод получения фенола и ацетона из изопропилбензола. Химизм процесса. Характеристика стадий процесса.

3. В лабораторных условиях сернокислотной гидратацией пропилена было получено 32,16 мл азеотропной смеси изопропилового спирта с водой (плотность  $\rho_{20}^4 = 0,8157$ ,  $n_D^{20}$  азеотроп. смеси = 1,3721,  $n_D^{20}$  изопропилового спирта = 1,3776). Определите конверсию пропилена и выход чистого изопропилового спирта от теоретически возможного (на прореагировавший пропилен). Условия проведения опыта следующие: расход пропиленсодержащего газа – 320 мл/мин, содержание пропилена в пропиленсодержащем газе – 25 % об., температура 20 °С, продолжительность опыта 2,5 часа, количество непрореагировавшего пропиленсодержащего газа – 12,65 л, содержание пропилена в нем – 13,5 % об.

### Вариант 14

1. Получение полиэтилена высокой плотности в присутствии комплексных катализаторов. Требования к сырью. Закономерности процесса.

2. Сопряженный метод получения фенола и ацетона из изопропилбензола. Влияние различных факторов на селективность процесса на различных стадиях.

3. Производительность реактора окислительного дегидрирования метанола равна 3500 кг/ч формалина, массовая доля формальдегида в котором равна 37,5 %. В реактор поступает метанола-воздушная смесь (мольное соотношение метанола и кислорода равно 1 : 0,3) с объемной скоростью 24000 ч<sup>-1</sup>. Определите объем катализатора в реакторе, если степень конверсии метанола в формальдегид равна 76,2 %.

### Вариант 15

1. Производство стереорегулярного полипропилена на металлоорганических катализаторах. Катализаторы. Химизм процесса. Особенности технологии. Свойства получаемого полипропилена.

2. Технологическая схема производства этилбензола с использованием катализатора на основе хлорида алюминия.

3. Для процесса получения в газовой фазе циклогексана гидрированием бензола было взято 19,5 г бензола и 25 л водорода (давление – 0,099 МПа, температура – 20 °С). В результате реакции было получено 18,4 г гидрогенизата. Показатели преломления  $n_D^{20}$  для веществ соответственно равны: бензола – 1,5011; циклогексана – 1,4262; гидрогенизата – 1,4817. Рассчитайте конверсию бензола и водорода (масс.) в этом процессе.

### Вариант 16

1. Промышленные способы получения одноатомных спиртов. Области применения одноатомных спиртов.

2. Сравнительная характеристика гетерогенных катализаторов процесса алкилирования бензола олефинами.

3. В результате реакции этерификации был получен катализат следующего состава (% масс.): вода – 11,24 метанол – 14,7; третбутиловый спирт – 30,6; МТБЭ – 43,5. Выход катализата – 29,4 г. В процессе реакции выделилось 0,46 л газа (изобутилен) (давление – 0,099 МПа, температура – 19 °С). Сырьевая смесь содержала 9,4 г метанола и 22,1 г третбутилового спирта. Определите конверсию третбутилового спирта (при расчете учитывать, что часть реагентов уходит в потери), селективность реакции по спирту и выход МТБЭ от теоретически возможного (на прореагировавший третбутиловый спирт).

### Вариант 17

1. Сернокислотная гидратация ненасыщенных углеводородов в спирты. Химизм процесса и механизм реакций. Требования к сырью. Преимущества и недостатки технологии сернокислотной гидратации олефинов.

2. Технологическая схема получения этилбензола на цеолитных катализаторах.

3. Рассчитайте расходный коэффициент по бензолу на 1 тонну сульфенола, если селективность на стадии алкилирования бензола додециленом составляет 90 %; селективность на стадии сульфирования додецилбензола – 95 %; на стадии нейтрализации сульфокислоты – 97 %. Суммарные потери на всех стадиях производства – 5 %. Приведите уравнения всех реакций и условия их протекания.

### Вариант 18

1. Основные факторы процесса прямой гидратации олефинов в спирты. Катализаторы процесса. Сравнение условий процесса прямой гидратации низших олефинов (этилен, пропилен, бутилен, изобутилен).

