БАКАЛАВРИАТ И МАГИСТРАТУРА

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

В. М. Потехин

www.e.lanbook.com

ЭБС ЛАНЬ

В. М. ПОТЕХИН

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Издание второе, исправленное и дополненное

РЕКОМЕНДОВАНО
Ученым советом Санкт-Петербургского государственного технологического института в качестве учебника для подготовки бакалавров и магистров по направлению «Химическая технология»

ЛАНЬ®
· САНКТ-ПЕТЕРБУРГ ·
· МОСКВА ·
· КРАСНОДАР ·
2017

ББК 35.514я73
П 64

Потехин В. М.

П 64 Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата: Учебник. — 2-е изд., испр. и доп. — СПб.: Издательство «Лань», 2017. — 568 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-2623-2

Изложены сведения о роли горючих ископаемых в энергетике и производстве органических веществ. Рассматривается история развития нефтяной и газовой промышленности в России. Приводятся сведения о составе природных газов и газовых конденсатов. Подробно излагается материал по физическим и физико-химическим методам подготовки, очистки и разделения углеводородных газов и газовых конденсатов.

Дано описание химии и технологии производства многотоннажных органических веществ в таких процессах, как пиролиз, дегидрирование, каталитический крекинг, риформинг, алкилирование, изомеризация, окисление, галогенирование, нитрование, сульфирование. Важное место занимают процессы на основе оксида углерода и водорода.

Учебник предназначен для бакалавров и магистров, специализирующихся в области химической технологии природных энергоносителей и органических веществ, а также для аспирантов и преподавателей, занимающихся химией углеводородных газов, производства топливных фракций на основе газового конденсата.

ББК 35.514я73

Рецензенты:

А. Н. ЛАВРЕНТЬЕВ — доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и технология синтетических биологических активных веществ» Санкт-Петербургского государственного технологического института;

В. В. ВАСИЛЬЕВ — доктор технических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного экономического университета.

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2017
© В. М. Потехин, 2017
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2017

ПРЕДИСЛОВИЕ

Природные горючие ископаемые (уголь, нефть, природный газ, сланцы) играют важную роль в современной мировой энергетике и экономике. В нашей стране в связи с бурным развитием газовой промышленности начиная с середины XX в. природный газ, включая газовый конденсат, наравне с нефтью стал определять развитие топливно-энергетического комплекса.

В настоящее время Россия занимает первое место по запасам и добыче природного газа и газового конденсата. В ближайшие несколько десятков лет более широкое развитие получит газохимическая отрасль (сокращенно газохимия по аналогии с нефтехимией), основанная на многотоннажном производстве углеводородов разных классов (парафины, олефины, нафтены, арены) и органических соединений с функциональными группами (например, спирты, кислоты, амины, нитрилы).

Ограниченные запасы нефти (5–6 % мировых), отдаленность нефтяных залежей от потребителей и трудности добычи нефти с больших глубин обусловливают проведение ряда мероприятий, связанных с более активным вовлечением газового сырьевого сектора в подъеме отечественной энергетики и химической промышленности. Для этого нужны не только материальные (сырьевые) ресурсы, но и людские – высококвалифицированные инженерные и научные кадры, способные в условиях рыночной экономики осваивать и создавать передовые технологии.

Так, в середине XIX в. с развитием производства искусственного (светильного) газа в России проявилась острая потребность в инженерных кадрах-газовиках. В 1880-е годы в Петербургском технологическом институте впервые в стране стали готовить инженеров-технологов по газовому производству. На кафедре технологии органических веществ профессор Б. Т. Вылежинский в течение ряда лет читал курс «Газовое производство», при этом проводились практические занятия и практика студентов на заводах.

В 1920–30-х гг. профессорами Л. Ф. Фокиным и Н. А. Клюквиным читались лекции и осуществлялась научно-исследовательская работа по химической переработке углеводородных газов и извлечению гелия из природных газов.

В 1999 г. в Российском государственном университете нефти и газа им. И. М. Губкина (г. Москва) была организована кафедра газохимии по подготовке специалистов в области переработки природного газа.

В апреле 2012 г. в Санкт-Петербургском технологическом институте по направлению «Химическая технология» был утвержден профиль «Химическая технология углеводородных газов и газового конденсата» по подготовке бакалавров, магистров и научных работников в области химической переработки углеводородных газов и газового конденсата, а также проведению научных исследований в этом направлении.

В 2008 г. А. Л. Лапидусом, И. А. Голубевой, Ф. Г. Жагафаровым было издано учебное пособие «Газохимия» для подготовки дипломированных специалистов и бакалавров по специальностям: химическая технология органических

веществ, химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов. В пособии изложены современные достижения и воззрения в области газохимии, вопросы подготовки природных газов к переработке, включая ряд химических процессов на основе углеводородного сырья.

В Санкт-Петербургском технологическом институте в учебном плане профиля «Химическая технология углеводородных газов и газового конденсата» для студентов IV курса имеется дисциплина «Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата». В соответствии с программой читаемого курса написан учебник, отражающий содержание дисциплины.

Учебник содержит две части. Первая часть относится к физическим и физико-химическим процессам переработки природных углеводородных газов и газовых конденсатов. В первой главе показана важная роль горючих ископаемых в энергетике и производстве органических веществ и материалов. Рассматриваются история развития нефтяной и газовой промышленности, основные этапы становления и развития газохимической отрасли в России.

Во второй главе приводятся сведения о составе и свойствах природных газов и газовых конденсатов, нефтезаводских газах.

В третьей и четвертой главах достаточно подробно описываются основные физические и физико-химические процессы очистки природных газов и газовых конденсатов от примесей, включая также такие процессы, как осушка и очистка газа от серосодержащих соединений, разделение углеводородных газов и конденсата различными методами.

Вторая часть посвящена химическим процессам переработки углеводородных газов и газовых конденсатов. Рассматриваются химия и технология термических и термокаталитических процессов, таких как паровая и углекислотная конверсия метана, синтез ацетилена, технического углерода и синтез-газа, пиролиз углеводородного сырья, каталитическое дегидрирование парафинов, алкилирование, полимеризация олефинов, окисление, оксосинтез и ряд других химических процессов.

Важное место отводится химии и технологии производства соединений с функциональными группами (спирты, альдегиды, кислоты, галогенпроизводные, азотсодержащие соединения).

Приводятся вопросы для самоконтроля по изучаемой дисциплине.

ВВЕДЕНИЕ

Природные газы газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений занимают важное место в энергетике и многотоннажном производстве органических веществ.

В настоящее время в стране сформировался не только мощный топливно-энергетический комплекс, интегрирующий такие отрасли промышленности, как добыча природных горючих ископаемых (уголь, сланцы, нефть, газ), их транспортировка и переработка в различные виды энергии (например, тепло- и электроэнергия), но и получила широкое развитие по аналогии с нефтехимией газохимическая отрасль (сокращенно газохимия), опирающаяся на химическую переработку природных и искусственных газов, газовых конденсатов, газов угле- и нефтеперерабатывающих предприятий.

Развитие химической промышленности за последние годы характеризуется увеличением производства продуктов органического синтеза (мономеры и исходные вещества для полимерных материалов, синтетические поверхностно-активные и моющие вещества, синтетическое топливо, смазочные масла и добавки к ним, растворители, экстрагенты и др.) на основе использования природного газа и газоконденсатов, углеводородов, получаемых при добыче и переработке нефти, угля, сланцев.

Гибкость химической технологии позволяет получать одни и те же продукты из различных видов сырья. Быстрый рост производства синтетических материалов, в частности полиэтилена, полипропилена, полистирола, синтетического каучука и пластмасс, сопровождается увеличением потребления алифатических и ароматических углеводородов и их производных. В связи с этим продукты переработки угля, сланцев уступили место углеводородам, получаемым при добыче и переработке нефти, природных газов и газовых конденсатов. Не исключено, что газохимия в XXI веке, в частности, как источник сырьевой базы займет лидирующее положение в развитии химической промышленности.

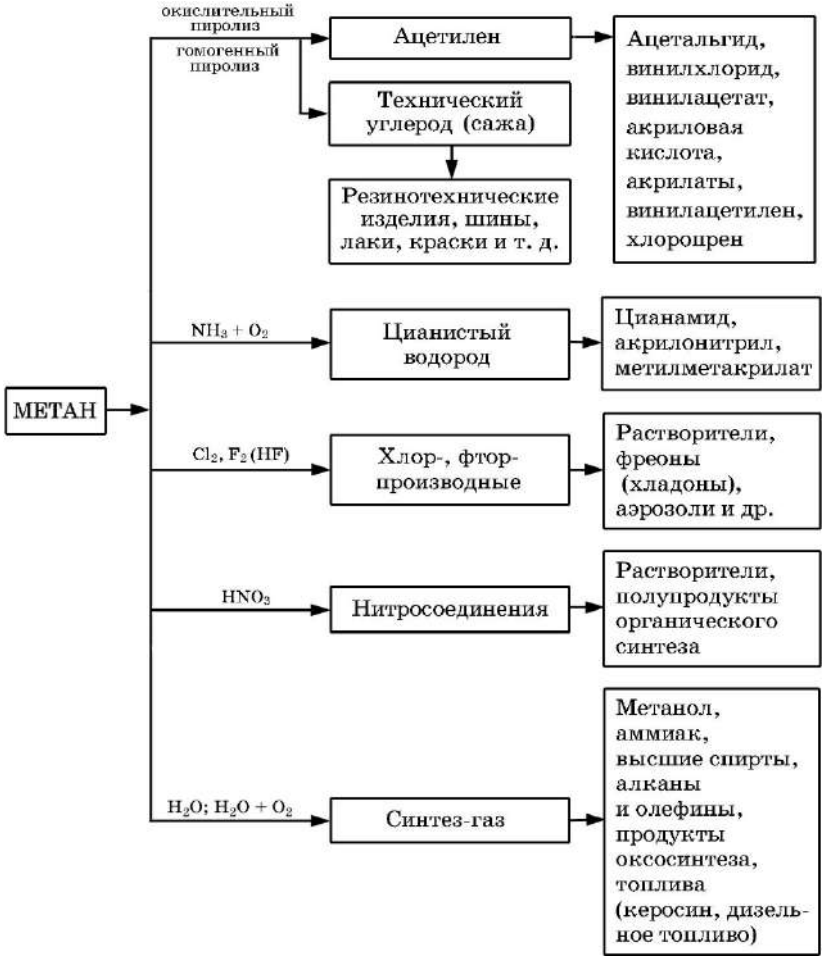
В процессах, например, физического разделения природных углеводородных газов и конденсатов на индивидуальные соединения или фракции с последующим их термическим или каталитическим расщеплением (пиролиз, дегидрирование, риформинг и др.) получаются низшие олефины и диолефины, ацетилен, синтез-газ (смесь CO и H_2), ароматические углеводороды.

Наличие широкой сырьевой базы, включающей парафиновые, нафтеновые, олефиновые, ароматические углеводороды, а также синтез-газ, позво-

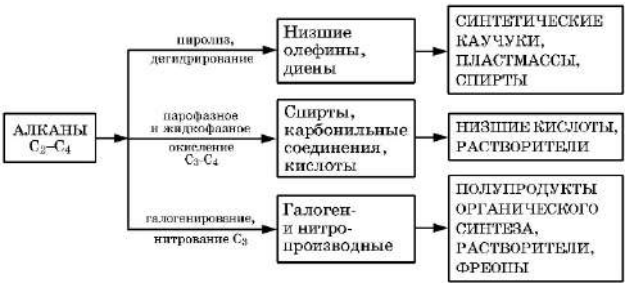
ляет создать на ее основе производство различных соединений с функциональными группами (пероксиды, спирты, карбонильные соединения, кислоты, амино-, нитро-, галогеносодержащие соединения и др.), используемые в различных отраслях народного хозяйства.

Ниже в виде схем приводятся основные направления химической переработки углеводородных газов и газового конденсата.

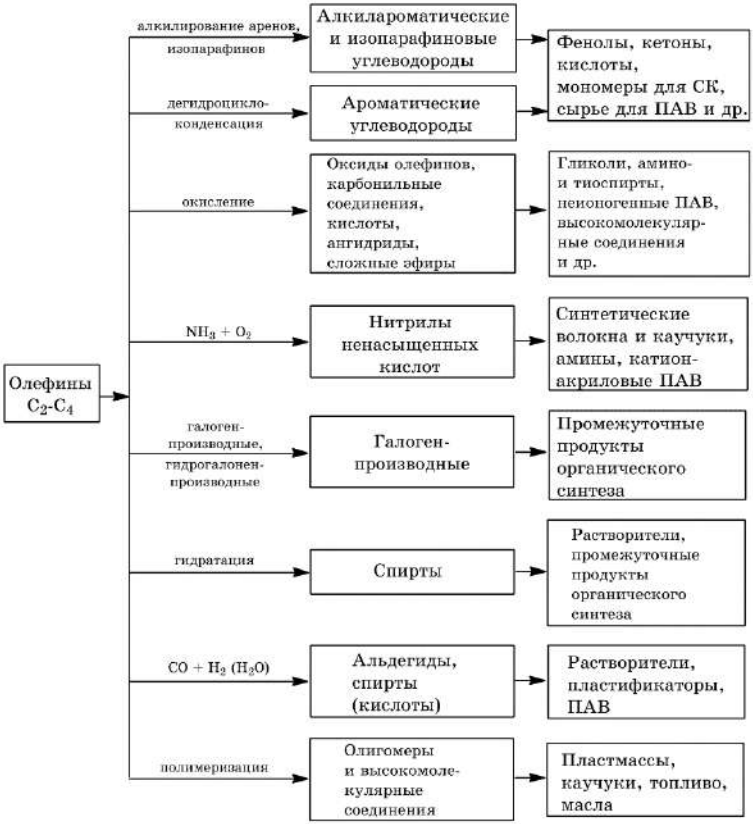
Синтезы на основе метана и синтез-газа



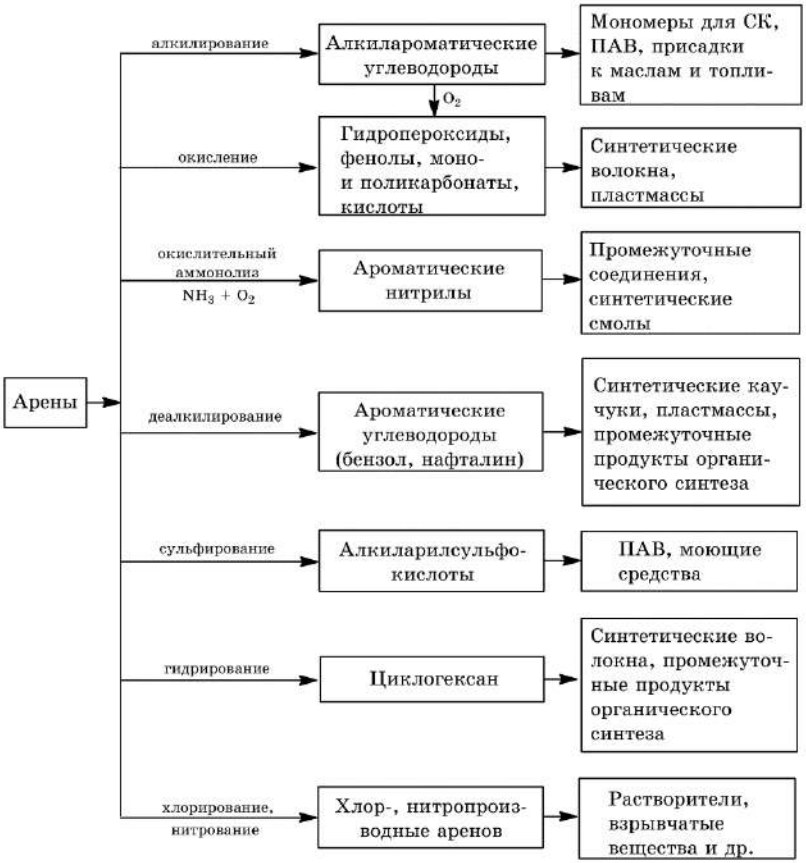
Синтезы на основе алканов C_2–C_4



Синтез на основе олефинов C_2–C_4

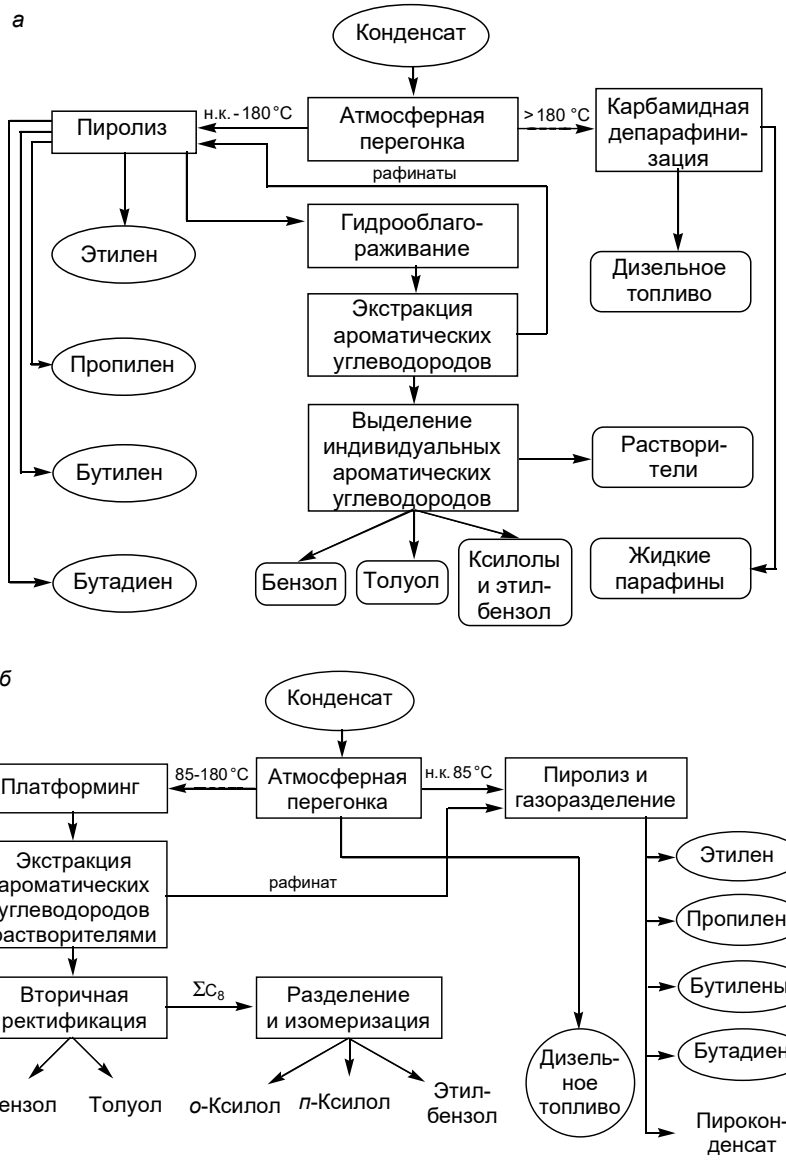


Синтезы на основе аренов



Химической переработке также подвергаются газовые конденсаты. Газовые конденсаты различных месторождений заметно отличаются по фракционному составу. Температура конца кипения большинства конденсатов составляет 150–190 °С, а в ряде случаев превышает 300 °С. По преимущественному содержанию соответствующих углеводородов различают конденсаты метановые, нафтеновые и ароматические. В литературе рассматриваются различные схемы химической переработки конденсатов. На нижеприведенной схеме представлены два варианта переработки конденсата с низким (*а*) и высоким (*б*) содержанием нафтеновых углеводородов в конденсате.

Схемы химической переработки газовых конденсатов с низким (а) и высоким (б) содержанием нафтеновых углеводородов



Газовые конденсаты с высоким содержанием нафтеновых углеводородов могут использоваться предпочтительно для процессов платформинга с последующим выделением ароматических углеводородов, а с низким содержанием нафтеновых углеводородов – для процессов пиролиза с целью получения углеводородов (низшие олефины, диены, бензол, стирол).

Возможна и комплексная схема химической переработки углеводородных газов и конденсата с учетом химического состава исходного сырья различных месторождений (чисто газовых, газоконденсатных или нефтяных).

В ряде случаев эффективно использование газовых ресурсов крупных удаленных месторождений, а главное низконапорных месторождений, дальнейшая разработка которых с учетом последующей транспортировки по газопроводу оказывается низкорентабельной. Одним из путей решения этой проблемы является получение сжиженных углеводородных газов, а далее их транспортировка морским путем. Другой путь – это химическая переработка углеводородных газов в жидкие продукты на промыслах на основе GTL-технологии, т. е. технологии газ-жидкость с получением, например, на первой стадии синтез-газа паровой конверсией природного газа, а на второй стадии конверсией синтез-газа в жидкие продукты (метанол, высшие спирты, углеводороды, топлива), можно также подвергнуть углеводородные газы каталитической дигидроциклизации с получением ароматических углеводородов. Получаемые жидкие продукты далее транспортируются потребителям[*].

---

[*] 1. *Гайле А. А., Сомов В. Е., Варшавский О. М.* Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок. Справочник. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2000. – 544 с.

2. *Майерс Р. А.* Основные процессы нефтепереработки. Справочник / пер. с англ. – 3-е изд. – СПб.: Профессия, 2011. – 944 с.

3. *Майерс Р. А.* Основные процессы нефтехимии. Справочник / пер. с англ. – СПб.: Профессия, 2015. – 752 с.

Часть I

ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ И ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Глава 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РАЗВИТИИ НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

13

Глава 2

СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА. НЕФТЕЗАВОДСКИЕ ГАЗЫ

40

Глава 3

ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ И РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

54

Глава 4

ПОДГОТОВКА И ПЕРЕРАБОТКА ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

127

Глава 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РАЗВИТИИ НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1.1. ЗНАЧЕНИЕ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ В ЭНЕРГЕТИКЕ И ХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

Природные горючие ископаемые (каменные и бурые угли, сланцы, нефть, природные газы и газовые конденсаты) определяют мировую энергетику и развитие многотоннажных процессов производства органических веществ, полимерных материалов, удобрений. Восполняемые источники энергии – энергия Солнца и движущихся масс воды (рек, морей и океанов), воздуха (ветра), гидротермических источников тепла, к сожалению, до настоящего времени в общем энергетическом балансе занимают незначительное место (около 10–12 %). Основным энергоресурсом современной экономики являются нефть (36–38 %), природный газ (22–24 %) и уголь (26–28 %). В перспективе до 2050 г. просматривается увеличение в топливно-энергетическом балансе мира потребления природного газа до 30 %, а нефти, наоборот, падение до 28–29 %, возрастет также потребление угля и сланцев. Предполагается, что в XXI в. заметное развитие получит атомная энергетика, а также электроэнергетика на основе сжигания углей и сланцев. Мировые запасы углей и сланцев значительно превосходят нефть и газ (примерно на порядок, по оценкам специалистов). Три страны – США, Китай и Россия – располагают около 25 % каждая мировыми ресурсами каменного угля.

При нынешних темпах роста энергопотребления в мире в XXI в. объем расходования горючих ископаемых может увеличиться примерно в четыре-пять раз. При этом надо заметить, что хищническое расходование горючих ископаемых может привести в ближайшем будущем к исчезновению практически невозобновляемых источников энергии. Поэтому перед человечеством стоит важнейшая проблема, связанная с обеспечением мировой энергетики альтернативными возобновляемыми источниками энергии, ибо развитие производительных сил государства в первую очередь зависит от потребления энергоресурсов.

Важной проблемой в мировой экономике является также поиск путей и методов более активного и рационального вовлечения горючих ископаемых в производство органических веществ (мономеры, полимеры, растворители,

промежуточные продукты, синтетические топлива и масла, красители), удобрений и другой продукции. К сожалению, потребление нефти и природных газов в химической, нефте- и газохимической промышленности в настоящее время в различных регионах мира не превышает 5–10 % и составляет в мировом масштабе около 400 млн т в год, включая пластики (54 %), азотные удобрения (21 %), продукты органического синтеза (20 %), каучуки (5 %). При этом потребление продукции нефте- и газохимии по отраслям промышленности составляет:

– сельское хозяйство – 24 %;
– строительство – 18 %;
– автомобилестроение – 17 %;
– пищевая промышленность – 11 %;
– легкая промышленность – 10 %;
– прочие отрасли – 20 %.

Как видно из приведенных данных, производство и потребление продукции только нефтехимии и газохимии, не включая углехимию, занимает важное место в мировой экономике. Однако, наша страна сильно уступает в развитии ряду стран Западной Европы, США, Японии по объемам производства и потребления продуктов органического синтеза, полимеров и удобрений.

Так, при мировом производстве этилена в 2010 г. около 130 млн т в год получение этилена по мировым регионам составило (млн т в год): США – 35,0, Западная Европа – 24,0, Ближний Восток – 18,0, Азиатско-Тихоокеанский регион – 29,0, Россия – 2,5. Среднедушевое потребление базовых полимеров (полиэтилен и полипропилен) в США и Канаде составило около 70 кг, в Западной Европе – 56 кг, в России – 15 кг на человека. Отставание отмечается и в использовании других полимерных материалов, особенно в строительном секторе.

Спрос на нефте- и газохимическую продукцию в мире постоянно растет, и предполагается, что к 2050 г. увеличение превысит в пять-шесть раз уровень 2000 г.

В XXI в. следует ожидать заметного роста производства в области химической переработки твердых горючих ископаемых. В настоящее время в США и Китае широким фронтом проводятся научно-исследовательские и прикладные работы по химической переработке углей и сланцев. По-видимому, в недалеком будущем на фоне роста цен на нефть и газ угле- и сланцехимическая продукция, в частности синтетическое жидкое топливо, олефины, станет конкурентоспособными продуктами нефтехимии.

В заключение следует отметить, что развитие мировой энергетики и химической промышленности требует более внимательного отношения к проблемам экологии и охраны окружающей среды, имеющим важное социальное значение.

1.2 ОСНОВНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НЕФТИ И ГАЗА В МИРЕ

Мировые разведанные запасы нефти и природного газа оцениваются в 140–150 млрд т и 145–155 трлн $м^3$ соответственно. Прогнозируемые запасы нефти составляют 250–270 млрд т, а природного газа, по оценкам экспертов, – свыше 200 трлн $м^3$. При добыче нефти сопутствует нефтяной попутный газ в количестве 10–15 % (в отдельных месторождениях 25–30 %).

Месторождения нефти и газа находятся в различных регионах мира. Наибольшие запасы нефти приходятся на страны Ближнего и Среднего Востока и составляют свыше 65 % мировых запасов. Для этого региона характерны не только наличие огромных запасов нефти, но и концентрация их преимущественно на уникальных (более 1 млрд т) и гигантских (от 300 млн т до 1 млрд т) месторождениях с высокой продуктивностью скважин.

Самые крупные зарубежные месторождения нефти (в скобках указаны начальные извлекаемые запасы): Гавар (10,1 млрд т), Сафания-Хафджи (4,1 млрд т) и Манифе (1,5 млрд т) в Саудовской Аравии; Бурган (9,9 млрд т) в Кувейте; Боливар (4,8 млрд т) и Лагунильяс (1,5 млрд т) в Венесуэле; Румайла (2,7 млрд т) и Куркук (2,2 млрд т) в Ираке; Ахваз (2,4 млрд т), Марун (2,2 млрд т), Гачсаран (2,1 млрд т), Ага-Джари (1,9 млрд т) и Абхайк (1,7 млрд т) в Иране; Чиконтенек (1,6 млрд т) в Мексике.

В Азиатско-Тихоокеанском регионе промышленными запасами нефти обладают Китай (2,3 %), Индонезия (0,5 %), Индия, Малайзия и Австралия (в сумме около 1 % от мировых).

В Африке (Ливия, Нигерия, Алжир, Египет, Ангола) извлекаемые запасы нефти оцениваются около 7 % мировых.

В последние десятилетия были открыты крупные месторождения нефти и газа в акватории Северного моря, главным образом на британских (0,5 млрд т) и норвежских (1,5 млрд т) территориях.

На территории России крупные месторождения нефти находятся в районах Поволжья и Урала, Западной и Восточной Сибири, Республики Коми.

Ниже приводится перечень основных нефтей ведущих нефтеносных регионов России:

Республика Коми

Джъерская	Усинская
Западно-Тебукская	Ярегская

Татарстан и Башкортостан

Арланская	Ромашкинская
Бондюжская	Туймазинская
Новоелховская	Шкаповская

Урал

Каменноложская	Павловская
Краснокамская	Покровская
Осинская	Яринская

Среднее и Нижнее Поволжье

Арчединская	Коробковская
Байтуганская	Кулешовская
Бахметьевская	Мухановская
Бургусланская	Покровская
Жирновская	Серноводская

Северный Кавказ

Избербашская	Ставропольская
Ново-Дмитриевская	Троицко-Анастасиевская
Озексуатская	Хадыжинская

Западная и Восточная Сибирь

Губкинская	Тепловская
Западно-Сургутская	Усть-Балыкская
Самотлорская	Шаимская
Советско-Соснинская	Талаканская
Верхнечонская	Юругино-Тухомская
Дулистинская	Юрхаровская

о. Сахалин

Мухтинская	Саблинская
Охтинская	Эхабинская

В стране имеются довольно многочисленные месторождения природных битумов.

Глубина нефтяных залежей составляет 500–3500 м, а основных залежей – 800–2500 м.

Россия владеет 5–6 % извлекаемых запасов нефти. Нефть в большинстве случаев находится в труднодоступных районах и на больших глубинах с достаточно высоким содержанием серы, сильно обводнена.

В начале XXI в. мировая добыча нефти превысила 4 млрд т в год, в России на 2010 г. она составила немногим больше 500 млн т, хотя в 1986 г. было добыто 615 млн т нефти. При этом около 60 % российской нефти экспортируется, в то время как, например, в США при добыче нефти в 360 млн т в год в нефтепродукты перерабатывается свыше 818 млн т в год за счет поступления сырой нефти из других регионов мира. В Западной Европе перерабатывается нефти 696 млн т в год при добыче 308 млн т в год.

В нашей стране на фоне роста добычи нефти на действующих разработанных месторождениях Западный Сибири за период 2000–2004-х гг. заметно снизились темпы объемов добычи нефти (с 8 % в 2000–2004-х гг. до 2,4 % в 2005 г. и не более 1,5 % в 2006–2008-х гг.). Падение добычи нефти связано с тем, что не было устранено влияние ряда объективных факторов.

Во-первых, ухудшилась сырьевая база отрасли. На Северном Кавказе в разработку были вовлечены 91 % разведанных запасов нефти, а выработан-

ность месторождений составила 80 %. В Урало-Поволжье эти цифры составили соответственно 88 % и 69 %, в Республике Коми – 69 % и 49 %, в Западной Сибири – 77 % и 34 %.

Во-вторых, уменьшился прирост нефти за счет вновь открытых месторождений (резко сократилось финансирование геофизических работ и поиско-разведочного бурения).

В-третьих, велика обводненность добываемой нефти.

На Сахалинском шельфе еще в конце XX в. были открыты крупные месторождения, которые, к сожалению, до настоящего времени в должной мере не введены в эксплуатацию. Медленно развиваются работы по добыче нефти и газа в Восточной Сибири и развитие инфраструктуры в регионе.

Распределение запасов нефти по территории России выглядит следующим образом: Западная Сибирь – 72,2 %, Урало-Поволжье – 15,2 %, Тимано-Печерская провинция – 7,2 %, Республика Саха (Якутия), Красноярский край, Иркутская область, шельф Охотского моря – около 3,5 %.

В ближайшей перспективе до 2030 г. необходимы значительные инвестиции в разработку новых месторождений в Восточной Сибири, реконструкция действующих нефтеперерабатывающих и газоперерабатывающих заводов (НПЗ, ГПЗ). Требуется существенно повысить глубину переработки нефти и газа на НПЗ, ГПЗ и нефтегазохимических комплексах.

Важным показателем экономического уровня развития страны является соотношение между добычей, переработкой и экспортом нефти и нефтепродуктов. Необходимо отметить, что этот показатель для российских и крупных западных нефтяных компаний существенно различается. Западные компании получают прибыли не от продажи сырой нефти (в отличие от российских), а только от реализации высококачественных нефтепродуктов.

В XXI в. опережающими темпами будет происходить добыча газа и газового конденсата по сравнению с добычей нефти. В настоящее время трудно оценить ресурсы газа и газового конденсата при нынешних темпах их добычи и переработки.

В начале 2000-х гг. в мире добывалось около 3 трлн $м^3$ газа в год, включая попутный нефтяной газ.

По разведанным запасам природного газа первое место в мире занимает Россия – свыше 30 %. Примерно 50–55 % мировых запасов газа приходится на страны Ближнего и Среднего Востока, где добывается преимущественно попутный газ (сопутствующий нефти). Ведущую роль в добыче газа играют Иран (около 15 % от общемировых запасов), Катар (8,7%), ОАЭ (4,0 %), Саудовская Аравия (3,9 %) и Кувейт (1 %).

В Африке имеются большие, свыше 7 %, запасы газа, например в Алжире (около 3 %), Нигерии (2,2 %), Ливии (около 1 %).

На американском континенте обнаружено около 13 % от общемировых запасов природного газа (США – свыше 5 %, Венесуэла – 2,7 %, Канада – 1,1 %).

В Западной Европе около 6 % общемировых запасов природного газа приходится главным образом на Нидерланды, Норвегию и Великобританию.

Крупнейшие газовые месторождения мира представлены в табл. 1.1.

ТАБЛИЦА 1.1

Крупнейшие газовые месторождения мира

№ п/п	Название (страна)	Запасы, млрд м^3	Год открытия
1	Северное (Катар)	10640	1971
2	Уренгойское (Россия)	10200	1966
3	Ямбургское (Россия)	5242	1969
4	Бованенковское (Россия)	4385	1971
5	Заполярное (Россия)	3532	1965
6	Южный парс (Иран)	2810	1991
7	Штокмановское (Россия)	2762	1988
8	Арктическое (Россия)	2762	1968
9	Астраханское (Россия)	2711	1973
10	Гронинген (Голландия)	2680	1959
11	Хассен Р'Мель (Алжир)	2549	1956
12	Медвежье (Россия)	2270	1967
13	Панхэгдл Юготон (США)	2039	1910
14	Оренбургское (Россия)	1898	1966
15	Доулетбадское (Туркмения)	1602	1974

В России добывается ежегодно 600–640 млрд м^3 газа, причем около 40 % экспортируется в другие страны (главным образом в Западную Европу).

Россия является ведущей газовой державой, располагающей огромными запасами природных газов и газового конденсата. По состоянию на конец XX в. ее разведанные запасы природного газа составили около 50 трлн м^3, т. е. свыше 30 % мировых. Потенциальные же ресурсы газа в нашей стране оцениваются в 236 трлн м^3, в США около 59 трлн м^3.

В настоящее время в стране имеется семь газодобывающих регионов (в скобках указано распределение запасов газа, в %): Северный, Северно-Кавказский, Поволжский, Уральский (в сумме 10,8 %), Западно-Сибирский (84,4 %), Дальневосточный (4,8 %).

С увеличением спроса на газ внутри страны возрастает и его добыча: в период 2000–2030-х гг. предполагается извлечь из недр около 30 трлн м^3 газа, доведя ежегодную добычу до 830–840 млрд м^3, из них 650–660 млрд м^3 на суше и 180 млрд м^3 на шельфе. Перспективы увеличения добычи газа связаны с освоением месторождений севера Тюменской области (Надым-Пур-Тазовский район, полуостров Ямал), а также крупнейшего в Европе Шток-

мановского газоконденсатного месторождения на Баренцевом море с прогнозируемым уровнем добычи газа около 50 млрд м^3 в год. В Надым-Пур-Тазовском месторождении начата разработка Юбилейного, Ямсовейского и Зарвутинского месторождений с суммарной годовой добычей 40 млрд м^3. Подготовлено в этом районе четыре крупных газовых месторождения: Бованенковское, Харасаэйское, Крузенштернское и Новопортовское с предполагаемым общем уровнем добычи газа 200–250 млрд м^3 в год.

В Восточной Сибири добыча и последующая переработка газа и газового конденсата связаны с такими крупными газоконденсатными месторождениями, как Усть-Вилюйское, Среднетюмгакское, Средневилюйское, Мастахское, Ковыктинское, Чаяндинское, Верхнечонское и Собинское, включая месторождения Сахалин-Тунгур, Эрри и др.

В настоящее время в России основной сырьевой базой органических продуктов и синтетических полимерных материалов являются нефтеперерабатывающие заводы и нефтегазохимические комбинаты, вырабатывающие наряду с нефтяными фракциями (бензины, керосины, дизельные топлива, минеральные масла и др.) индивидуальные углеводороды (парафины, олефины, арены) и их смеси. Недостаточный рост нефтеперерабатывающей промышленности в целом и нефтегазохимии в частности, отчасти связанный с недозагрузкой предприятий сырьем, может быть в значительной мере преодолен путем более активного вовлечения в энергетический баланс и развитие химической промышленности страны углеводородного сырья на базе природного и попутного газов, газоконденсатов. Не является секретом, что большое количество попутных газов сжигается на факел, глубина переработки нефти в светлые нефтепродукты на НПЗ составляет в среднем по стране около 70 %, а нефтепродукты характеризуются низким качеством по сравнению с мировой продукцией.

Выбор сырьевой базы и технологии в производстве нефтехимической продукции в ряде случаев остается экономически не оправданным. Так, в структуре сырья для производства этилена в России используется главным образом прямогонный бензин до 50 % (8 млн т в 2010 г. и 12 млн т по прогнозам в 2030 г.), а этана и сжиженных углеводородных газов (СУГ) – около 35 %. В США доля потребления этана в нефтегазохимии достигает 98 %, не говоря о странах Ближнего Востока. Использование этана и СУГ на пиролизных установках вместо прямогонного бензина позволяет снизить себестоимость этилена до 20 %, а также существенно увеличить мощности по производству олефинов и ароматических углеводородов. При этом прямогонный бензин в большей мере можно использовать на производство высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов и других органических веществ.

В связи с недостаточным ростом нефтеперерабатывающей промышленности стабилизация и дальнейший подъем производства конкурентоспособ-

ной химической продукции может сдерживаться нехваткой ресурсов углеводородного сырья, вырабатываемого на НПЗ. Поэтому проблема эффективного роста производства органических продуктов, удобрений, конструкционных материалов может быть решена путем снабжения предприятий нефте- и газохимической отрасли не только нефтью, но и природными газами, газовыми конденсатами, по запасам которых, как отмечалось выше, Россия занимает ведущее место в мире.

В качестве важного нетрадиционного источника углеводородного сырья в перспективе могут рассматриваться газогидратные залежи, находящиеся на больших глубинах морей и океанов (более 200–700 м), в придонных осадках толщиной до 400–800 м. По оценкам специалистов, потенциальные мировые запасы газа в гидратном состоянии превышают 10^{13} тонн в нефтяном эквиваленте. Около 30 % территории России является благоприятной для накопления газогидратов.

К другим нетрадиционным источникам углеводородного сырья можно отнести газ угольных пластов, сланцевый газ, газ низкотранспортных газоносных песчаников, о чем кратко сказано в Приложении II.

Рассматривая основные месторождения нефти и газа, необходимо заметить, что образование нефти и газа проходило в течение нескольких десятков и сотен миллионов лет. Так, в нашей стране можно отметить четыре типичных нефтегазоносных бассейна, отличных друг от друга по геологическому возрасту нефтегазовмещающих пород: Южно-Каспийская впадина (кайнозой), Западно-Сибирская плита (мезозой), Восточно-Уральская нефтегазоносная провинция (палеозой) и Восточно-Сибирская платформа (докембрий), возраст свыше 520 млн лет. Нефтематеринским сырьем являлись различные виды морских растений, животных и микроорганизмов. В частности, сапропелевый материал, состоящий из остатков планктоновых водорослей, на больших глубинах подвергался при высоких температурах и давлениях каталитическим химическим превращениям с образованием нефтяных углеводородов (алканы, изоалканы, нафтены и арены). При этом происходило также образование азот-, серо- и кислородсодержащих соединений.

Органическая природа образования нефти и газа в течение миллионов лет в результате термического и термокаталитического превращения липидного материала биогенного сапропелевого органического вещества осадочных пород получила широкое признание в науке. В связи с этим необходимо бережное отношение к переработке горючих ископаемых как практически невозобновляемого сырья в топливно-энергетическом и химическом балансе отрасли.

1.3. СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В РОССИИ

Становление и развитие газовой промышленности в России относится к концу первой трети XIX в. Только спустя сто лет начинает активно формироваться и развиваться газохимическая отрасль, возникшая на стыке газонефтедобывающей и химической промышленности.

Впервые в России, в 1811 г. в Санкт-Петербурге, чл.-корр. Петербургской АН *П. Г. Соболевским* был получен искусственный горючий газ – светильный газ – пирогенизацией твердых горючих ископаемых (уголь), древесины без доступа воздуха. Светильный газ содержал насыщенные и ненасыщенные углеводороды, а также оксид углерода, диоксид углерода и водород и использовался главным образом для освещения улиц и помещений. В 1835 г. была организована первая российская акционерная компания, получившая название «Общество для освещения Санкт-Петербурга газом». Это явилось переходом от освещения помещений с помощью индивидуальных установок к организации централизованного газового освещения с созданием необходимой городской инфраструктуры. Вслед за Санкт-Петербургом газовое освещение постепенно вошло в быт многих российских городов (например, Москва, Тверь, Киев, Харьков, Казань, Одесса). Светильный газ стал использоваться не только для освещения, но и в качестве энергоносителя на машиностроительных и металлургических предприятиях, в сельском хозяйстве, на транспорте.

В 30-х гг. XIX в. параллельно с получением искусственного газа на нефтепромыслах Северного Кавказа и Апшерона в качестве энергетического сырья начинает использоваться нефтяной попутный газ, состоящий из углеводородов метанового ряда.

Развитие российской газовой промышленности объективно потребовало уже в первой половине XIX века квалифицированных кадров, способных обеспечить проектирование, строительство и надежную эксплуатацию установок по получению искусственного газа.

Первых российских инженеров-технологов для газовой и нефтяной промышленности стал готовить Санкт-Петербургский технологический институт, основанный в ноябре 1828 г.

В 1840-х гг. в Технологическом институте велось преподавание газового дела и подготовка специалистов этого профиля для промышленных предприятий. В институте появилась лучшая по тем временам технологическая лаборатория с газовым освещением, созданная профессором *А. К. Рейхелем*. На территории института был построен собственный газовый завод.

В 1871 г. на базе кафедры технологии органических веществ Технологического института под руководством заведующего кафедрой профессора *Б. Т. Вылежинского* была организована опытная станция для исследования газов и «газосожигательных» аппаратов. Одновременно Б. Т. Вылежинский

заведовал технической частью газовых заводов Общества столичного освещения, был членом Императорского Русского технического общества, экспертом от России на Парижской всемирной выставке в 1878 г., на которой были представлены «сожигательные» аппараты.

Под его руководством и при участии профессоров *А. А. Курбатова*, *Л. Ю. Явейна* и других преподавателей института проводились исследовательские работы в лаборатории, осуществлялись проектирование и практика студентов на газовых заводах. На кафедре читался курс лекций по технологии газового производства. Учебник «Газовое производство» (СПб., 1885), написанный профессором Б. Т. Вылежинским, долгое время оставался настольной книгой нескольких поколений инженеров-технологов в нашей стране.

Среди первых инженеров-газовиков выпускников Технологического института отметим *А. А. Летнего* (ученика академика *Ф. Ф. Бейльштейна*), основателя отечественного процесса пиролиза нефтяных фракций с получением насыщенных и ненасыщенных углеводородных газов, ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы, нафталин, антрацен и фенантрен). На процесс пиролиза нефтяных остатков А. А. Летний получил патент.

А. А. Летний в 1873 г. на Монетном дворе Петербурга исследовал получение светильного газа пирогенизацией нефтяных остатков, занимался изучением кавказских нефтей и производством из них парафиновых углеводородов, нефтяных масел и присадок к ним. Под его руководством были построены заводы по получению антрацена из нефтяных остатков в Кимраку (близ Баку), переработке Челекенского озокерита в церезин на Палашковском заводе («Черный городок» Баку). Заметим, что в эти годы на Монетном дворе была внедрена технология производства светильного газа по методу профессора Г. Герцеля (Германия), основанная на переработке нефтяных остатков. Установка по системе Герцеля находилась в лаборатории по разделению золота и серебра.

Позже, в 1880 г., работы по пиролитическому разложению нефтяных фракций кавказских нефтей (в том числе при использовании в качестве катализаторов металлов и их сплавов) были продолжены профессором *Ю. В. Лермонтовой*. Получив высшее образование в Германии (степень доктора химии), Ю. В. Лермонтова позже работала в лаборатории А. М. Бутлерова в Петербургском университете и в лаборатории В. В. Марковникова в Московском университете.

Следует также назвать профессора *А. П. Лидова*, окончившего Технологический институт в 1877 г. Он работал сначала техником на газовом заводе известного промышленника Сергея Мальцева в Калужской губернии, затем заведующим газовым заводом при «Товариществе мануфактуры А. И. Баранова» в Александровском уезде Владимирской губернии. С образованием Харьковского технологического института получил приглашение на кафедру химической технологии, где стал проводить научные исследования, в

частности в области газов, и чтение лекций по газовому и нефтяному производству. По инициативе А. П. Лидова при Харьковском технологическом институте был построен газовый завод, обеспечивающий светильным газом институтские корпуса и научно-технические лаборатории студенческих практикумов.

Питомцы Технологического института сыграли выдающуюся роль не только как инженеры-технологи и ученые (профессора *С. И. Гулишамбаров, В. М. Руднев, А. А. Курбатов, А. А. Русанов, М. М. Тихвинский, Л. Ф. Фокин, Ю. А. Аушкап* и др.), но и как организаторы и руководители газовых заводов в различных уголках России. Так, свыше 200 питомцев института в дореволюционной России были во главе управления газо- и нефтепромышленных предприятий в районах Баку и Грозного.

К началу XX века относится большая работа по поиску и добыче природного газа из недр Земли. В 1901 г. на Апшеронском полуострове в Сураханах компания «Бакинское нефтяное общество» стала проводить разведочное бурение на газ, в 1902 г. был получен первый газовый фонтан дебитом 2 млн куб. фут в сутки.

В 1906 г. в Саратовской губернии предприниматель *Н. А. Мельников* из буровой скважины добыл природный газ вблизи деревни Дергачи Узенского уезда и использовал его в качестве топлива для паровых котлов кирпичного и стекольного заводов, а также в качестве освещения помещений.

В 1908 г. в Бакинском промышленном районе уже добывалось около 3 млн куб. фут природного газа, который использовался в промышленных целях (питание газомоторов, топливо для паровых котлов и нефтеперегонных кубов).

Открытие большого газового месторождения в Ставрополе в 1911 г. привело к созданию первой российской компании по добыче и использованию природного газа «Ставропольское товарищество для исследования и эксплуатации недр Земли». Год спустя, в 1912 г., в Ставрополе вышла в свет книга горного инженера *А. Д. Стопневича* «Горючий газ и нефть вообще и в г. Ставрополе в частности».

В январе 1912 г. на заседании физико-математического отделения Академии наук академик *В. И. Вернадский* отмечал, что «природный газ есть могучий источник энергии, и эта энергия у нас в России или не тронута, или бездумно растрачивается даром и без пользы. Она может быть разумно использована только тогда, когда будет научно изучена». В одном из своих писем он заметил, что «внешние условия, плохая правительственная организация мешают широкому развитию научной работы в России».

В период Первой мировой войны в 1915 г. была организована Постоянная комиссия по изучению естественных производительных сил России. Основной задачей комиссии являлась организация изучения природных ресурсов страны для избавления от экспортной зависимости со стороны Германии, основного импортера стратегических товаров (в первую очередь

химических продуктов). В газовой отрасли для России основной задачей являлось доскональное изучение состава природных газов и поиска новых залежей природного газа, которые должны были стать основой для дальнейшего развития газоперерабатывающей промышленности.

В 1920-е гг. в стране было известно пять газовых месторождений – «Дагестанские огни», Мельниковское, Мелитопольское, Сураханское и Ставропольское с общим запасом газа около 200 млн $м^3$ и добычей 15 млн $м^3$ в год.

В промежутке между Первой и Второй мировыми войнами в стране проводилась огромная работа по геологоразведке, добыче и переработке природного газа и нефти, включая научно-исследовательские работы по изучению химического состава и свойств природных газов и нефти, созданию отечественной технологии получения топлив, минеральных масел и химических продуктов.

В 1920-х гг. все работы по исследованию газовых месторождений были сосредоточены в Государственном радиевом институте, созданном в 1922 г. в Ленинграде. Радиевым институтом руководил академик В. И. Вернадский, затем академик А. Е. Ферсман, заместителем директора был профессор В. Г. Хлопин (позже академик). Все они были заинтересованы в изучении природных газов и обнаружении, в частности, в них гелия, значение которого было осознано в ходе Первой мировой войны. Сначала немецкие, затем английские и американские воздухоплаватели стали заменять в воздушных шарах и дирижаблях взрывоопасный водород на безопасный гелий. После Гражданской войны гелий представлял большой интерес для нашей страны. Поэтому поиск гелия стимулировал организацию работ по геологоразведке природных газов СССР и исследованию их химического состава. Все эти поиски в итоге обогатили не только фундаментальную науку, но и легли в основу промышленного освоения газовых месторождений.

В 1930-е гг. были созданы научно-исследовательские геологоразведочные институты, которые подчинялись Главному геологоразведочному правлению при Президиуме ВСНХ СССР (руководителями в разные годы были *Ф. Ф. Сыромолотов* и академик *И. М. Губкин*). В 1933 г. был создан Главгаз. В эти годы на природный газ было обращено особое внимание, связанное с решением проблем энергетики и развитием химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. В очередной раз на высоком уровне был подтвержден курс на изучение газовых и нефтяных месторождений страны.

Уже в июле 1935 г. было открыто первое в Коми АССР чисто газовое месторождение – Седьельское, а позже Войвожское (1943 г.) и Нибельское (1945 г.) газовые месторождения. К концу 30-х гг. было разработано более 50 месторождений природного газа (Азербайджанское, Поволжское, Северный Кавказ и Средняя Азия). Добыча природного газа составила 3,4 млрд $м^3$.

Геологические, геохимические, аналитические лабораторные исследования позволили создать фундамент для дальнейшего развития добычи газа и нефти в СССР, исследования их химического состава. В период 1917–1945-х гг. были сформированы научные коллективы, подготовлены инженерные кадры в вузах, которые обеспечивали внедрение работ на первых советских газовых и нефтяных промыслах и развитие отечественной газо- и нефтеперерабатывающей промышленности.

Так, в 1944 г. на базе «Геологоразведки» был создан Всесоюзный геологоразведочный трест по поискам и разведке месторождений природного газа – «Союзгазразведка».

После Второй мировой войны в стране продолжились работы по обнаружению месторождений горючих ископаемых, в частности нефти и газа, и их добыче, строительству нефте- и газоперерабатывающих предприятий, нефте- и газопроводов и другие мероприятия. Выделение газовой промышленности в 1946 г. в самостоятельную отрасль позволило существенно увеличить как объем добычи газа, так и его удельный вес в топливном балансе страны.

В 1950 г. в Ставропольском крае были открыты Ставропольско-Палагеадинское, Тахта-Кульгутинская и Гасшеватское газовые месторождения. На Украине введены в эксплуатацию Бильче-Валицкое (1954), Радковское (1958) и Шебелинское месторождения газа. Добыча природного газа к концу 1955 г. в СССР составляла 10,4 млрд м^3. К концу 50-х гг. в результате поисковых работ на Украине, Северном Кавказе, в Прикаспии и Узбекистане разведанные запасы газа увеличились по сравнению в 1946 г. в 16 раз. В 60-е гг. проводились поисковые работы в Западной Сибири, Коми АССР, в Туркмении, Узбекистане. Это позволило довести добычу газа в 1965 г. до 127,7 млрд м^3, а к концу 1970 – до 198 млрд м^3.

Начиная с 1970-х гг. главным направлением развития газовой промышленности страны стали районы Западной Сибири, Тюменской области, Астраханская и Оренбургская области, Туркмения. К концу 1985 г. добыча газа в СССР составила 643 млрд м^3, где на долю Западной Сибири приходилось 376 млрд м^3 (270 млрд м^3 Уренгойского месторождения).

Быстрый рост добычи газа стал возможным благодаря коренному усилению работ по строительству газопроводов, соединяющих основные газодобывающие районы с потребителями. В 1946 г. был построен первый газопровод «Саратов–Москва» протяженностью 788 км с диаметром труб 305 мм. В 1960–70-х гг. были введены в эксплуатацию крупнейшие в мире по протяженности и диаметру труб газопровод «Бухара-Урал» и нефтепровод «Дружба» длиной 4,2 тыс. км. В это период были построены такие газопроводы, как «Серпухов–Ленинград», «Ростов–Донецк», «Средняя Азия–Центр», «Ставрополь–Москва», «Дашава–Киев–Брянск–Москва».

В 1974 г. было подписано соглашение о поставке газа Оренбургского газоконденсатного месторождения; магистральный газопровод «Союз» протяженностью 2750 км (диаметр труб 1420 мм, давление 7,5 МПа) принят в эксплуатацию в 1978 г., и по нему в Болгарию, Венгрию, Польшу, Чехословакию, Румынию поступало 15,5 млрд $м^3$ природного газа.

Большой скачок в открытии крупнейших резервов природных газов в первую очередь связан с разработкой месторождений нефти и газа в регионах Западной и Восточной Сибири.

Впервые в Западной Сибири на окраине поселка Березово в сентябре 1953 г. одна из разведочных скважин дала мощный фонтан газа. Это открытие стимулировало дальнейшее развертывание геолого-разведывательных работ. За период 1960–1965-х гг. в Западной Сибири были открыты Трехозерное, Западно-Сургутской, Усть-Балыкское, Советское, Мегионское, Правдинское, Мамонтовское и Самотлорское месторождения, а в начале 70-х гг. за Северным Полярным кругом на Тазовском полуострове большие запасы газа и газового конденсата на Юрхаровском месторождении.

В конце 80-х гг. XX в Западно-Сибирский регион вышел на первое место по объему добычи нефти и газа в стране. На начало XXI в. в этом регионе добывается около 66 % нефти и газового конденсата, 92 % природного газа. Суммарные запасы нефти и газа на севере Западной Сибири составляют в настоящее время более четверти мировых запасов, что позволяет Западно-Сибирской провинции оставаться ведущим регионом в нефтегазодобывающей отрасли и экономике страны.

Основное количество природного газа, нефти и нефтепродуктов из отдаленных районов страны в центр поставляют по трубопроводам. В настоящее время имеется более 150 тыс. км магистральных газопроводов, а с учетом распределительных сетей – более 1,5 млн км, чего, к сожалению, существенно не хватает.

Открытие в 70-х гг. газовых месторождений в Западной Сибири и других регионах страны способствовало развитию газовой промышленности в целом и газотранспортной системы в частности. Появились газотранспортные системы «Ямал-Европа» и «Прогресс», свыше 6 тыс. км каждая (см. Приложение II).

Развитие нефтяной и газовой промышленности в перспективе до 2050 г., согласно энергетической стратегии Российской Федерации, должно быть обеспечено за счет увеличения добычи нефти в Западной Сибири, включая Ханты-Мансийский автономный округ, Ямало-Ненецкий автономный округ, юг Тюменской области и другие регионы страны. Объемы добычи нефти и газа в Восточной Сибири и Дальнего Востока в конце первой четверти XXI в. должны полностью покрыть потребности в нефтегазовом сырье в этих регионах и направить более половины добываемого газа на экспорт в Китай, Японию, Южную Корею, Монголию. В настоящее время важнейшими целями и приоритетами развития газовой промышленности России являются:

– глубокая переработка и комплексное использование углеводородного сырья в газонефтехимии;

– увеличение доли природного газа в суммарном производстве энергоресурсов;

– расширение экспорта российского газа;

– укрепление сырьевой базы газовой промышленности;

– реконструкция Единой системы газоснабжения с целью повышения ее надежности и экономической эффективности.

Выполнение важнейших приоритетных направлений развития газовой промышленности в определенной мере связано с наличием высококвалифицированных инженерных и научных кадров в стране. В этой связи миссия подготовки инженерных и научных кадров, освоение и развитие передовых технологий отрасли может быть возложена в значительной мере на высшую школу и академические институты.

1.4. СТРУКТУРА ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ СТРАНЫ И ПРОИЗВОДИМАЯ ПРОДУКЦИЯ

В России действует свыше 30 газоперерабатывающих заводов по переработке природных газов, газовых конденсатов и нефтяных попутных газов, принадлежащих «Газпрому» и различным нефтяным и газовым компаниям («Новатэк», «Лукойл», «Роснефть», «Башнефть», «Татнефть», «Сибур-Тюмень» и др.).

В частности, в структуру «Газпром» входит шесть газо- и конденсатоперерабатывающих заводов (Астраханский и Оренбургский ГПЗ, Сосногорский ГПЗ, Уренгойское Управление подготовки конденсата к транспортировке, Сургутский завод стабилизации конденсата, Оренбургский гелиевый завод).

Сосногорский газоперерабатывающий завод – старейшее газоперерабатывающее предприятие страны, располагается в республике Коми. Завод построен в 1946 г. и в настоящее время перерабатывает в год свыше 2 млрд $м^3$ газа и более 200 тыс. т нестабильного нефтегазового конденсата. Цель создания завода – получение товарного газа, пропана, пропан-бутановой фракции, стабильного конденсата и технического углерода (сажи).

Сырьевой базой предприятия являются четыре газоконденсатных месторождения: Вуктыльское, Западно-Соплесское, Печеро-Кожвинское и Юганское. Газы этих месторождений характеризуются высоким содержанием этана, пропана и бутана, а также углеводородами C_{5+}.

Вуктыльское нефтегазоконденсатное месторождение (НГКМ) вступило в период падающей добычи. Пластовое давление газа понизилось с 36,3 до 3,7 МПа. Поэтому с 1988 г. эксплуатация Вуктыльского НГКМ ведется в режиме хранилища-регулятора с закачкой в пласт сухого тюменского газа для поддержания высокого пластового давления и, таким образом, повышения

эффективности извлечения углеводородов C_{2+}. Состав природного газа представлен в табл. 2.3.

В конце XX в. появилась тенденция к утяжелению нестабильного конденсата, поступающего на СГПЗ, что связано с увеличением доли нефти в сырьевом потоке (до 15–35 % мас.). Увеличение нефти в конденсате привело к снижению содержания компонентов C_3–C_4, особенно пропана, в сырье. Кроме того, в нефти присутствуют высококипящие парафины, смолы и асфальтены, снижающие качество стабильного конденсата. Изменение состава сырья вызвало необходимость корректировки технологии подготовки и переработки поступающей нефтегазовой смеси в товарные продукты.

На Сосногорский ГПЗ с месторождений на переработку поступают природный горючий газ и нефтегазоконденсатная смесь.

Вуктыльский газ из магистрального газопровода поступает на установку низкотемпературного разделения газа. В ходе подготовки газ проходит сепаратор и фильтр для удаления жидкости и механических примесей с последующим подогревом и компримированием до 6,8 МПа. Для дальнейшей переработки газ подвергается осушке на цеолитах в адсорберах и охлаждению до –40 °С. Охлажденный газ, пройдя сепаратор и турбодетандер, направляется в абсорбер-деметанизатор. Сконденсировавшаяся жидкость поступает на низкотемпературную ректификацию, а отбензиненный сухой газ после рекуперации направляется в магистральный трубопровод и потребителям. Фракционирование жидкости осуществляется в трех последовательно соединенных колонных (деэтанизатор, депропанизатор и дебутанизатор) с получением целевых продуктов: пропана технического (ПТ), смеси пропан-бутан технический (СПБТ) и стабильного газового конденсата.

На Сосногорском ГПЗ с использованием сухого газа и газа стабилизации производится технический углерод (сажа) печным и термическим методами.

Мощность установки по получению печного технического углерода марки П701 составляет 30 тыс. т в год, а термического технического углерода марки Т900 около 28 тыс. т в год.

Технический углерод, производимый СГПЗ, поставляется во многие страны мира, включая практически все страны бывшего СЭВ, а также США, Канаду, Японию, Германию, Англию.

На Сосногорском газоперерабатывающем заводе в настоящее время производится следующая продукция:

– горючие природные газы для промышленности и коммунального бытового потребителя;

– сжиженные углеводородные газы на экспорт и внутреннее потребление;

– газовый стабильный конденсат;

– технический углерод (сажа) (печной П701, термический Т-900).

Оренбургский газоперерабатывающий завод является одним из ведущих предприятий в отрасли, вводился в эксплуатацию тремя очередями – в

1974, 1976 и 1978 гг., проектной мощностью 15 млрд $м^3$ каждая. На заводе в настоящее время перерабатывается 30 млрд $м^3$ природного газа, 4 млн т газового конденсата и 0,38 млн т нефти. Сырьем для Оренбургского ГПЗ является сероводородсодержащий газ Оренбургского и Карачаганского газоконденсатных месторождений, поступающий двумя потоками: сырой газ и конденсат.

В газе Оренбургского газоконденсатного месторождения содержание сероводорода и диоксида углерода составляет соответственно 1,6–2 и 0,4–0,6 % мол., а в газе Карачаганского месторождения – около 4 и 5 % мол. В газах также присутствует меркаптаны 400–600 мг/$м^3$, серооксид углерода – 20–100 мг/$м^3$, а также гелий.

Основное назначение завода – очистка газа от сернистых соединений (H_2S и RSH) и других примесей, подготовка газа к магистральному транспорту, производство серы и жидких углеводородов, включая газовые моторные топлива.

На предприятии проводятся следующие технологические операции:

– очистка газа сепарацией с отделением механических примесей, сероочистка газа раствором диэтаноламина, низкотемпературная осушка газа с использованием пропанового холодильного цикла;

– производство серы по методу Клауса с доочисткой газа по методу «Сульфрен»;

– получение ШФЛУ из газа стабилизацией конденсата;

– очистка газа от меркаптанов на цеолите.

На рис. 1.1 представлена блок-схема переработки сырого газа и нестабильного конденсата.

Товарной продукцией завода является:

– товарный газ;

– сера (жидкая, комовая, молотая);

– ШФЛУ;

– стабильный конденсат;

– сжиженный газ;

– одорант (смесь природных меркаптанов).

Рядом с Оренбургским ГПЗ расположен гелиевый завод, введенный в эксплуатацию с 1978 г.

На базе очищенного от H_2S и CO_2 природного газа, поступающего с Оренбургского газоперерабатывающего завода методами низкотемпературной конденсации и ректификации смеси углеводородных газов, содержащих гелий, получают:

– товарный газ и метановую фракцию низкого давления;

– пропан и бутан технический, сжиженные газы, пентан-гексановую фракцию;

– этановую фракцию марки А;

– гелий газообразный марки А и Б.

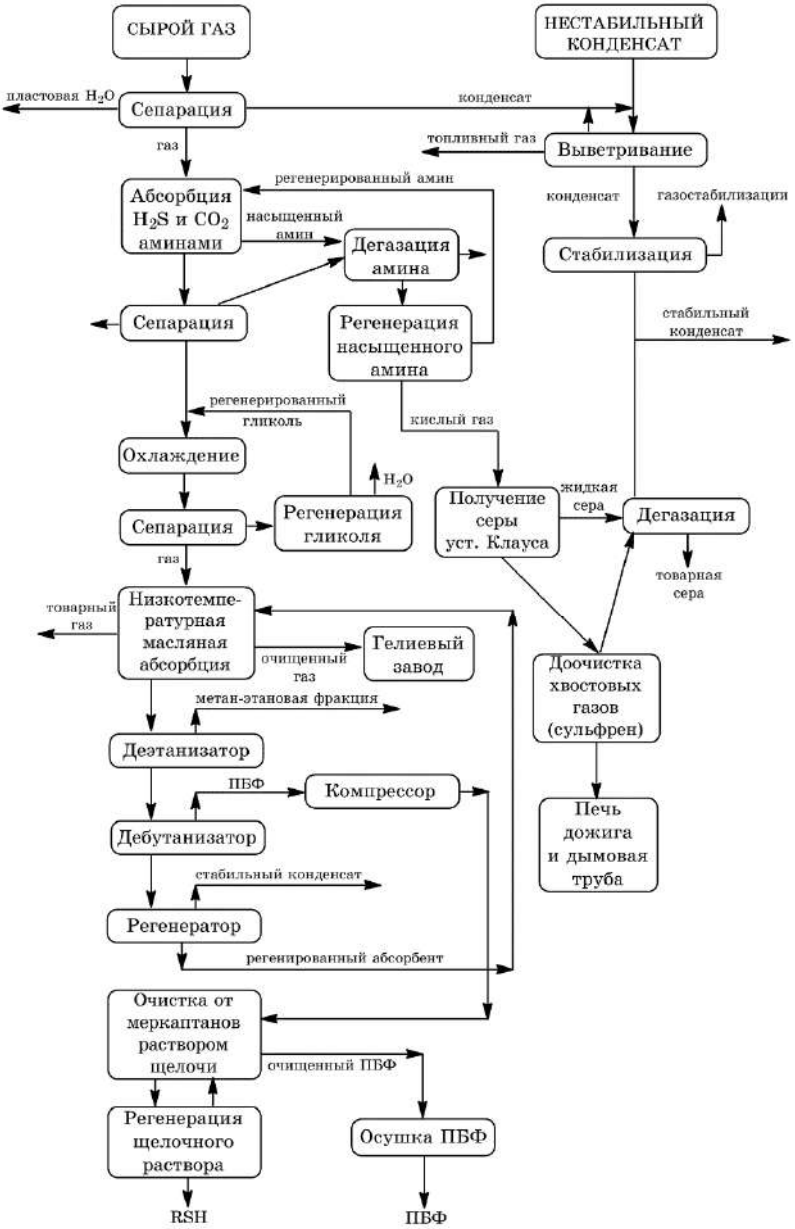


Рис. 1.1. Схема переработки сырого газа и нестабильного конденсата на Оренбурском ГПЗ

Астраханский газоперерабатывающий завод – построенный в 1987 г. и перерабатывающий высокосернистый природный газ Астраханского газоконденсатного месторождения с высоким содержанием сероводорода (до 25 % об.) и диоксида углерода (до 16 % об.), а также значительным содержанием углеводородного конденсата. В газе содержится аномально большое количество серооксида углерода (около 1000 мг/м^3). Количество меркаптановой серы составляет около 2000 мг/м^3, сероуглерода – менее 10 мг/м^3.

Залежь приурочена к сложному по строению карбонатному массиву и имеет размеры 100×40 км. Глубина залегания кровли продуктивного пласта 3827–3990 м. Начальное пластовое давление 61,2 МПа, температура 107 °С. Давление начала конденсата углеводородов оценивается в 40,0–44,0 МПа.

Проектная мощность по газу – 12 млрд м^3 в год и конденсату – 3 млн т в год.

В настоящее время потенциальной сырьевой базой Астраханского ГПЗ являются Астраханское газоконденсатное месторождение (2,5 трлн м^3) и Алексеевское газоконденсатное месторождение (21,4 млрд м^3).

На заводе проводится переработка газоконденсатной смеси, включающая следующие производства:

– сепарация пластового газа высокого давления (около 7 МПа);
– очистка газа высокого давления от сероводорода;
– осушка и отбензинивание газа;
– очистка и компримирование газа среднего давления;
– получение серы;
– стабилизация конденсата;
– очистка сточных вод.

Стабильный конденсат и ШФЛУ с двух очередей завода поступает на производство по переработке конденсата, которое включает следующие установки:

– комбинированная установка, состоящая из блока атмосферной перегонки мощностью 3 млн т в год, блока вторичной перегонки гидрогенизата и установки очистки и получения сжиженных газов;

– установка гидроочистки фракции н.к.–350 °С мощностью 2 млн т в год;

– установка каталитического риформинга бензина мощностью 1 млн т в год.

Поточная блок-схема Астраханского газонефтеперерабатывающего завода представлена на рис. 1.2.

Газоконденсатная смесь (пластовая смесь) с установок промысловой подготовки газа (УППГ) под давлением около 7 МПа поступает на завод через коллектор на установку сепарации газа, где разделяется на отсепарированный газ, нестабильный конденсат и пластовую воду (см. рис. 1.2). Отсепарированный газ проходит очистку от кислых компонентов (H_2S, CO_2, COS) абсорбционным методом (диэтаноламином). Обессеренный газ далее

направляется на осушку цеолитами и установку низкотемпературной сепарации и ректификации для отбензинивания с получением широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) и товарного газа.

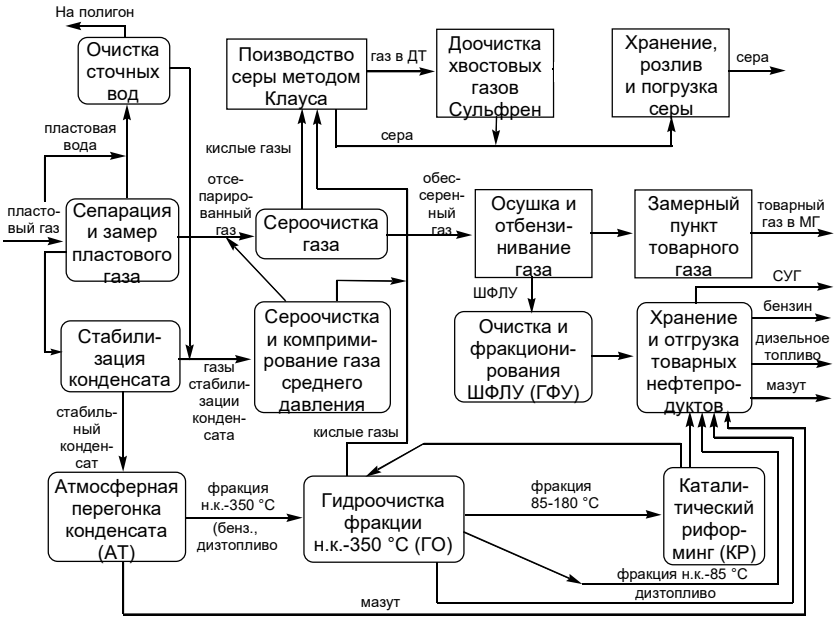


Рис. 1.2. Блок-схема Астраханского газоперерабатывающего завода

Нестабильный конденсат поступает на установку стабилизации конденсата с получением газов стабилизации, направляемых на сероочистку и компримирование; стабильный конденсат подвергается переработке в топливные фракции и сжиженные углеводородные газы.

Товарной продукцией завода является:

– товарный газ, направленный в магистральный газопровод;
– сера газовая (жидкая, комовая, гранулированная);
– бензин автомобильный марки А-80, А-92, АИ-95;
– дизельное топливо;
– котельное топливо (мазут) М40 и М100;
– пропан-бутан технический;
– бутан технический.

Уренгойское Управление подготовки конденсата к транспорту (УПКТ) введено в эксплуатацию в 1985 г. в связи с открытием газоконденсатного месторождения Надым-Пур-Тазовского региона.

Сырьем Уренгойского УПКТ является нестабильный конденсат вначале Уренгойского, а позже и Ямбургского ГКМ.

Поточная блок-схема переработки нестабильного конденсата на УПКТ представлена на рис. 1.3.

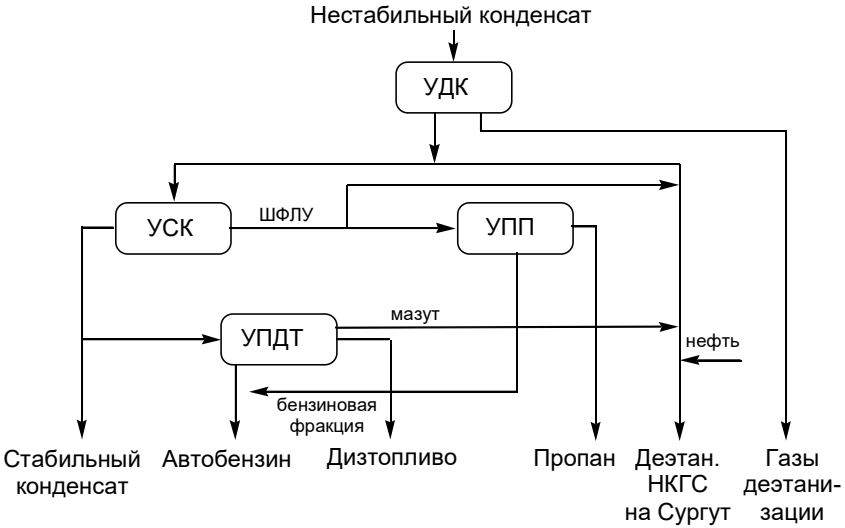


Рис. 1.3. Блок-схема Уренгойского управления подготовки газового конденсата

Нестабильный конденсат направляется на установки: выветривания конденсата, деэтанизации конденсата и стабилизации конденсата.

На установке деэтанизации конденсата (УДК) мощностью около 6 млн т в год получают газ деэтанизации и деэтанизированный конденсат. Газ деэтанизации смешивается с газом стабилизации конденсата и через дожимную компрессорную станцию направляется в газовый коллектор. Деэтанизированный конденсат на головной насосной станции смешивается с ШФЛУ установки стабилизиции конденсата и направляется в конденсатопровод «Уренгой–Сургут» на Сургутский завод стабилизации конденсата (СЗСК), расположенный на расстоянии около 700 км.

На установке стабилизации конденсата (УСК) производится газ деэтанизации, стабильный конденсат и ШФЛУ. Часть ШФЛУ используется в качестве сырья для получения пропана (УПП), а другая часть, смешиваясь с деэтанизированным конденсатом, направляется на Сургутский ЗСК. Часть стабильного конденсата потребляется на производство дизельного топлива (УПДТ).

Товарными продуктами УПКТ являются стабильный газовый конденсат, деэтанизированный конденсат, бензин автомобильный А-80, дизельное топливо, керосин ТС-1, пропан, пропан-бутановая фракция и газ деэтанизации.

Сургутский завод стабилизации конденсата является крупнейшим предприятием в России по стабилизации и переработке нефтеконденсатных смесей. Мощность установки стабилизации составляет 8 млн т в год по сырью и 4 млн т в год по первичной переработке.

Основным сырьем Сургутского ЗСК является деэтанизированный газовый конденсат, поступающий из Уренгойского УПКТ переработки газового конденсата с добавкой нефти.

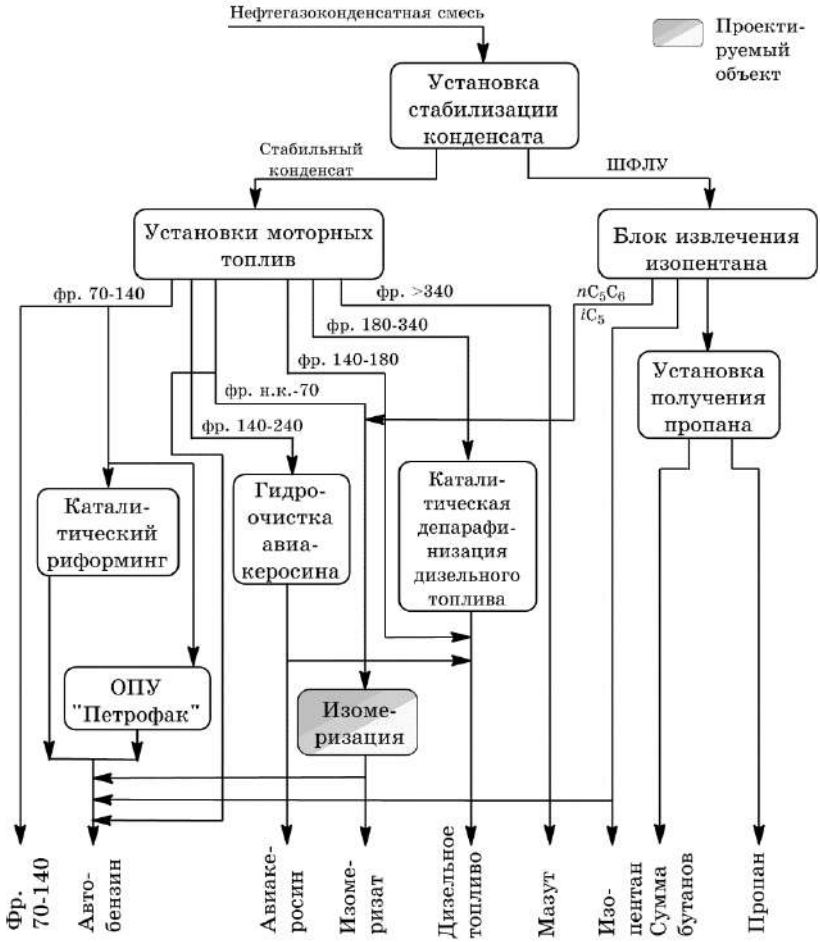


Рис. 1.4. Блок-схема переработки нефтегазоконденсатной смеси

На предприятии проводятся следующие технологические операции:

– стабилизация деэтанизированной нефтегазоконденсатной смеси на установках мощностью свыше 12 млн т в год по сырью;

– первичная переработка нефтегазоконденсатной смеси с получением моторных топлив на установке производительностью 4 млн т в год;

– каталитический риформинг (установка «Петрофак») производительностью 100 тыс. т в год;

– переработка ШФЛУ с получением пропана, бутана и изопентановой фракции;

– каталитическая депарафинизация дизельного топлива, а также гидроочистка реактивного топлива.

На рис. 1.4 представлена поточная блок-схема переработки нефтегазоконденсатной смеси.

Развитие Сургутского завода стабилизации конденсата направлено на углубление процесса переработки углеводородов с целью получения высокорентабельной продукции: бензинов высокого качества, реактивного и дизельного топлива, сырья для химической промышленности, сжиженных газов и другой химической продукции.

Пуровский завод переработки конденсата (Пуровского ЗПК) введен в эксплуатацию в 2005 г., расположен в Ямало-Ненецком округе Тюменской области. Предприятие предназначено для переработки деэтанизированного углеводородного конденсата газоконденсатных месторождений, принадлежащих ОАО «НОВАТЭК» (Восточно-Таркасалинского, Ханчейского, Юрхаровского и Олимпийского месторождений).

В 2007 г. Пуровский ЗПК переработал около 2,1 млн т нестабильного газового конденсата с получением более 1,5 млн т стабильного газового конденсата и 554 тыс. т сжиженных углеводородных газов (СУГ), производимых из широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ). При этом часть ШФЛУ поставляется на предприятие «Тобольск-Нефтехим» (компания СИБУР) для переработки сырья на центральной газофракционирующей установке (ЦГФУ) и производства мономеров (пропилена, изобутилена и дивинила), метилтретбутилового эфира. В частности, на Тобольском химкомбинате с 2013 г. проводится полимеризация пропилена в полипропилен различного назначения.

В 2014 г. на Пуровском ЗПК было переработано 11 млн т деэтанизированного нестабильного газового конденсата. Получаемый стабильный газовый конденсат далее поставляется на комплекс в Усть-Луге (Ленинградская область), где частично подвергается фракционированию на установке АТ (атмосферно-трубчатая) с получением легкой и тяжелой нафты, керосина, дизельной фракции и небольшого количества мазута, а большая часть продукции отправляется на экспорт.

Важное место в переработке природных газов на ГПЗ занимают попутные нефтяные газы, принципиальная схема переработки которых представлена ниже. Необходимо отметить, что попутный газ, поступающий на ГПЗ,

очищается от механических примесей (песок, пыль, продукты коррозии) и далее отправляется на очистку от химических примесей и осушку.

Основной продукцией переработки попутных газов являются сухой отбензиненный газ (C_1–C_2), широкая фракция легких углеродов (ШФЛУ) (C_{3+}), стабильный газовый бензин (C_{5+}), пропан и бутановая фракции.

Среди предприятий, перерабатывающих попутный нефтяной газ, отметим следующие крупные газоперерабатывающие заводы.

Нижневартовский газоперерабатывающий завод (комплекс) – введен в эксплуатацию в 1974–1978-х гг. и состоит из четырех заводов, размещенных на одной площадке. Завод был построен в четыре очереди, производительность по сырью 2140 млн м^3 в год.

На заводе перерабатываются попутные нефтяные газы восточной части Среднего Приобья, Самотлорского, Варьеганского, Советского, Аланского и других месторождений Западной Сибири. Попутный газ проходит очистку и разделение в сепараторах по технологии низкотемпературных сепараций с выделением газа и конденсата (рис. 1.5).