2. Технологическая схема процесса полимеризации этилена при высоком давлении.

3. Для синтеза МТБЭ в лабораторных условиях было взято 9,4 г метанола и 22,1 г третбутилового спирта. В результате реакции выделился газ (изобутилен) массой 1,05 г и был получен катализат следующего состава: МТБЭ – 12,79 г; третбутиловый спирт – 9 г; метанол – 4,3 г; вода – 3,29 г. Потери составили 1,05 г. Определите величину конверсии третбутилового спирта и селективность процесса в пересчете на третбутиловый спирт.

### **Вариант 19**

1. Прямая гидратация этилена. Химизм и механизм основных и побочных реакций. Требования к сырью. Условия производства этилового спирта.

2. Жидкофазное окисление бутана в уксусную кислоту. Химизм и механизм реакций. Условия проведения процесса.

3. При получении ацетальдегида по реакции Кучерова протекают побочные реакции конденсации ацетальдегида в кротоновый альдегид, образования уксусной кислоты, ацетона и полимерных соединений. Вычислите массу ацетальдегида, который можно получить из 1 т ацетилен, если чистота ацетилен составляет 99 % (масс.), конверсия – 50 %, выход ацетальдегида – 89 % (масс.) от теоретически возможного. Приведите уравнения реакций образования целевого продукта и побочных веществ.

### **Вариант 20**

1. Общие закономерности процессов окисления углеводородов, особенности и сложности технологии окисления углеводородов.

2. Технологическая схема процесса полимеризации пропилена в присутствии катализаторов.

3. Для получения в лабораторных условиях первичного алкилсульфата было взято в реакцию 39,5 г н-додецилового спирта и 25 мл (45,9 г) концентрированной серной кислоты. В качестве нейтрализующего агента использовался гидроксид натрия. По окончании эксперимента из реакци-

онной массы было выделено 5,1 г спирта, 2,3 г олефина и 40,8 г алкилсульфата. Рассчитайте конверсию спирта. Составьте материальный баланс опыта с учетом образования в процессе реакции воды и потерь. Определите выход алкилсульфата от теоретически возможного.

### **Вариант 21**

1. Классификация и характеристика реакций неполного окисления, имеющих место в процессах нефтехимического синтеза. Примеры процессов.

2. Технологическая схема процесса полимеризации этилена при низком давлении в присутствии катализаторов.

3. Определите расход этилена (кг/ч) и продуктов реакции при производстве этилового спирта методом прямой гидратации этилена. Исходные данные: производительность по спирту – 9000 т/год; число дней работы установки в году – 313; степень конверсии этилена – 4,5 %; потери спирта на всех стадиях производства – 7,25 %; селективность по этанолу – 94,5 %; по диэтиловому эфиру – 2,5 %; по ацетальдегиду – 2 %; по этану – 1 %.

### **Вариант 22**

1. Химизм и механизм реакций окисления углеводородов с получением различных продуктов (спиртов, кетонов, карбоновых кислот).

2. Нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия Республики Беларусь: сырьевые ресурсы, производимая продукция, объемы производства и области применения получаемых продуктов.

3. Рассчитайте расход поступающей в реактор сырьевой смеси (свежий и рециркулирующий этилен) установки производства полиэтилена под высоким давлением. Исходные данные: производительность по полиэтилену – 100000 т/год, установка работает в году 7500 часов, потери этилена в расчете на свежий этилен составляют (% масс): на компрессии 1 каскада – 0,5; на компрессии 2 каскада – 4,5; при обработке и других операциях – 0,1. Концентрация этилена в техническом свежем этилене – 0,999 (масс.); конверсия этилена в процессе – 0,18 (масс.); концентрация этилена в рециркулирующем газе – 0,978 (масс.). Рециркулирующий этилен низкого давления составляет 25 % (масс.) от полученного полиэтилена.

### **Вариант 23**

1. Способы повышения селективности промышленных процессов окисления углеводородов.