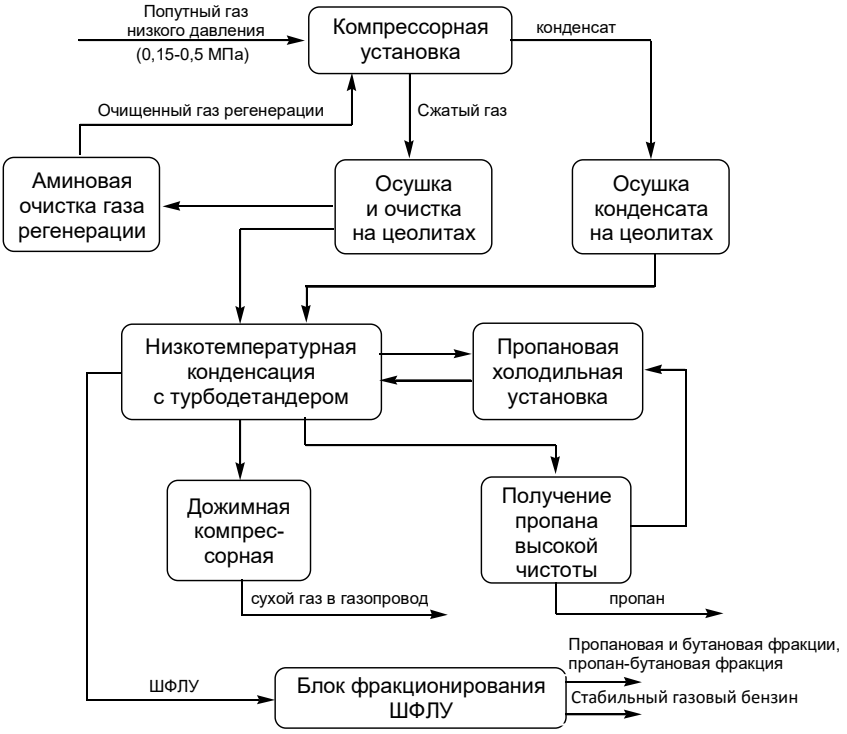


Рис. 1.5. Блок-схема очистки попутных газов

Состав попутных нефтяных газов, поступающих на ГПЗ, представлен в табл. 1.2.

Методом низкотемпературной масляной абсорбции с применением хладоагента – пропановой фракции высокой степени чистоты, а также газофракционирования широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) на предприятии получают сухой отбензиненный газ (C_1–C_2) ШФЛУ, стабильный газовый бензин, пропан-бутановую фракцию, пропан высокой чистоты и углеводородные сжиженные газы для автотранспорта и коммунально-бытового потребления.

Южно-Балыкский газоперерабатывающий завод был введен в эксплуатацию в 1976 г. общей мощностью по сырью 2,0 млрд м^3, в том числе по компримированию сырого газа 1,5 млрд м^3. На предприятие поступают попутные нефтяные газы с Мамонтовского, Южно-Балыкского, Теплового и других месторождений внутри Западной Сибири. В 2009 г. мощность ГПЗ доведена до 3 млрд м^3 газа в год.

ТАБЛИЦА 1.2

Состав попутных нефтяных газов

Попутный нефтяной газ с месторождений / Компонентный состав, % мас.	Анган-ское	Варье-ганское	Само-тлорское
Углекислый газ, CO_2	0,89	0,91	0,76
Азот, N_2	2,26	1,84	1,79
Кислород, O_2	0,12	0,10	0,14
Метан, CH_4	53,63	56,04	65,72
Этан, C_2H_6	5,62	8,50	3,02
Пропан, C_3H_8	13,22	15,28	8,99
изо-Бутан, *i*-C_4H_{10}	4,17	4,89	3,39
н-Бутан, *n*-C_4H_{10}	9,38	6,88	7,23
изо-Пентан, *i*-C_5H_{12}	3,01	2,06	2,48
н-Пентан, *n*-C_5H_{12}	3,89	1,74	3,05
н-Гексан, *i*-C_6H_{14}	2,28	1,05	2,05
н-Гептан, *n*-C_7H_{16}	0,90	0,42	0,81
н-Октан, *n*-C_8H_{18}	0,42	0,19	0,38
н-Нонан, *n*-C_9H_{20}	0,16	0,07	0,14
н-Декан, *n*-$C_{10}H_{22}$	0,06	0,03	0,05
Содержание сероводорода, г/м^3	0,037	0,003	0,009
Содержание меркаптановой серы, г/м^3	0,017	Отс.	Отс.
Содержание $C_{3+\text{ выше}}$, г/м^3	364	304	250

Переработка газа предусмотрена по схеме:

– низкотемпературная абсорбция;

– низкотемпературная конденсация;

– низкотемпературная конденсация с турбодетандором.

Основными товарными продуктами являются сухой газ и широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), получаемой низкотемпературной конденсацией и ректификацией (НТКР) попутного газа. Процесс введен в 2012 г. Степень утилизации ШФЛУ составляет 98 %.

Белозерный газоперерабатывающий завод построен в 1980 г., общей мощностью 4 млрд м^3 газа в год (с двумя технологическими потоками).

На предприятие поступают нефтяные газы 1, 2 и 3-й ступеней сепарации нефти северной части Самотлорского, Варьеганского и Северо-Варьеганского нефтяного месторождений Западной Сибири.

Переработка газа предусматривает низкотемпературную конденсацию с турбодетандором с получением сухого газа, широкой фракции легких углеводородов и стабильного газового бензина.

По аналогичной схеме перерабатывается попутный газ на Губкинском газоперерабатывающем заводе (1988 г.) мощностью 2,0 млрд т газа в год на базе Тарасованского, Борусовского и других месторождений Западной Сибири.

При первичной переработке попутного нефтяного и природных газов на ГПЗ применяют различные схемы извлечения углеводородов в зависимости от степени извлечения, объема и состава перерабатываемого газа, входных и выходного давлений.

Использование процессов низкотемпературной конденсации смеси углеводородных газов при температуре около –100 °С и давлении 3 МПа позволяет из природного и попутного нефтяного газа выделить до 98-99% ШФЛУ, при ректификации которой получают индивидуальные углеводороды или узкие фракции в жидком состоянии.

Так, получаемая на Нижневартовском, Губкинском, Муравленковском, Южно-Балыкском, Вынгапуроском и Белозерском ГПЗ широкая фракция легких углеводородов направляется на Тобольский и Новокуйбышевский нефтехимические комбинаты, Чайковский и Пермский ГПЗ, где осуществляется ее разделение на ГФУ на индивидуальные углеводороды – пропан, бутан, изобутан, пентан, изопентан, которые далее используются в производстве нефтехимических продуктов. В частности, Тобольск–Нефтехим поставляет сжиженные углеводородные газы C_3, C_4 и их смеси на терминал Усть-Луги (Ленинградская обл.) и далее на экспорт.

Сухой отбензиненный газ, содержащий метан 82–88 % мас., этан 5–9 % мас. и небольшое количество углеводородов C_3–C_5, по магистральному трубопроводу «Порабель–Кузбасс» направляется потребителям.

Стабильный газовый бензин используется в качестве сырья для пиролиза на Омском нефтехимическом комбинате и других предприятиях.

Предполагается также в будущем поставка сжиженного природного газа на экспорт с месторождений Баренцева моря, в частности Штокмановского месторождения, запасы которого на глубине свыше 3000 м оцениваются в 3,9 трлн м^3, осуществлена транспортировка СПГ с шельфа Карского моря, о. Сахалин.

О структуре газоперерабатывающих заводов США читатель может найти информацию, например, в книге *Кидни А. Дж., Парриш У. Р., Маккартни Д.* Основы переработки природного газа / пер. с англ.; под ред. О. П. Лыкова, И. А. Голубевой. – 2-е изд. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2014. – 664 с.

Глава 2

СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА. НЕФТЕЗАВОДСКИЕ ГАЗЫ

2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Основными компонентами природных газов, содержащихся в газовых и нефтегазовых залежах, а также в рассеянном состоянии в осадочных горных породах, являются газообразные углеводороды, диоксид углерода и азот. В составе газообразных углеводородов присутствуют метан, этан, пропан, изобутан, бутан, а также пары легких жидких углеводородов C_5–C_6. В крупных газовых месторождениях обычно доминирует метан до 95–99 % (такой газ также называют сухим газом). Содержание остальных углеводородов невелико, не превышает нескольких процентов (1,0–5,0 %). В газах газонефтяных месторождений (попутные газы) обычно отмечается повышенное содержание углеводородов тяжелее метана, среди которых присутствуют углеводороды C_3 и более тяжелые. Содержание метана в попутных газах может колебаться в широких пределах (5–83 %).

В качестве примесей к вышеупомянутым газам относятся сероводород, гелий, аргон, водород. Количество сероводорода редко превышается 2–5 %. Как исключение известны газовые месторождения с содержанием H_2S, достигающим 10–25 % (Оренбургское, Карачаганское и Астраханское месторождения). Эти газы являются источником ценного продукта – серы, производство которой из Астраханского газа составляет 5 % от мирового производства. В большинстве газовых месторождений сероводород присутствует в незначительной концентрации, составляющей сотые и тысячные доли процента.

Также редко встречаются газовые месторождения с заметным содержанием гелия. Известно лишь небольшое число газовых залежей, в которых количество гелия достигает 5–8 % (например, США, регион Канзас – 1,2–2 % об., регион Ухат – 7 % об., регион Нью-Мехико – 7,8 % об.).

Извлечение гелия считается экономически целесообразным, если содержание гелия в природном газе не менее 0,06 % об. (за рубежом принята норма – не менее 0,3 % об.).

В некоторых газах имеется примесь аргона, а также меркаптаны, сероокись углерода, сероуглерод, содержание которых определяется долями процента.

2.2. СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Как уже было отмечено ранее, ряд крупных газовых месторождений в нашей стране был открыт во второй половине XX в. в северной части Западной Сибири (Уренгойское, Тазовское, Губкинское и другие месторождения) Тюменской области. Крупные залежи газа заключены в песчано-алевратовых отложениях мелового (сеноманского) возраста, который подстилается водой. Газ находится под гидростатическим давлением свыше 12 МПа на глубине от 1000 до 1800 м.

В частности, на Юрхаровском месторождении на глубинах от 1500 м до 3000 м, ниже залежей природного газа, находятся большие запасы газового конденсата, которые сменяются нефтяным месторождением с низким содержанием серы.

ТАБЛИЦА 2.1

Состав газа в газовых месторождениях севера Тюменской области, % об.

Месторождение	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$\sum C_4H_{10}$	$\sum C_5H_{12}$
Уренгойское	98,5	0,10	Следы	Следы	Нет
Тазовское	99,0	0,15	0,030	0,005	0,002
Заполярное	98,5	0,20	0,050	0,012	Следы
Губкинское	98,5	0,12	0,015	Следы	–
Комсомольское	97,8	0,15	0,004	0,001	Нет
Мессояхское	98,9	Следы	–	–	–
Дыдинское	98,2	0,80	0,003	0,050	0,002
Медвежье	98,6	0,35	0,020	0,003	0,040

Месторождение	CO_2	N_2	H_2	He	Ar
Уренгойское	0,21	1,1	Нет	0,01	0,003
Тазовское	0,30	0,50	–	0,01	0,02
Заполярное	0,50	0,70	Следы	–	Нет
Губкинское	0,10	1,20	0,004	0,002	0,02
Комсомольское	0,28	1,69	Следы	0,002	0,05
Мессояхское	0,68	0,45	Нет	0,005	–
Дыдинское	0,30	0,62	–	0,01	0,01
Медвежье	0,22	0,73	–	0,007	0,01

Все эти крупнейшие чисто газовые месторождения имеют характерный состав, представленный в табл. 2.1. Содержание метана составляет 98–99 % при незначительном содержании других углеводородных газов. В газах наблюдается лишь небольшая примесь CO_2 и N_2.

В Саратовском и Северо-Ставропольском природном газе концентрация метана составляет 94,7 и 98,0 % об. соответственно. Содержание углеводородов C_2–C_5 не превышает 2 %. Северо-Ставропольский газ добывается из Хадумских отложений с глубин 700–850 м и из залежей Зеленой Свиты с глубины около 1000 м. Газ из отложений Зеленой Свиты имеет повышенное содержание тяжелых углеводородов (7–8 % об.). На северной периферии Северо-Каспийского бассейна, на границе с Волго-Уральской нефтегазоносной областью находится Оренбургское месторождение с содержанием метана 81,5 % об.

В настоящее время основное количество природного газа добывается в труднодоступных отдаленных районах Западной и Восточной Сибири, на севере страны.

2.3. СОСТАВ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ

Попутные нефтяные газы добываются совместно с нефтью. При выходе на поверхность вследствие снижения давления газа из растворенного состояния в нефти переходят в газообразное. Попутный газ встречается также в свободном состоянии в виде скопления над нефтяной залежью («газовая шапка»).

Количество попутных газов (в $м^3$), приходящееся на 1 т добытой нефти, называется газовым фактором. Газовый фактор зависит от условий формирования и залегания нефтяных пластов. Средний газовый фактор по нефтяным месторождениям России составляет 95–112 $м^3/т$ (например, Ромашнинское – 49,0; Мухановское – 60,0; Самотлорское – 70,0; Краснокамское – 72,0; Ставропольское – 137,0; Жирновское – 251,0; Грозненское – 329,0 $м^3/т$).

Большинство попутных газов содержит значительное количество углеводородов C_3 и выше. В зависимости от содержания углеводородов C_{3+} ($г/м^3$) попутный газ классифицируется на тощий – менее 100, средний – 101–200, жирный – 201–350; особо жирный – более 350. Большинство попутных газов, особенно низконапорных, относится к категории жирных и особо жирных.

В состав попутных газов также входят неуглеводородные газы – H_2S, N_2, CO_2, меркаптаны, гелий.

Отделение попутного газа на месторождении (промысле) проводится методом многоступенчатой сепарации с последующей передачей на газоперерабатывающие заводы (ГПЗ).

Однако даже после многоступенчатой сепарации в нефти остается значительное количество углеводородов C_1–C_4 – до 5 % мас. Поэтому нефть подвергается стабилизации на специальных установках. При стабилизации из нефти дополнительно выделяются смеси углеводородов C_1–C_4 – так называемая головка стабилизации, которая передается на центральные газофракционирующие установки (ЦГФУ), входящие в состав крупных нефтяных

комбинатов. На ЦГФУ головка стабилизации разделяется на индивидуальные углеводородные фракции: этановую, пропановую, *изо*-бутановую и *н*-бутановую, *н*-пентановую и *изо*-пентановую.

Табл. 2.2 иллюстрирует состав попутных нефтяных газов некоторых нефтяных месторождений.

ТАБЛИЦА 2.2

Состав попутных нефтяных газов нефтяных месторождений, % об.

Месторождение	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
Правдинское	58,40	11,65	14,53	9,20
Южно-Балыкское	68,16	9,43	15,98	4,50
Ромашкинское, Татарстан	43,41	20,38	16,23	6,39
Кулешовское, Самарская обл.	39,91	23,32	17,72	5,78
Коробковское, Волгоградская обл.	76,25	8,13	8,96	3,54
Яринское, Пермская обл.	23,90	24,90	23,10	13,90
Каменноложское, Пермская обл.	28,90	25,90	20,30	9,30
Туймазинское, Башкортостан	21,60	19,30	27,30	12,80
Шпаковское, Башкортосан	31,6	13,0	20,50	6,60
Арланское, Башкорстан	7,20	82,0	21,90	13,00
Астраханское, Астраханская обл.	47,48	1,97	0,93	1,06
Оренбургское, Оренбургская обл.	85,10	3,80	1,70	0,80

Месторождение	C_5H_{12}	H_2S	N_2
Правдинское	3,62	0,66	1,94
Южно-Балыкское	0,51	0,64	0,78
Ромашкинское, Татарстан	1,64	11,23	0,72
Кулешовское, Самарская обл.	1,01	11,36	0,90
Коробковское, Волгоградская обл.	1,04	1,25	0,83
Яринское, Пермская обл.	7,80	6,40	–
Каменноложское, Пермская обл.	3,10	11,1	1,40
Туймазинское, Башкортостан	5,0	–	11,5
Шпаковское, Башкортосан	2,00	–	25,4
Арланское, Башкорстан	5,80	–	41,3
Астраханское, Астраханская обл.	2,58	22,5	23,54
Оренбургское, Оренбургская обл.	1,50	1,7	5,40

Как видно из таблицы, состав попутных нефтяных газов отличается от состава природных газов газовых месторождений меньшим содержанием метана, но повышенным количеством углеводородов C_{2+}.

2.4. ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ И КОНДЕНСАТЫ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Природные газы и газовые конденсаты газоконденсатных месторождений – это скопления в земных недрах газообразных углеводородов и неуглеводородных газообразных соединений при высоких давлениях (свыше 10 МПа) и температуре 300–400 °С. При снижении давления при добыче газа выделяется жидкая углеводородная фаза – конденсат (смесь углеводородов C_5 и выше) и газообразные углеводороды C_1–C_4, включая неуглеводородные компоненты (H_2S, CO_2, N_2, CS_2, COS, меркаптаны и др.).

С понижением пластового давления месторождения происходит выделение тяжелых углеводородов в пластовую жидкую фазу. Это приводит к снижению концентрации конденсата в добываемом сырье. Поэтому при эксплуатации месторождения для максимально возможного извлечения углеводородов C_3 и выше используется газлифтный метод, предложенный и запатентованный в 1918 г. профессором Технологического института М. М. Тихвинским при добыче нефти. Сущность метода заключается в извлечении сепарацией из газового потока, выходящего из скважины, углеводородов C_1–C_2 с последующей закачкой сухого газа обратно в скважину для подъема газонефтяной смеси (газлифт) и, таким образом, увеличении газонефтеотдачи пласта.

Газлифт стал технологической новинкой в 1920-е гг. не только для нашей страны, но и для такой развитой газовой державы, как США. В настоящее время газлифтный метод широко используется на газоконденсатных и нефтяных промыслах. При сепарации газа газоконденсатного месторождения при выбранных температуре и давлении получается сырой конденсат. Он содержит жидкие при нормальных условиях углеводороды, в которых растворено некоторое количество углеводородов C_1–C_4. После дегазации (выветривания) сырого конденсата в сепараторах с последующей его стабилизацией методом ректификации получается стабильный конденсат.

Стабильным называют конденсат, давление насыщенных паров которого при 38 °С не превышает 66 661 Па (500 мм рт. ст.) летом и 93 325 Па (700 мм рт. ст.) зимой.

Содержание конденсата в газе различных газоконденсатных месторождений изменяется в широких пределах. На месторождениях России известны газоконденсатные залежи с содержанием стабильного конденсата от 5–10 $см^3/м^3$ до 300–500 $см^3/м^3$ и выше.

После отделения конденсата газы газоконденсатных месторождений по составу аналогичны газам газовых месторождений. В газах содержится 2–5 % C_{5+} углеводородов.

Состав природных газов некоторых газоконденсатных месторождений представлен в табл. 2.3.

Газоконденсатные месторождения в зависимости от количества C_{5+} углеводородов в сыром газе подразделяются на три группы, характеризуемые

конденсатным фактором: 1 группа – до 50 г/см^3, 2 группа – от 51 до 200 г/м^3, 3 группа – выше 200 г/м^3.

Конденсатная часть сырого газа включает бензиновые, керосиновые, дизельные фракции, а также высокомолекулярные соединения (смолы и асфальтены) (см. табл. 2.4).

Конденсаты, как и нефти, состоят из парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. Однако распределение разных классов углеводородов в конденсатах имеют ряд особенностей:

– абсолютное содержание ароматических углеводородов в бензиновых фракциях конденсатов выше, чем в нефти;

– встречаются бензиновые фракции, в которых содержится одновременно большое количество нафтеновых и ароматических углеводородов;

ТАБЛИЦА 2.3

Состав природных газов газоконденсатных месторождений, % об.

Месторождение	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$\sum C_4H_{10}$	$\sum C_5H_{12}$	N_2
Уренгойское	85,31	5,81	5,31	2,05	0,18	0,90
Оренбургское	85,19	3,80	1,70	0,80	1,50	4,80
Вуктыльское	84,10	7,40	2,00	0,60	0,30	5,10
Астраханское	47,48	1,92	0,93	1,06	2,58	1,98
Карачаганское	82,05	5,33	2,13	0,81	0,27	0,79

Месторождение	H_2S	CO_2	Плотность, кг/м^3	Выход конденсата, г/м^3	Содержание в газе C_{3+}, г/м^3
Уренгойское	–	0,44	0,870	200–250	168
Оренбургское	1,70	0,60	0,86	75–100	91
Вуктыльское	–	0,10	0,838	350–400	74
Астраханское	22,50	21,55	–	260–270	159
Карачаганское	3,62	5,00	–	–	–

ТАБЛИЦА 2.4

Характеристика газовых конденсатов некоторых месторождений

Месторождение	Плотность при 20 °С, кг/м^3	Содержание серы, % мас.	Фракционный состав, °С		
			н.к.	10 % об.	50 % об.
Уренгойское	746	0,001	30	75	141
Оренбургское	715	1,18	25	43	95
Вуктыльское	750	0,04	47	68	141
Астраханское	806	1,37	58	98	183
Соленинское	758	0,01	60	85	120
Медвежье	–	–	210	233	254

Продолжение табл. 2.4

Месторождение	Фракционный состав, °С		Групповой химический состав, %		
	90 % об.	к.к	АрУ	НфУ	ПрУ
Уренгойское	290	360	1–10	20–60	25–60
Оренбургское	190	197	16	25	59
Вуктыльское	303	344	15	25	60
Астраханское	320	360	34	–	–
Соленинское	206	255	–	–	–
Медвежье	296	360	–	–	–

– между содержанием парафиновых и ароматических углеводородов существует обратная связь (чем больше парафинов, тем меньше аренов), (см. табл. 2.5);

– содержание разветвленных парафиновых углеводородов ниже, чем нормального строения.

ТАБЛИЦА 2.5

Характеристика бензиновых фракций газового конденсата некоторых месторождений России

Месторождение	Фракция						
	н.к. – 85 °С			н.к. – 180 °С			
	ПрУ	НфУ	АрУ	ПрУ	НфУ	АрУ	Содержание серы, % масс.
Астраханское	72	26	2	53	23	24	0,35
Западная Сибирь:							
Заполярное	75	24	1	59	31	10	0
Калиновое	80	19	1	68	30	2	0
Губкинское	70	25	5	54	38	8	0
Ныдинское	68	30	2	42	49	9	0
Тарасовское	71	27	2	55	38	7	0
Уренгойское	56	39	5	41	46	13	0
Восточная Сибирь, Дальний Восток:							
Шамановское	84	15	1	78	20	2	0
Таас-Юряхское	87	9	4	77	17	6	0,06
Ковыктинское	91	8	1	91	7	2	0,05
Ярактинское	94	5	1	89	7	4	0
Братское	94	5	1	90	8	2	0

В заключение необходимо отметить, что большая часть природных газов относится к газоконденсатным месторождениям.

Требования, предъявляемые к газам, передаваемым в магистральные трубопроводы, представлены в табл. 3.1.

Заметим, для ряда газовых конденсатов, например, Уренгойского месторождения, отмечается повышенное содержание высших нормальных парафиновых углеводородов. Выход мазута при перегонке стабильного газового конденсата составляет 15–25 % при содержании парафинов до 90 %.

2.5. ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ

Газовые гидраты – это важнейший источник развития в будущем энергетики и производства органических веществ и других видов продукции. Около 98 % ресурсов газовых гидратов находится в акваториях Мирового океана на глубинах более 200–700 м и в придонных осадках. Запасы газовых гидратов исчисляются более 200 трлн $м^3$.

Возможность существования газогидратных месторождений в природных условиях была предсказана учеником академика В. И. Вернадского профессором И. Н. Стрижовым в 1946 г.

По структуре газовые гидраты – это соединения включения (клатраты), образующиеся при внедрении молекул газа в полости кристаллических структур, которые составлены из молекул воды и имеют общую формулу $M_n(H_2O)_m$, где М – молекула газа. Молекулы газа удерживаются в кристаллической решетке, состоящей из молекул воды, силами Ван-дер-Ваальса. Полости представляют многогранники. Существуют два типа решетки гидратов: структура I, построенная из 46 молекул воды и имеющая 8 полостей (6 больших диаметром 0,59 нм и 2 малые – 0,52 нм), и структура II, включающая 136 молекул воды (16 малых полостей диаметром 0,48 нм и 8 больших диаметром 0,69). Молекулы газа-гидратообразователя находятся в полостях решетки, которая может существовать только при наличии этих молекул.

Метан, этан, диоксид углерода, сероводород, метилмеркаптан, сероокисид углерода и азот образуют гидраты структуры I, отвечающей формуле $8M \cdot 46H_2O$, где М – молекулы гидратообразователя. Пропан и изобутан образуют гидрат структуры II с идеальной формулой $8M \cdot 136H_2O$. Углеводороды с размером молекул больше, чем у изобутана, гидратов не образуют.

В природных условиях гидраты метана широко распространены и образуют большие залежи метана.

По внешнему виду газогидраты напоминают снег или рыхлый лед, но в отличие от них могут существовать при положительных температурах.

Многие технологические процессы в химической, газовой и нефтехимической промышленности сопровождаются образованием газогидратов, что может приводить, например, к закупорке трубопроводов и аппаратов и, в результате, к авариям. Для предотвращения гидратообразования в газовый поток вводится ингибитор: растворы солей, например $CaCl_2$, метанол, пропанол, гликоли, которые частично связывают воду и увеличивают давление

гидратообразования. Повышение температуры замедляет процесс гидратообразования.

Природные газы, включающие различные углеводороды, образуют смешанные гидраты со смешанной кристаллической разветвленной структурой.

2.6. ГАЗЫ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ

Газы нефтеперерабатывающих заводов, которые также называют нефтезаводскими газами, образуются при химических превращениях углеводородов нефти в процессах ее переработки и при первичной перегонке нефти.

ТАБЛИЦА 2.6

Состав нефтезаводских газов (% мас.)

Газы нефтеперера-ботки	Первичная перегонка нефти	Каталитический ри-форминг	Гидроочистка дизельного топлива	Гидрокрекинг	Термический крекинг	Коксование	Каталитический крекинг вакуумного газойля
Водород	–	6,0	22–28	30–45	0,2	0,5	2,0
Метан	1,0	13,0			16,0	32,0	11,0
Этан	4,1	21,0	13–24	–	16,0	4,0	8,0
Этилен	–	–	–	–	2,5	5,0	5,0
Пропилен	–	–	–	–	9,0	6,0	22,5
Бутан	23,4	16	26–35	24–45	14,5	9,0	5,0
Изобутан	10,1	12,0			5,0	3,0	13,0
Бутены	–	–	–	–	9,8	4,0	14,0
Изобутены	–	–	–	–	4,5	1,0	6,0
Пентан + пентены	22,3	2,0	–	–	3,0	6,0	3,0

Состав газов нефтеперерабатывающих заводов существенно зависит от вида перерабатываемого сырья (нефть, бензин, дизельное топливо, нефтяные остатки и т. д.) и условий его переработки (табл. 2.6). Кроме углеводородов нефтезаводские газы содержат влагу и сернистые соединения (H_2S, RSH, CS_2 и др.).

ТАБЛИЦА 2.7

Состав горючих газов переработки твердых горючих ископаемых, % мас.

Газы	Коксовый	Газификация		Генераторные	Доменные
		горючих сланцев	бурых углей под давлением		
CO_2	2–3	14,9	2–4	0,5–1,5	1,4
CO	4–8	16,6	14–22	32–33	7,9
H_2	53–60	39,1	54–58	0,5–0,9	53,2
CH_4	19–25	22,2	16–20	–	31,2
C_nH_m	1,6–2,3	2,7	0,5–0,7	–	2,8
N_2	7–13	4,3	2–6	64–66	3,5
O_2	0,7–1,2	0,2	0,2–0,3	–	–
Теплота сгорания, МДж/м^3:					
высшая	17,6–18,9	18,0		4,18–4,40	20,1
низшая	15,5–16,9	15,9		4,15–4,32	18,9

C_nH_m – парафиновые и олефиновые углеводороды.

Наряду с нефтезаводскими газами в промышленности получают горючие газы в таких процессах, как полукоксование, коксование и газификация твердых горючих ископаемых, в газогенераторах и доменных производствах. Состав некоторых горючих газов приведен в табл. 2.7.

Надо полагать, что химическая переработка твердых горючих ископаемых в нашей стране в XXI в. получит значительное развитие и получаемые горючие газы найдут достойное применение в химической промышленности.

2.7. ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

В состав природных газов входят парафиновые углеводороды от метана до бутанов, которые при нормальных условиях являются газами, и частично пентаны – низкокипящие жидкости.

Физические свойства углеводородов C_1–C_5 приведены в табл. 2.8. Метан относится к трудносжижаемым газам, в то время как углеводороды C_2–C_4 конденсируются при охлаждении водой под давлением. Существенно, что разница в температурах кипения бутана и изобутана, пентана и изопентана превышает 10 °С, что позволяет разделить изомеры ректификацией.

Для каждого газа существуют так называемые критические параметры – критическая температура и критическое давление. Если температура газа выше критического значения, то газ всегда будет находиться в газообразном

состоянии независимо от давления. При температуре газа ниже критического значения существует величина давления, при которой газ переходит в жидкость. Так, например, для метана при температуре –82,1 °С критическое давление составляет 4,58 МПа, т. е. эти параметры (критическая температура и критическое давление) означают условие перехода газовой фазы в жидкость, и наоборот.

При более низкой температуре переход метана CH_4 (г) в CH_4 (ж) будет происходить при более низком давлении. Например, при температуре –162 °С метан (газ) переходит в метан (жидкость) при атмосферном давлении. Аналогичные закономерности в фазовых переходах характерны и для других компонентов природного газа.

Метан и другие низшие парафиновые углеводороды (C_2–C_5) имеют высокие значения энтальпии сгорания $\left(-\frac{\text{кДж}}{\text{г}}\right)$.

ТАБЛИЦА 2.8

Физические и физико-химические свойства насыщенных углеводородов C_1–C_5

Парафиновые углеводороды	Температура кипения при н.у., °С	Плотность газа при н.у., кг/м^3	Плотность сжиженного газа, кг/м^3	Критическая температура, °С
Метан	–161,6	0,717	416	–82,1
Этан	–88,6	1,356	546	32,3
Пропан	–42,1	2,004	585	96,8
Бутан	–0,5	2,703	0,385	152,0
изо-Бутан	–11,7	2,673	0,385	134,4
Пентан	36,1	3,220	0,321	–
изо-Пентан	27,8	3,220	0,325	–

Парафиновые углеводороды	Критическое давление, МПа	Пределы взрывоопасных концентраций в смеси с воздухом, % об.	Теплота сгорания при 0,1 МПа, 15 °С	
			высшая	низшая
Метан	4,58	5–15	55,69	50,15
Этан	4,82	3–12,5	51,96	47,35
Пропан	4,20	2,1–9,5	49,86	46,47
Бутан	3,75	1,8–9,1	49,44	45,67
изо-Бутан	3,64	1,8–8,4	49,44	45,67
Пентан	–	1,4–7,7	49,23	45,46
изо-Пентан	–	1,3–7,6	49,23	45,46

Трудности химической переработки метана связаны с его достаточной термической устойчивостью и пониженной реакционной способностью в большинстве химических реакций, но высокая теплота сгорания является основной причиной того, что природный газ, содержащий главным образом метан, в настоящее время используется в качестве топлива (в России свыше

50 %). В промышленно развитых странах потребление природного газа приходится на энергетику (20–25 %), промышленность (35–40 %) и бытовой сектор (~40 %).

ТАБЛИЦА 2.9

Октановые числа углеводородов C_1–C_5

Углеводород	МОЧ	ИОЧ	Углеводород	МОЧ	ИОЧ
Метан	107	110	*изо*-Бутан	99	102
Этан	104	107	*н*-Пентан	62	62
Пропан	100	105	*изо*-Пентан	90	92
Бутан	91	94			

Низшие парафиновые углеводороды имеют достаточно высокие октановые числа (моторное октановое число (МОЧ) и исследовательское октановое число (ИОЧ)), что следует из табл. 2.9.

Метан, его низшие гомологи и их смеси широко применяются в качестве моторного топлива.

Значение природного газа как энергоносителя в перспективе будет неуклонно возрастать.

Низшие парафиновые углеводороды плохо растворяются в воде и полярных растворителях (низшие спирты, карбонильные соединения), но поглощаются другими углеводородами и твердыми адсорбентами (активный уголь). Их способность сорбироваться возрастает с увеличением молекулярной массы, что используется для разделения низших парафинов C_1–C_4 абсорбцией и адсорбцией.

Низшие парафиновые углеводороды с воздухом образуют взрывоопасные смеси, что необходимо учитывать при работе с газообразными углеводородами в целом (парафины, олефины, ацетилены).

Низшие парафиновые углеводороды являются важным сырьем для многотоннажного органического синтеза (галогенирование, пиролиз, окисление, дегидрирования и др.).

К неуглеводородным компонентам природного газа, как отмечалось ранее, относятся сероводород (H_2S), меркаптаны (RSH), сероуглерод (CS_2), сероокcид углерода (COS), а также диоксид углерода (CO_2), азот, гелий и некоторые другие благородные газы.

Кислые компоненты, входящие в состав природного газа, вызывают (особенно в присутствии влаги) коррозию технологического оборудования, отравляют катализаторы и снижают эффективность процесса переработки и транспортировки газа, при этом серосодержащие соединения являются высокотоксичными веществами.

Сероводород (H_2S) – сильный нервно-паралитический газ, вызывающий отравление человека при концентрации 0,2–0,3 мг/л. Предельно допустимая концентрация H_2S в воздухе производственных помещений составляет 0,01 мг/л.

Природный газ очищают даже при малых количествах в нем сероводорода, так как допустимое содержание H_2S в газе, закачиваемом в магистральные трубопроводы, не должно превышать 7 мг/м^3.

Сероводород, выделяемый при очистке природного газа, газового конденсата, нефтепродуктов, как правило, перерабатывают в элементную серу и серную кислоту.

Сероводород – сильный восстановитель. При нагревании на воздухе постепенно окисляется, при температуре около 250 °С воспламеняется.

Сероуглерод (CS_2) – летучая бесцветная жидкость с приятным запахом, кипящая при температуре 46,3 °С, вызывает острое отравление при концентрации в воздухе 0,001 мг/м^3. При температуре ниже 100 °С горит с образованием CO_2 и SO_2. Плохо растворяется в воде (при 30 °С 0,19 г в 100 г H_2O). Гидролизуется водой выше 150 °С с образованием CO_2, COS, H_2S. Хорошо растворяется в органических растворителях и является растворителем жиров, масел, каучуков и др.

Серооксид углерода (COS) – бесцветный, легковоспламеняющийся газ, сильно ядовит. Предельно допустимая концентрация COS в производственных помещениях – не более 1 мг/м^3.

Меркаптаны (RSH) – газы и жидкости с резким неприятным запахом, хорошо растворимы в органических растворителях. Вызывают коррозию металлов, при нагревании до 300 °С разлагаются с образованием сероводорода и сульфидов. Меркаптаны легко окисляются различными окислителями с образованием дисульфидов, сульфоксидов и др. Для меркаптанов характерна высокая нуклеофильность в сочетании с низкой основностью (pK_a = 10–11 при 25 °С, вода).

Диоксид углерода (CO_2) – бесцветный газ с кисловатым запахом и вкусом. При 20 °С и давлении 5,7 МПа сжижается в бесцветную жидкость. При нормальном давлении и температуре –78,5 °С кристаллизуется в белую снегоподобную массу.

Диоксид углерода термически устойчив (начинает распадаться на CO и O_2 при 1200 °С), хорошо растворяется в органических растворителях и обладает свойствами кислотных оксидов.

При концентрации диоксида углерода в воздухе 0,25–1 % у человека изменяется функция дыхания и кровообращения, при 2,5–5 % наблюдается головная боль, при 7 % появляется рвота, учащается сердцебиение и др.

Гелий – один из распространенных элементов космоса – занимает второе место после водорода. Открыт в 1868 г. Ж. Жансеном и И. Локьером в спектре солнечной короны, а в 1895 г. У. Рамзаем выделен из минерала клевента.

Гелий – одноатомный газ без цвета и запаха, характеризуется исключительной химической инертностью. Растворимость в воде при 0 °С –

9,78 $см^3$/л, 20 °С – 8,61 $см^3$/л и 80 °С – 0,10 $см^3$/л. Слабо растворяется в этаноле, является хладагентом в различных областях техники.

Гелий выделяют из природных гелионосных горючих газов. Хранят гелий в баллонах при давлении 15 МПа.

Основные страны-производители – США, Россия, Алжир, Катар, Австралия, Польша, Индия.

Крупные запасы гелийсодержащих газов отмечаются в России (более 30%) в Восточной Сибири, прежде всего на Ковыткинском и Чаяндинском месторождениях, а также в европейской части на Оренбургском нефтегазоконденсатном месторождении.

Глава 3

ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ И РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Добываемые на промыслах природные газы газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений, включая газовые конденсаты, поступают из скважин на поверхность в виде газоконденсатной смеси под высоким давлением. Газоконденсатная смесь состоит, как правило, из углеводородов (газообразных и жидких), сероорганических соединений, диоксида углерода, азота, возможных благородных газов, пластовой воды с растворенными солями, механических примесей – песка, глины, бурового раствора, а также метанола, гликолей, ингибиторов коррозии и др.

От скважин газоконденсатная смесь по трубопроводам (шлейфам) поступает на сборный пункт, оборудованный установками комплексной подготовки газа (УКПГ). УКПГ – это совокупность установок и вспомогательного оборудования, которые обеспечивают получение газа и конденсата с заданными качественными и эксплуатационными характеристиками для дальнейшей переработки на газоперерабатывающих заводах (ГПЗ). Газ с УКПГ также может направляться непосредственно потребителю. В связи с этим на промысле на УКПГ распространены три способа подготовки сырого газа к транспортировке на ГПЗ и потребителям:

– низкотемпературная сепарация, предназначенная для извлечения жидких углеводородов и воды, охлаждением пластового сырья;

– абсорбция, предназначенная для очистки от кислых примесей (H_2S, CO_2 и др.) химическими и физическими поглотителями и осушкой газа, например гликолями;

– адсорбция, предназначенная для извлечения жидких углеводородов и воды твердыми поглотителями (например, силикагель, активный уголь).

Выбор способа обработки газа зависит от ряда факторов, а именно: фракционного состава газа и наличия в нем углеводородов C_{3+}, содержания влаги в газе, а также неуглеводородных кислых конденсатов H_2S, CO_2, COS, CS_2 и органических кислот, потребности в различных компонентах газа.

С целью более полного извлечения конденсата, пропан-бутановой фракции и этана на газоконденсатных залежах применяются абсорбционный и адсорбционный способы, а также метод низкотемпературной конденсации (до минус 90–120 °С). На газовых и газоконденсатных месторождениях с достаточно высоким содержанием кислотных компонентов в газе предусматривается очистка газа от сероводорода и углекислоты.

На УКПГ проводится регенерация ингибиторов газогидратов – метанола, гликолей, отработанных адсорбентов, возможно получение методом ректификации стабильного конденсата, широкой фракции легких углеводородов.

На ГПЗ перерабатываются газы и конденсаты газоконденсатных месторождений, попутные нефтяные газы. Современные газоперерабатывающие заводы, как отмечалось ранее, представляют собой комплекс крупных технологических установок и вспомогательного оборудования, предназначенных как для подготовки газа и конденсата к дальнейшему транспорту, так и для получения химической продукции (индивидуальные и смеси парафиновых, олефиновых и ароматических углеводородов, кислородсодержащие органические соединения, гелий, сера, серная кислота), топливные фракции, технический углерод (сажа) и др.

В соответствии с химическим составом сырья, поступающего на ГПЗ, проводятся следующие технологические операции:

– очистка газа и конденсата от воды, механических примесей, метанола, а также серосодержащих соединений с последующей их утилизацией;

– осушка газа;

– компримирование газа;

– выделение сухого газа, этана и сжиженных углеводородных газов (C_3–C_4), широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ);

– получение индивидуальных углеводородов, топливных фракций из конденсата, гелия, серы, серной кислоты и др.

Выбор варианта так называемой поточной схемы подготовки газа и конденсата на промыслах и их переработка на газоперерабатывающих заводах с последующей транспортировкой получаемой продукции определяются в основном природой и составом сырьевых источников, географическим местоположением предприятия на территории страны и технико-экономическими показателями получаемой продукции. К сожалению, в ряде регионов России большое количество ценного углеводородного сырья, в частности попутные газы, сжигается на факелах, что наносит ощутимый ущерб экономике и экологии окружающей среды.

3.1. ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ ОТ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

В газо- и нефтеперерабатывающей отрасли, в химической и нефтехимической промышленности широко используются разнообразные процессы и аппараты для удаления механических примесей из газов и жидкостей. При выборе метода очистки учитывается вид загрязнений, их химические и физико-химические свойства, характер производства, затраты на очистку, а также использование соответствующих веществ в качестве поглотителей, целесообразность утилизации отдельных примесей.

Очистка газа от механических твердых примесей осуществляется сухим и мокрым методами. Для сухой очистки применяют циклоны, осадительные аппараты и электрофильтры. Действие циклонов основано на осаждении твердых механических примесей из газа под действием центробежных сил. При циклонном способе очистки газа газовый поток направляется в центробежный пылеуловитель, в котором за счет изменения направления движения газа со взвешенными частицами, как правило, по спирали, происходит очистка газа. При движении газа по спирали создается центробежная сила, превосходящая во много раз силу тяжести, и осаждается сравнительно мелкая пыль с размером частиц 10–20 мкм.

Осадительные аппараты, используемые для очистки от механических примесей, представляют собой горизонтальные или вертикальные цилиндры, называемые пылеосадительными камерами. Отстаивание взвешенных достаточно крупных частиц пыли при предварительной очистке газа происходит под действием силы тяжести. Для увеличения поверхности осаждения в вертикальном аппарате устанавливаются горизонтальные или наклонные перегородки.

Мокрая очистка газа основана на улавливании механических примесей из газа при их смачивании жидкостью. Для этого используются мокрые циклоны, скрубберы, пенные аппараты и др.

Наиболее эффективно осаждение механических примесей путем фильтрации газа с использованием бумажных, керамических поверхностей и других материалов, а также в электрофильтрах.

В электрофильтрах очистка газа осуществляется вследствие воздействия постоянного электрического тока, питающего электрофильтр. При пропускании запыленного газа между электродами электрофильтра происходит ионизация потока. Отрицательно заряженные частицы осаждаются на пластине (трубе) – положительном электроде. Рабочее напряжение в электрофильтрах составляет 40–75 кВ. Расстояние между осадительным электродом (пластина или поверхность трубы) и коронирующим электродом – проводом, несущим отрицательный заряд, составляет 250–350 мм.

В химической промышленности также осуществляется очистка газов от механических примесей фильтрацией с использованием пористых материалов (тканевые и зернистые фильтры).

Метод очистки и тип аппарата выбираются с учетом степени запыленности газа, размера частиц и требований к очистке газа.

Эффективность очистки характеризуется так называемой эффективностью по массе или коэффициентом улавливания, который рассчитывается по формуле

$$\eta = (C_н - C_к) \cdot 100 / C_н,$$

где $C_н$ и $C_к$ – количество пыли в газе до и после очистки.

Конструкции аппаратов для удаления механических примесей из газов и конденсатов, методы их очистки достаточно подробно описаны в ряде монографий, учебной литературе по процессам и аппаратам химической технологии, например *Скобло А. И., Трегубова И. А., Молоканов П. К.* Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. – М.: Химия, 1982. – 584 с.

Коснемся кратко типов и конструкций сепараторов, широко применяемых в газопереработке, в частности при отделении капельной жидкости из газожидкостного потока.

3.2. ОЧИСТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ КАПЕЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

На установках комплексной подготовки газа (УКПГ) на промыслах, а также на газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) и нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) проводится отделение (сепарация) капельной жидкости от газовой фазы с использованием газосепараторов.

Газовый сепаратор предназначен для очистки газожидкостной смеси газовых и газоконденсатных скважин, защиты запорорегулирующей арматуры и газоперекачивающего оборудования от капельной влаги, углеводородного конденсата и механических примесей. Например, в шлейфах транспорта природного газа от скважин до УКПГ диаметр капель жидкости, содержащей воду и органические вещества, в потоке колеблется от 70 до 1000 мкм, а после прохождения системы сепараторов диаметр капель на входе в транспортный трубопровод составляет 8,5–30 мкм. При этом остаточное содержание жидких углеводородов в природном газе не превышает 300 мг/м^3 газа.

Сепараторы широко используются в системах подготовки нефти и газа к переработке:

– на ступенях концевой, горячей и вакуумной сепарации, а также в качестве специальных секций на встроенных узлах в аппаратах, совмещающих нагрев, обезвоживание и обессоливание нефти, газового конденсата с их последующей сепарацией;

– перед компрессорами и после них для уменьшения содержания капельной жидкости и механических примесей в поступающем и выходящем газе;

– после узлов низкотемпературной конденсации для отделения газа от конденсата;

– после колонн различного назначения для отделения верхнего слоя продукта.

Газовые сепараторы, как правило, имеют секции: предварительной сепарации (для отделения большой части примесей), отстойную (для отбора и предварительной очистки газа от мельчайших капель жидкости).

Газовые сепараторы по конструкции подразделяются на вертикальные, горизонтальные и сферические.

Вертикальные сепараторы применяются для разделения газожидкостных смесей с высоким содержанием механических примесей. В сепараторах такого типа легче провести вывод твердого осадка в дренажную систему.

Горизонтальные сепараторы используются при обработке большого количества газа. В таком типе сепаратора можно комбинировать сепарационную зону и эффективные отстойные устройства. Недостатком горизонтальных сепараторов является сложность вывода осевших механических примесей и большая занимаемая площадь.

Сферические сепараторы находят применение при обработке больших объемов газов.

По принципу действия сепараторы подразделяются на гравитационные, инерционные, жалюзийные, центробежные, сетчатые и фильтры-сепараторы, эскизы которых представлены на рис. 3.1.

На рис. 3.2 представлены схемы потока газа в гравитационно-инерционном сепараторе с жалюзийной и сетчатой насадкой.

Гравитационные сепараторы (вертикальные, горизонтальные, сферические) содержат отстойную (осадительную) зону для отделения дисперсных частиц под действием силы тяжести. На входе газа в сепараторе имеются отбойные пластины, а на выходе газа – каплеулавливающий сетчатый пакет, сепарирующий мелкие капли от газа за счет инерционных сил. Внизу сепаратора находится отдельный или встроенный сборник уловленной жидкости или пыли. Принцип действия гравитационного сепаратора основан на снижении скорости газа в них до величины, при которой примеси оседают под действием силы тяжести.

В настоящее время вследствие высокой металлоемкости и крупных габаритов гравитационные сепараторы практически не применяются на ГПЗ.

Инерционные сепараторы представляют собой аппараты, заполненные насадками с развитой удельной поверхностью контакта (от 10 до 500 $м^2/м^3$). В качестве насадки применяются кольца Рашига, многослойные жалюзи из пластика или уголков. Степень улавливания капель таким сепаратором достигает 99 %. В инерционных сепараторах осаждение примесей происходит вследствие многократного отклонения потока насадками. Инерционные сепараторы, в частности, входят в состав УКПГ в качестве входных, промежуточных и концевых сепараторов низкотемпературной сепарации.

Жалюзийные сепараторы представляют собой аппараты, снабженные жалюзийными насадками (пакет криволинейных листов) и уложенные на некотором расстоянии друг от друга. Двухфазный поток проходит через криволинейные каналы, где за счет инерционных сил осаждается жидкая фаза, стекающая в низ аппарата (в сборник). Эффективность разделения в значительной степени зависит от равномерности кладки жалюзи в пакете. Жалюзийные сепараторы предназначены для тонкой очистки газа от жидкости и могут улавливать капли размеров более 20 мкм. Сепаратор обеспечивает пропускную способность по газу до 6,0 млн $м^3$ в сутки при рабочем давлении от 6,4 до 10 МПа.

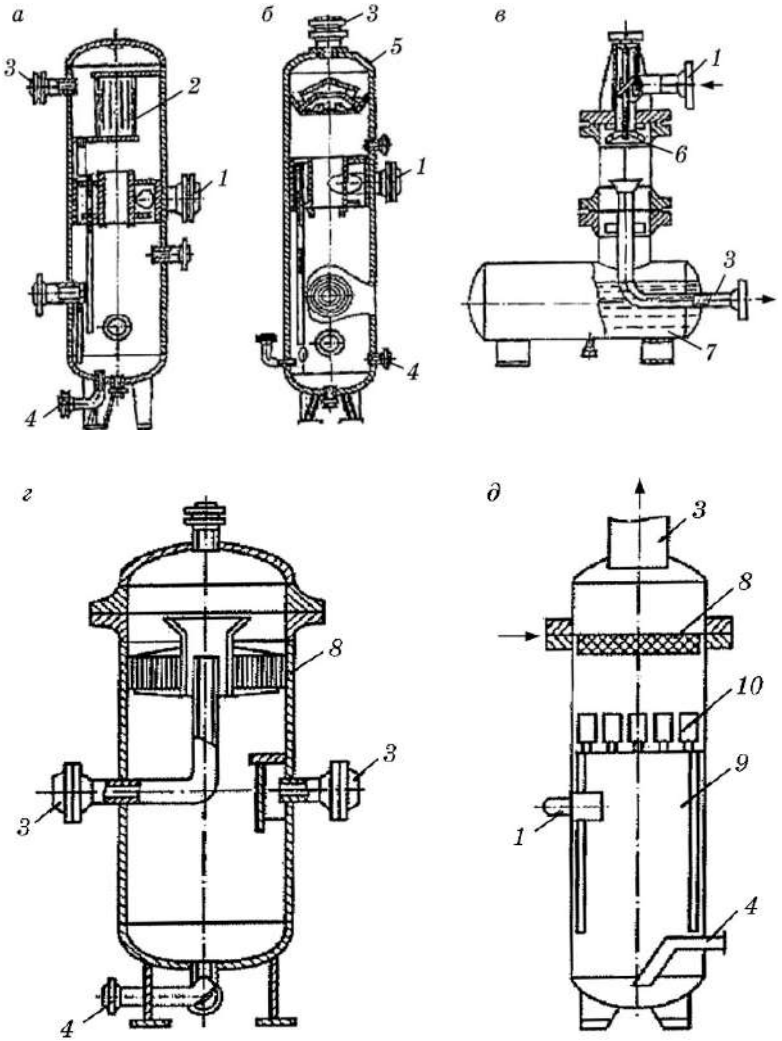


Рис. 3.1. Газовые сепараторы:

а – жалюзийные; *б* – инерционные отбойные; *в* – прямоточные центробежные; *г* – сетчатые; *д* – фильтрационно-сетчатые;

1 – входной патрубок; *2* – жалюзийный отбойник (вертикальный); *3* – патрубок для выхода газа; *4* – патрубок для вывода жидкости; *5* – инерционный отбойник; *6* – регулируемый завихритель; *7* – сборная емкость; *8* – сетчатый отбойник; *9* – гравитационная секция; *10* – фильтрующая ступень.

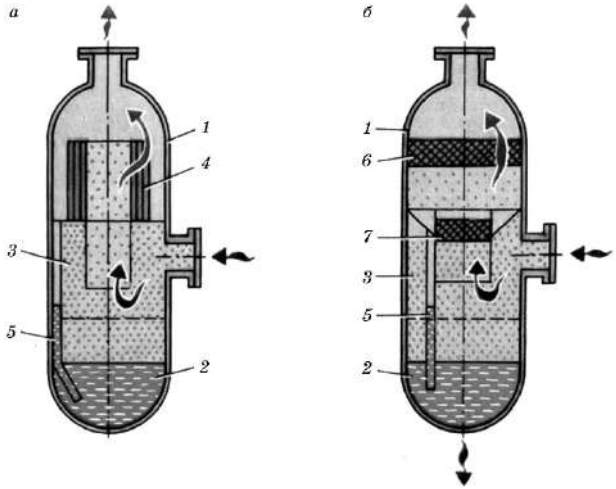


Рис. 3.2. Схемы потока газов в гравитационно-инерционном с жалюзийной насадкой (*а*) и гравитационно-инерционном с сетчатой насадкой (*б*) газовых сепараторах:

1 – корпус; *2* – сборник жидкости; *3* – секция предварительной (гравитационной) сепарации; *4* – кольцевая жалюзийная насадка; *5* – сливная труба с гидрозатвором секции тонкой сепарации; *6* – сетчатая насадка; *7* – сетчатый коагулятор.

Центробежные сепараторы представляют собой аппараты, в которых с помощью завихрителей или центробежных элементов различных конструкций осуществляется преобразование поступательного движения во вращательное. В центробежных сепараторах можно выделить капли жидкости диаметром более 10–200 мкм. Эффективность очистки до 99 %. На газо- и нефтеперерабатывающих предприятиях предусматриваются два типа центробежных сепараторов: с цилиндрическим сборником жидкости при рабочем давлении от 6,4 до 10 МПа и с шаровым сборником жидкости.

Сетчатые сепараторы представляют аппараты с насадкой, выполненной из разных материалов – металлических или синтетических – с разными плетениями проволочных рукавов и размеров петель. Обычно сетчатая насадка (мат) изготавливается из вязаных рукавных сеток, уложенных друг на друга или свернутых в круглый моток. Число слоев сеток в мате – 50–70, диаметр проволоки в сетке – 0,1–0,5 мм, толщина матов (высота насадки) – 70–300 мм. Сетчатые сепараторы обеспечивают сепарацию частиц жидкости диаметром ниже 5 мкм.

Фильтрующие сепараторы являются самыми эффективными в процессе очистки газа от капель жидкости.

Фильтрующий сепаратор имеет три секции сепарации: гравитационная, фильтрующая, сетчатый отбойник. Фильтрующая секция представляет собой перфорированный патрубок-каркас, на котором уложен фильтрующий слой – тонкое стекловолокно, при прохождении через слой которого капли сливаются, укрупняются и стекают в сборник.

Фильтрующие сепараторы способны улавливать частицы жидкости диаметром от 0,5 до 10 мкм. Применяются обычно в процессах двух- или многоступенчатой сепарации.

Основной недостаток фильтрующих сепараторов заключается в том, что диаметр фильтрующих волокнистых материалов и плотность упаковки существенно влияют на эксплуатационные характеристики фильтра.

Для достижения высокой эффективности очистки природного газа от дисперсной среды предлагаются также комбинированные сепараторы, сочетающие центробежное разделение и последующую фильтрацию.

В заключение отметим, что сепараторы должны удовлетворять следующим требованиям:

– иметь достаточную первичную сепарационную секцию для удаления основной массы жидкости из газового потока;

– обладать достаточной производительностью по жидкости для обеспечения эффективного удаления ее из газового потока;

– иметь достаточные геометрические размеры для обеспечения осаждения основной массы жидкости под действием силы тяжести;

– включать средства и устройства для снижения турбулентности газожидкостного потока;

– иметь эффективные сепарационные устройства для снижения уноса капель жидкости с газовым потоком.

3.3. ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ ХИМИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Природные газы, газы нефтехимических и коксохимических производств наряду с углеводородами содержат различные кислотные примеси, такие как сероводород, диоксид углерода, меркаптаны, сероокcид углерода, сероуглерод и др., которые часто называют кислыми компонентами.

Кислые компоненты, входящие в состав газа, вызывают (особенно в присутствии влаги) коррозию технологического оборудования, отравляют катализаторы и снижают эффективность процессов газопереработки газа. Так, в соответствии с российскими стандартами при транспортировке газа по магистральным трубопроводам содержание в газе сероводорода не должно превышать 7 мг/м^3, а общей серы – 30 мг/м^3 (табл. 3.1).

Для очистки газов от кислых компонентов применяются следующие методы:

1. Абсорбционные, основанные на процессах физической абсорбции, хемосорбции, и комбинированные, использующие одновременно физические и хемосорбционные поглотители.

2. Адсорбционные, основанные на селективном извлечении кислых компонентов газа твердыми поглотителями – адсорбентами (цеолиты, активные угли и др.).

ТАБЛИЦА 3.1

Требования к качеству природного газа, подаваемого в газопроводы (СТО Газпром 089–2010)

№ п/п	Показатели	Климатический район			
		Умеренный		Холодный	
		1.05–30.09	1.10–30.04	1.05–30.09	1.10–30.04
1	Компонентный состав, молярная доля, %	Определение обязательно			
2	Температура точки росы по воде (ТТР) при абсолютном давлении 3,92 МПа, °С, не выше	–10,0	–10,0	–14,0	–20,0
3	Температура точки росы по углеводородам ($ТТР_{ув}$) при абсолютном давлении от 2,5 до 7,5 МП, °С, не выше	–2,0	–2,0	–5,0	–10,0
4	Массовая концентрация H_2S, г/м^3, не более	0,007	0,007	0,007	0,007
5	Массовая концентрация RSH, г/м^3, не более	0,016	0,016	0,016	0,016
6	Массовая концентрация общей серы, г/м^3, не более	0,030	0,030	0,030	0,030
7	Теплота сгорания низшая при стандартных условиях, МДж/м^3 (ккал/м^3), не менее	31,8 (7600)			
8	Молярная доля кислорода, %, не более	0,020			
9	Молярная доля диоксида углерода, %, не более	2,5			
10	Массовая концентрация механических примесей, г/м^3, не более	0,001			

3. Каталитические, основанные на реакциях окисления или восстановления серо- и кислородсодержащих соединений.

Кроме вышеуказанных методов разрабатываются перспективные процессы микробиологической, фотохимической и мембранной очистки газов от кислых примесей.

Выбор установок и способов очистки газа зависит от ряда факторов, в частности:

– требований к исходному сырью и содержанию примесей;

– необходимости очистки от сероводорода и диоксида углерода или только одного из компонентов;

– наличия примесей наряду с H_2S и CO_2, COS, CS_2, RSH, RSR, RSSR и др.;

– коррозионной активности абсорбента в конкретных условиях данного процесса;

– состава очищаемых компонентов;

– возможности использования вторичных источников тепла;

– экологических показателей процесса.

При физической абсорбции для увеличения растворимости газов рекомендуется использовать повышенное давление газа и пониженную температуру в абсорбере. Однако при этом может наблюдаться заметный рост растворимости углеводородов в абсорбенте, что нежелательно.

Химическая очистка газа происходит тем лучше, чем меньше абсолютное количество примесей (независимо от их концентрации в газе). Давление в газе в этом случае несущественно, поэтому хемосорбционные процессы можно проводить при атмосферном давлении.

Комбинированные методы очистки газов сочетают в себе достоинства хемосорбции и физической абсорбции различными растворителями – абсорбентами.

Независимо от способа очистки абсорбенты должны отвечать ряду общих требований:

– высокая поглотительная способность кислых компонентов в широком интервале давлений в газе;

– низкая растворяющая способность по отношению к углеводородам в газе;

– низкое давление насыщенного газа для предотвращения потерь абсорбента с очищаемым газом;

– химическая инертность по отношению к углеводородам в газе и оборудования, а также высокая термоокислительная стабильность;

– низкая способность к пенообразованию;

– легкая регенерируемость и отсутствие накопления поглощаемых компонентов в абсорбенте;

– низкая токсичность;

– невысокая стоимость.

3.3.1. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

В промышленности для очистки газов от сероводорода и диоксида углерода используются абсорбционные, адсорбционные и каталитические методы. Основными процессами для обработки больших потоков газа являются абсорбционные с использованием физических и химических абсорбентов и их комбинации.

Адсорбционные и окислительные процессы применяются, как правило, для очистки небольших потоков газа либо для тонкой очистки газа.

В табл. 3.2 приведен перечень основных процессов, применяемых для очистки разных газов, и число действующих установок на начало XXI века.

ТАБЛИЦА 3.2

Основные процессы очистки газов от кислых примесей

Процесс	Абсорбент	Число установок
1. Процессы с физическими абсорбентами		
Ректизол	Холодный метанол	70
Пуризол	N-Метилпирролидон	5
Флюор	Пропиленкарбонат	>12
Селексол	Диметиловый эфир полиэтиленгликоля	>50
Сепасоль – МПЕ	Диалкиловый эфир полиэтиленгликоля	4
2. Процессы с химическими абсорбентами		
Аминовые, в том числе:	Алканоламин + вода	>1000
Амин-гард	Диэтаноламин (моноэтаноламин) + вода	>400
ДИПА	Диизопропаноламин (метилдиэтаноламин) + вода	>400
МДЭА-процесс		
МДЭА (30–50 %-ный водный раствор) – процесс Ucarsol	Водный раствор метилдиэтаноламина МДЭА – эфиры полиэтиленгликолей	150
Эконамин	Дигликольамин + вода	30
Сульфурекс	Щелочь – вода	40
Бенфилд	Карбонат калия + вода + добавки бенфилд	600
Катакарб	Раствор поташа + ингибитор коррозии + катализатор	100
Серокс-газ-1 Серокс-газ-2	Водно-щелочной каталитический комплекс	
3. Процессы с комбинированными абсорбентами		
Сульфинол	Диизопропаноламин (метилдиэтаноламин) + вода + сульфолан	>180
Флексорб	Пространственно затрудненный амин + физ. растворитель + вода	30
Укарсол	Вторичный или третичный амин + физ. растворитель + вода	>6

Продолжение табл. 3.2

Процесс	Абсорбент	Число установок
4. Адсорбционные процессы		
ГИАП-10, ГИАП-10-2	Основа оксид цинка	–
5. Окислительные абсорбционные процессы		
Стредоpорд	Щелочной раствор соды + антрахинон сульфокислота + ванадат натрия	> 150
Lo-cat-процесс	Щелочной раствор + хелатообразующий агент + ионы железа	100

Процессы очистки газов физическими абсорбентами

Физическая абсорбция кислых компонентов из газа происходит за счет их селективного физического растворения в полярных абсорбентах (метанол, N-метилпирролидон, пропиленкарбонат, моно- или полигликоль и их эфиры и др.). Количество растворяющегося компонента тем больше, чем выше его парциальное давление и коэффициент растворимости. Растворимость газов в физических растворителях, представленная в табл. 3.3, зависит от природы растворителя.

Количество растворяющегося компонента растет с увеличением его парциального давления и коэффициента растворимости, который понижается с ростом температуры.

В промышленности очистка газов физическими растворителями проводится при температурах от минус 15 до 36 °С и давлении 0,4–7,5 МПа. Однако при этом происходит растворение углеводородов C_{3+} в растворителе, и не представляется возможности добиться тонкой очистки газов.

ТАБЛИЦА 3.3

Растворимость газов в физических растворителях, $м^3/м^3$ растворителя при 25 °С и 0,1 МПа

Компонент газа	Метанол (–25 °С)	N-метилпирролидон	Пропиленкарбонат	Диметиловый эфир полиэтиленгликоля
H_2S	147,0	36,4	11,2	32,4
CO_2	13,5	3,6	3,4	3,6
COS	52,8	9,7	6,4	8,5
CO	0,3	0,1	0,1	0,1
CH_4	0,7	0,3	0,1	0,2
H_2	0,17	0,01	0,03	0,05

Растворители достаточно дороги, но технология очистки газов физическими абсорбентами широко используется в промышленности благодаря низким капитальным затратам и эксплуатационным расходам, невысокой энергоемкости процесса очистки.

Старый способ физической абсорбции газов растворителями – промывка газа водой под давлением 1,5–2,5 МПа – в настоящее время утратил свое назначение по причине низкой селективности воды как растворителя кислых газов.

Большую поглотительную способность по отношению к H_2S и CO_2 проявляет охлажденный метанол (табл. 3.3). Для очистки природного газа и синтез-газа от сероводорода и диоксида углерода совместно фирмами Lurgi-Linde был разработан процесс «Ректизол» (Rectisol), в котором в качестве поглотительного агента используется метанол при низких температурах (до –70 °С) и повышенном давлении (около 5,0 МПа). Регенерация растворителя с выделением H_2S и CO_2 проводится при повышенной температуре и пониженном давлении.

Абсорбция метанолом, как правило, осуществляется в три ступени, каждая из которых имеет свою собственную систему регенерации насыщенного раствора и выделения диоксида углерода или смеси CO_2 и H_2S. Данный метод позволяет практически полностью извлекать из газов сероводород и сероорганические соединения, а также воду – осушка газа. Степень извлечение CO_2 составляет около 92 %, а содержание в очищенном газе H_2S – 10^{-5} %, CO_2 – 10^{-3} %. Недостатками технологии являются громоздкость технологической схемы, сложность аппаратурного оформления, потери растворителя и повышенная растворимость тяжелых углеводородов (C_{3+}), свойственная и другим физическим растворителям.

При глубокой очистке газа от серосодержащих соединений в промышленности широко применяется «Селексол-процесс» (Selexol), в котором в качестве абсорбента используется диметиловый эфир полиэтиленгликоля со средней молекулярной массой 280, температурой замерзания около 23–29 °С и давлении насыщенных паров около 1,3 Па при 25 °С. Этот процесс часто используется для основной очистки от сероводорода с последующей закачкой очищенного газа в пласт на месторождении газа. Недостаток абсорбента – повышенная вязкость ($5{,}8–10^{-3}$ Па · с при 25 °С). Абсорбент используется как в чистом виде, так и с добавлением до 5 % мас. воды.

«Пуризол-процесс» (Purisol), основанный на физическом растворителе – N-метилпирролидоне, используется для очистки от сероводорода и диоксида углерода по одно- и двухступенчатой схемам. Одноступенчатая схема применяется при очистке газа с низким содержанием диоксида углерода, а двухступенчатая схема – при большой концентрации CO_2 в газе (на первой ступени удаляется в основном H_2S, а на второй – CO_2). Недостаток процесса – повышенная растворимость углеводородов C_{3+}, которые удаляются в экспанзере (выветривателе).

С конца 1950 г. в промышленности получил применение «Флюор-процесс» (Fluor solvent) на основе пропиленкарбоната в качестве растворителя. Первая промышленная установка была построена в США в 1960 г. для очистки природного газа от CO_2 (45 % об.) и H_2S (70 мг/м^3). Мощность установки составляет 2,3 млрд м^3 в год, а содержание CO_2 в очищенном газе – 2 % об., H_2S – 5,7 мг/м^3.

Процесс абсорбции пропиленкарбонатом проводится при температуре от нуля до минус 26 °С и давлении 6–7 МПа с последующей регенерацией растворителя при пониженном давлении без подвода тепла. Абсорбент проявляет пониженную растворяющую способность к углеводородам, но при этом хорошо растворяет кислые газы H_2S, CO_2, COS, CS_2, RSH и обладает слабым коррозионным действием по отношению к углеродистым сталям.

В начале 2000-х гг. был разработан и внедрен в промышленность процесс «Морфисорб» (Morphysorb) для очистки природного и промышленных газов с содержанием H_2S – 3–30 % и CO_2 – 15–70 %. В качестве абсорбента используется смесь растворителей – N-формилморфолин и N-ацетилморфолин.

В промышленности для очистки газов предлагаются и другие физические растворители.

На рис. 3.3 приведена принципиальная технологическая схема очистки газа физическими растворителями.

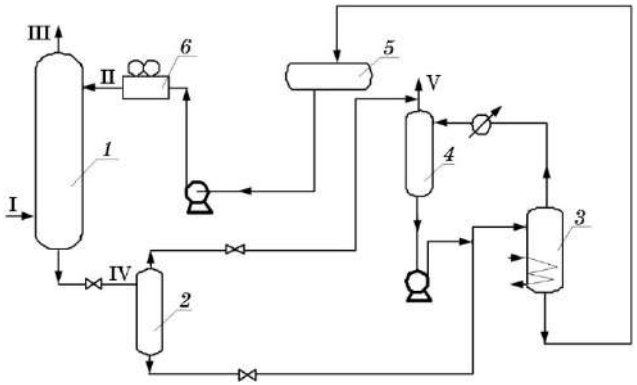


Рис. 3.3. Принципиальная технологическая схем очистки газа с использованием физического растворителя:

1 – абсорбер; *2* – экспанзер (выветриватель) высокого давления; *3* – обогреваемый экспанзер (выветриватель) низкого давления; *4* – сепаратор; *5* – емкость; *6* – аппарат воздушного охлаждения;

I – сырой газ; II – регенерированный абсорбент; III – очищенный газ; IV – насыщенный абсорбент; V – кислый газ.

Сырой газ I поступает в нижнюю часть абсорбера *1*, а на верх аппарата подается регенерированный абсорбент. Очищенный газ отводится с верхней тарелки абсорбера, а насыщенный абсорбент выходит с низа абсорбера, через дроссель поступает на выветривание углеводородов и частично кислого газа в экспанзере *2* высокого давления. Дополнительный сброс давления проводится при поступлении газа в подогреваемый экспанзер *3* низкого давления, в котором десорбируются из растворителя остатки кислого газа. Кислые газы, выделенные в экспанзере *3*, после охлаждения направляются в сепаратор *4* и далее на переработку. Регенерированный абсорбент с низа экспанзера *3* через систему охлаждения направляется обратно в абсорбер *1*.

Процессы физической абсорбции газов, как отмечалось ранее, характеризуются низкими капитальными затратами и эксплуатационными расходами; абсорбенты проявляют низкую коррозионную активность, стабильны, биологически разлагаемы.

Процессы очистки газов химическими абсорбентами

Среди химических методов очистки газов от сероводорода и диоксида углерода наиболее широкое применение получили процессы, основанные на использовании водных растворов алканоламинов, в частности этаноламинов, и их комбинации с физическими растворителями, обеспечивающие степень очистки до 99,9 %.

Наибольшее практическое применение получили органические реагенты на основе моно- и диэтаноламина. Для селективного извлечения сероводорода в присутствии диоксида углерода используется N-метилдиэтаноламин.

Наряду с органическими химическими абсорбентами в промышленности также применяются водные растворы щелочи, соды, поташа, в ряде случаев с добавками различных активаторов химических процессов.

С использованием органических хемоабсорбентов, таких как моноэтаноламин (МЭА) и диэтаноламин (ДЭА), представляется возможность глубоко очистить природные и промышленные газы от сероводорода и диоксида углерода, а также частично от сероокиси углерода, сероуглерода, меркаптанов. При этом в меньшей мере по сравнению с физическими растворителями в химических абсорбентах (МЭА и ДЭА) растворяются углеводороды C_{3+}, что является достоинством хемоабсорбентов.

Взаимодействие алканоламинов в водных растворах с сероводородом и диоксидом углерода описывается обратимыми реакциями, протекающими с экзотермическим эффектом около 50–85 кДж/моль в зависимости от природы хемоабсорбента.

Реакции первичных и вторичных алканоламинов на примере моноэтаноламина с H_2S и CO_2 описываются следующими стехиометрическими уравнениями:

$$HOCH_2{-}CH_2NH_2 + H_2S \rightleftharpoons (HOCH_2CH_2NH_3)_2SH$$

$$2HOCH_2{-}CH_2NH_2 + H_2S \rightleftharpoons (HOCH_2{-}CH_2NH_2)_2S$$

$$HOCH_2{-}CH_2NH_2 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (HOCH_2{-}CH_2NH_3)CO_3H$$

$$2HOCH_2{-}CH_2NH_2 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (HOCH_2{-}CH_2NH_3)CO_3$$

Концентрация угольной кислоты в растворе небольшая. Большая часть диоксида углерода растворима физически.

Алканоламины быстро вступают в реакцию с сероводородом. Реакция с диоксидом углерода протекает относительно медленно.

Первичные и вторичные алканоламины склонны к реакциям с диоксидом углерода по аминогруппе и гидроксильной группе с образованием соответственно карбаматов (солей карбаминовой кислоты) и карбонатов (эфиров угольной кислоты). Последние не были обнаружены в растворе. Считается, что при умеренных степенях карбонизации по аминогруппе (расходуется 2,0 моля алканоламина на моль диоксида углерода) протекает главным образом быстрая реакция образования карбамата с последующим его гидролизом:

$$2HOCH_2{-}CH_2NH_2 + CO_2 \rightleftharpoons (HOCH_2{-}CH_2NH_3)(OC(O)NHCH_2CH_2OH)$$

$$(HOCH_2CH_2NH_3)(OC(O)NHCH_2{-}CH_2{-}OH) + H_2O \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons HOCH_2{-}CH_2NH_2 + (HOCH_2{-}CH_2{-}NH_3)CO_3H$$

Таким образом, конечными продуктами реакции CO_2 с алканоламинами по первичной и вторичной аминогруппе в водном растворе являются бикарбонат и карбонат. Третичные амины практически не вступают в прямую реакцию с диоксидом углерода с образованием карбаматов, так как нет группы N–H в аминоспирте, поэтому они более селективны при очистке газа по отношению к сероводороду.

Реакционная способность алканоламинов изменяется в ряду:

Первичные > вторичные > третичные

в соответствии с их основностью, pK_B при 25 °С: МЭА (4,71), ДЭА (5,22), ТЭА (6,35), МДЭА (6,17).

Меркаптаны обратимо реагируют с алканоламинами, с образованием водорастворимых меркаптидов, например:

$$HOCO_2{-}CH_2NH_2 + RSH \rightleftharpoons HOCH_2{-}CH_2NH_3SR$$

Меркаптиды в присутствии избытка H_2S и CO_2 в газе практически не образуются, так как по кислотности меркаптаны уступают в водных растворах сероводороду и угольной кислоте: (pKa при 25 °С 10–11 (RSH), 7,0 (H_2S), 6,35 (H_2CO_3)). Таким образом, на установках аминовой очистки газа от H_2S и CO_2 не представляется возможным полностью очистить газ от меркаптанов.

Отмечается, что при повышенной температуре моноэтаноламин с диоксидом углерода образует высококипящие, плохо растворимые в воде кристаллические вещества, а также жидкие продукты, вызывающие коррозию оборудования.

Серооксид углерода и сероуглерод в водном растворе вступают в реакции с первичными и вторичными алканоламинами с образованием тиокарбаматов и дитиокарбаматов соответственно:

$$2HO{-}CH_2{-}CH_2NH_2 + COS \rightleftharpoons (HOCH_2CH_2NH_3)(O(C(S)CH_2{-}CH_2OH)$$

$$2HOCH_2{-}CH_2NH_2 + CS_2 \rightleftharpoons (HOCH_2CH_2NH_3)(SC(S)CH_2CH_2OH)$$

При этом серооксид углерода и сероуглерод частично гидролизуются:

$$COS + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2S$$

$$CS_2 + H_2O \rightleftharpoons COS + H_2S$$

Образующиеся сероорганические соединения превращаются в трудно-регенерируемые соединения, загрязняющие абсорбент.

Кроме того, трудно-регенерируемые органические соединения также образуются при взаимодействии моноэтаноламина с сероводородом в присутствии следов кислорода.

При попадании в водный раствор алканоламинов карбоновых кислот (например, нафтеновых кислот) в абсорбере образуются аминовые мыла, вызывающие сильное пенообразование. Последние при нагревании в десорбере превращаются в амиды, которые не регенерируются и выпадают в осадок.

Растворы амидов кислот, а также ингибиторы коррозии, ПАВ, смолы, которые могут находиться в сырье, продукты термоокислительной деструкции аминов вызывают вспенивание в аппаратах абсорбции и десорбции. Поэтому для предотвращения пенообразования в технологии очистки газа предусматривается удаление пенообразующих веществ из абсорбентов (например, адсорбция на активном угле, экстракция, использование ионообменных смол), а также введение в абсорбер пеногасящих добавок (например, кремнийорганических соединений).

Как отмечалось выше, для очистки газов от H_2S и CO_2 наиболее широкое применение нашли первичные, вторичные и третичные алканоламины, в частности этаноламины, как наиболее доступное сырье.

Моноэтаноламинный процесс (МЭА-процесс) очистки природных и промышленных газов является старейшим, получившим применение в промышленности в 1950-х гг. Для МЭА-процесса используется водный раствор моноэтаноламина с концентрацией 15–30 %. Более высокие концентрации используются только при применении высокоэффективных ингибиторов коррозии.

При использовании моноэтаноламина, как и других первичных аминов, очистку газа от сероводорода следует проводить при остаточном давлении не ниже 0,7 МПа. Если в очищаемом газе присутствуют COS и CS_2, то применять первичные амины (МЭА) нецелесообразно, так как в этом случае в заметных количествах накапливаются в абсорбенте нерегенерируемые и трудно-регенерируемые соединения.

Для ДЭА-процесса очистки газа применяется водный раствор диэтаноламина с концентрацией 20–30 %. Недостатками этого процесса по сравнению с МЭА-процессом являются более низкая поглотительная способность

и более высокий удельный расход абсорбента. Однако при хемосорбции диэтаноламином обеспечивается более тонкая очистка газов в присутствии COS и CS_2, тяжелых углеводородов, высокая химическая стабильность и более легкая регенерируемость абсорбента.

Использование третичных алканоламинов, например N-метилдиэтаноламина (МДЭА) и смеси МДЭА-ДЭА общей концентрацией 30–50 % позволяет улучшить технико-экономические показатели очистки газа за счет снижения коррозионной активности среды и обеспечения возможности регулировать степень извлечения CO_2 в присутствии H_2S. Увеличение доли МДЭА в составе абсорбента приводит к снижению степени извлечения из газа диоксида углерода. Процесс очистки водными растворами МДЭА и смеси МДЭА-ДЭА проводится при температуре 40–50 °С и давлении 5,5–6,0 МПа.

Если по стоимости МЭА и ДЭА отличаются незначительно, то N-метилдиэтаноламин немного дороже, примерно в 2–3 раза, и стоимостной показатель следует учитывать при обосновании технико-экономических показателей выбираемого процесса.

В общем случае очистка газа растворами аминов проводится при давлении от 2 до 7 МПа и температуре не выше 60 °С.

В ДИПА-процессе (ADIP) используется в качестве хемосорбента диизопропиламин в виде водного раствора с концентрацией до 40 %. ДИПА обеспечивает тонкую очистку газа от H_2S – до 1,5 мг/м^3 и CO_2 – до 200 мг/м^3 (до 0,01 %) при низкой растворимости в нем углеводородов. При этом извлекаются до 50 % COS и RSH. Существенным недостатком абсорбента является его высокая стоимость и повышенное разложение в присутствии значительных количеств CO_2 в газе.

В промышленности также нашел применение хемосорбент в виде 60–65 % водного раствора дигликольамина (ДГА) – 2 этокси (2′амино)этанола $HOCH_2CH_2–OCH_2CH_2NH_2$. Процесс очистки газа от H_2S и CO_2 получил название «Эконамин-процесс», который позволяет очистить газ от H_2S до 5,7 мг/м^3 и CO_2 – ниже 200 мг/м^3. При взаимодействии ДГА с CO_2, COS, CS_2, RSH образуются легко регенерируемые соединения. Недостатком ДГА являются его высокая стоимость и сравнительно большие потери при эксплуатации.

При выборе алканоламинового абсорбента для очистки газа от кислых компонентов необходимо учитывать следующие свойства аминов:

– первичные алканоламины более реакционноспособны, имеют наименьшую молекулярную массу, и поэтому концентрация их в водных растворах может быть меньшей, чем для других аминов;

– вторичные амины предпочтительнее применять при наличии в газе COS, так как первичные амины с сероокисью углерода образуют нерегенерируемые побочные продукты;

– для селективной очистки от H_2S при нерегламентируемом содержании CO_2 в очищаемом газе целесообразно применить третичные алканоламины;

– для одновременной очистки от CO_2, COS и сероорганических соединений наиболее эффективен комбинированный абсорбент (амин-физический абсорбент).

Технологические схемы установок очистки газа водными растворами алканоламинов отличаются в основном способами подачи абсорбента, например:

– подача раствора абсорбента одним потоком на верхнюю тарелку абсорбера при 30–40 °С. Такой вариант применяется при относительно невысоком содержании H_2S и CO_2 в газе;

– подача раствора абсорбента двумя потоками при 30–40 °С на верхнюю тарелку. В этом варианте появляется возможность снизить энергозатраты на перекачку раствора и расход абсорбента для достижения требуемой степени очистки газа;

– подача раствора абсорбента двумя потоками разной температуры и на разные участки по высоте абсорбера. Такой прием в технологической схеме очистки газа применяется в том случае, когда сырой газ содержит COS и CS_2;

– подача раствора абсорбента осуществляется двумя потоками разной степени регенерации абсорбента. Схема очистки используется при высоком содержании кислых компонентов в очищаемом газе.

Принципиальная схема очистки газа водным раствором алканоламина представлена на рис. 3.4.

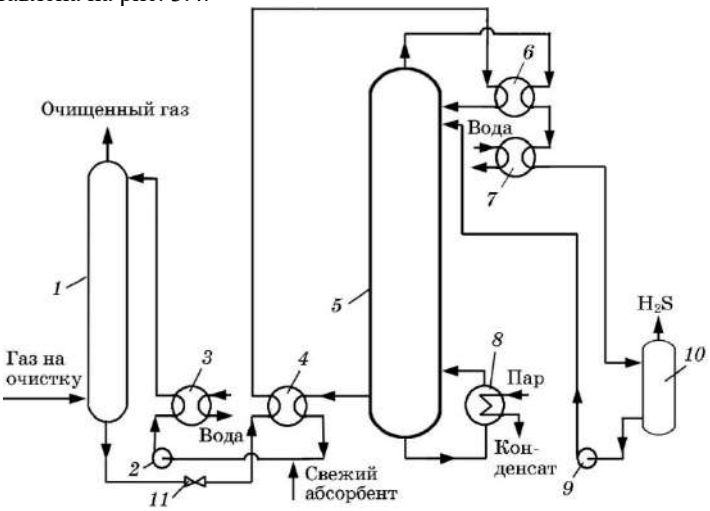


Рис. 3.4. Схема очистки газа от сернистых соединений раствором этаноламина:
1 – абсорбер; *2*, *9* – насосы; *3* – холодильник; *4* – теплообменник; *5* – отгонная колонна; *6*, *7* – конденсаторы; *8* – кипятильник; *10* – сепаратор; *11* – дроссельный вентиль.