2. Требования к сырью и реагентам процесса алкилирования бензола олефинами. Факторы, влияющие на выход целевых продуктов в процессе алкилирования бензола олефинами.

3. Рассчитайте производительность реактора (кг/ч по формальдегиду) на установке окисления метана природного газа для получения формальдегида, если в сутки расходуется природный газ объемом  $5650 \text{ м}^3$  с объемной долей метана 0,98. Конверсия метана – 5 % (масс.), степень превращения в формальдегид – 42 %.

### **Вариант 24**

1. Окисление насыщенных углеводородов  $\text{C}_{10}\text{--C}_{20}$  в спирты. Химизм процесса, влияние различных факторов на увеличение селективности.

2. Катализаторы процессов алкилирования ароматических углеводородов. Их сравнительная характеристика.

3. Производительность реактора окислительного дегидрирования метанола – 3500 кг/ч формалина, массовая доля формальдегида в котором равна 37,5 %. В реактор поступает метанола-воздушная смесь (мольное соотношение метанола и кислорода равно 1 : 0,3) с объемной скоростью  $24000 \text{ ч}^{-1}$ . Определите объем катализатора в реакторе, если степень конверсии метанола в формальдегид равна 76,2 %.

### **Вариант 25**

1. Окисление насыщенных углеводородов  $\text{C}_{10}\text{--C}_{20}$  в спирты. Требования к сырью, характеристика основных стадий процесса.

2. Производство МТБЭ, выбор технологической схемы. Особенности технологии. Характеристика оборудования.

3. Объемный расход этилена на установке полимеризации, измеренный при нормальных условиях, составил  $42000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Газ поступает в трубчатый реактор при давлении 180 МПа, средняя температура в реакторе  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ . Определите время пребывания газовой смеси в реакторе длиной 1000 м с внутренним диаметром труб 0,06 м.

### **Вариант 26**



1. Сущность промышленных способов производства высших жирных спиртов (окисление парафинов, гидрирование кислот и их эфиров, оксосинтез). Области применения высших жирных спиртов.

2. Физико-механические свойства полимеров (молярная масса, плотность, фазовые, физические состояния, степень кристалличности, индекс расплава и др.).

3. Сульфоокислением 113 г *n*-цетана получено 36 г технического цетилсульфоната натрия, в котором доля поверхностно-активного вещества (цетилсульфоната натрия) составляет 88,8 % масс., остальное – сульфат натрия. Непрореагировавшего цетана в продуктах реакции 89,9 г. Определите конверсию *n*-цетана, выход цетилсульфоната натрия от теоретически возможного.

### Вариант 27

1. Окисление насыщенных углеводородов  $C_{20}$ – $C_{40}$  в синтетические жирные кислоты. Требования к сырью процесса. Состав и области применения получаемых СЖК.

2. Выбор сырья для производства поверхностно-активных моющих веществ различного действия.

3. Рассчитайте расход реагентов, загрузку реактора на 100 %-й этилен и количество получаемых продуктов при прямой гидратации этилена, если расход установки по этиловому спирту – 12 т/ч; распределение этилена на образование продуктов (селективность, % масс.): этилового спирта  $C_1 = 95,5$ , диэтилового эфира  $C_2 = 2$ ; ацетальдегида  $C_3 = 1,5$ ; полимеров  $C_4 = 1,0$ ; мольное соотношение водяной пар : этилен = 0,7 : 1; конверсия этилена – 4,5 %.

### Вариант 28

1. Сырье для нефтехимических процессов, получаемое в ОАО «Мозырский НПЗ» и ОАО «Нафтан». Способы получения и выделения, спектр химической продукции.

2. Получение полипропилена. Современные технологические процессы полимеризации пропилена. Катализаторы процесса. Технологическое оформление реакционных узлов.

3. Рассчитайте расходный коэффициент по *n*-бутану на 1 т бутадие-на, получаемого двухстадийным дегидрированием *n*-бутана, если селек-

тивность на первой стадии  $C_1 = 0,72$ , на второй стадии  $C_2 = 0,78$ ; потери углеводородов на стадиях разделения за счет неполного извлечения углеводородов  $C_4$  равны 8 % (масс.); механические потери  $P = 6$  % (масс.).