Сырой газ, предварительно отсепарированный от жидких углеводородов и очищенный от механических примесей, подогревается в теплообменнике и поступает на очистку в нижнюю часть абсорбера *1*, содержащего насадку или клапанные тарелки. На верхнюю часть абсорбера подается регенерированный абсорбент.

Абсорбция проводится при температуре 10–50 °С, давлении 2–7 МПа и концентрации абсорбента, например, МЭА – 15–20 %, ДЭА – 20–30 %, МДЭА – 30–50 % мас.

Насыщенный раствор алкониламина отбирается с низа колонны-абсорбера и проходит через дроссель *11* для дегазации растворенных углеводородов и частично H_2S и CO_2 в экспанзере (выветривателе). В схеме предусмотрен экспанзер при давлении очистки свыше 1,6 МПа. После понижения давления насыщенный раствор алканоламина проходит систему теплообменников *4, 6* и поступает на регенерацию в отгонную колонну – десорбер *5*, содержащий клапанные тарелки. В десорбере поддерживается температура 115–130 °С и пониженное давление (около 0,14 МПа). Парогазовая смесь с верхней части десорбера охлаждается в теплообменнике и поступает в сепаратор *10*. В сепараторе происходит отделение кислых газов (H_2S, CO_2), а жидкая часть в виде флегмы направляется в десорбер.

В технологической схеме предусмотрена очистка циркулирующего абсорбента от механических и других примесей (угольные фильтры).

С целью борьбы с пенообразованием аминового раствора предусмотрена подача антивспенивателя в абсорбер.

Экспанзерный газ после очистки используется в качестве топливного газа или компримируется и подается в поток исходного газа.

В схеме очистки газа алканоламинами с высоким содержанием кислых компонентов подача раствора в абсорбер осуществляется двумя потоками, но разной степени регенерации. Частично регенерированный раствор из десорбера подается в среднюю секцию абсорбера. Глубокой регенерации подвергается только часть раствора, которая подается на верх абсорбера для обеспечения тонкой очистки газа. Такая схема позволяет по сравнению с обычной схемой до 10–15 % снизить расход пара на регенерацию раствора.

При очистке газа с высоким содержанием кислых компонентов также целесообразно осуществлять двойное расширение (выветривание) насыщенного амина при разном давлении. На первой ступени при давлении 1,5–2 МПа из раствора выделяется основное количество растворенных углеводородов, что обеспечивает в дальнейшем низкое (< 2 %) содержание их в кислом газе.

На второй ступени при давлении, близком к атмосферному, выделяется из раствора поток кислого газа, который после выделения из него воды и

охлаждения может быть непосредственно направлен на установку получения серы. За счет этой операции сокращается до 10 % расход пара на регенерацию насыщенных растворов амина.

При аминовой очистке газа, как отмечалось ранее, конечное содержание H_2S в очищенном газе составляет около 5–6 мг/м^3, а CO_2 – не выше 0,01 % об.

В тех случаях, когда газ используется, например, для каталитических процессов органического синтеза, возникает необходимость в их окончательной тонкой сероочистке и очистке от диоксида и оксида углерода.

На практике часто используют, например, горячую щелочную очистку газа при 50–80 °С и давлении до 2 МПа. При этих условиях из очищаемых газов удаляются кислые примеси в виде солей:

$$H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + H_2O$$

$$CO_2 + NaOH \rightarrow NaHCO_3$$

$$RSH + NaOH \rightarrow RSNa + H_2O$$

$$COS + 4NaOH \rightarrow Na_2S + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

Остаточное содержание серы в очищенном газе составляет не выше 0,5 мг/м^3.

Регенерация щелочи проводится острым паром при температуре около 110 °С.

Абсорбция кислых компонентов также осуществляется горячим раствором поташа (K_2CO_3) при температуре 90–120 °С и давлении 2–14 МПа (процесс Benfild). Расчеты показывают, что применение раствора горячего поташа является экономически более выгодным процессом по сравнению с очисткой этаноламином.

Процесс хемосорбции поташом кислых компонентов целесообразно применять при их содержании в газе не менее 5–8 %, а соотношение H_2S/CO_2 должно быть низким.

Добавка к раствору поташа катализаторов позволяет достигнуть степени содержания H_2S в очищенном газе ниже $4 \cdot 10^{-4}$ % (Catacarb-процесс).

Принципиальная технологическая схема очистки газа поташом (рис. 3.4, *а*) не отличается от аминовой очистки.

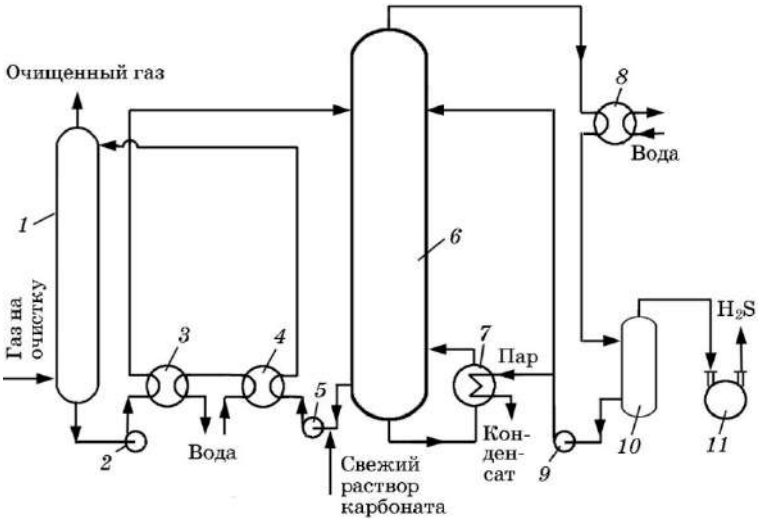


Рис. 3.4, *а*. Схема очистки газа от сернистых соединений карбонатным методом: *1* – абсорбер; *2*, *5*, *9* – насосы; *3*, *4* – холодильники; *6* – тарельчатая колонна; *7* – кипятильник; *8* – конденсатор; *10* – приемник конденсата; *11* – вакуум-насос.

Процессы очистки газов комбинированными абсорбентами

Для выделения сероводорода, диоксида углерода и других кислых компонентов в промышленности широко используется абсорбция комбинированными поглотителями, например, смешанный абсорбент сульфолан (физический абсорбент) и алканоламин (хемосорбент).

Так в 1960-е гг. фирмой Shell был разработан процесс «Сульфинол» на основе смеси абсорбентов – сульфолана (64 %) и диизопропаноламина (30 %) с добавками воды (6 %). Диизопропаноламин при очистке газа от сероводорода выступает как химический абсорбент, а сульфолан выполняет роль физического органического растворителя, который хорошо растворяет сероводород (почти в 8 раз больше, чем вода).

Поглотительная емкость комбинированного абсорбента в «Сульфинол»-процессе составляет от 30 до 120 мг/м^3 в зависимости от состава исходного газа и условий процесса, в то время как сорбционная емкость моноэтаноламина около 25–30 мг/м^3. Высокая поглотительная способность комбинированного абсорбента в процессе «Сульфинол» обусловливает меньшую кратность его циркуляции, более низкие энергозатраты на регенерацию абсорбента и меньшие габариты аппаратов.

Принципиальная технологическая схема очистки газа от кислых компонентов в процессе «Сульфинол» приведена на рис. 3.5.

Газ поступает в низ абсорбционной колонны *1* под давлением около 7 МПа и температуре 40–43 °С, а сверху противотоком подается раствор абсорбента. В результате происходит поглощение сернистых соединений, диоксида углерода, частично тяжелых углеводородов. Далее в так называемой плоской башне *3* отгоняется большая часть углеводородов, а жидкая фаза направляется в отпарную колонну – десорбер *5*. В десорбере с помощью водяного пара происходит отпаривание кислых газов от абсорбента. Регенерированный абсорбент возвращается в абсорбер *1*, предварительно проходя через теплообменник *4* и холодильник *2*.

В «Сульфинол-процессе» содержание H_2S в очищенном газе в настоящее время доведено до $4 \cdot 10^{-5}$ %.

В процессе «Укарсол», аналогичном процессу «Сульфинол», используется комбинированный абсорбент – 40–45 % метилдиэтаноламина, 50–55 % алкиловых эфиров полиэталенгликолей и около 5 % воды.

Абсорбент «Укарсол» может быть использован не только для очистки газа от кислых компонентов, но и в тех случаях, когда требуется селективное извлечение H_2S в присутствии CO_2. Содержание кислых продуктов в очищенном углеводородном газе отвечает требованиям к качеству газа, подаваемого в магистральный газопровод.

В промышленности находят применение и другие хемоабсорбенты, а также комбинированные абсорбенты очистки газов от кислых примесей.

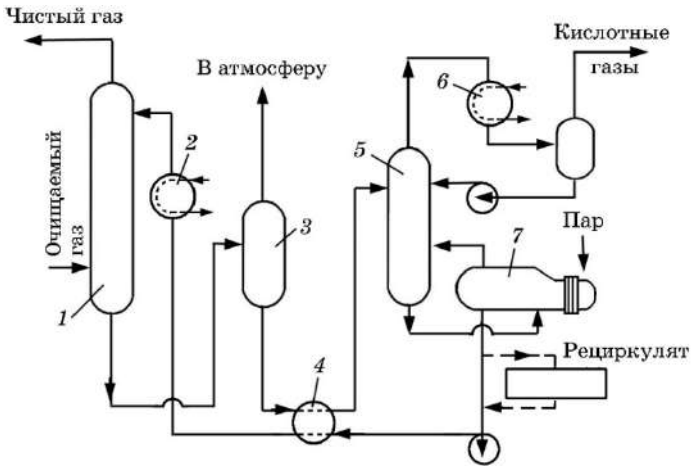


Рис. 3.5. Схема процесса Sulfinol:

1 – абсорбер; *2* – холодильник; *3* – экспанзер (выветриватель); *4* – теплообменник; *5* – десорбер; *6* – холодильник; *7* – кипятильник.

К недостаткам комбинированных абсорбентов относится повышенная растворимость углеводородных компонентов газа.

В практике очистки газов от кислых компонентов используются также адсорбционные методы.

Процессы адсорбционной очистки газа

Адсорбционные процессы, основанные на извлечении сероводорода и диоксида углерода твердыми поглотителями, такими как цеолиты, активные угли, широко используются в промышленности. На внешней поверхности и в порах адсорбентов может протекать физическая адсорбция H_2S, CO_2 и других кислых компонентов, включая углеводороды.

На практике и в научно-исследовательских работах для очистки природных и технологических газов используются различные типы активных углей, природных и синтетических цеолитов (NaA, CaA, NaX, CaX и др.). В частности, при очистке газов адсорбция сероводорода и диоксида углерода проводится в промышленности на цеолите CaA при давлении 1,7–5,0 МПа и температуре около 25 °С. Одновременно с очисткой от H_2S и CO_2 происходит адсорбция других сернистых соединений и поглощение паров воды – осушка газа. Очищенный и осушенный газ может иметь точку росы –70 °С и ниже.

Цеолиты обладают высокой емкостью и селективностью по сероводороду, остаточное содержание H_2S в очищенном газе может составлять около 1 мг/м^3.

На рис. 3.6 приведены упрощенные схемы очистки газа с применением цеолитов (молекулярных сит).

Для очистки больших количеств газа (до $2 \cdot 10^5$ м^3/ч) от сероводорода и диоксида углерода в качестве адсорбентов используются активные угли. При сравнительно большом парциальном давлении CO_2 и низких температурах (минус 30 – минус 50 °С) для извлечения этого компонента из газа может быть рекомендован низкопористый активный уголь типа СКТ.

Введение некоторых веществ, например йода, в структуру углей, а также в состав активных углей оксидов некоторых металлов (железа, кобальта, никеля, марганца) позволяет заметно повысить адсорбционную способность по CO_2 и H_2S, а остаточное содержание CO_2 в газе может составлять до 4 % об.

Активный уголь не только сорбирует сероводород из газовой среды, но и катализирует окисление поглощенного H_2S молекулярным кислородом до элементной серы. При этом адсорбционно-каталитические свойства углей используются не только для очистки газа, но и для получения товарного продукта – серы. Иногда процесс сероочистки комбинируют с улавливанием углеводородов.

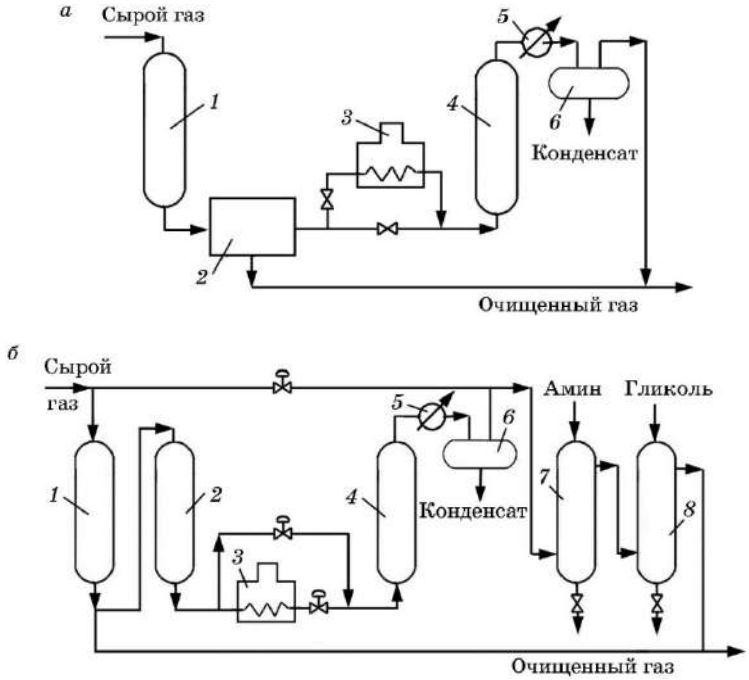


Рис. 3.6. Варианты процесса очистки газа с применением молекулярных сит:
а: *1* – адсорбер; *2* – блок выделения углеводородов; *3* – нагреватель; *4* – десорбер; *5* – холодильник; *6* – сепаратор;
б: *1*, *2* – адсорберы; *3* – нагреватель; *4* – десорбер; *5* – холодильник; *6* – сепаратор; *7* – аппарат для промывки амином; *8* – аппарат для промывки гликолем.

Для регенерации насыщенного серой угля обычно применяется водный раствор сульфида аммония, который при взаимодействии с серой превращается в полисернистый аммоний:

$$(NH_4)_2S + nS \longrightarrow (NH_4)_2S_{n+1}$$

Насыщенный раствор полисернистого аммония разлагается при действии острого водяного пара (125 °С, 0,2 МПа) с выделением серы чистотой выше 99,9 %:

$$(NH_4)_2S_{n+1} \longrightarrow (NH_4)_2S + nS$$

Сульфид аммония при пропарке разлагается, а выделяющиеся пары NH_3 и H_2S конденсируют и возвращают в процесс.

Регенерация активных углей, как и цеолитов, проводится путем продувки отработанного адсорбента очищенным газом, нагретым до температуры 300–350 °С. В последние годы для регенерации цеолитных адсорбен-

тов предложен метод экстракции углеродистых отложений органическими растворителями (метанол, бензол, *н*-гексан, дихлорэтан, уксусный ангидрид и др.).

Необходимо отметить, что по сравнению с другими адсорбентами синтетические цеолиты имеют большую поглотительную способность, менее подвержены загрязнению и закоксованию. Благодаря наличию пор регулируемого размера цеолиты обладают высокой селективностью при адсорбции, зависящей от размеров сорбируемых молекул.

Использование цеолитов при очистке газов позволяет снизить удельный объем адсорбентов, работать при более низком перепаде давлений в слое адсорбента, исключить потери газа вследствие адсорбции ряда его компонентов, обеспечить более длительную и надежную работу установки.

Дополнительные сведения о качественной оценке сорбционной способности адсорбентов (активные угли, цеолиты, силикагель, γ-Al_2O_3) при очистке от кислых примесей, а также при осушке углеводородных газов и жидкостей читатель может найти в учебном пособии *Гайле А. А., Сомов В. Е.* Процесс разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. – СПб. : Химиздат, 2012. – 376 с.

Процессы химической адсорбционной очистки

Процессы химической адсорбционной очистки газов и жидкостей от нежелательных примесей имеют большую историю. Так, на заре развития газовой отрасли, связанной с получением искусственного светильного газа пирогенизацией каменного угля, сланцев, нефтяных остатков, древесины, в Англии в середине XIX в. для очистки газа была использована «болотная руда», содержащая $Fe(OH)_3$. Гидроксид железа реагирует с сероводородом при 28–30 °С, превращаясь в сульфид железа:

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 6H_2O$$

После насыщения поглотительную массу регенерируют кислородом воздуха в присутствии водяного пара:

$$2Fe_2S_3 + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 6S$$

Позже получили применение процессы химической адсорбционной очистки от сероводорода на оксидах меди, цинка, железа и каталитических системах на их основе.

Для тонкой очистки газов от H_2S, COS, CS_2, RSH в нашей стране используется поглотитель на основе оксидов цинка и меди (ГИАП-10, модификация с добавкой оксида меди – ГИАП-10-2). Процесс проводится при 350–400 °С. При этом протекают следующие реакции:

$$ZnO + H_2S \rightleftharpoons ZnS + H_2O$$

$$ZnO + COS \rightleftharpoons ZnS + CO_2$$

$$2ZnO + CS_2 \rightleftharpoons 2ZnS + CO_2$$

$$ZnO + C_2H_5SH \rightleftharpoons ZnS + C_2H_4 + H_2O$$

Остаточное содержание соединений серы в газе не превышает 0,1–1 мг/м^3.

Оксид цинка не подлежит регенерации.

Для тонкой очистки газа от диоксида углерода проводится также каталитическое гидрирование на железных (при 300–350 °С), никель-хромовых и никель-алюминиевых (при 200–230 °С) катализаторах при давлении 0,1–30 МПа:

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

При этих условиях, если в газе присутствуют оксид углерода и кислород, протекают реакции

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

$$O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$$

Для селективной очистки от сероводорода малосернистых газов в мировой практике применяются процессы жидкофазного окисления серосодержащих соединений молекулярным кислородом в щелочной среде в присутствии гомогенных катализаторов – комплексов переходных металлов (ванадий, железо, кобальт и др.).

Наибольшее распространение в промышленности получил «Стретфорд»-процесс, в котором используется абсорбционный раствор, содержащий такие компоненты, как ванадат натрия, динатриевая соль, антрахинондисульфокислоты (АДА), карбонат натрия.

В щелочной среде H_2S легко окисляется до элементной серы. АДА выполняет функцию катализатора окисления ионов ванадия на стадии регенерации.

В 1976 г. фирма «Эйр рисорсис» разработала процесс Lo-Cat окисления воздухом H_2S в щелочной среде в присутствии хелатного комплекса Fe(III).

В «Сульфолист»-процессе, разработанном в 1980-е гг. фирмой Linde, в качестве катализатора окисления сероводорода в элементную серу в щелочной среде используются комплексные соединения железа с добавками соединений бора.

Широкое внедрение получили в разных странах и в России процессы окисления сероводорода с получением серы в присутствии катализаторов хелатных комплексов железа, кобальта и других комплексов в щелочной среде молекулярным кислородом.

3.3.2. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ МЕРКАПТАНОВ

Очистка природных и нефтезаводских газов и газов коксохимических производств от сероорганических соединений, в частности от низших меркаптанов (CH_3SH, C_2H_5SH, C_3H_7SH), в промышленности осуществляется главным образом водными растворами NaOH, хотя практика показывает, что процесс сероочистки раствором KOH более экономичный.

Для глубокой очистки природного газа, сжиженных газов (например, пропан-бутановой фракции), широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) применяется адсорбционный метод цеолитами и каталитические методы (гидрирование, окисление).

Абсорбционная химическая очистка

Очистка основана на способности меркаптанов реагировать со щелочами по обратимой реакции с образованием меркаптидов металлов:

$$RSH + NaOH \rightleftharpoons RSNa + H_2O$$

Прямая экзотермическая реакция протекает при температуре 20–30 °С и давлении не выше 6 МПа, обратная реакция – при той же температуре, но при пониженном давлении 0,1–0,15 МПа.

Щелочной метод очистки позволяет практически полностью извлечь низшие меркаптаны (C_1–C_3). Степень извлечения более высокомолекулярных меркаптанов невысока (например, C_4H_9SH извлекается только на 62,8 %).

Как ранее отмечалось, при очистке раствором NaOH происходит также извлечение из газа других серосодержащих соединений, например H_2S, CO_2.

Участие в реакции с NaOH сероводорода и диоксида углерода вызывает увеличение удельного расхода циркулирующего в системе реакционного раствора, а образование Na_2CO_3 ухудшает растворимость меркаптанов, и, таким образом, снижается степень очистки газа от меркаптанов. Как ранее уже отмечалось, кислотность меркаптанов ниже H_2S и H_2CO_3 в водной среде, и поэтому последние вытесняют меркаптаны из их солей. По этим причинам очистка газа от меркаптанов водными растворами щелочей осуществляется в сочетании с предварительным извлечением из газа H_2S и CO_2 другими методами, рассмотренными выше.

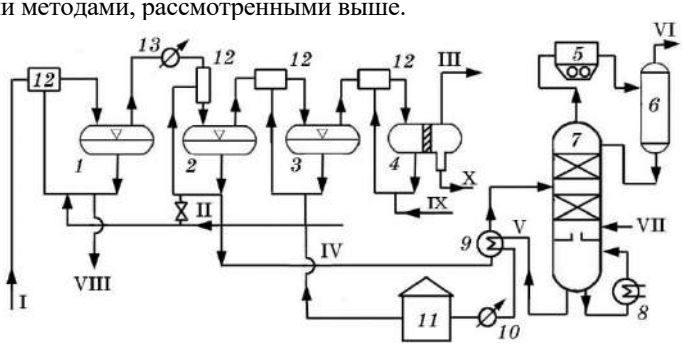


Рис. 3.7. Схема очистки пропан-бутановой фракции (ПБФ) от меркаптанов:

I – ПБФ; II – свежий раствор; III – очищенная ПБФ; IV – насыщенная меркаптидами щелочь; V – регенерированная щелочь; VI – элюенты; VII – отдувочный газ; VIII – отработанная щелочь; IX – вода на промывку; X – водная фаза;

1–3 – сепараторы; *4* – отстойник; *5* – АВО; *6* – рефлюксная емкость; *7* – регенератор; *8* – кипятильник; *9* – теплообменник; *10*, *13* – холодильники; *11* – резервуар; *12* – смеситель.

Щелочная очистка от меркаптанов приводит к содержанию RSH в очищенном газе не более 0,5–1,0 мг/м^3 газа.

Основным недостатком щелочной очистки, например сжиженных газов (C_3–C_4) от меркаптанов, является необходимость утилизации отработанной щелочи.

На рис. 3.7 представлена трехступенчатая технологическая схема очистки пропан-бутановой фракции (ПБФ) от меркаптанов 10 %-ным водным раствором NaOH, действующая на Оренбургском ГПЗ.

Пропан-бутановая фракция и свежий раствор щелочи подается в сепаратор очистки первой ступени, при этом предварительно смешивается в смесителе *12*. В сепараторе *1* происходит отделение ПБФ от щелочи. По мере отработки щелочи раствор выводится на утилизацию, и закачивается свежая щелочь.

Первая ступень предназначена для очистки ПБФ от H_2S. При этом часть легкокипящих меркаптанов вступает в реакцию. Так как реакция H_2S и NaOH экзотермическая, то после первой ступени очистки ПБФ охлаждается в теплообменнике *9*, смешивается с водным раствором щелочи в смесителе *12* и подается на вторую ступень очистки в сепаратор *2* для основной очистки. ПБФ далее промывается водой на третьей ступени очистки и отделяется в отстойнике *4* от водной фазы. Насыщенный меркаптанами водный раствор щелочи поступает на регенерацию в регенератор *7*. Регенерированный щелочной раствор выводится снизу из аппарата, а меркаптаны с отдувочным газом (воздухом) направляются сверху из регенератора через систему охлаждения на установки получения серы и серной кислоты в процессе Клауса. Сконденсированная вода в теплообменнике в качестве орошения подается на верх регенератора *7*.

Очищенная ПБФ используется либо для разделения с получением пропана и бутана, либо для коммунально-бытового потребления. Содержание меркаптанов в очищенной фракции составляет не более 0,013 %.

Адсорбционная очистка газа от меркаптанов

Метод применяется, когда требуется более глубокая очистка газа, чем при использовании абсорбционной очистки. На практике адсорбционная очистка газа от меркаптанов проводится на активных углях и цеолитах.

Ранее отмечалось, что активный уголь марки СКТ, получаемый методом термообработки торфа, хорошо адсорбирует кислые примеси, в частности меркаптаны. Присутствие в газах тяжелых углеводородов C_{5+} заметно понижает сорбируемость меркаптанов. Введение в активный уголь оксидов металлов (Cu, Cr, Ni, Fe, Mn) увеличивает поглотительную способность адсорбента по отношению к меркаптанам и другим серосодержащим соединениям.

Регенерация (дегазация) адсорбентов, как правило, проводится в токе природного газа или азота при температуре не выше 300 °С.

Цеолиты со структурой NaX, NaA нашли наибольшее применение для очистки газов от меркаптанов. Относительная поглотительная способность цеолита NaX при давлении 1,0 МПа и температуре 25 °С составляет по пентану 1,0, по этилмеркаптану 6,0 и по воде 11,0.

Сорбция увеличивается в ряду $H_2O>R_2S>RSH>H_2S>COS>CO_2>$алканы.

При очистке газов на цеолитах процесс проводится при температуре 30–35 °С и давлении около 5,0 МПа. При этом с очисткой происходит и глубокая осушка газа.

Каталитические методы очистки газов

Каталитические методы очистки от меркаптанов и других сероорганических соединений широко применяются в промышленности. К ним относятся гидрирование, гидролиз и окисление молекулярным кислородом в щелочной среде.

Как правило, гидрирование меркаптанов проводится молекулярным водородом под давлением 2–6 МПа, при температуре 300–400 °С на алюмокобальт- или алюмоникельмолибденовом катализаторах (промышленные катализаторы гидроочистки), например:

$$RSH + H_2 \rightleftharpoons RH + H_2S$$

$$COS + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2S$$

В реакцию в этих условиях вступают не только сероорганические соединения (хуже всего тиофен), но также ненасыщенные и частично ароматические углеводороды.

В частности, каталитическая гидроочистка газов в промышленности используется для демеркаптанизации сжиженных газов.

Гидролиз сероорганических соединений проводится водяным паром при высоких температурах и сопровождается образованием сероводорода:

$$RSH + H_2O \rightleftharpoons ROH + H_2S$$

$$COS + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2S$$

$$CS_2 + H_2O \rightleftharpoons ROH + H_2S$$

Реакция ускоряется кислотами и основаниями, а также ионами металлов.

Процесс окисления молекулярным кислородом нашел применение при демеркаптанизации сжиженных газов в щелочной среде в присутствии гомогенных катализаторов-хелатообразующих комплексов меди, кобальта (например, полифталцианина кобальта – «Мерокс»-процесс) при температуре 20–30 °С и давлении около 6,0 МПа вместо щелочной очистки. Реакция протекает с образованием дисульфидов:

$$2RSH + O_2 \longrightarrow R{-}S{-}S{-}R + 2H_2O$$

Процесс характеризуется высокой степенью очистки от сероорганических соединений (до 0,5–1 мг/м^3) и находит широкое применение в нефтепереработке.

Принципиальная схема установки «Мерокс»-очистки природного газа от меркаптанов представлена на рис. 3.8.

Сырой газ под давлением около 6 МПа и при температуре 20–30 °С подается в нижнюю часть абсорбера *1*, представляющего собой насадочную колонну с керамическими кольцами Палля. В верхнюю часть колонны поступает регенерированный водно-щелочной абсорбент, содержащий гомогенный фталоцианиновый комплекс кобальта в соотношении жидкость (л)/газ (м^3) 1:1. В результате реакции щелочи с меркаптанами и сероводородом образуются меркаптиды натрия и сульфид натрия соответственно.

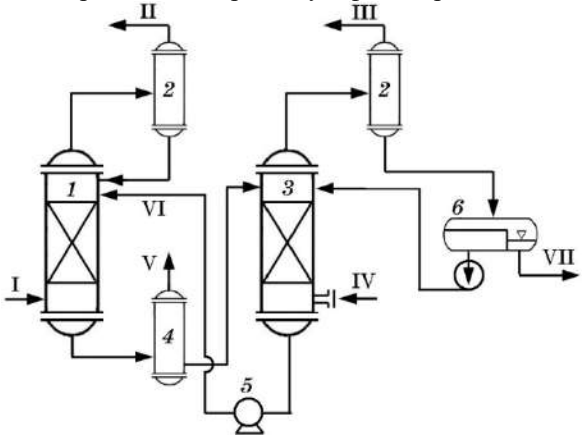


Рис. 3.8. Принципиальная схема установки «Мерокс»-очистки природного газа от меркаптанов с применением щелочного раствора в присутствии фталоцианиновых катализаторов:

1 – абсорбер; *2* – сепараторы; *3* – регенератор; *4* – экспанзер; *5* – насос; *6* – отстойник;

I – газ на очистку; II – газ в коллектор товарного газа; III – газ в факельную систему; IV – воздух; V – углеводороды; VI – регенерированный раствор щелочи; VII – дисульфиды.

Очищенный от сернистых соединений газ далее поступает в аппарат *2*, в котором отделяются унесенные пары щелочного каталитического раствора, а газ направляется в коллектор товарного газа. Сконденсировавшиеся пары щелочного раствора возвращаются в абсорбер.

Щелочной каталитический раствор, насыщенный меркаптанами, из абсорбера направляется в экспанзер, в котором при снижении давления до 0,12–0,15 МПа десорбируются углеводородные компоненты природного

газа. Очищенный от углеводородных газов раствор затем поступает в верхнюю часть реактора-регенератора *3*, а в нижнюю часть противотоком щелочному раствору подается воздух. В присутствии катализатора – фталоцианина кобальта в концентрации около 0,1 % при температуре 20–30 °С протекает окисление молекулярным кислородом меркаптанов в виде солей в дисульфиды, а сульфидов натрия – в тиосульфат натрия. Степень окислительной регенерации составила более 99 %.

Органические дисульфиды, нерастворимые в каталитическом растворе, отделяются в отстойнике *6*, а регенерированный щелочной каталитический раствор из регенератора насосом при давлении около 6 МПа возвращается на орошение в абсорбер *1*.

Необходимо заметить, что в процессе каталитического окисления меркаптанов RSH образуется тиильный радикал $RS^{\bullet}$, который димеризуется с образованием дисульфида RS-SR, элементная сера не образуется.

В «Мерокс»-процессе содержание сернистых соединений в очищенном газе составляет не более 20 мг/м^3, а степень извлечения диоксида углерода около 30 %.

Смесь легких дисульфидов может быть утилизирована испарением в потоке кислого газа, направляемого на установку Клауса или на гидроочистку.

Важное место в недалеком прошлом занимали каталитические мышьяково-содовый (метод Джаммарко–Ветрокка) и щелочно-гидрохинонный методы окисления молекулярным кислородом сероводорода.

В настоящее время в практику очистки газов от кислых компонентов внедряются процессы с использованием мембран, плазмы, микробиологические и фотохимические методы. Наиболее активное развитие получила мембранная технология.

Исследования в области разделения и очистки газов с помощью мембран начались в середине XIX в. Однако широкое промышленное применение этот метод получил в конце XX в. после освоения производства полимерных и половолоконных мембран. Мембраны обладают достаточно высокой проницаемостью и селективностью при разделении газовой смеси при доступной и экономически оправданной себестоимости производства.

Количественно проницаемость мембран определяется *коэффициентом проницаемости*, величина которого характеризуется объемом газа в см^3 при нормальных условиях, проходящего за 1 секунду через 1 см^2 мембраны толщиной 1 см при перепаде давления диффундирующего компонента 1 МПа, и выражается единицей измерения баррером.

Селективность мембраны, или фактор разделения – это отношение коэффициентов проницаемости разделяемой пары компонентов.

На эффективность разделения компонентов с помощью мембран влияют различные факторы, в частности, материал пленки, температура и свойства разделяемой смеси. Для разделения газовых смесей H_2, CO_2, H_2S,

Не и др. в промышленности используются ацетилцеллюлозные мембраны, которые выдерживают температуры до 60 °С, не чувствительны к небольшому количеству паров олефиновых и ароматических углеводородов, но чувствительны к воде. Наиболее эффективны плоские и рулонные ассиметричные мембраны из ацетата целлюлозы, ультратонкие мембраны из сополимера поликарбоната с полидиметилсилоксаном (МЕМ-079), полые волокна на основе ацетата целлюлозы.

Мембранные технологии применяются для разделения воздуха на N_2 и O_2, извлечения гелия из природного газа, выделения C_{3+} из жирного газа и др.

Мембраны для разделения газов бывают следующих типов:

– гомогенные мембраны – это однородные по толщине плотные пленки, выполняющие одновременно роль селективно проницаемого барьера и механической перегородки, несущей нагрузку, создающую разность давлений на обе стороны мембраны;

– ассимметричные мембраны – это неоднородные по толщине пленки, состоящие из двух слоев одного и того же полимера: тонкого непроницаемого непористого слоя – барьера и более толстого микропористого несущего (армирующего) слоя;

– композитные мембраны – это составные пленки из двух и более слоев различных материалов, причем один из них плотный непористый и служит селективным барьером, а другой – армирующий.

Мембраны в промышленности выпускаются в двух модификациях: плоские полимерные пленки и в виде полого волокна, стенки которого разделяют до- и замембранные пространства.

В табл. 3.4 приведены сравнительные данные по выделению сероводорода и диоксида углерода из газов с использованием различных типов мембран.

Микробиологические методы очистки получили применение при очистке сероводородсодержащего газа водным раствором соли железа (III) с образованием элементной серы и последующего окислении ионов железа (II) молекулярным кислородом в присутствии микроорганизмов:

$$H_2S + Fe(III) \longrightarrow S + Fe(II) + 2H^+$$
$$Fe(II) + {}^1/_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow Fe(III) + H_2O$$

Большие исследования проводятся по очистке газа от сероводорода и других серосодержащих соединений фото- и плазмохимическими методами. Например, в плазме смесь H_2S и CO_2 разлагается до оксида углерода и элементной серы:

$$H_2S + CO_2 \rightleftharpoons H_2 + CO + H_2O + S$$

ТАБЛИЦА 3.4

Влияние фактора разделения сероводорода, диоксида углерода и гелия на полимерных мембранах

Полимер*	Тип мембраны	Толщина селективного слоя, мкм	Фактор разделения		
			CO_2/CH_4	H_2S/CH_4	He/CH_4
Поливинилтриметилсилен	А	0,2	12,9	–	10,5
Ацетат целлюлозы «Гасен»	А	0,1	30,6	50,6	76,1
Ацетат целлюлозы «Дюпон»	Б	9	24,0	–	–
МЕМ-079 «Дженерал электрик»	А	0,05	19,1	10,3	–
Блок-сополимер Серагель-5760	В		64,5	305,5	

* ПОН + ПОС – пористый полисульфон с нанесенным полиорганосилоксаном; МЕМ-079 – сополимер поликарбоната с полидиметилсилоксаном.

А, Б, В – соответственно ассиметричная или компаундиционная плоская мембрана; полые волокна; силиконовая пленка.

3.4. ПРОЦЕССЫ ОСУШКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Осушка углеводородных газов относится к физико-химическим процессам удаления влаги из природных и промышленных газов. Так, например, природные и попутные нефтяные газы перед транспортировкой по магистральным газопроводам подвергаются не только сепарации, но и осушке для предотвращения образования в трубопроводной системе при понижении температуры водного конденсата, газогидратных пробок в виде снегоподобной массы, приводящих к возможным аварийным ситуациям. Влага в газах, особенно содержащая кислые компоненты (например, H_2S, RSH, HCl), вызывает коррозию технологического оборудования.

Наличие влаги в технологических потоках часто приводит к ухудшению качества продукции и к отравлению катализаторов.

В промышленности осушку газов, в частности углеводородных газов, проводят абсорбционными и адсорбционными методами, а также их сочетанием (комбинацией).

3.4.1. ВЛАЖНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И ЕЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Влажный газ – это газ, содержащий воду в виде паров, характеризуется такими важными параметрами, как влагосодержание, абсолютная и относительная влажность, точка росы и депрессия точки росы.

Влагосодержание – это масса паров воды, выраженная в кг или г, содержащихся во влажном газе, в пересчете на кг или г абсолютно сухого газа.

Влагоемкость – это масса паров воды в 1 $м^3$ влажного газа ($г/м^3$) в состоянии насыщения при данных температуре и давлении.

Абсолютная влажность (сокращенно называют влажностью) – это количество водяного пара в г, содержащегося в 1 $м^3$ влажного газа.

Относительная влажность – это отношение массы водяного пара в 1 $м^3$ влажного газа при данных температуре и давлении к максимально возможной массе водяного пара в 1 $м^3$ газа при тех же условиях. Относительную влажность выражают также отношением парциального давления водяных паров в газе к давлению насыщенного пара при той же температуре.

Влажность газа зависит от его температуры и давления, а также от состава газа. С увеличением концентрации в газе углеводородов C_{2+} снижается влажность газа. Присутствие H_2S и CO_2 увеличивает влажность газа, а наличие N_2 уменьшает ее. На рис. 3.9 представлена зависимость равновесной влажности природного газа от температуры и давления.

Как видно из рисунка, повышение давления и уменьшение температуры приводит к снижению влажности газа и, следовательно, в практических целях уменьшению расхода сорбента (абсорбента или адсорбента) на осушку.

Важной характеристикой влажности газов является так называемая точка росы.

Точка росы – это температура при данном давлении, при которой пары воды приходят в состояние насыщения (наблюдается начало тумана), т. е. это наивысшая температура, при которой при данном давлении и составе газа могут конденсироваться капли влаги.

Точка росы по углеводородам – это температура при данном давлении, при которой из газа начинает выпадать жидкая фаза.

Депрессия точки росы – это разность точек росы влажного и осушенного газа.

Депрессия точки росы является важным параметром, который задается в зависимости от того, куда предполагается направлять газ – потребителю или на дальнейшую переработку. Если, например, газ направляется потребителю, то выбор точки росы осушенного газа осуществляется исходя из того, чтобы точка росы газа по влаге была на несколько градусов ниже минимальной температуры, до которой газ может охлаждаться в процессе транспортировки, во избежание конденсации влаги и образования жидкостных гидратных пробок в трубопроводе. Если же газ направляется на дальнейшую переработку, например на разделение методом низкотемпературных конденсаций, ректификацию или химический процесс, чувствительный к присутствию в реакционной среде влаги, то точка росы осушенного газа задается исходя из предполагаемых температуры и давления последующих стадий переработки.

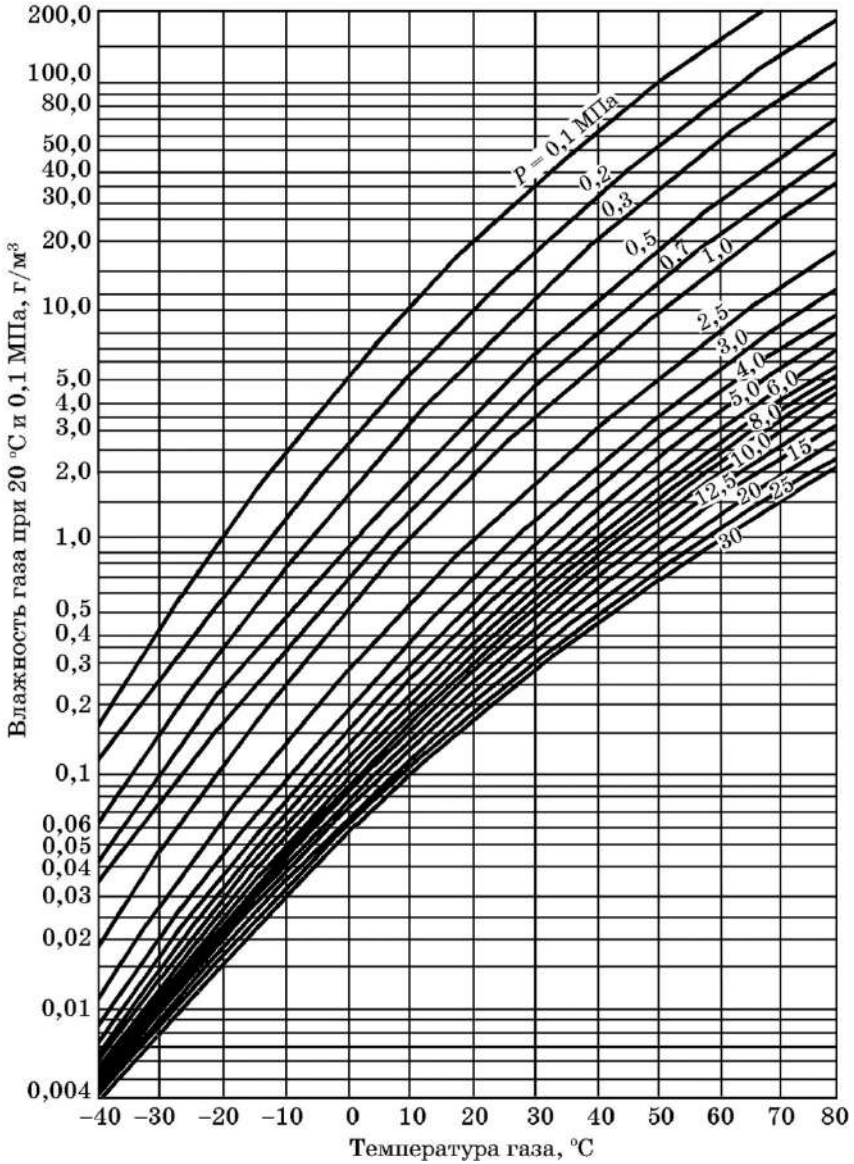


Рис. 3.9. Равновесная влажность природного газа при разных температурах и давлениях

3.4.2. ОСУШКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕПАРАЦИИ

На промыслах при добыче газа на газоконденсатных месторождениях разделение газожидкостной смеси и осушка совмещаются на установках комплексной подготовки газа (УКПГ) в одном процессе, называемом низкотемпературной сепарацией (НТС).