### Вариант 29

1. Окисление насыщенных углеводородов  $C_{20}-C_{40}$  в синтетические жирные кислоты. Химизм процесса, функции катализатора на разных стадиях процесса.

2. Физико-химические основы действия моющих ПАВ.

3. В лабораторных условиях была проведена гидратация 120 мл изобутилена (плотность жидкого изобутилена –  $0,590 \text{ г/см}^3$ ). В результате была получена азеотропная смесь третбутилового спирта с водой массой 95 г и выделился непрореагировавший изобутилен объемом 5 л (объем измерен при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Определите конверсию изобутилена (% масс.) и выход спирта в % (масс.) от теоретически возможного.

*Справочные данные:* третбутиловый спирт (2-метилпропанол-2) – жидкость с температурой кипения  $82,4 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура плавления  $+25,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ; с водой образует азеотропную смесь, которая состоит из 78 % (масс.) спирта и 22 % (масс.) воды; температура кипения азеотропной смеси –  $(+81 \text{ }^\circ\text{C})$ .

### Вариант 30

1. Окисление насыщенных углеводородов  $C_{20}-C_{40}$  в синтетические жирные кислоты. Основные факторы процесса.

2. Классификация ПАВ. Примеры ПАВ различных типов, характеристика их свойств и области применения (в том числе в нефтепереработке).

3. Производительность трубчатого реактора полимеризации этилена при  $170 \text{ МПа}$  равна  $6000 \text{ кг}$  полиэтилена в час. Реактор имеет диаметр  $0,06 \text{ м}$  и длину  $1000 \text{ м}$ . Определите объемную скорость подачи этилена (при указанном давлении и температуре газа  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ ), если степень конверсии этилена равна  $12,5 \text{ } \%$ .

## ПРИМЕРНЫЕ ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Основные источники сырья для процессов нефтехимического синтеза: природные, попутные, нефтезаводские газы; фракции прямой перегонки нефти; продукты, получающиеся в процессах деструктивной переработки нефти (термический и каталитический крекинг, риформинг, пиролиз).
2. Требования к сырью нефтехимических процессов. Поливариантность использования углеводородного сырья в нефтехимии.
3. Основные направления химической переработки насыщенных углеводородов  $C_2-C_{40}$ .
4. Основные направления химической переработки ненасыщенных углеводородов  $C_2-C_{18}$ .
5. Основные направления химической переработки ароматических углеводородов.
6. Общие сведения о полимерах. Способы получения полимеров (полимеризация, поликонденсация).
7. Разновидности полиэтилена (отличия в свойствах, строении, применении).
8. Механизм радикально-цепной полимеризации этилена под высоким давлением. Термодинамика и кинетика основных и побочных реакций.
9. Основные факторы процесса получения полиэтилена низкой плотности при высоком давлении.
10. Способы регулирования теплового режима процесса полимеризации этилена при высоком давлении в реакторах различного типа.
11. Технологическая схема установки производства полиэтилена под высоким давлением в трубчатом реакторе.
12. Механизм ионно-координационной полимеризации этилена при низком давлении. Особенности проведения процесса.
13. Получение полиэтилена высокой плотности в присутствии комплексных катализаторов. Требования к сырью. Закономерности процесса.
14. Технологическая (поточная) схема производства полиэтилена низкого давления.
15. Производство стереорегулярного полипропилена на металлоорганических катализаторах. Катализаторы. Химизм процесса. Особенности технологии. Свойства получаемого полипропилена.
16. Технологическая схема процесса получения полипропилена.

17. Промышленные способы получения одноатомных спиртов. Области применения одноатомных спиртов.

18. Серноокислотная гидратация ненасыщенных углеводородов в спирты. Химизм процесса и механизм реакций. Требования к сырью. Преимущества и недостатки технологии серноокислотной гидратации олефинов.

19. Основные факторы процесса прямой гидратации олефинов в спирты. Катализаторы процесса. Сравнение условий процесса прямой гидратации низших олефинов (этилен, пропилен, бутилен, изобутилен).