Низкотемпературной сепарацией называют процесс извлечения жидких углеводородов, воды и других жидких компонентов (метанол, гликоли, ПАВ) из газожидкостных смесей путем однократной конденсации при пониженных температурах (например, от минус 10 °С до минус 25 °С) и, возможно, повышенном давлении (например, до 15 МПа) с разделением газовой и жидкой фаз. Для предотвращения образования гидратов при охлаждении газа в теплообменнике в сепаратор вводят (впрыскивают) метанол или гликоли (этилен- или диэтиленгликоль).

Принципиальная технологическая схема установки низкотемпературной сепарации на промыслах приведена на рис. 3.10.

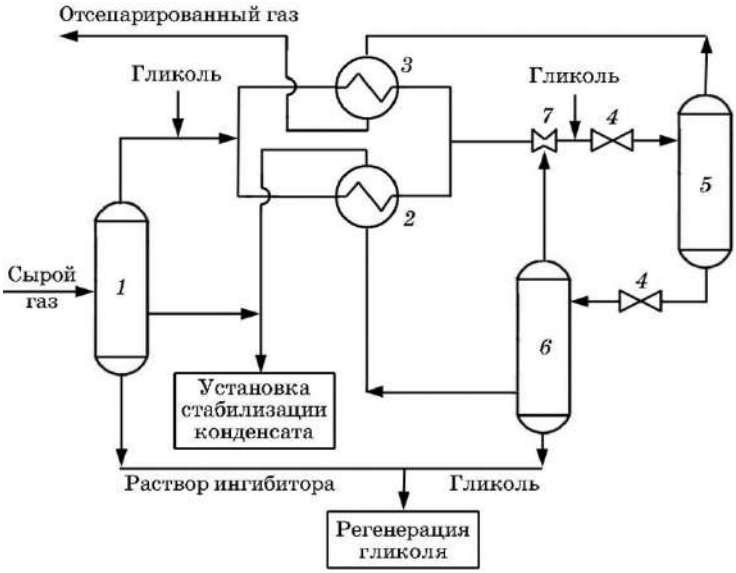


Рис. 3.10. Принципиальная технологическая схема установки низкотемпературной сепарации газа:

1 – сепаратор первой ступени; *2*, *3* – рекуперативные теплообменники; *4* – дроссель; *5* – низкотемпературный сепаратор; *6* – сепаратор нестабильного конденсата; *7* – эжектор.

Сырой газ из скважины поступает на установку комплексной подготовки газа (УКПГ), где после предварительного дросселирования (или без него) поступает в сепаратор первой ступени *1* для отделения от капельной жидкости. Затем газ направляется в теплообменники *2* и *3*, где охлаждается обратным потоком газа, выходящим из сепараторов *5* и *6*, дросселируется до давления 5,5–7,5 МПа (в результате чего охлаждается) и поступает в сепаратор *5* (вторая ступень сепарации). При этом перед теплообменником в газ вводится метанол или гликоль (например, ДЭГ) для предотвращения образования газовых гидратов.

При отсутствии свободного перепада давления газ направляется в испаритель холодильного цикла, где используется внешний хладагент (например, сжиженный пропан).

В низкотемпературном сепараторе *5* происходит отделение от потока газа жидкой фазы – сконденсировавшиеся углеводороды и водный раствор ингибитора гидратообразования. Газ из аппарата *5* подается через теплообменник *3* в магистральный газопровод. Жидкая фаза через дроссель *4* поступает в трехфазный сепаратор *6*, откуда газ выветривания (дегазации) через эжектор поступает в основной поток транспортировки газа.

Водный раствор ингибитора направляется на регенерацию, а нестабильный углеводородный конденсат подается в магистральный трубопровод на установку стабилизации конденсата (УСК) на газоперерабатывающий завод (ГПЗ). На УКПГ возможно также проведение стабилизации конденсата.

Низкотемпературная сепарация газа применяется и на газоперерабатывающих заводах для более тонкой сепарации природного и попутного нефтяного газа.

В практике низкотемпературной сепарации газа как метода осушки и разделения углеводородных газов используются и другие схемы, например двух- и трехступенчатая низкотемпературная сепарация газа с контуром рециркуляции летучих ингибиторов гидратообразования с применением разных типов сепараторов.

На эффективность работы установки низкотемпературной сепарации большое влияние оказывают состав сырьевого газа, температура, давление, число ступеней сепарации и эффективность оборудования.

Для «тощих» газов (молекулярная масса около 22) снижение температуры сепарации от 0 до минус 40 °С обеспечивает существенный рост степени извлечения конденсатообразующих компонентов.

Для «жирных» газов (молекулярная масса более 22) влияние температуры на степень извлечения жидких углеводородов оказывается несущественным.

При сепарации «тощих» газов для повышения извлечения жидких углеводородов в газовый поток иногда впрыскивают смесь стабильных конденсатов или других углеводородных жидкостей на некотором расстоянии от сепаратора.

Выбор температуры на установках низкотемпературной сепарации осуществляется исходя из необходимой точки росы для транспортировки газа по трубопроводу в однофазном состоянии.

Давление сепарации определяется давлением в магистральном трубопроводе и обычно составляет 5–7,5 МПа, что мало влияет на степень извлечения углеводородов C_{5+} и выше. Более важен свободный перепад давления, позволяющий достигать низких температур сепарации. В период снижения пластового давления эффективность работы установки НТС поддерживается на прежнем уровне за счет ввода дожимного компрессора и внешнего холода.

Использование на газоконденсатных месторождениях двух- и трехступенчатых установок низкотемпературной сепарации позволяет повысить четкость разделения газовой и жидкой фаз.

Положительным фактором использования установок низкотемпературной сепарации промыслового газа является:

– низкие капитальные вложения в эксплуатационные затраты при наличии сводного перепада давлений;

– обеспечивается осушка газа до точек росы, необходимых для транспортировки газа по магистральным трубопроводам одновременно с сепарацией.

Однако установки НТС имеют и недостатки, в частности:

– снижение эффективности процесса вследствие облегчения состава газа и повышения температуры НТС;

– необходимость применения ингибиторов гидрообразования;

– высокие потери жидких углеводородов с товарным газом;

– относительно низкая степень извлечении конденсата для «тощих» газов.

3.4.3. АБСОРБЦИОННАЯ ОСУШКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

В мире абсорционная осушка является наиболее распространенным методом при подготовке газа к транспорту. Необходимо заметить, что около 80 % добываемого в России газа осушается при подготовке к транспорту абсорбционным методом. К осушителям-абсорбентам предъявляются следующие требования:

– высокая поглотительная способность по отношению к воде в широком интервале концентраций, давлений и температур;

– низкая взаимная растворимость с углеводородными компонентами газа;

– низкое давление насыщенного пара и невысокая вязкость;

– низкая коррозионная активность, токсичность и высокая термическая стабильность;

– низкая вспениваемость при контакте с газовым сырьем;

– невысокая стоимость.

Указанным выше требованиям в большей мере отвечают гликоли: этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ) и пропиленгликоль (ПГ), основные физико-химические характеристики которых представлены в табл. 3.5.

Гликоли является веществами с относительно низкой токсичностью. Вследствие малой летучести гликоли при комнатной температуре при вдыхании их паров не вызывают острого отравления. Отмечается, что диэтиленгликоль и триэтиленгликоль в сточных водах биологически не разрушаются. Токсичность этиленгликоля и диэтиленгликоля в водоемах значительно превышает таковую для триэтиленгликоля и пропиленгликоля.

Глубина осушки в значительной степени зависит от температуры, при которой газ контактирует с абсорбентом. Обычно абсорбционная осушка применяется при температуре осушаемого газа не выше 45–50 °С.

ТАБЛИЦА 3.5

Физико-химические свойства гликолей

Показатели	Этиленгликоль	Диэтиленгликоль	Триэтиленгликоль	Пропиленгликоль-1,2
Температура кипения, °С:				
при 101,3 кПа	197,3	244,8	278,3	188,2
при 6,63 кПа	123	164	198	–
при 1,33 кПа	91	128	162	–
Температура, °С:				
начала разложения	164	165	206	–
замерзания	–12,6	–8	–7,2	–60
вспышки (в открытом тигле)	115	143,3	165,5	–
Плотность при 20 °С, кг/м^3	1116	1118	1126	1034
Вязкость при 20 °С, сПз	20,9	35,7	47,8	56,0
Теплота растворения воды при 30 °С, кДж/кг	111,9	134,9	210,0	–

Важное значение для эффективности осушки имеет концентрация абсорбента: чем меньше воды содержится в абсорбенте, тем ниже точка росы осушаемого газа. Как правило, для осушки газов, имеющих температуру до 40 °С, применяются растворы 98,5 % мас. ДЭГ или до 99 % мас. ТЭГ. Равновесная точка росы газа по влаге при его осушке 99,5 % мас. ДЭГ и ТЭГ при температуре контакта 20 °С составляет соответственно минус 37,8 и минус 35,0 °С. Понижение точки росы в процессе осушки газа триэтиленгликолем при 25 °С в зависимости от концентрации поглотителя составляет:

Концентрация, % мас.	98	99	99,5	99,9
Понижение точки росы, °С	36	45	56	70

При осушке газов, охлажденных до минус 30 °С, путем впрыска используется раствор этиленгликоля концентрации 80 % мас. Для осушки газа, имеющего температуру выше 40 °С, предпочтительно использовать диэтиленгликоль и триэтиленгликоль концентрацией 98,5–99,8 % мас. Оптимальная температура контакта при использовании диэтиленгликоля составляет около 5–10 °С, а триэтиленгликоля – около 10–15 °С.

Этиленгликоль и пропиленгликоль по сравнению с диэтиленгликолем и триэтиленгликолем имеют более высокие значения упругости пара, поэтому они применяются реже при осушке газа и главным образом при пониженных температурах.

Абсорбционная осушка газа гликолями, как правило, проводится при давлении не выше 7,4–9,0 МПа. Высокое давление позволяет снизить затраты на обработку газа, так как в этом случае снижаются расход абсорбента и затраты энергии на его регенерацию. Кроме того, с увеличением давления снижается линейная скорость газа в аппарате, а следовательно, унос гликоля.

На экономические показатели осушки влияет кратность циркуляции абсорбента (количество абсорбента-гликоля на единицу извлекаемой влаги). На большинстве установок, например, использующих триэтиленгликоль, кратность составляет 10–35 л/кг влаги.

Для осушки газа на основе гликолевых абсорбентов применяются установки двух типов: осушка в барботажных абсорберах и осушка в распыляющих абсорберах (метод впрыска абсорбента в поток газа).

Для глубокой осушки газа в промышленности нашел применение двухступенчатый метод абсорбционной осушки, позволяющий снизить эксплуатационные затраты и повысить глубину извлечения влаги.

Осушка газа в барботажных абсорберах

Рассмотрим принципиальную технологическую схему глубокой осушки газа двухступенчатой абсорбцией гликолями (рис. 3.11).

Осушка газа осуществляется в абсорбере *2*, в который вводится раствор гликоля разной концентрации в две точки по высоте аппарата *2* на 3-ю и 10-ю тарелки. В частности, при использовании триэтиленгликоля в качестве осушителя на 3-ю тарелку абсорбера подается основное количество регенерированного триэтиленгликоля концентрации 98,0 %. Этот раствор извлекает из газа большую часть влаги. На 10-ю тарелку подается остальной гликоль, концентрации 99,9 %, с помощью которого газ осушается окончательно.

Регенерация раствора триэтиленгликоля, насыщенного водой, проводится в две ступени. На первой ступени в десорбере *11* при температуре 204 °С и атмосферном давлении концентрация гликоля доводится до 98 %. Часть этого раствора подается на 3-ю тарелку абсорбера. Оставшееся количество направляется в отпарную колонну *12* (II ступень), куда подается

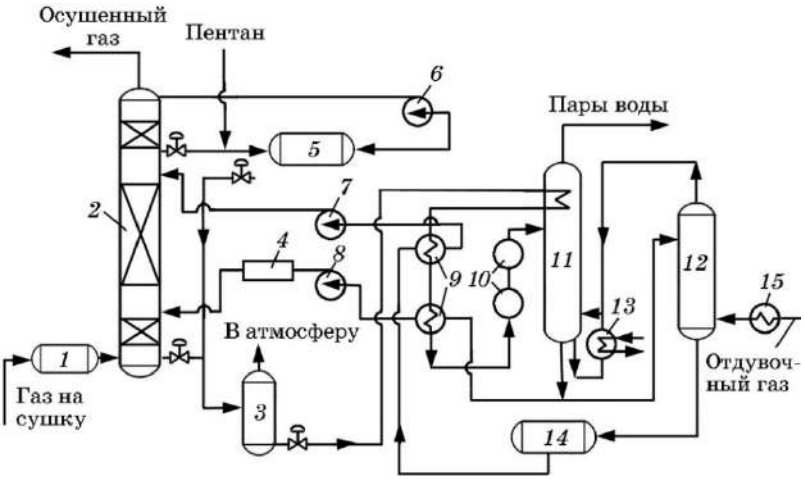


Рис. 3.11. Технологическая схема установки двухступенчатой абсорбции:
1, *3* – сепараторы; *2* – абсорбер; *4* – воздушный холодильник; *5*, *14* – емкости; *6*, *7*, *8* – насосы; *9*, *13*, *15* – теплообменники; *10* – фильтры; *11* – десорбер; *12* – отпарная колонна.

отдувочный газ (например, осушенный газ). Здесь концентрация раствора гликоля доводится до 99,9 %. Полученный раствор гликоля подается на 10-ю тарелку абсорбера.

Осушенный газ имеет точку росы минус 70 °С.

Для глубокой регенерации абсорбента, поступающего на вторую ступень абсорбции, могут применяться цеолиты.

Для извлечения паров гликоля, содержащихся в осушенном газе, подается пентан (см. схему). Пары гликоля из осушенного газа можно также адсорбировать активным углем.

В XXI в. на предприятиях «Газпрома» получили внедрение абсорберы с регулярной насадкой для осушки газа [14].

Осушка газа методом впрыска абсорбента

Осушка газа впрыском гликоля получила широкое применение на промысловых установках и газоперерабатывающих заводах. Эффективность процесса определяется степенью распыления раствора гликоля. Наилучший массообмен происходит при высоких относительных скоростях газа и капель (до 10 м/с), что достигается путем впрыска гликоля навстречу газовому потоку. Пределом дробления частиц жидкости является образование тумана, выделение частиц которого определяется конструкцией сепаратора.

Использование разбавленного раствора гликоля (75–85 %) понижает температуру замерзания осушителя и снижает растворимость гликоля в образующемся углеводородном конденсате, что благоприятно сказывается на эффективности абсорбционной осушки и сокращает потери гликоля.

Принципиальная схема осушки газа методом впрыска гликоля представлена на рис. 3.12.

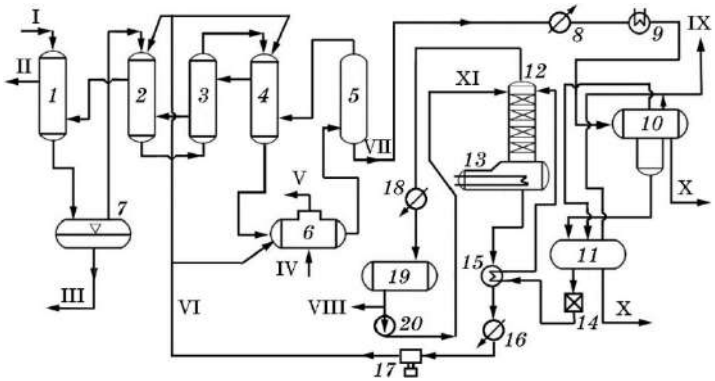


Рис. 3.12. Технологическая схема установки осушки газа и регенерации гликоля:

1–4 – теплообменники; *5* – сепаратор отделения гликоля; *6* – испаритель; *7* – сепаратор для отделения воды; *8*, *15* – теплообменники; *9* – подогреватель; *19* – емкость; *10*, *11* – дегазаторы; *12* – колонна регенерации; *13* – рибойлер; *14* – фильтр; *16*, *18* – холодильник; *17*, *20* – насосы;

I – очищенный газ; II – осушенный газ; III – водный раствор амина; IV – жидкий пропан; V – газообразный пропан; VI – регенерированный гликоль; VII – насыщенный гликоль; VIII – вода; IX – газовая фаза (топл. сеть); X – углеводородная фаза (на стабилизацию); XI – вода на орошение.

Газ с установки аминовой очистки газа от сероводорода и диоксида углерода поступает в трубчатый теплообменник *1*, охлаждаясь проходящим по межтрубному пространству товарным газом.

Охлажденный газ далее поступает в сепаратор *7* для отделения сконденсировавшейся воды и унесенного газовым потоком амина. Жидкость из сепаратора *7* направляется в емкость рекуперации амина, а газовый поток в последовательно расположенные теплообменники *2, 3, 4*. В теплообменники *2* и *4* впрыскивается 85 %-ный раствор моноэтиленгликоля, где в прямоточно-перекрестном потоке происходит извлечение влаги из газа раствором гликоля.

При прохождении по трубному пространству теплообменников *2, 3, 4* газ постепенно охлаждается потоком осушенного газа до +3 °С и поступает в про-

пановый испаритель *6*, на входе которого в газовый поток впрыскивается гликоль. При этом газовый поток охлаждается до температуры –15...–30 °С в зависимости от требований к осушаемому газу по точке росы.

После охлаждения газовый поток поступает в сепаратор *5* для отделения насыщенного влагой гликоля и сконденсировавшихся углеводородов, а далее, проходя систему теплообменников *4, 3, 2* и *1*, поступает при температуре около 45 °С и давлении 5,5 МПа через коллектор товарного газа в магистральный трубопровод или на установку низкотемпературной масляной абсорбции для выделения пропан-бутановой фракции и других углеводородов.

Насыщенный гликоль отводится с низа сепаратора *5*, подогревается в теплообменниках *8, 9* и далее подвергается двухступенчатой дегазации в дегазаторах *10* и *11* для отделения растворенных углеводородов. Газы дегазации направляются в топливную сеть. Углеводородный конденсат из сепараторов *10* и *11* направляется на установку стабилизации конденсата (УСК). Насыщенный раствор гликоля подвергается регенерации в насадочной колонне *12*.

Схемы регенерации абсорбента на газоперерабатывающих заводах различны. Так, процесс регенерации абсорбента может осуществляться при температуре в кубе ректификационной колонны 190–204 °С и остаточном давлении 0,011–0,013 МПа. При этом концентрация, например, ди- и триэтиленгликоля достигает 99,5 %. Кроме одноступенчатой используются схемы с двухступенчатой регенерацией гликоля. В первом регенераторе-десорбере концентрация гликоля повышается до 99 %, во втором – до 99,9 %.

Для повышения глубины регенерации можно применять азеотропную перегонку, т. е. вводить низкокипящие вещества, образующие с водой азеотропные смеси, например, бензол, толуол, ксилол, а также использовать отпарной газ, уменьшающий парциальное давление воды.

Показатели процесса осушки газа в значительной мере зависят от концентрации абсорбента, которая составляет 90–98,5 % ДЭА или 95–99 % ТЭГ до точки росы минус 25 °С и минус 35 соответственно при температуре в абсорбере 20 °С.

Французским институтом нефти (IFP) разработан процесс «ИФПЕКСОЛ», позволяющий на одной установке полностью обрабатывать газ, включая осушку, извлечение конденсируемых углеводородов и кислых газов. Процесс основан на физической абсорбции извлекаемых компонентов с одним агентом – водным раствором метанола с использованием любого источника холода (внутреннего и внешнего), т. е. путем проведения процесса низкотемпературной абсорбции. При этом обеспечивается точка росы по влаге и углеводородам в среднем до минус 100 °С.

В XXI в. на предприятиях «Газпрома» для осушки газа получили внедрение абсорберы с регулярной насадкой. Создание отечественных регуляр-

ных насадок позволило сократить эксплуатационные затраты при обслуживании оборудования, значительно снизить безвозвратные потери абсорбента (гликоля), уменьшить гидравлическое сопротивление аппаратов в целом и повысить технико-экономические показатели производства.

3.4.4. АДСОРБЦИОННАЯ ОСУШКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Наряду с осушкой газов абсорбционным методом широкое распространение на промыслах, газо- и нефтеперерабатывающих заводах, нефтехимических комплексах нашел адсорбционный метод на основе твердых осушителей (адсорбентов) газов и жидкостей.

Установки осушки адсорбционным методом обладают рядом преимуществ по сравнению с абсорбционным методом, а именно: достигается весьма низкая точка росы – минус 70 °С и ниже; повышение давления в системе мало влияет на процесс адсорбции, аппаратура несложна в изготовлении и практически нет потерь химических веществ.

Адсорбенты предпочтительны в случае необходимости удаления из газа наряду с осушкой других вредных химических соединений.

Для осушки углеводородных газов, в частности природного газа, в промышленных установках применяются следующие адсорбенты: оксид алюминия, силикагель и цеолиты.

Процесс адсорбции газов проводится на установках периодического действия в адсорберах разной конструкции (вертикальные, горизонтальные и кольцевые) и непрерывного действия с движущимся слоем адсорбента.

Промышленные адсорбенты должны обладать следующими свойствами:

– достаточной поглотительной способностью, зависящей от величины поверхности и объема пор;

– глубиной поглощения влаги, зависящей от размера пор;

– полнотой и простотой регенерации;

– механической прочностью на раздавливание и истирание;

– стабильностью при эксплуатации.

Адсорбционная способность (поглотительная способность, активность адсорбента) – это количество поглощенного адсорбтива единицей массы или объема адсорбента ($см^3/г$ либо в процентном выражении). Различают активность адсорбентов равновесную и динамическую.

Равновесная статическая активность – это количество поглощенного адсорбтива при установлении в системе равновесного его содержания, описывается определенным типом изотермы адсорбции (например, изотермой адсорбции Лэнгмюра). Тип изотермы адсорбции для адсорбентов разной структуры зависит от размера пор и природы адсорбента.

Для промышленных целей более важной характеристикой адсорбентов является *динамическая активность*, которая выражается количеством поглощенной влаги при прохождении влажного газа через слой адсорбента до

момента появления паров воды («проскок» по воде) за слоем адсорбента в количестве, превышающем заданную величину. Аналогичным образом может быть определена динамическая активность по адсорбирующему углеводороду, входящему в состав газа.

В динамических условиях в начале процесса адсорбтив извлекается из потока во входные поры слоя адсорбента до заданного уровня равновесия. Высота слоя адсорбента, соответствующая такому извлечению, называется *адсорбционной зоной*. Эта зона перемещается по высоте слоя с определенной скоростью, зависящей от рабочих условий. При достижении адсорбционной зоной конца слоя происходит так называемый проскок влаги, после чего влажность осушаемого газа на выходе быстро повышается.

Динамическая активность адсорбента определяется высотой слоя, временем контакта, температурой среды, влажностью осушаемого газа, размером и формой зерен адсорбента, равномерностью распределения потока по сечению слоя, а также степенью регенерации адсорбента.

Наиболее важным показателем, определяющим поглотительную способность слоя адсорбента, является относительная влажность газа. Чем больше относительная влажность, тем выше активность адсорбента. При большем времени контакта газ – адсорбент, а следовательно, меньшей скорости движения газа в адсорбере увеличиваются глубина осушки и продолжительность работы слоя до момента проскока.

При требовании низкой точки росы осушаемого газа необходима более полная регенерация адсорбента, достигаемая применением на стадии десорбции сухого газа, нагретого до определенной температуры (280–300 °С).

Широко распространенным твердым поглотителем для производственных осушающих установок является силикагель. Для осушки газа на промышленных установках наиболее эффективно применение мелкопористого силикагеля. Не рекомендуется применять силикагель как осушитель, если в состав газа входят ненасыщенные углеводороды, так как при регенерации адсорбента (200–250 °С) они полимеризуются. Насыщенные углеводороды, начиная с изомеров бутана, сорбируются силикагелем, но их частично вытесняет вода.

Масла, гликоли, амины необратимо сорбируются на силикагеле, но способны разлагаться при регенерации.

Активированный оксид алюминия используется в качестве осушителя природного газа, как правило, в модификации γ-Al_2O_3. Преимуществом γ-Al_2O_3 по сравнению с силикагелем является стойкость по отношению к капельной влаге и обеспечение глубокой степени осушки – до точки росы минус 60 °С в области высокого влагосодержания осушаемого газа. Недостатком этого сорбента является невысокая адсорбционная способность. В целях предотвращения растрескивания основного слоя осушителя-силикагеля можно рекомендовать засыпать небольшой слой оксида алюминия на входе газа в адсорбер (защитный слой).

Для осушки газов в промышленности также нашли применение природные и синтетические цеолиты. Наибольшее практическое использование получили цеолиты А и Х (КА, NaA, CaA, NaX, CaX и др.).

Цеолит NaA адсорбирует компоненты промышленных газов, критический размер молекул которых не превышает 4 Å (вода, метан, этан, этилен, метанол). NaA не сорбирует пропан и органические соединения с числом атомов углерода больше трех.

Цеолит CaA адсорбирует углеводороды и спирты только нормального строения (независимо от длины цепи), метил- и этилмеркаптаны и находит широкое применение в промышленности.

Цеолиты типа Х адсорбируют воду, диоксид углерода, сероводород, меркаптаны, аммиак, углеводороды (насыщенные, ненасыщенные), спирты, но не сорбируют ароматические углеводороды и их производные.

На цеолитах осуществляется глубокая осушка газа. Точка росы осушенного газа может достигать минус 90 °С, а точка депрессии росы – 100 °С.

Регенерация цеолитов проводится при температуре 280–290 °С.

Установка адсорбционной осушки включает как минимум два адсорбционных аппарата. Принципиальная схема установки представлена на рис. 3.13.

Влажный газ, пройдя водоотбойник, поступает сверху в один из адсорберов и проходит насквозь. Другой адсорбер в это время находится на стадии регенерации или охлаждения. Осушенный газ поступает на дальнейшую переработку или в газопровод. Часть исходного газа, пройдя через трубчатый подогреватель, направляется в низ другого адсорбера для регенерации осушителя.

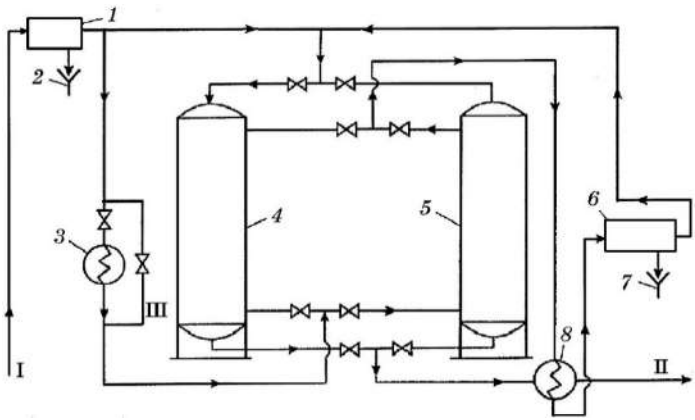


Рис. 3.13. Технологическая схема осушки газа твердыми поглотителями:

1 – водоотбойник; *2, 7* – сбор стоков; *3* – трубчатый подогреватель; *4, 5* – адсорберы; *6* – сепаратор; *8* – теплообменник;

I – влажный газ; II – осушенный газ; III – обводная линия.

Газ с регенерации проходит теплообменник для охлаждения, сепаратор для отделения воды и смешивается с основным потоком влажного газа.

Полный цикл работы одного аппарата включает четыре следующих периода:

– адсорбция при температуре 35–50 °С, давлении 8–12 МПа, длительность контакта газа с адсорбентом не менее 10 с (скорость газа в аппарате 0,15–0,30 м/с);

– нагрев адсорбента, который производится после переключения аппарата с режима адсорбции на десорбцию. Нагрев осуществляется горячим газом из трубчатого нагревателя со скоростью не более 60 °С в час;

– десорбция поглощенной воды из пор адсорбента и восстановление его адсорбционной активности. Горячий газ в период нагрева и десорбции проходит слой адсорбента в направлении, противоположном направлению осушаемого газа в период адсорбции;

– охлаждение адсорбента исходным холодным газом. Период охлаждения составляет 0,35–0,40 от времени, затрачиваемого на адсорбцию.

При адсорбционной осушке наличие в газе углеводородов от бутана и выше осложняет процесс, так как эти углеводороды поглощаются на стадии адсорбции и при десорбции воды при повышенных температурах склонны к образованию коксовых отложений в порах адсорбента, что снижает его адсорбционную активность. Поэтому периодически приходится выжигать кокс.

Развитие адсорбционного метода происходит в направлении разработки короткоцикловых процессов осушки и отбензинивания газов, поступающих с газоконденсатных месторождений. Преимущество короткоцикловой адсорбции заключается в повышении производительности и возможности полной автоматизации процесса. Например, осушка газа (удаление влаги и метанола), поступающего с установки низкотемпературной сепарации (осушка от капельной жидкости) на Сосногорском газоперерабатывающем заводе, проводится на цеолитсодержащем адсорбенте, размещенном в трех адсорберах сырьевого газа. При этом осушка газа происходит в двух параллельно включенных адсорберах, а третий адсорбер находится в цикле регенерации. Поток газа в аппарате при адсорбции осуществляется сверху вниз, а при регенерации снизу вверх. В цикле адсорбции давление в адсорбере составляет около 6,6 МПа при температуре 37–50 °С, при регенерации – около 3,3 МПа. Переключение адсорберов с цикла адсорбции на цикл регенерации осуществляется автоматически по заданной программе. Осушенный сырьевой газ после адсорбентов с температурой не более 48 °С проходит очистку от пыли, унесенной из цеолитов, на фильтрах осушенного газа. Содержание влаги в газе составляет $2 \cdot 10^{-4}$ %.

Осушенный газ подвергается далее низкотемпературной конденсации с получением этана, пропана, бутана и стабильного конденсата. Пропан и фракция пропан-бутана очищаются от серосодержащих соединений.

Регенерация насыщенного водой и метанолом адсорбента проводится осушенным газом. Перед подачей осушенного газа на регенерацию давление в адсорберах снижается до 3,3 МПа и газ нагревается до температуры 240 °С в подогревателе газа. Процесс регенерации осуществляется в два этапа: разогрев цеолитов до 240 °С с выдержкой при этой температуре и последующее охлаждение. Регенерированный газ после адсорбера охлаждается в воздушном холодильнике до температуры 37–40 °С и возвращается в поток сырьевого газа, проходя через сепаратор регенерации. Водометанольный раствор из сепаратора регенерации выводится в емкость с последующим выделением метанола из водного раствора.

Принято считать, что первая короткоцикловая установка была пущена в эксплуатацию в США в 1957 г. компанией Shell Oil с использованием силикагеля.

В короткоцикловых адсорбционных установках осушки и отбензинования природных газов на стадии регенерации обычно применяется нагретый природный газ. Недостатком метода является несовершенство системы конденсации высших углеводородов.

Короткоцикловая адсорбция получила большое применение с использованием углеродных молекулярных сит при получении ряда газов:

– водорода из водородсодержащего газа парового риформинга или газов нефтеперерабатывающих производств;

– метана из природного газа;

– этилена;

– оксидов углерода (CO и CO_2);

– азота или технического кислорода (94 % об.) из атмосферного воздуха.

Короткоцикловая адсорбция на цеолитах получила также промышленное применение при выделении водорода из водородсодержащих газов. Содержание водорода в очищенном газе достигает 98–99,9 % при степени его извлечения до 90 %.

Короткоцикловая осушка газа от влаги применяется на установках, где в качестве адсорбента применяется силикагель. Осушка проводится в течение короткого времени, например от 10 до 15 минут при повышенном давлении и температуре 30–40 °С. Регенерация адсорбента осуществляется при повышенной температуре 200–300 °С и быстром снижении давления до атмосферного. Скорость движения газа в адсорбере составляет 0,1–0,3 м/с. Контроль за полной регенерацией осуществляется по точке росы газа.

3.5. РАЗДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ НА ГАЗО- И НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Природные углеводородные газы, добываемые на чисто газовых и газоконденсатных месторождениях, после переработки на УКПГ в своем составе содержат метан и тяжелые углеводороды C_{2+}. В состав попутных нефтяных

газов входят углеводороды C_1–C_{10}, причем суммарное количество углеводородов C_6–C_{10} не превышает 4–5 % мас. Нефтезаводские углеводородные газы в своем составе могут содержать насыщенные и ненасыщенные углеводороды.

Метан, присутствующий в углеводородных газах, в настоящее время используется главным образом в качестве энергетического сырья, хотя является важным реагентом в промышленном основном органическом и нефтехимическом синтезе, в производстве аммиака, карбамида, синтез-газа.

Наличие тяжелых углеводородов нежелательно в газовом топливе, так как такие углеводороды, как этан, пропан, бутаны и выше широко используются в нефтехимии.

Нестабильный и стабильный газовый бензин, широкая фракция легких углеводородов, которая в основном состоит из пропан-бутановой фракции, рефлюксы НПЗ не являются товарными продуктами. Для использования в нефтехимии их подвергают фракционированию на газофракционирующих установках (ГФУ) с выделением индивидуальных углеводородов и фракций, которые отвечают техническим условиям или ГОСТ (см. Приложение).

Товарной продукцией ГПЗ является отбензиненный газ, содержащий метан и этан, сжиженные газы C_3–C_4, пропан, бутан, широкую фракцию легких углеводородов и стабильный газовый бензин C_{5+} (конец кипения не выше 190 °С по методу ASTM).

При отбензинивании газа используются следующие методы:

– компрессионный;

– масляная абсорбция;

– низкотемпературная конденсация и ректификация;

– адсорбция, адсорбция в сочетании с низкотемпературной сепарацией.

Нефтезаводские углеводородные газы (насыщенные и ненасыщенные) на нефтехимических предприятиях подвергают разделению на газофракционирующих установках с получением индивидуальных углеводородов и отдельных фракций.

3.5.1. КОМПРЕССИОННЫЙ МЕТОД

Впервые компрессионный метод был использован для получения газового бензина из попутного газа в первой четверти XX в. в США. В нашей стране при производстве газового бензина процесс был освоен в 1924 г. на Грозненском газолиновом заводе под руководством инженера-технолога И. Н. Аккермана из попутных нефтяных газов абсорбционным методом, а в 1926 г. компрессионным методом.

Компрессионный метод основан на сжатии газа с последующим охлаждением. При этом тяжелые компоненты газа переходят в жидкое состояние. Оптимальное давление сжатия определяется несколькими факторами: составом исходного сырья, требуемой степенью извлечения целевых компо-

нентов, энергозатратами на сжатие и охлаждение и др. Газ обычно сжимается в двух- или трехступенчатом компрессоре до давления 5 МПа. Например, в трехступенчатом компрессоре газ последовательно сжимается до 0,4–0,6, 1,2–1,7, 3,2–5,0 МПа. После каждой ступени сжатия конденсат отделяется от газа в сепараторах. Конденсат после первой степени сжатия содержит в основном углеводороды C_{5+}, после второй – пропан и бутан, после третьей – пропан и более легкие углеводороды. Смесь конденсатов подается на газофракционирующую установку, а сжатый газ после третьей ступени поступает потребителям или на установку масляной абсорбции.

Компрессионный метод применяется для отбензиневания жирных газов, содержащих более 150 г/м^3 углеводородов C_{3+}.

3.5.2. АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Абсорбционный метод отбензиневания газов основан на избирательном поглощении тяжелых компонентов газа «тощим» жидким абсорбентом (стабильный конденсат, керосин, соляровый дистиллят со средней молекулярной массой от 140 до 200). Растворимость компонентов газа в абсорбенте растет по мере роста молекулярной массы, давления в абсорбере и понижения температуры. Абсорбция проводится в колонном аппарате тарельчатого типа с применением колпачковых и ситчатых тарелок.

Давление в абсорбере составляет 1,0–5,0 МПа, температура 30–40 °С.

Десорбция отбензиненного газа проводится в десорбере при давлении 0,3–0,5 МПа и повышенной температуре 160–200 °С. В качестве десорбирующего агента используется в основном острый водяной пар. В десорбере выделяются поглощенные в абсорбере углеводороды, которые после конденсации образуют нестабильный бензин. В ряде случаев десорбция проводится в две ступени: в первом десорбере выделяется метан и этан, во втором – нестабильный бензин.

Маслоабсорбционный метод (МАУ), впервые использованный в 1913 году в США, является одним из основных процессов извлечения из газа тяжелых углеводородов. Как отмечено выше, в нашей стране маслоабсорбционный метод отбензинивания газов был внедрен в 1924 г. на Грозненском газолиновом заводе.

Типичная принципиальная схема процесса масляной абсорбции с абсорбционно-отпарной колонной представлена на рис. 3.14.

Исходный сырой газ проходит холодильник *5*, сепаратор *4* и поступает в абсорбер *1*, где вступает в контакт с «тощим» абсорбентом. Абсорбер имеет глухие тарелки и снабжен выносными промежуточными холодильниками *5*. Отбензиненный газ после сепарации поступает на компримирование.

Насыщенный абсорбент направляется в абсорбционно-отпарную колонну *2*, которая состоит из трех секций: верхней абсорбционной, средней отпарной и нижней – отгонного куба.

Насыщенный абсорбент подается на верх отпарной секции, стекает вниз и собирается на глухой тарелке и далее через систему теплообменников после отпарки поступает в десорбер *3*.

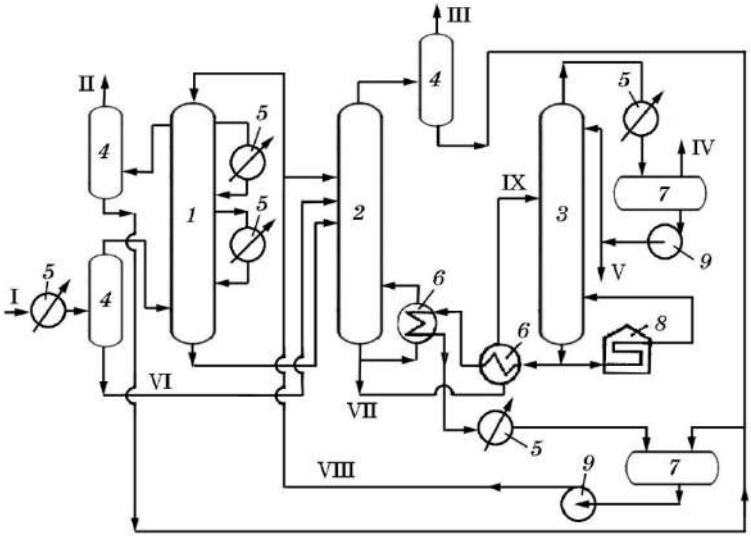


Рис. 3.14. Абсорбционная установка с абсорбционно-отпарной колонной:

1 – абсорбер; *2* – абсорбционно-отпарная колонна; *3* – десорбер; *4* – сепараторы; *5* – холодильники-конденсаторы; *6* – теплообменник; *7* – емкость; *8* – трубчатая печь; *9* – насосы;

I – сырой газ; II – отбензиненный газ; III – остаточный газ; IV – несконденсированный газ; V – нестабильный бензин; VI – углеводородный конденсат; VII – насыщенный абсорбент; VIII – тощий абсорбент; IX – деэтанизированный конденсат.