20. Прямая гидратация этилена. Химизм и механизм основных и побочных реакций. Требования к сырью. Условия производства этилового спирта.

21. Требования к сырью и реагентам процесса алкилирования бензола олефинами. Факторы, влияющие на выход целевых продуктов в процессе алкилирования бензола олефинами.

22. Технологическая схема процесса прямой гидратации этилена в этанол.

23. Технологическая схема производства этилбензола с использованием катализатора на основе хлорида алюминия.

24. Технологическая схема получения этилбензола на цеолитных катализаторах.

25. Общие закономерности процессов окисления углеводородов, особенности и сложности технологии окисления углеводородов.

26. Классификация и характеристика реакций неполного окисления, имеющих место в процессах нефтехимического синтеза. Примеры процессов.

27. Химизм и механизм реакций окисления углеводородов с получением различных продуктов (спиртов, кетонов, карбоновых кислот).

28. Способы повышения селективности промышленных процессов окисления углеводородов.

29. Окисление насыщенных углеводородов  $C_{10}-C_{20}$  в спирты. Химизм процесса, влияние различных факторов на увеличение селективности.

30. Окисление насыщенных углеводородов  $C_{10}-C_{20}$  в спирты. Требования к сырью, характеристика основных стадий процесса.

31. Поточная схема окисления насыщенных углеводородов  $C_{10}-C_{20}$  в спирты по методу Башкирова.

32. Окисление насыщенных углеводородов  $C_{20}-C_{40}$  в синтетические жирные кислоты. Требования к сырью процесса. Состав и области применения получаемых СЖК.

33. Окисление насыщенных углеводородов  $C_{20}-C_{40}$  в синтетические жирные кислоты. Химизм процесса, функции катализатора на разных стадиях процесса.
34. Окисление насыщенных углеводородов  $C_{20}-C_{40}$  в синтетические жирные кислоты. Основные факторы процесса.
35. Поточная схема производства СЖК окислением парафинов  $C_{20}-C_{40}$ .
36. Классификация ПАВ. Примеры ПАВ различных типов, характеристика их свойств и области применения (в том числе в нефтепереработке).
37. Физико-химические основы действия моющих ПАВ.
38. Выбор сырья для производства поверхностно-активных моющих веществ различного действия.
39. Производство неионоактивных синтетических моющих ПАВ. Условия получения, свойства, механизм действия.
40. Производство анионоактивных синтетических моющих ПАВ – алкилсульфатов и алкилсульфонатов. Химизм получения и свойства СМВ.
41. Производство анионоактивных синтетических моющих ПАВ – алкилбензолсульфонатов,  $\alpha$ -олефинсульфонатов. Химизм. Условия получения и свойства ПАВ.
42. Химизм и условия промышленных способов получения фенола: кумольный метод, каталитическое окисление толуола, прямое окисление бензола, метод Рашига. Преимущества и недостатки перечисленных методов.
43. Сопряженный метод получения фенола и ацетона из изопропилбензола. Химизм процесса. Характеристика стадий процесса.
44. Сопряженный метод получения фенола и ацетона из изопропилбензола. Влияние различных факторов на селективность процесса на различных стадиях.
45. Схема производства фенола и ацетона кумольным методом.
46. Оксигенаты как компоненты реформулированного бензина. Их сравнительный анализ и характеристика свойств.
47. Производство МТБЭ, химизм процесса, выбор сырья, катализаторы.
48. Производство МТБЭ, технологическая схема процесса. Особенности технологии. Характеристика оборудования.
49. Анализ различных схем производства МТБЭ; характеристика экологических аспектов применения МТБЭ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособие для вузов / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. – М.: Высш. шк., 2003. – 536 с.
2. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – 580 с.
3. Адельсон, С.В. Технология нефтехимического синтеза / С.В. Адельсон, Т.П.Вишнякова, Я.М. Паушкин. – М.: Химия, 1985. – 608 с.
4. Адельсон, С.В. Примеры и задачи по технологии нефтехимического синтеза / С.В. Адельсон, П.С. Белов. – М.: Химия, 1987. – 192 с.
5. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза / А.Р. Поляков [и др.] – Л.: Химия, 1988. – 202 с.
6. Ковалев, В.М. Технология производства синтетических моющих средств: учеб. пособие / В.М. Ковалев, Д.С. Петренко. – М.: Химия, 1992 – 272 с.
7. Тугов, И.И. Химия и физика полимеров: учеб. пособие для вузов / И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
8. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения: учебник для университетов / А.М. Шур. – М.: Высш. шк., 1981. – 656 с.
9. Петров, Н.А. Синтез анионных и катионных ПАВ для применения в нефтяной промышленности: учеб. пособие / Н.А. Петров, В.М. Юрьев, А.И. Хисаева. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2008. – 54 с.
10. Соколов, В.З. Производство и использование ароматических углеводов / В.З. Соколов, Г.Д. Харлампович. – М.: Химия, 1980. – 336 с.
11. Белов, П.С. Экология производства химических продуктов из углеводов нефти и газа / П.С. Белов, И.А. Голубева, С.А. Низова. – М.: Химия, 1991. – 256 с.
12. Серебряков, В.Р. Новые процессы органического синтеза / В.Р. Серебряков, Р.М. Масагутов, В.Г. Правдин. – М.: Химия, 1989. – 400 с.
13. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / А.А. Абрамзон, Л.П. Зайченко, С.И. Файнгольд. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
14. Новые этапы развития газоперерабатывающей подотрасли / Н.Н. Кисленко [и др.] // Газовая промышленность. – 2000. – № 7. – С. 44 – 46.
15. Брагинский, О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность / О.Б. Брагинский. – М.: Наука, 2003. – 556 с.
16. Основные этапы развития и современное состояние процесса получения этилбензола / Р.А. Басимова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – №3. – С. 24 – 28.
17. Баннов, П.Г. Процессы переработки нефти / П.Г. Баннов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – 415 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	3
Раздел 1. Источники углеводородного сырья для нефтехимии .....	8
Методические указания к решению расчетных задач.....	18
Вопросы и задания к практическим занятиям и самостоятельной работе.....	22
Раздел 2. Производство полиолефинов на основе нефтехимического сырья .....	25
Вопросы и задания к практическим занятиям и самостоятельной работе.....	71
Раздел 3. Алкилирование бензола олефинами. Производство этилбензола и изопропилбензола.....	78
Раздел 4. Производство кислородсодержащих продуктов окислением углеводородов .....	91
Вопросы и задания к практическим занятиям и самостоятельной работе.....	120
Раздел 5. Производство поверхностно-активных веществ.....	122
Вопросы и задания к практическим занятиям и самостоятельной работе.....	135
Раздел 6. Производство спиртов гидратацией алкенов .....	139
Вопросы и задания к практическим занятиям и самостоятельной работе.....	151
Раздел 7. Производство простых эфиров (высокооктановых добавок к бензинам) на основе олефинов и спиртов.....	155
Вопросы и задания к практическим занятиям и самостоятельной работе.....	165
Методические указания и задания контрольной работы для студентов заочной формы обучения.....	166
Примерные вопросы к экзамену.....	179
Литература.....	182

*Учебное издание*

БУРАЯ Ирина Владимировна

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ  
НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Учебно-методический комплекс  
для студентов специальности 1-48 01 03 «Химическая технология  
природных энергоносителей и углеродных материалов»

Редактор *Т. В. Булах*

Дизайн обложки *В. А. Виноградовой*

---

Подписано в печать 21.01.2013. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.  
Ризография. Усл. печ. л. 10,67. Уч.-изд. л. 9,8. Тираж 30 экз. Заказ 19.

---

Издатель и полиграфическое исполнение –  
учреждение образования «Полоцкий государственный университет».

ЛИ № 02330/0548568 от 26.06.2009 ЛП № 02330/0494256 от 27.05.2009

Ул. Блохина, 29, 211440, г. Новополоцк.