Выделившиеся из абсорбента пары проходят отпарную секцию, способствуя полному извлечению из абсорбента метана, этана и частично пропана, и поступают в абсорбционную секцию, где «тощий» абсорбент поглощает остатки тяжелых углеводородов. Метан и этан (сухой газ) после сепарации выводятся с установки в газовую линию.

Деэтанизированный насыщенный абсорбент с низа отгонного куба поступает на верхнюю ректификационную секцию десорбера *3*. В нижней отпарной секции в результате снижения давления и повышения температуры абсорбент освобождается от растворенных в нем высших углеводородов. Нестабильный газовый бензин конденсируется затем в холодильнике-конденсаторе *5* и возвращается в десорбер как орошение.

Балансовое количество нестабильного газового бензина выводится как товарная продукция или направляется на фракционирование.

В куб десорбера подается дополнительное количество тепла за счет нагрева части «тощего» абсорбента в трубчатой печи *8* или паровом подогревателе. «Тощий» абсорбент проходит теплообменники *6*, холодильник *5* и поступает как в абсорбер, так и на верх абсорбционной секции абсорбционно-отпарной колонны.

Степень извлечения углеводородов C_3 и выше на установках маслоабсорбционной переработки природного и попутного газа достигает 80–85 %.

В промышленности также широко используется низкотемпературная масляная абсорбция для увеличения степени извлечения сжиженных газов, этана, пропана, бутанов путем снижения температуры газа перед абсорбентом.

Как отмечалось выше, поглотительная способность абсорбентов при снижении температуры абсорбции повышается. Поэтому при работе маслоабсорбционной установки при температуре в абсорбере –20...–60 °С и давлении 4,0–6,0 МПа давление в абсорбционно-отпарной колонне и десорбере соответственно 2,0–3,5 и 1,0–2,0 МПа позволяет увеличить степень извлечения этана из газа до 20–50 %, пропана – 80–99 %, бутанов и выше – 100 %.

Метод низкотемпературной абсорбции требует предварительной глубокой осушки газа.

3.5.3. МЕТОД НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Низкотемпературная конденсация распространена в схемах переработки нефтяных газов на НПЗ, попутных и природных газах на ГПЗ, как правило, в тех случаях, когда масштабы переработки газа достаточно велики, либо когда требуется выделить значительные количества этана, пропана, пропан-бутановой фракции или получить из природного газа гелий.

На практике осуществлены две схемы низкотемпературной конденсации. По первой схеме весь поток газа после охлаждения поступает в ректификационную колонну, с верха которой выделяется отбензиненный газ, в кубе получается деэтанизированный бензин. По второй схеме охлажденный газ проходит сепаратор для отделения газовой и жидкой фаз. Выделившаяся в сепараторе жидкая фаза подвергается низкотемпературной ректификации.

На рис. 3.15 приведена принципиальная схема установки низкотемпературной конденсации.

Поступающий на предприятие сырой газ проходит осушку в блоке *1*, а также доосушку на цеолитах до точки росы минус 84 °С. Затем газ охлаждается в теплообменнике *2* за счет использования холода сухого газа и доохлаждается в пропановом испарителе *3* до температуры минус 37 °С. Сконденсировавшиеся углеводороды отделяются в сепараторе *4* и направляются в колонну-деметанизатор. Сухой газ после теплообмена в теплообменниках *6* и *2* подается на компримирование и далее потребителям.

Несконденсировавшийся в колонне *9* газ подается также в поток сухого газа. Температура верха колонны за счет подачи жидкого этилена в испаритель *10* поддерживается на уровне минус 95 °С. Кубовой продукт колонны *9* поступает в колонну-деэтанизатор *14*. Верхним продуктом колонны является этан, нижним – деэтанизированный бензин, направляемый затем на ГФУ.

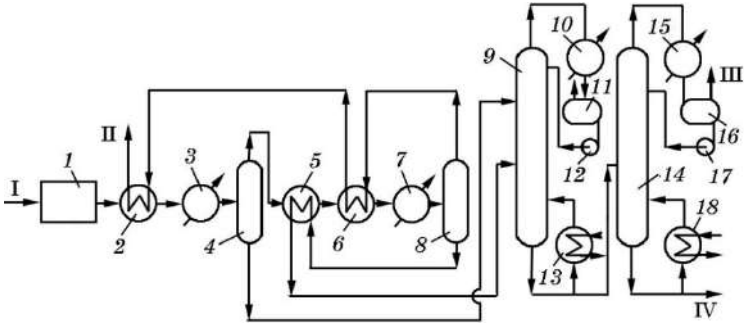


Рис. 3.15. Принципиальная схема низкотемпературной конденсации:

1 – блок осушки газа; *2*, *5*, *6* – теплообменники; *3*, *15* – пропановые испарители; *4*, *8* – сепараторы; *7*, *10* – этиленовые испарители; *9* – колонна-деметанизатор; *11*, *16* – емкости; *12*, *17* – насосы; *13*, *18* – кипятильники; *14* – колонна деэтанизатор;
I – сырой газ; II – сухой газ; III – этан; IV – деэтанизированный бензин.

Преимуществом метода низкотемпературной конденсации является увеличение степени отбора углеводородов C_2 и выше, а также эффективное использование затраченной энергии при минимальном падении давления. Развитием этого метода является применение для охлаждения газа турбодетандеров. На установках с применением этанового холода и турбодетандеров степень извлечения этана достигает 87 %, пропана – 96 %, бутанов и выше – до 100 %.

3.5.4. МЕТОД НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ

Газы, содержащие до 50 г/м^3 углеводородов C_3 и выше (так называемые «тощие» газы), подвергаются отбензиниванию методом адсорбции. В качестве адсорбента обычно применяется гранулированный активный уголь, полученный путем термической или химической обработки углеродсодержащего сырья (древесины, угля, торфа и др.), силикагель, активный уголь и силикагель совместно с цеолитами. Адсорбция проводится при пониженных температурах и повышенных давлениях. Адсорбционная установка, как правило, состоит из трех аппаратов, два из которых работают в режиме адсорбции, а третий – в режиме десорбции. Для десорбции адсорбент обрабатывают водяным паром, пары выделяющихся углеводородов охлаждаются и конденсируются. Сконденсировавшиеся углеводороды C_3 и выше в результате отстоя легко отделяются от воды.

Десорбер с регенерированным адсорбентом охлаждается, продувается азотом, а затем включаются в цикл две ступени адсорбции.

Выделившиеся углеводороды C_3 и выше направляются на переработку.

При адсорбционном методе отбензинивания углеводородных газов проходит также осушка газа (силикагелем или алюмогелем), удаление меркаптанов (цеолитами).

Для отбензинивания и осушки углеводородных газов применяются в ряде случаев установки с укороченным циклом адсорбция-десорбция (короткоцикловые).

3.5.5. РАЗДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ НА ГАЗОФРАКЦИОНИРУЮЩИХ УСТАНОВКАХ

На газо- и нефтехимических предприятиях разделение углеводородных газов осуществляется на газофракционирующих (ГФУ) или центральных газофракционирующих установках (ЦГФУ).

Установки работают по разным схемам, с числом колонн 6–10 и суммарным количеством в них тарелок от 400 до 700. Например, на ПО «Киришинефтеоргсинтез» проектом предусмотрен блок ректификации на ГФУ жирного газа установок АТ и АВТ и сжиженных головок стабилизации, состоящий из девяти колонн с клапанными тарелками. Количество тарелок в колонне составляет от 43 до 80. При ректификации выделяют достаточно чистые фракции сухого газа (C_1–C_2), пропана, *изо*- и *н*-бутана, *изо*- и *н*-пентана, а также пропан-бутановую фракцию. Например, при гидрофракционировании жирного нефтяного газа, получаемого на НПЗ, режим работы ректификационных колонн характеризуется следующими показателями (табл. 3.6).

ТАБЛИЦА 3.6

Режим работы колонн ректификации ГФУ

Колонна	Температура, °С, не выше		Давление, МПа	Количество клапанных тарелок
	верха	низа		
Деэтанизатор	80	180	2,6-2,9	43
Пропановая	65	140	1,0	80
Дебутанизатор	72	140	7,0-1,0	44
Депентанизатор	90	120	0,3-0,4	45
н-Бутан-изобутан	58	100	0,9	60
н-Пентан-изопентан	76	100	0,4-0,5	80

При разделении газов, содержащих предельные, смесь предельных и непредельных углеводородов, большое количество сухого газа (C_1-C_2), применяются газофракционирующие установки с фракционирующим абсорбером –

установки АГФУ. Фракционирующий абсорбер представляет комбинированную колонну, в верхнюю часть которой подается холодный абсорбент, в нижнюю – теплоноситель, в среднюю – сырье. В фракционирующем абсорбере происходит абсорбция фракции C_{3+} и десорбция сухого газа.

Схема промышленной установки газофракционирования с фракционирующим абсорбером представлена на рис. 3.16.

Жирный газ (парафиноолефиновое сырье) после очистки моноэтаноламином с доочисткой водным раствором NaOH, последующей осушкой диэтиленгликолем (триэтиленгликолем) и компримированием подается во фракционирующий абсорбер *1*. Абсорбция проводится при температуре 45 °С и давлении 1,35 МПа. В качестве абсорбента используется нестабильный бензин. На верх абсорбера подается орошение – стабильный бензин из куба колонны дебутанизации *4*. Режим работы колонны абсорбции поддерживается с помощью трех контуров орошения за счет охлаждения абсорбера циркуляционной водой с температурой 22 °С. Температура куба в абсорбере и стабилизаторе поддерживается за счет нагрева части продукта в трубчатой печи *7*.

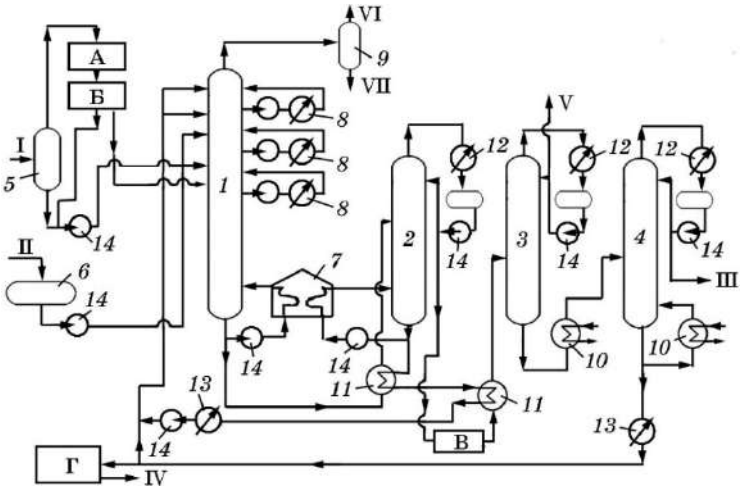


Рис. 3.16. Промышленная установка газофракционирования с фракционирующим абсорбером:

1 – фракционирующий абсорбер; *2* – стабилизатор; *3* – пропановая колонна; *4* – бутановая колонна; *5* – каплеотбойник; *6* – емкость; *7* – трубчатая печь; *8* – холодильник; *9* – газосепаратор; *10* – кипятильник; *11* – теплообменник; *12* – холодильники-конденсаторы; *13* – холодильники; *14* – насосы;

А – блок очистки моноэтаноламином; Б – компримирование; В – блок очистки и осушки; Г – система защелачивания; I – жирный газ; II – нестабильный бензин; III – бутан-бутиленовая фракция; IV – стабильный бензин; V – пропан-пропиленовая фракция; VI – сухой газ; VII – конденсат.

Верхний продукт стабилизатора *2* поступает на орошение в пропановую колонну *3*, с верха контура отбирается пропановая (пропан-пропиленовая) фракция. Кубовый продукт колонны *3* поступает в колонну *4* для выделения бутановой (бутан-бутиленовой) фракции и стабильного бензина.

Для разделения сжиженных газов на многих газо- и нефтеперерабатывающих заводах применяются газофракционирующие установки, на которых используется конденсационно-ректификационные методы выделения индивидуальных углеводородов с получением в качестве товарной продукции пропановой, *изо*-бутановой, *н*-бутановой фракции и фракции C_5 и выше.

ГФУ могут работать по двум принципиально разным схемам: с нисходящим или восходящим режимом давления. По схеме с нисходящим режимом давления первой по пути сырья является этановая колонна, с верха которой отделяется этановая фракция. Кубовый продукт этой колонны поступает во вторую колонну, с верха которой отбирается пропановая фракция, и так далее. Наивысшее давление поддерживается в первой колонне (3,0–3,5 МПа), затем оно снижается и в пропановой колонне равно 1,3–1,6 МПа, а в бутановой колонне 0,5–0,7 МПа.

Схема с восходящим режимом давления предусматривает в первой колонне разделение потока на этан-пропан-бутановую фракцию (сверху) и стабильный газовый бензин (снизу). Верхний продукт из первой колонны поступает во вторую колонну, где сверху отгоняется этан-пропановая фракция, которая далее разделяется на этановую и пропановую фракцию, а снизу – бутановая фракция.

Схема с нисходящим режимом давления требует меньшего числа насосов, так как кубовый продукт самотеком переходит из колонны в колонну. Если же в поступающем сырье содержится немного пропана и бутана, то экономически более оправдана схема с восходящим режимом давления.

На рис. 3.17 представлена принципиальная схема центральной газофракционной установки с нисходящим режимом давления.

Центральными газофракционирующими установками (ЦГФУ) в нашей стране называются крупные ГФУ, в состав которых входит набор колонн с выделением углеводородных фракций C_3, *изо*-C_4, *н*-C_4, *изо*-C_5 и *н*-C_5.

Сырье – смесь углеводородов C_2–C_6 – поступает в пропановую колонну *1*. С верха колонны *1* отбирается пропан-этановая фракция, которая разделяется в колонне *6* на этановую (сверху) и товарную пропановую (снизу). Из куба колонны *1* бутан-гексановая фракция поступает на питание бутановой колонны *2*. С верха колонны *2* отбирается суммарная бутановая фракция, а снизу – пентан-гексановая фракция. В следующей колонне (их две) происходит разделение бутановой фракции на *изо*-бутановую (сверху) и фракцию *н*-бутана (снизу), являющиеся товарными продуктами.

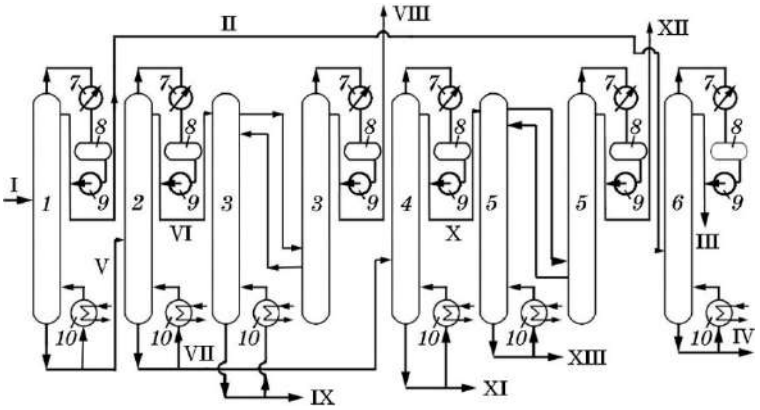


Рис. 3.17. Промышленная центральная газофракционирующая установка (ЦГФУ):

1 – пропановая колонна; *2* – бутановая колонна; *3* – *изо*-бутановые колонны; *4* – пентановая колонна; *5* – *изо*-пентановые колонны; *6* – этановая колонна; *7* – холодильники-конденсаторы; *8* – емкости; *9* – насосы; *10* – кипятильники;
I – сырье; II – этан-пропановая фракция; III – этановая фракция; IV – пропановая фракция; V – бутан-гексановая фракция; VI – бутановая фракция; VII – пентан-гексановая фракция; VIII – *изо*-бутановая фракция; IX – *н*-бутан; X – пентановая фракция; XI – гексановая фракция; XII – *изо*-пентановая фракция; XIII – *н*-пентан.

Пентан-гексановая фракция в колонне *4* делится на пентановую (сверху) и гексановую, последняя выводится как товарная. Суммарная пентановая фракция разделяется в колонне *5* на *изо*-пентановую фракцию и фракцию *н*-пентана.

В нефтезаводских газах, как отмечалось выше, может содержаться смесь парафинов и олефиновых углеводородов.

Такая смесь также подвергается дистилляции на ГФУ с получением более узких парафиноолефиновых фракций (например, пропан-пропиленовая, бутан-бутиленовая). Обычно в блоке ректификации газов, содержащих смесь парафинов и олефинов, осуществляют выделение фракций С3 и С4 без их последующего разделения на предельные углеводороды, если в дальнейшем предусматривается применение таких узких фракций в химических процессах (например, алкилирование, олигомеризация олефинов). Балластовые парафиновых углеводороды выделяют из реакционной массы.

Выделение чистых олефинов из узких парафиноолефиновых фракций требует больших энергетических затрат (ректификационные колонны содержат большое число тарелок 100–200 и флегмовое число 10 и выше), так же близки температуры кипения парафиноолефиновых с одинаковым числом углеродных атомов.

3.5.6. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ГЕЛИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Гелий – благородный химически инертный газ, открытый спектрально на Солнце в 1868 г. Жансеном и Локьером (неслучайно называемый солнечным газом) и несколько позже на Земле Рамзаем в 1895 г. Газ обладает низкой критической температурой ($T_{кр}$ = –268 °С) и низкой температурой кипения ($T_{кип}$ = –269 °С), высокой теплопроводимостью и электропроводностью.

Указанные уникальные физические и химические свойства обусловили широкое применение гелия в различных областях науки и техники (в создании сверхчистых сред, сверхпроводимых материалов, сверхнизких температур, в атомной, космической и военной технике и т. д.).

Концентрация гелия в природном газе невелика и колеблется в основном от 0,001 до 3 % об. Содержание гелия в мировых запасах природного газа не превышает 0,04 % об. Извлечение гелия считается экономически оправданным при его содержании в природном газе не менее 0,06 % об. (за рубежом принята норма – не менее 0,3 % об.). В мире добыча гелия составляет свыше 170 млн $м^3$ в год. Основными производителями гелия являются США, Катар, Алжир и Россия.

Впервые в нашей стране гелий был обнаружен на Мельниковском месторождении в Нижне-Волжском крае (бывш. Саратовская губ.), природные газы которого содержали до 0,12 % гелия. Позже были открыты запасы гелия в природном газе и в других регионах страны (Ухта, Поволжье, Дагестан, Якутия, Иркутская обл., Сахалин и др.).

В настоящее время промышленное производство гелия осуществляется на Оренбургском газовом заводе. Запланировано производство гелия из природного газа на Белогорском НПЗ Амурской области.

Технология извлечения гелия из природного газа была разработана в 1928 г. совместными усилиями Ленинградского технологического института (руководитель – профессор Л. Ф. Фокин) и Ленинградского государственного физико-технического института (руководитель – профессор В. Г. Хлопин).

12 июня 1930 г. на совещании экспертной комиссии по приему технологии получения гелия, основанной на совмещении получения водорода, аммиака и гелия, Л. Ф. Фокин отметил следующее: «Практическое решение задачи накопления гелия из Саратовских газов является сочетанием процесса экстракции гелия с синтезом аммиака, причем гелий в довольно концентрированном состоянии должен является отбросным продуктом при использовании газов для синтеза аммиака, таким образом, не будет производиться никаких специальных затрат. Схема обработки такова: газ по трубопроводу подводится к берегу Волги, смешивается с водяным паром, и заключающийся в нем метан конвертирует в смесь водорода и окислы углерода или угольной кислоты по уравнению

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$$

Благодаря удачному химическому составу исходных газов в результате конверсии получается смесь азота, водорода и угольной кислоты, последняя может быть удалена промыванием, причем соотношение между водородом и азотом как раз соответствовало тому, что требуется для синтеза аммиака, т. е. на 3 объема водорода приходится 1 объем азота. Самый синтез аммиака осуществляется в колонне с циркуляцией газов, причем при многократном повторении процесса будет происходить накопление гелия в остатке газов, не вступивших в реакцию за счет удаления главной массы азота и водорода в форме образовавшегося и сгустившегося жидкого аммиака. После достаточно длительной циркуляции содержание гелия в оставшихся газах может достигнуть целых процентов, и тогда эта смесь может быть выпущена из цикла, собрана в газгольдер и после сожжения избытка водорода может быть переработана на особой установке на гелий или путем сжижения примесей, или путем поглощения азота карбидом кальция».

Со стороны Технологического института в разработке технологии выделения гелия из природного газа принимали участие профессор Н. А. Клюквин и инженер-технолог А. А. Бари. Позже, в 1932 г., А. А. Бари запатентовал измененную схему производства гелия, которая, не исключая синтез аммиака и других ценных продуктов, являлась самостоятельным технологическим циклом, заключающимся в следующем. Гелий, содержащий природный газ, засасывается компрессором, сжимающим его до требуемого для процесса сжижения давления. При этом небольшая часть газа по пути к компрессору ответвляется от главного трубопровода и поступает в конверсионный агрегат, состоящий из теплообменника и конвертора; здесь газ подвергается частичной конверсии, после чего обогащенный водородом, присоединяется к главной массе газа, поступающего, как сказано выше, в компрессор. Из компрессора сжатый газ поступает в ожижительную гелиевую установку любой из применяемых (или упрощенных) конструкций; в этой установке происходит разделение газовой смеси на сжижаемые фракции (метан–азот) и несжижаемые (гелий–водород). В то же время вторая, т. е. смесь гелия и водорода, поступает в окислительную колонну, заполняется катализатором, где главная масса содержащегося в смеси водорода окисляется до водяного пара. По выходе из колонны гелиево-паровая смесь охлаждается и разделяется в теплообменнике, а полученный гелий, содержащий примесь водорода, поступает в газгольдер.

К сожалению, технология выделения гелия из природного газа по технологии Л. Ф. Фокина не была реализована в то время в промышленности.

В настоящее время для выделения гелия из природных газов используются современные низкотемпературные (криогенные) методы, такие как низкотемпературные процессы конденсации, ректификации и адсорбции. Зачастую в поточные схемы производства гелия включены блоки селективной диффузии через мембраны. Для получения гелия высокой чистоты (99,995 %) требуется использовать жидкий азот ($T_{\text{конд}} = -195{,}8$ °C).

Промежуточной стадией получения чистого гелия является производство гелия-сырца (гелиевого концентрата) с содержанием гелия 50–85 %.

Получение гелиевого концентрата основано главным образом на криогенном методе, когда природный газ низкотемпературной многостадийной конденсацией дросселируется и сепарацией охлаждается до температуры жидкого метана, а гелий остается в газовой фазе в виде концентрата.

На рис. 3.18 представлена принципиальная схема установки получения гелия-сырца из природного газа на Оренбургском гелиевом заводе.

Выделение гелиевого концентрата из природного газа, содержащего 0,055 % об. гелия, осуществляется путем низкотемпературной конденсации в сочетании с четырехступенчатым последовательным обогащением газа гелием.

Природный газ предварительно подвергается очистке от сероводорода, диоксида углерода и меркаптанов, осушке на цеолитах до точки росы минус 70 °С, а затем поступает в гелиевые блоки при температуре до 45 °С и давлении 4,8–5,2 МПа.

Поток сырьевого газа охлаждается до температуры минус 30 °С при последовательном прохождении по межтрубному пространству теплообменника Т-1 (хладагент – метановая фракция среднего давления) и трубному пространству теплообменника Т-3 (хладагент – жидкий пропан). Охлажденный сырьевой газ далее направляется в емкость Е-2, где разделяется на газовую и жидкую фазы. Жидкая фаза поступает в колонну-деметанизатор К-4-1, а газовая фаза – на дальнейшее охлаждение и конденсацию в блок переохлаждения и конденсации природного газа до температуры минус 75 °С и давления не ниже 4,4 МПа.

Обогащение охлажденного природного газа проводится последовательно в четыре ступени.

На первой ступени осуществляется сепарация потока в емкостях Е-13-1 и Е-13-2, в результате которой основной поток обогащается гелием до содержания около 0,065 % об., а жидкость – этаном до 12,7 %. При этом гелий практически полностью переходит в паровую фазу, которая подается в отпарную колонну К-1 в качестве стринпинг-газа.

На второй ступени сконденсировавшийся и охлажденный до температуры минус 94 °С газ подвергается дросселированию до давления не более 3,9 МПа и затем поступает в колонну К-1, где отпаренный газ обогащается гелием до 0,55 % об. С низа колонны К-1 выводится метановая фракция с температурой минус 83 °С и давлением 3,7 МПа. Часть этой фракции (метановая фракция высокого давления) после дросселирования до избыточного давления 1,6 МПа выводится с установки как метановая фракция среднего давления. Другая часть метановой фракции высокого давления после сепаратора Е-13-3 в виде паровой фазы объединяется с потоком метановой фракции высокого давления, отводимым с верха деметанизатора К-4-1. Жидкая фаза из Е-13-3 с температурой минус 80 °С поступает на верх колонны К-4-1 в качестве орошения.

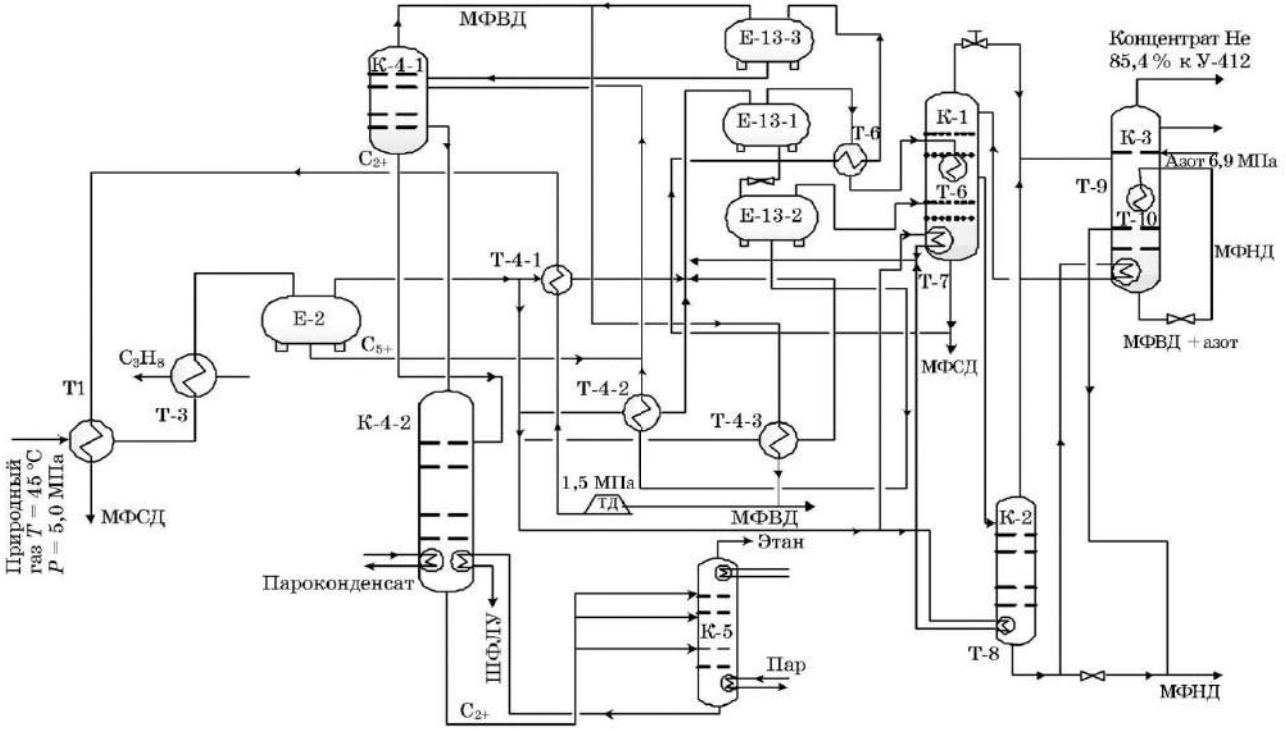


Рис. 3.18. Технологическая схема получения гелиевого концентрата из природного газа:

К-1, К-2, К-3 – отпарные колонны; К-4-1, К-4-2 – деметанизатор; К-5 – деэтанизатор; Е-2, Е-13-1, Е-13-2, Е-13-3 – сепараторы; Т-6 – прямоточный конденсатор; ТД – турбодетандер; МФСД – метановая фракция среднего давления; МФВД – метановая фракция высокого давления; МФНД – метановая фракция низкого давления

На третьей ступени газ, отпаренный в колонне К-1, охлаждается до температуры минус 110 °С и подается на питание в колонну К-2. При давлении 3,2 МПа концентрация гелия в отпаренном газе увеличивается до 5,5 % об.

При выходе из колонны К-2 газ подвергается четвертой ступени обогащения гелием путем дросселирования до давления 2,5 МПа с последующим выделением гелиевого концентрата в колонне К-3 с содержанием гелия не менее 85 %. Кубовой продукт колонны К-3 дросселируется до 0,14 МПа, поступает в трубное пространство теплообменника Т-9, а затем отводится как метановая фракция низкого давления.

Этановую фракцию и ШФЛУ выделяют ректификацией жидкости, полученной на первой ступени в Е-13-2, и основной жидкой фазы, отделенной от газа на второй ступени в кубе колонны К-1.

Этановая фракция и ШФЛУ подвергаются сероочистке на цеолитах.

Гелиевый концентрат – основной продукт установки – направляется на установку тонкой очистки гелия.

Поток гелиевого концентрата среднего давления (1,2–1,6 МПа) с температурой не выше минус 189 °С поступает на подогрев до температуры не ниже минус 35 °С, а затем подается в узел очистки от водорода и метана путем окисления кислородом воздуха на алюмоплатиновом катализаторе. При содержании водорода в гелиевом концентрате 0,5–2,5 % об. и метана ниже 0,3 % об. температура в реакторе составляет 220–430 °С.

Объемная доля водорода и кислорода в очищенном гелии не должна превышать 0,005 и 0,2 % соответственно.

В дальнейшем гелий проходит доочистку и осушку на адсорбентах (цеолиты, селикагель, активный уголь).

Криогенный метод, несмотря на высокие эксплуатационные затраты, весьма эффективен, так как наряду с концентрированием в газе гелия получаются важные продукты – этан, метановая фракция, широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ).

Гелиевый концентрат также можно получить абсорбционным методом (поглотители метана фреоны, например CCl_3F, CCl_2F_2), методом гидратообразования (происходит образование твердых газовых гидратов низших углеводородов в присутствии воды), а также мембранным методом (например, полимерные мембраны на основе полиэфирамидов, ацетатов целлюлозы, поликарбонатов и полисульфатов).

При низких концентрациях гелия в природном газе (0,05–0,08 % об.) криогенный метод извлечения гелия оказывается неэффективным, хотя он позволяет извлекать из газа азот, углеводороды C_{2+} и другие вещества в качестве товарной продукции.

Использование мембранной технологии на промыслах и ГПЗ при получении гелиевого концентрата с его последующей тонкой очисткой может значительно снизить затраты энергии на процесс извлечения гелия из природного газа из бедных по гелию месторождений (0,02–0,06 % об. He).

Принцип работы мембранных газоразделительных систем основан на разнице в скоростях проникновения компонентов газа через вещество мембраны, а движущаяся сила процесса разделения определяется разницей парциальных давлений по входящей и выходящей сторонам мембраны.

Промышленные аппараты мембранного разделения газов должны удовлетворять следующим требованиям:

– иметь высокую плотность (степень) упаковки мембран в аппарате;

– обеспечивать равномерное распределение газовых потоков в напорном и дренажном пространстве мембранных элементов;

– иметь невысокое гидравлическое сопротивление;

– быть технологичными, надежными и работоспособными в течение длительного времени.

На рис. 3.19 представлена принципиальная схема двухступенчатого мембранного разделения гелийсодержащего газа (0,06 % об. He).

Гелийсодержащий поток после второй ступени разделения газа содержит более 20 % гелия, и его количество составляет около 1,0–5,0 % об. от общего сырьевого газа.

Полученный гелиевый концентрат, содержащий остаточные количества метана, азот, водород, а также некоторые количества инертных газов (неон и т. д.), далее может быть направлен на разделение по криогенной технологии. Предполагается, что комбинация мембранного и криогенного методов разделения (получение гелиевого концентрата (75–95 % об. He) по мембранной технологии с последующим криогенным методом выделения чистого гелия) позволяет снижать себестоимость товарного продукта по сравнению с традиционным криогенным способом выделения гелия более чем на 20 %.

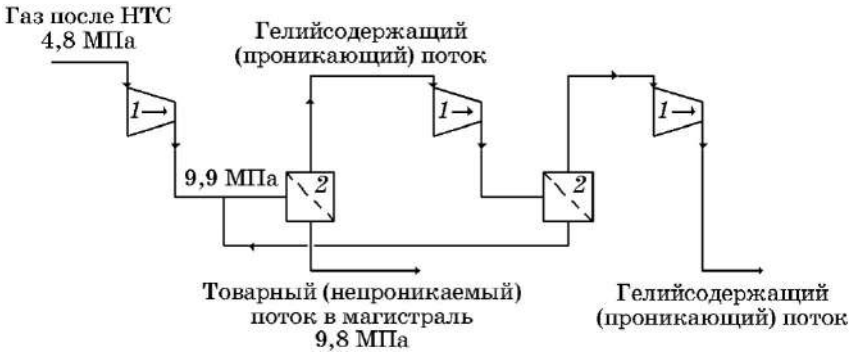


Рис. 3.19. Принципиальная схема установки двухступенчатого мембранного разделения природного газа:

1 – компрессор; *2* – мембранный аппарат.

Чистый гелий получается из гелиевого концентрата, содержащего до 80–90 % гелия, путем его дальнейшего концентрирования до 99,98 % с последующим ожижением. Обогащение гелиевого концентрата гелием включает следующие операции:

– очистка концентрата от примеси водорода и метана окислением кислородом воздуха на алюмоплатиновом катализаторе;

– осушка на цеолитах;

– сжатие до 15–20 МПа и охлаждение до минус 207 °С гелиевого концентрата с последующим дросселированием его и сепарацией (с содержанием гелия в газе 90,5 %);

– адсорбционная тонкая очистка от азота и микропримесей активным углем (содержание гелия в газе 99,98 %).

Для перевода газообразного высокочистого гелия в жидкое состояние газ охлаждается вначале жидким азотом, а затем дросселируется или пропускается через турбодетандер. Полученный жидкий гелий хранится в сосудах Дьюара.

Технология производства гелия на Оренбургском гелиевом заводе подробно изложена в книге [6].

3.6. ПРОИЗВОДСТВО «ХОЛОДА» И СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

Углеводородные газы C_1–C_4 в настоящее время занимают важное место в технологии их сжижения с последующим потреблением на мировом рынке.

В предыдущих разделах третьей главы было рассмотрено получение сжиженного этана, пропана, бутанов и их смесей в процессах, проводимых при пониженных температурах, такие как низкотемпературная сепарация, низкотемпературная конденсация и ректификация сжиженных газов, абсорбция и адсорбция.

В России сжиженными углеводородными газами (СУГ) (см. ГОСТ, СНиП, правила) принято называть природный газ (СПГ), пропан, бутан и их смеси (СП, СБ, СПБ), этилен (СЭТ) и другие соответствующие зарубежному термину Liquefied Hydrocarbon Gas (LHG) или англо-американскому термину Liquetied Petroleum Gas (LPG) – сжиженные нефтяные газы.

На сжиженный природный газ в России нет государственного стандарта, а существует нормативный документ (ПБ08-342-00), согласно которому СПГ – это бесцветная тякучая жидкость, состоящая в основном из метана (не менее 75% об.), азота (не более 5% об.) и небольших количеств этана, пропана и других компонентов. Температура кипения СПГ в зависимости от состава изменяется от –166°С до –157°С.

В промышленности сжиженный природный газ впервые был получен в США в 1941 г. (Кливленд, штат Огайо). В 1957 г. осуществлена транспортировка морским путем СПГ из США в Великобританию. Позже, в

1964 г. из Алжира также транспортировался сжиженный природный газ в Великобританию и Францию.

В начале XXI в. в России сжиженный природный газ практически не получали (например, в 2002 г. около 0,01 млн. т.). Из попутного нефтяного газа производили сжиженную пропан-бутановую смесь (СПБ) в количестве около 7 млн. т. в год.

В 2010 г. в Восточной Сибири (о. Сахалин) было организовано производство сжиженного природного газа объемом 9,6 млрд. $м^3$ в год.

В начале 2017 г. северным морским путем с Ямала (район Харасавэй) отправлен танкер с сжиженным природным газом в Финляндию. Запасы природного газа на Ямалском месторождении оцениваются в 2 трлн. $м^3$.

Предполагается, что в период 2030–2035-х гг. в стране будет производиться до 90 млн. т. в год сжиженного природного газа (месторождения Восточной Сибири, шельфы Западной Сибири, например в районе Ямала, и др.).

В мире до 2010 г. производилось около 200 млн. т. сжиженных углеводородных газов. По расчету аналитиков, к 2050 г. общий объем СУГ, главным образом сжиженного природного газа, составит 350-400 млн. т. в год (США, Австралия, Россия, Катар, Оман, Абу-Даби, Йемен, Иран, Малайзия, Бруней, Индонезия, Аляска, страны Южной Америки и Африки).

Социальная и экономическая важность СУГ огромная. В настоящее время производимые сжиженные углеводородные газы используются в качестве химического сырья (например, США – 58%, Великобритания – 50%, Германия – 47%), в коммунально-бытовом секторе, сельском хозяйстве, в качестве моторного топлива и др.

Создание производства и потребления СУГ определяется в первую очередь ресурсной базой (сырьевой, производственной и финансовой).

Технология производства сжиженных углеводородных газов связана с получением «холода», необходимого для превращения сырья из газообразного в жидкое состояние при заданных температуре и давлении. Процесс создания «холода» осуществляется в так называемом холодильном цикле на холодильных установках (машинах).

В холодильном цикле охлаждение газа осуществляется при его расширении в адиабатических условиях в дроссельном устройстве (эффект Джоуля-Томсона) при необратимом процессе ($\Delta S>0$) без совершения работы или в детандере (расширителе) в обратимом процессе ($\Delta S=0$) с совершением максимальной работы (превращение кинетической энергии расширяющегося газа во вращение колеса турбодетандера) за счет изменения внутренней энергии газа ($\Delta U<0$).

При дросселировании газа энтальпия процесса не изменяется ($\Delta H=0$) – изоэнтальпийный процесс, но происходит изменение температуры,

вызванное дроссельным эффектом. Дроссельный эффект (μ) описывается уравнением

$$\mu = \frac{(\partial T)}{(\partial P)_H} = -\frac{(\frac{\partial H}{\partial P})_T}{(\frac{\partial H}{\partial T})_P} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}$$

Для идеального газа μ=0, для реальных газов (жидкостей) при умеренных температурах и давлениях (до 10 МПа) μ>0 – охлаждение газа, μ<0 – нагревание газа (H_2, He). Для охлаждения водорода и гелия путем дросселирования необходимо водород предварительно охладить жидким воздухом, а гелий – жидким водородом.

В детандере происходит изоэнтропийное расширение газа (ΔS=0). При этом совершается максимальная механическая работа (например, вращение колеса в турбодетандере) и достигается максимальное охлаждение в отличие от дросселирования. Необходимо отметить, что при изоэнтропийном процессе происходит охлаждение гелия, например, при $t_{нач}$= –18 °С (Р=10 МПа), $t_{кон}$= –235 °С (Р=0,1 МПа). Коэффициент полезного действия турбодетандера всегда выше, чем дросселя.

В газопереработке по возможности дроссель заменяют турбодетандером.

Коснемся ряда прикладных аспектов при производстве «холода» в холодильном цикле холодильного аппарата, подобном обратному тепловому циклу Карно.

В газо- и нефтепереработке, включая газонефтехимию, применяются следующие технологические схемы с использованием холодильного цикла:

– с замкнутым (внешним) холодильным циклом, когда используются хладагенты (например, аммиак, азот, этан, пропан, этилен или смеси легких углеводородов), совершающие круговой процесс в холодильном цикле.

В многокаскадном холодильном цикле, то есть при использовании нескольких последовательно соединенных холодильных циклов, при создании «холода» применяются хладагенты, отличающиеся по температурам кипения (например, пропан, $t_{кип}$= –42,1°С; этан, $t_{кип}$= –88,6°С; этилен, $t_{кип}$= –104°С; метан, $t_{кип}$= –161,6°С);

– с открытым (внутренним) холодильным циклом, когда используется непосредственное охлаждение технологического потока путем его дросселирования или детандерного расширения;

– с комбинированным холодильным циклом, в котором совмещены замкнутый и открытый холодильные циклы.

В турбодетандерах, в которых адиабатическое расширение газа является процессом с отводом работы на сторону (вращение колеса турбины) при отсутствии теплообмена, коэффициент полезного действия (КПД) составляет 0,85–0,87 и превышает КПД дросселя.

Хладагенты должны удовлетворять ряду требований:

– обладать способностью поглощать при испарении большое количество теплоты;
– иметь малый объем паровой фазы;
– иметь невысокую критическую температуру, вязкость и плотность;
– иметь высокие коэффициенты теплоотдачи и теплопередачи;
– быть пожаробезопасными, безвредными, доступными, недорогими и др.

Полностью удовлетворять все эти требования не может ни один из применяемых на практике хладагентов. Поэтому при их выборе учитываются назначения холодильных установок и условия их работы.

При использовании хладагентов с критической температурой выше, чем температура окружающей среды, охлаждение называется умеренным, если же с более низкой – глубокое охлаждение. Например, при применении в качестве хладагента жидкого этилена обеспечивается умеренный холод (нижний температурный предел –120°С). Жидкий водород используется при глубоком охлаждении в криогенных машинах.

В зависимости от способа сжатия хладагента и изменения его состояния в холодильном цикле для достижения умеренного охлаждения используются воздушные и паровые установки (машины). Последние подразделяются на:

– парокомпрессорные, в которых сжатие хладагента осуществляется поршневым, турбинным или винтовым компрессором, а сжатый газ в дальнейшем подвергается конденсации;
– абсорбционные машины (хладагент сжимается термокомпрессором и подвергается сжижению);
– адсорбционные и пароэжекторные.

Парокомпрессорные установки (машины) вырабатывают «холод», используя кипение хладагента при низкой температуре.

Пары хладагента, не содержащего жидкой фазы, сжимаются в компрессоре до давления конденсации и затем сжижаются в теплообменнике-конденсаторе, отдавая теплоту воде или окружающему воздуху. Немного переохлажденный жидкий хладагент в теплообменнике-испарителе подвергается дросселированию (расширению в детандере) без переохлаждения. При этом температура хладагента снижается до температуры кипения. За счет отвода в испарителе теплоты от технологического потока (например, природного газа) жидкость кипит, а образующиеся пары хладагента засасываются компрессором и сжимаются. Таким образом осуществляется холодильный цикл, представленный на рис. 3.20.

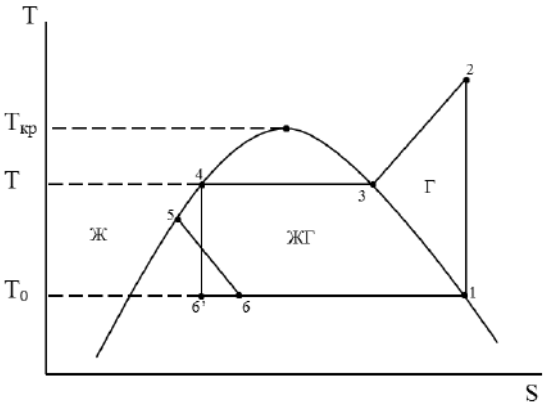


Рис. 3.20. Схема холодильного цикла:

1–2 – сжатие паров хладагента в компрессоре; 2–3–4 – охлаждение и конденсация хладагента; 4–5 – переохлаждение жидкого хладагента; 5–6 – дросселирование; 4–6' – расширение в детандере; 6(6')–1 – испарение хладагента. T_0 и T – начальная и конечная температура хладагента соответственно; $T_{кр}$ – критическая температура хладагента; г – газовая фаза; ж – жидкая фаза; жг – жидкогазовая смесь.

На рис. 3.21 представлена принципиальная схема парокомпрессорной холодильной установки сжижением природного газа.

Так, например, при сжижении предварительно очищенного и осушенного природного газа с открытым холодильным циклом процесс сжижения начинается с компримирования газа до давления, близкого к критическому (4–5 МПа) в компрессоре *1*. Затем газ охлаждается в теплообменнике *2* с водяным или воздушным охлаждением. Далее газ доохлаждается в теплообменнике-испарителе *3* и направляется в дроссель *4* (возможет детандер). После расширения газ охлаждается, но сжижение еще не происходит. Поэтому охладившийся газ низкого давления обратно возвращается через теплообменник-испаритель на вход компрессора. Процесс рециркуляции газа продолжается до тех пор, пока после расширения газа не начнет образовываться жидкость (СПГ), которая через сепаратор *5* и дроссель направляется в приемник. Добавлением сырья I на входе в компрессор *1* достигается режим установившегося процесса сжижения без более глубокого охлаждения газа с получением товарного продукта II.

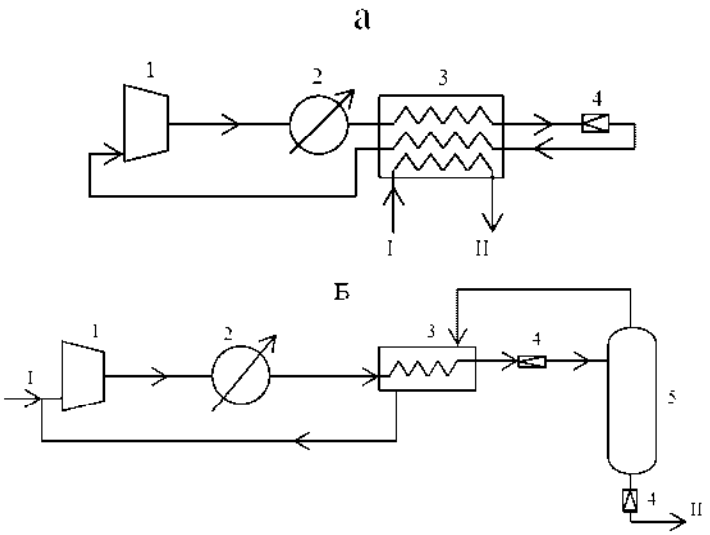


Рис. 3.21. Принципиальная схема парокомпрессорной холодильной установки с закрытым (а) и открытым (б) холодильными циклами:
I – исходный технологический поток (природный газ); II – охлажденный технологический поток (СПГ); *1* – компрессор; *2* – теплообменник-конденсатор (охлаждение водой, воздухом); *3* – теплообменник-испаритель; *4* – дроссель; *5* – сепаратор.

При использовании замкнутого цикла природный газ не является хладагентом и выполняет функцию потребителя холода. В качестве хладагента применяются другие легкокипящие вещества, например, азот, этан, пропан или их смеси. Хладагент сжимают от атмосферного до 4–5 МПа обычно турбокомпрессорами.

Принципиальная технологическая схема сжижения природного газа с замкнутым холодильным циклом представлена на рис 3.22.

Для оптимального проведения процесса сжижения газ должен быть сжат до давления, близкого к критическому (4–5 МПа).

Хладагент сжимается компрессором *1*, охлаждается в теплообменнике с водяным или воздушным охлаждением *2* и поступает в детандер *3*. После расширения хладагент охлаждается в теплообменнике-испарителе *4*, отдавая холод сырью I и в газообразном состоянии обратно возвращается на сжатие. Сырье после конденсации в аппарате *4* направляется на дросселирование с получением товарного продукта – СПГ.

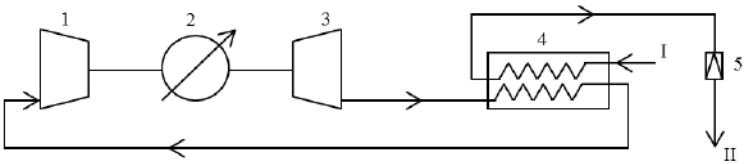


Рис. 3.22. Принципиальная схема сжижения природного газа с замкнутым холодильным циклом:
I – исходное сырье (очищенный природный газ); II – сжиженное сырье (природный газ);
1 – компрессор; *2* – теплообменник с воздушным охлаждением; *3* – детандер; *4* – теплообменник-испаритель; *5* – дроссель.

Необходимо заметить, что хладагент, проходящий через детандер, не должен содержать компоненты (возможно, примеси), затвердевающие на выходе из детандера.

В промышленности используются варианты (схемы) сжижения природного газа с применением различных холодильных циклов:

- холодильные циклы с дросселированием;
- детандерные холодильные циклы;
- каскадные холодильные циклы с чистыми и смешанными хладагентами;
- однопоточные каскадные циклы.

В схемах сжижения также используются различные комбинации (сочетания) холодильных циклов.

Независимо от технологической схемы к природному газу, поступающему на сжижение, предъявляются достаточно жесткие требования на содержание примесей:

- вода (менее 0,1 ppm по объему);
- сероводород (менее 6 мг/нм^3);
- общая сера (менее 20 ppm по объему);
- азот (менее 1% мольн.);
- ртуть (менее 0,01 мкг/нм^3);
- бутаны (не более 2% мольн.);
- пентаны (максимум 0,1% мольн.);
- арены (менее 2 ppm по объему).

В связи с этим при производстве сжиженного природного газа на стадии сжижения сырья с получением товарного продукта (СПГ) проводится предварительная подготовка газа: очистка от примесей и осушка от влаги, выделение углеводородов C_{3+} из охлаждающего природного газа.

На рис. 3.23 представлена упрощенная схема с замкнутым (внешним) холодильным циклом сжижения природного газа с использованием смешанного хладагента.

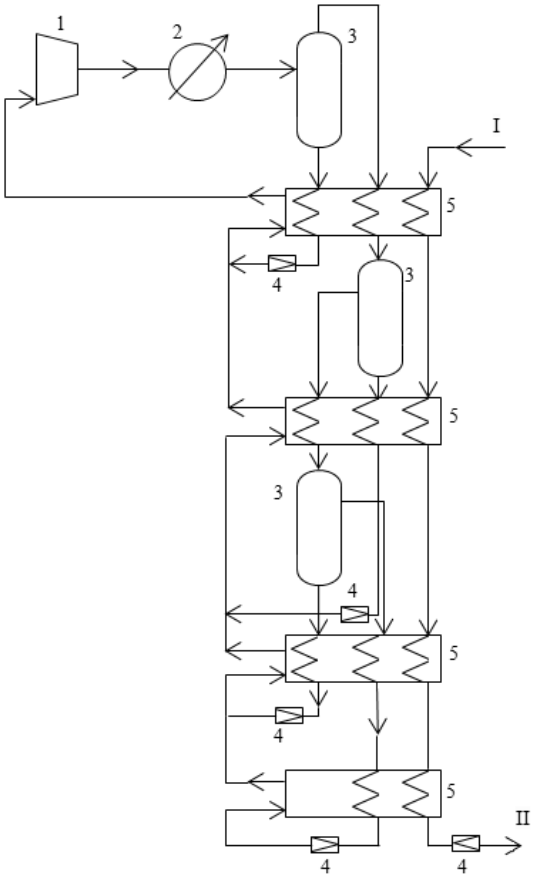


Рис. 3.23. Принципиальная схема однопоточного цикла со смешанным хладагентом:

1 – компрессор; *2* – теплообменник (воздушный, водяной); *3* – сепаратор; *4* – дроссель; *5* – теплообменник-испаритель; I – очищенный и осушенный от влаги природный газ; II – сжиженный природный газ (СПГ).

Смешанный хладагент (например, смесь азота и углеводородных газов С1-С4) поступает на сжатие в компрессор *1*, где под давлением частично конденсируется в теплообменнике *2* и направляется на разделение в сепаратор *3*. Далее газовая и жидкая фазы доохлаждаются в

теплообменник-испарителе *5* с последующем дросселированием жидкой фазы и сепарированием охлажденной газовой фазы. В дальнейшем смешанный хладагент проходит еще три блока теплообменников-испарителей (см. на схеме) и возвращается обратно на вход в компрессор *1*. Температура, достигаемая в различных блоках, зависит от состава хладагента и давления в компрессоре. Рабочие параметры выбираются таким образом, чтобы максимально приблизиться к кривой охлаждения сжиженного газа. Природный газ I, пройдя четыре блока охлаждения, после дросселирования и сепарирования в сжиженном состоянии (II) поступает в емкости для хранения и последующего транспортирования.

Хранение сжиженного природного газа осуществляется в наземных криогенных резервуарах и заглубленных.

Крупные резервуары чаще всего изготавливают из 9%-ной никелевой стали. Нержавеющая сталь, как правило, применяется при изготовлении резервуаров небольшой емкости.

Глава 4

ПОДГОТОВКА И ПЕРЕРАБОТКА ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

4.1. ПРИМЕСИ В СЫРОМ ГАЗОВОМ КОНДЕНСАТЕ И МЕТОДЫ ИХ УДАЛЕНИЯ

В добываемом на промыслах газовом конденсате кроме растворенных в нем газов содержатся растворимые и нерастворимые примеси (вода и соли, песок, глина, буровой раствор, ПАВ, ингибиторы коррозии, гидратообразования газов и др.). Содержание твердых нерастворимых примесей в вышедшей на поверхность газожидкостной смеси не превышает 1,5 %.

Твердые примеси вызывают эрозию внутренней поверхности газопроводов, образуют отложения в технологических аппаратах (насосы, теплообменники, сепараторы, колонны разделения конденсата на фракции и др.).

Водорастворимые соли, преимущественно хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, вызывают коррозию аппаратуры соляной кислотой, образующейся при гидролизе солей.

Сероводород, низшие меркаптаны также являются источником коррозии металлов:

$$Fe + H_2S \rightarrow FeS + H_2$$

$$FeS + 2HCl \rightarrow 2FeCl_2 + H_2S$$

Разрушение аппаратуры продуктами гидролиза солей и серосодержащими соединениями происходит как в зонах высокой температуры (трубы печей, теплообменники, ректификационные колонны), так и в аппаратах, работающих при низких температурах (конденсаторы, холодильники и др.).

Поверхностно-активные вещества, присутствующие в газовой фазе, способны образовывать гидрофобные и гидрофильные эмульсии, оказывающие вредное влияние не только на транспортировку конденсата по трубопроводам, но и на работу технологических установок.

Наличие даже небольшого количества пластовой воды в конденсате отрицательно сказывается на его транспортировке по трубопроводу и после-

дующей переработке. Вода с конденсатом образует, как правило, устойчивые эмульсии. В промысловой практике чаще встречаются гидрофобные эмульсии типа «вода в конденсате». Образование устойчивых эмульсий приводит к большим потерям конденсата, так как при отделении воды в отстойниках и резервуарах часть конденсата сбрасывается с водой в виде эмульсии, что загрязняет сточные воды.

Основное количество воды и твердых частиц удаляется из газового конденсата или нефтегазоконденсатной смеси на промыслах и ГПЗ отстаиванием в специальных резервуарах с последующим обезвоживанием и обессоливанием на электрообессоливающих установках (ЭЛОУ). На ЭЛОУ также происходит разрушение эмульсии. При обезвоживании деэмульгированию подвергают исходный конденсат, при обессоливании – искусственную эмульсию, создаваемую при перемешивании конденсата с промывной водой.

Сущность процесса электрообессоливания и обезвоживания газового конденсата заключается в его смешении с промысловой водой и деэмульгатором (поверхностно-активным веществом) и далее отделением соленой воды в электродегидраторах. В промышленности нашли применение неионогенные ПАВ, получаемые на основе высших органических кислот, спиртов, фенолов, аминов, меркаптанов.

В электродегидраторе под действием переменного электрического поля высокой напряженности (от 0,8 до 2,0 кВ/см) при расстоянии между электродами 10–40 см при температуре около 60 °С происходит разрушение водной эмульсии на углеводородный конденсат и воду. Давление в электродегидраторе составляет около 2,4 МПа и определяется давлением насыщенных газов конденсата, перепадом давления в каждой ступени ЭЛОУ и гидравлическим сопротивлением участков технологической системы после блока ЭЛОУ.

Образовавшийся в электродегидраторе водный слой удаляется вместе с растворенными в нем солями в резервные емкости.

Для достижения глубокого обессоливания газовый конденсат подвергается многократной промывке водой на ЭЛОУ, состоящей из 2–3 ступеней последовательно соединенных электродегидраторов.

В результате обезвоживания и обессоливания на ЭЛОУ в газоконденсате содержится воды 0,2–0,5 % об., солей – не более 5 мг/л, механических примесей – не выше 0,05 %. Нестабильный газовый конденсат содержит значительные количества растворенных газов, которые в условиях работы электродегидратора могут приводить к повышению давления выше допустимого. Поэтому перед подачей в блок ЭЛОУ конденсат последовательно проходит через две-три ступени дегазации.

4.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

Газовые конденсаты различных месторождений отличаются друг от друга по содержанию нерастворимых и растворимых примесей, химическому составу (содержание серы, наличие различных классов углеводородов), фракционному составу и другим признакам. Свойства конденсата определяют направление его переработки. Поэтому для практики, в частности, важно классифицировать конденсаты в зависимости от их химической природы, состава, физико-химических свойств.

Например, для оценки возможности получения из конденсата различных марок моторных топлив установлена их единая технологическая классификация. В табл. 4.1 представлена технологическая классификация газовых конденсатов.

ТАБЛИЦА 4.1

Технологическая классификация газовых конденсатов

№ п/п	Класс (I–III) (содержание $S_{общ}$), %	Тип ($A_{1–3}$) (содержание ароматики), %	Вид ($H_{1–4}$) (содержание алканов), %	Группа ($Ф_{1–3}$) (фракционный состав), °С
1	≤ 0,05	> 20	> 25	Конец кипения ≤ 250
2	0,05–0,80	15–20	18–25	250–320
3	> 0,80	< 15	12–18	> 320
4	–	–	< 12	–

По содержанию общей серы конденсаты делятся на три класса:

– I класс – бессернистые и малосернистые конденсаты, которые не нуждаются в очистке от сернистых соединений и могут быть направлены на процессы облагораживания или компаундирования моторных топлив;

– II класс – сернистые конденсаты, которые подвергаются очистке в зависимости от требований к сырью предлагаемых процессов их переработки;

– III класс – высокосернистые конденсаты, требуют обязательной очистки от сернистых соединений.

По содержанию ароматических углеводородов конденсаты делятся на три типа, а по содержанию парафиновых углеводородов – на четыре вида согласно их фракционному составу. Доля парафинов с большой молекулярной массой определяет возможность получения из конденсатов реактивных топлив, которые должны иметь низкую температуру начала кристаллизации (не выше минус 60 °С), а также зимних и арктических сортов дизельных топлив. Высокопарафинистые конденсаты (не менее 25 % парафинов) можно использовать на производство жидких парафинов, реактивных и дизельных топлив, проведя предварительно депарафинизацию. Конденсаты второго и

третьего вида можно направлять на производство низкозастывающих топлив (реактивного и дизельного топлива).

Таким образом, по устанавливаемому шифру можно определить наиболее целесообразные направления переработки конденсата.

Для сернистых и высокосернистых конденсатов принято определять порог термической стабильности конденсата, который, как правило, связан с деструкцией сернистых соединений как наименее термически стабильных.

В соответствии с природой сероорганических соединений конденсата вводятся дополнительно три подкласса:

C_1 – конденсаты, содержащие в основном меркаптанную серу (более 50 %);

C_2 – конденсаты с преобладанием сульфидной серы (более 50 %);

C_3 – конденсаты со смешанным составом сероорганических соединений.

Порог термической стабильности и природу присутствующих в конденсате сернистых соединений необходимо учитывать при выборе способа и условий их переработки.

4.3. СТАБИЛИЗАЦИЯ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Углеводородные конденсаты, получаемые при добыче природного газа, подвергаются стабилизации перед дальнейшей переработкой с целью извлечения легкокипящих углеводородов и растворенного сероводорода. Для получения стабильного конденсата в основном применяются процессы ректификации и многоступенчатой дегазации (сепарации) как в отдельности, так и в сочетании.

Выбор схемы стабилизации определяется составом перерабатываемого углеводородного сырья.

Схемы установок стабилизации конденсатов отличаются:

– по способу подвода тепла в низ колонны стабилизации;

– по способу создания орошения;

– по способу разделения паров стабилизации;

– по использованию испаряющего агента;

– по режиму работы колонны стабилизации (для легких и тяжелых конденсатов);

– наличием вспомогательных блоков (очистки газа стабилизации от сероводорода, регенерации абсорбента, ГФУ).

Выделенные при стабилизации газового конденсата углеводороды являются ценным сырьем для многотоннажного органического синтеза.

Из газов стабилизации после их очистки от сероводорода и меркаптанов может быть получена широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), пропан-бутановая фракция (ПБФ), индивидуальные углеводороды.

На промыслах осуществляется полная или частичная стабилизация конденсата с использованием ректификации. При этом схемы установок стабилизации конденсата (УСК) отличаются как по способу подачи потоков, так

и по числу колонн. При частичной стабилизации конденсата сырье после выветривания (дегазации) поступает в колонну-деэтанизатор для удаления растворенных в конденсате метана и этана.

При полной стабилизации конденсата на промысловых УСК используется двухколонная схема стабилизации, включающая деэтанизатор и стабилизационную колонну. Двухколонная схема стабилизации конденсата представлена на рис. 4.1.

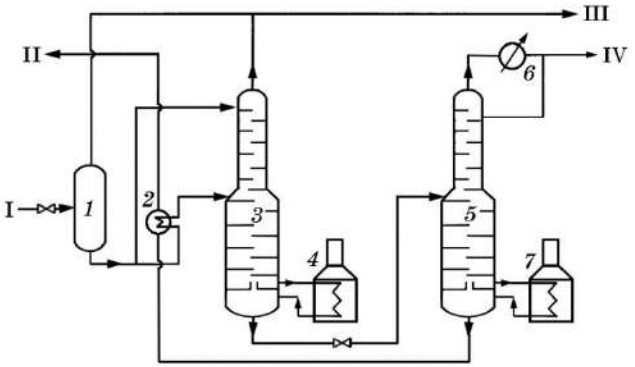


Рис. 4.1. Принципиальная схема установки стабилизации конденсата:
1 – сепаратор; *2* – рекуперативный теплообменник; *3* – колонна деэтанизации (АОК); *4, 7* – огневые печи; *5* – колонна стабилизации; *6* – дефлегматор;
I – нестабильный конденсат; II – стабильный конденсат; III – газы стабилизации; IV – широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ).

Исходное сырье – нестабильный конденсат после дросселирования – направляется в сепаратор *1*. Образовавшаяся в сепараторе жидкая фаза двумя потоками поступает в деэтанизатор *3* – абсорбционно-отпарную колонну (АОК): верхний поток представляет собой холодное орошение, а нижний поток после подогрева в теплообменнике *2* используется в качестве питания. Верхним продуктом АОК является метан-этановая фракция, а кубовым – деэтанизированный конденсат. Как правило, газ сепарации объединяется с верхним продуктом АОК и после компримирования направляется в магистральный газопровод. Стабилизация деэтанизированного конденсата проводится в колонне стабилизации *5*. С верха колонны отбирается пропан-бутановая фракция (ПБФ) или широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), а с низа колонны – стабильный конденсат. Давление в абсорбционно-отпарной колонне составляет 1,9–2,5 МПа, в колонне стабилизации – 1,3–1,6 МПа.

В условиях снижения производительности промысловой УСК по сырью в результате снижения конденсатного фактора при длительной эксплуатации скважин происходит нарушение гидродинамического режима в колонне

стабилизации. Для поддержания нормального гидродинамического режима используется подача отдувочного газа, направляемого в куб колонны из входного сепаратора.

На рис. 4.2 представлена принципиальная схема стабилизации газового конденсата или нефтеконденсатной смеси в сочетании с блоком ЭЛОУ.

Нестабильный газовый конденсат дросселируется и поступает в сепаратор *1*–1, в котором за счет понижения давления в паровую фазу переходят легкие углеводороды (так называемые газы выветривания первой ступени).

Жидкость из сепаратора *1*–1 подогревается в рекуперативном теплообменнике *2* потоком стабильного конденсата, затем в паровом подогревателе *3* до 60 °С и далее поступает в сепаратор *1*–2 на выветривание (образуются газы выветривания второй ступени). Газы выветривания 1-й и 2-й ступени направляются в компрессор *10* второй ступени.

С каждой ступени сепарации предусмотрен отвод кислой метанольной воды в коллектор утилизации воды и метанола.

Дегазированный конденсат поступает на третью ступень выветривания в сепаратор *1*–3. Газ выветривания из сепаратора *1*–3, содержащий значительные количества C_{3+} углеводородов, объединяется с газами стабилизации и поступает на прием четвертой ступени компрессора *10*.

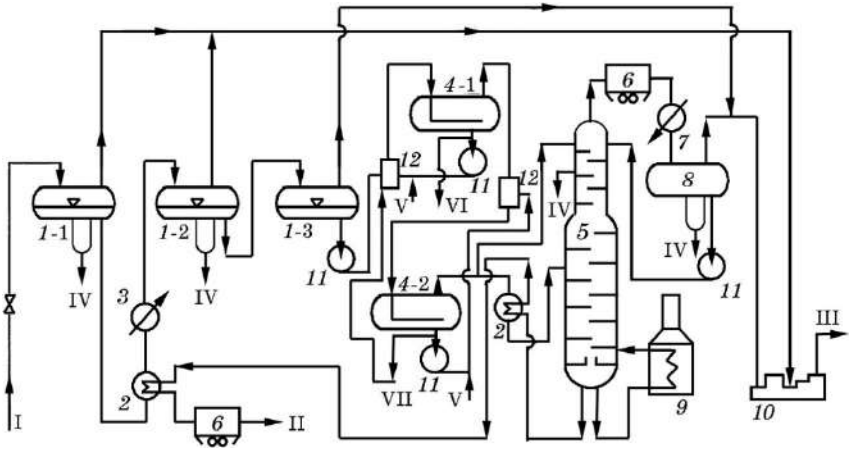


Рис. 4.2. Схема стабилизации газового конденсата, совмещенная с ЭЛОУ:

1 – сепараторы; *2* – теплообменник; *3* – паровой подогреватель; *4* – электродегидраторы; *5* – колонна стабилизации; *6* – АВО; *7* – холодильник; *8* – рефлюксная емкость; *9* – огневой подогреватель; *10* – двухступенчатый компрессор; *11* – насос; *12* – смеситель;

I – нестабильный конденсат; II – стабильный конденсат; III – газы компримирования; IV – кислая метанольная вода; V – свежая промывочная вода; VI – соленая вода с 1-го электродегидратора; VII – соленая вода со 2-го электродегидратора.

Газовый конденсат из сепаратора *1*–3 насосом *11* с температурой 30–56 °С направляется в блок электрообессоливания и обезвоживания (ЭЛОУ). На ЭЛОУ также подается деэмульгатор. В смесителе *12* конденсат смешивается с промывной водой и со щелочью для обеспечения нейтральной среды сточных вод и предотвращения сероводородной коррозии. На первую ступень подается вода, отделившаяся на второй ступени электрообессоливания. Насыщенная солями вода выводится в дренажные емкости с первого электродегидратора. Конденсат из первого электродегидратора смешивается в смесителе *12* со свежей водой и щелочью и направляется во второй электродегидратор. Конденсат после второй ступени обессоливания подогревается до 145–150 °С в рекуперативном теплообменнике *2* потоком стабильного конденсата и подается на питание в колонну стабилизации *5*. Часть нестабильного конденсата (около 40 %) подается наверх колонны *5* в качестве орошения. Подвод тепла в куб колонны стабилизации осуществляется с помощью огневого подогревателя *9*. Температура в кубе 245–260 °С, давление в колонне около 0,6 МПа.

Нижний продукт колонны стабилизации *5* – стабильный конденсат – охлаждается последовательно в теплообменнике *2*, воздушном холодильнике *6* и выводится в емкость.

Верхний продукт колонны *5* охлаждается и частично конденсируется в воздушном холодильнике-конденсаторе *6*, водяном холодильнике *7* и поступает в сепаратор *8*. Сконденсировавшиеся углеводороды в сепараторе *8* подаются на орошение в колонну *5*. Из отстойной зоны сепаратора и одной из тарелок верхней части колонны выводится метанольная вода. Газ стабилизации из сепаратора *8* поступает на первую ступень компрессора.

В случае утяжеления питания стабилизатора процесс удаления сероводорода с газами стабилизации становится неэффективным, так как уменьшается доля паров в кубе колонны. Для повышения степени отпарки сероводорода предусматривается подвод отдувочного газа в поток «горячей струи» (например, пропан-бутановая фракция).

4.4. ОЧИСТКА КОНДЕНСАТОВ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сернистые соединения в газовых конденсатах представлены различными классами. В легких дистиллятах содержатся в основном алифатические меркаптаны C_2–C_5 нормального и изостроения, обладающие неприятным запахом. Их извлекают из конденсатов для получения одорантов. В более тяжелых фракциях содержатся сульфиды (алифатические, нафтеновые и ароматические) и тиофены (алкилтиофены, бензтиофены и др.). Наличие сернистых соединений в конденсатах приводит к ухудшению термической стабильности вырабатываемых из них топлив, увеличивает их коррозионную активность, выброс в атмосферу вредных веществ при сгорании топлив.

В соответствии с современными требованиями (см. Приложение) содержание общей серы в бензине не должно превышать 0,01 % мас., меркаптановой серы – 0,001 % мас. В дизельном топливе для быстроходных двигателей соответственно 0,2 % мас. и 0,01 % мас., а для городский дизельных топлив содержание общей серы должно быть не более 0,02–0,05 % мас. при отсутствии меркаптанов. Для реактивных топлив (РТ, ТС-1) содержание общей серы не должно превышать 0,1–0,2 % мас., меркаптановой серы – 0,001–0,003 % мас.

4.4.1. ОЧИСТКА ТОПЛИВНЫХ ФРАКЦИЙ ОТ МЕРКАПТАНОВ

Основными направлениями демеркаптанизации газовых конденсатов являются:

– щелочная экстракция с последующим использованием легких меркаптанов в качестве одорантов;

– каталитическое окисление меркаптанов в дисульфиды.

Процесс щелочной экстракции меркаптанов из стабильного конденсата и его фракций осуществляется 10 %-ным водным раствором NaOH:

$$RSH + NaOH \rightarrow RSNa + H_2O$$

Реакция обратимая и экзотермическая. Для извлечения меркаптанов водным щелочным раствором процесс демеркаптанизации проводится при температуре не выше 40 °С, а соотношение конденсата и щелочи поддерживается в пределах 4:1, 2:1. Лимитирущей стадией процесса экстракции является растворение меркаптанов в щелочном растворе. Образующиеся меркаптиды практически нерастворимы в углеводородах.

В промышленности используются две ступени экстракции меркаптанов из конденсатов водным раствором щелочи. Эффективность щелочной экстракции относительно меркаптанов падает с увеличением их молекулярной массы, а также при переходе от первичных ко вторичным и третичным меркаптанам.

Присутствие сероводорода в конденсатах значительно снижает степень извлечения меркаптанов и уменьшает срок службы щелочного раствора вследствие протекания реакции:

$$2NaOH + H_2S \rightarrow N_2S + 2H_2O$$

Поэтому исходное сырье, поступающее на установку демеркаптанизации, предварительно очищается 1 %-ным водным раствором щелочи от сероводорода и карбоновых кислот (например, нефтеновых кислот).

Выделение меркаптанов из щелочных растворов осуществляется в реакторе – гидролизере при повышенной температуре 115–120 °С и давлении около 0,12 МПа при непрерывном отдуве с водяным паром меркаптанов из реакционной среды.

При слабой растворимости меркаптанов в водном растворе щелочи применяется процесс окисления меркаптанов молекулярным кислородом в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора (сульфидные производные фталоцианинов кобальта или ванадия) в щелочном растворе. Технология окисления меркаптанов, находящихся в конденсате, аналогична процессу «Мерокс»-очистки природного газа от меркаптанов.

Процесс каталитического окисления меркаптанов молекулярным кислородом в щелочной среде протекает по ион-радикальному механизму через стадию образования малореакционноспособных тиильных радикалов, склонных к димеризации:

$$2RS^{\bullet} \longrightarrow RS{-}SR$$

Реакция проводится при температуре не выше 50 °С и повышенном давлении 0,4–0,5 МПа. Обращающиеся дисульфиды, которые нерастворимы в воде, отделяются от водного раствора щелочи и направляются на очистку.

При демеркаптамизации бензинов (фракция 62–180 °С) процесс очистки от меркаптанов проводится в две стадии:

– удаление низкомолекулярных меркаптанов (C_2–C_4) водным раствором NaOH;

– окисление меркаптанов C_4 и выше, оставшихся в бензиновой фракции, в щелочной среде молекулярным кислородом в присутствии катализатора.

Процесс позволяет уменьшить содержание общей серы на 30 % и меркаптанов до $5 \cdot 10^{-4}$ % мас.

4.4.2. ГИДРООЧИСТКА ТОПЛИВНЫХ ФРАКЦИЙ

Гидроочистка – каталитический процесс переработки газоконденсатного сырья и топливных фракций под давлением водорода, предназначенный для гидрирования гетероатомных (S, N, O) органических соединений, а также ненасыщенных и частично конденсированных ароматических углеводородов.

В процессе гидроочистки происходит гидрирование гетероатомных соединений в результате разрушения связей C–S, C–N и C–O и насыщения образующихся свободных связей водородом. При этом гетероатомы образуют молекулярные соединения в виде H_2S, NH_3 и H_2O. Олефины, диены и частично ароматические (моно- и полициклические) углеводороды переходят в насыщенные углеводороды.

В промышленности гидроочистке подвергают следующие топливные фракции:

1. Бензиновые фракции с целью подготовки сырья для каталитического риформинга.

2. Керосиновые фракции с целью получения малосернистого реактивного топлива, осветительного керосина и растворителей, содержание серы в которых не должно превышать 0,05–0,1 %.

3. Дизельные топлива с целью очистки сырья от сернистых соединений. Содержание серы в товарном продукте в ближайшие годы составит 0,003 % и ниже (5–8 ppm).

4. Вакуумные дистилляты и нефтяные остатки с целью снижения содержания в сырье серо-, азот- и металлоорганических соединений, смол, асфальтенов и других высокомолекулярных соединений. Гидроочищенное сырье в дальнейшем поступает в процессы каталитического крекинга, гидрокрекинга, получения электродного кокса и котельного топлива.

5. Парафины и масла с целью улучшения их товарных и эксплуатационных свойств.

В промышленности гидроочистку топливных фракций водородом проводят при температуре 320–420 °С и давлении 2,5–5 МПа в присутствии алюмокобальтмолибденовых (АКМ) или алюмоникельмолибденовых (АНМ) катализаторов. Эти катализаторы содержат 10–19 % MoO_3 и 2–5 % промоторов (CoO или NiO), нанесенных на активный γ-Al_2O_3, немодифицированный или модифицированный цеолитом, фтором.

Промышленный алюмокобальтмолибденовый катализатор состоит из различных соединений (фаз) типа MoO_3, $Al_2(MoO_4)_3$, Co_3O_4, $CoAl_2O_4$, CoO и фазы переменного состава Co–Mo–Al. В сульфидированных АКМ катализаторах обнаружены MoS_2, Co_9S_8 и другие соединения.

Основной фазой промышленного АНМ-катализатора является фаза xNiO · MoO_3 · $y$$H_2O$, диспергированная на носителе. Полагают, что активные компоненты, содержащие Ni или Co на поверхности оксида алюминия, находятся в виде кластеров или микрокристаллов. В катализаторах, достигающих стационарной активности, наряду с MoS_2 присутствуют оксиды Mo^{+5}, Mo^{+4}, достаточно прочно связанные с носителем.

Степени окисления и координации ионов молибдена изменяются при восстановлении и сульфидировании, особенно в присутствии катионов промоторов, в результате чего формируется поверхностная структура катализатора.

В табл. 4.2 представлены характеристики некоторых отечественных и зарубежных катализаторов гидроочистки нефтепродуктов.

На стадии пусковых операций или в начале сырьевого цикла катализаторы гидроочистки подвергают сульфидированию (осернению) в токе H_2S и H_2. В качестве сульфидирующих агентов используют третичный дибутилполисульфид и диметилсульфид, которые разлагаются при температуре выше 200 °С с образованием сероводорода. Активность катализаторов при этом увеличивается.

В присутствии АКМ-катализатора с высокой скоростью протекают реакции разрыва C–S-связей. Катализатор активен при гидрировании олефинов и при гидрогенолизе азот- и кислородсодержащих соединений.

АНМ-катализатор активен при гидрировании конденсированных ароматических углеводородов и азотсодержащих соединений.

Алюмоникель- и алюмокобальтвольфрамовые катализаторы применяют для гидрогенолиза азотсодержащих и ароматических соединений в процессах гидрогенизационной очистки парафинов, масел и др.

ТАБЛИЦА 4.2

Характеристики катализаторов гидроочистки

Показатели	Марка катализатора				
	ГО-83	HDS-20	HDS-30	АКМ-95Н	ГКД-202
Химический состав, % (мас.)					
MoO_3	12–15	16,2	20,5	12–15	12
NiO	–	–	5,0	–	3
CoO	4–5	5,0	–	4–6	0,5–1
Na_2O	0,1	–	–	0,05–0,07	0,14–0,17
Насыпная плотность, г/см^3	0,7–0,86	0,66	0,74	0,6–0,8	0,55–0,75
Удельная поверхность, м^2/г	150	230	160	220–240	–
Обессеривающая активность, %	–	–	–	96	96
Сырье*	Б	Д	Д	Б, Д	Р, Д

Показатели	Марка катализатора				
	ГКД-205	НКЮ-100	НКЮ-300	НКЮ-220	С20-6
Химический состав, % (мас.)					
MoO_3	11	12–15	8–9,5	11–14	18,5
NiO	3	–	2,5–3,2	3–5	–
CoO	–	4–5,5	–	–	4,5
Na_2O	0,25–0,27	0,06–0,08	0,1	0,05–0,07	0,05
Насыпная плотность, г/см^3	0,6–0,8	0,6–0,8	0,6–0,8	0,5–0,8	0,61–0,68
Удельная поверхность, м^2/г	–	210–250	200–220	220–240	250
Обессеривающая активность, %	90	95–97	92–94	96	96
Сырье*	В, Д	Б	В	Д	Д

* Б – бензиновая фракция, В – вакуумный газойль, Д – дизельная фракция, Р – фракция реактивного топлива.

Скорость протекания реакций гидроочистки нефтяных фракций зависит от химической природы и физических свойств сырья, типа катализатора, парциального давления водорода, объемной скорости подачи сырья, температуры и др.

В зависимости от качества исходного сырья и требуемого качества очищенного продукта гидроочистку проводят при определенной температуре. Например, гидроочистку дизельных фракций проводят при температуре

350–400 °С. Повышение температуры благоприятствует гидрокрекингу, дегидрированию полициклических насыщенных углеводородов, процессу коксообразования.

Скорость газофазного (парофазного) процесса гидроочистки возрастает с увеличением парциального давления водорода до 2–3 МПа и далее почти не изменяется. В жидкофазных процессах парциальное давление водорода желательно иметь высоким. Однако по технико-экономическим причинам давление при гидроочистке поддерживают в среднем 4–6 МПа.

Объемная скорость подачи сырья составляет 0,5–1 $ч^{-1}$ и определяется содержанием и природой гетероатомных соединений. Гидроочистку сырья с высоким содержанием тиофенов проводят с меньшей объемной скоростью, чем сырья, содержащего серу в виде меркаптанов и сульфидов. Соотношение водород/сырье в $м^3$ обычно составляет (300–600):1.

Большинство современных промышленных реакторов гидроочистки – это адиабатические реакторы с неподвижным слоем катализатора и с нисходящим аксиальным или радиальным потоком сырья. В практике также нашли применение реакторы с кипящим слоем катализатора (например, реактор компании «Луммус»).

На рис. 4.3 и 4.4 представлены конструкции реакторов гидроочистки (односекционный с аксиальным вводом сырья и двухсекционный). В односекционном реакторе катализатор располагается между нижним и верхним слоем фарфоровых шаров разного диаметра. Шары выполняют две функции: удерживают катализатор в стационарном слое от уноса и равномерно распределяют газо-сырьевую смесь по сечению реактора.

В двухсекционном реакторе верхний слой катализатора засыпается на колосниковую решетку, а нижний – на фарфоровые шары, заполняющие сферическую часть днища. Для отвода избыточной теплоты реакции под колосниковой решеткой встроен коллектор для подачи холодного водородсодержащего газа.

Кинетика гидрообессеривания нефтяных фракций удовлетворительно описывается уравнением Лэнгмюра – Хиншельвуда:

$$r = \frac{k p_{H_2} C_S}{(1 + b_{H_2} p_{H_2} + b_{H_2S} p_{H_2S} + b_{Ar} p_{Ar})^2},$$

где C_S – концентрация серосодержащего соединения во фракции; b_{H_2}, b_{H_2S}, b_{Ar} – адсорбционные коэффициенты водорода, сероводорода и ароматических соединений, включая серосодержащие; p_{H_2}, p_{H_2S}, p_{Ar} – парциальные давления водорода, сероводорода и ароматических соединений, включая серосодержащие.

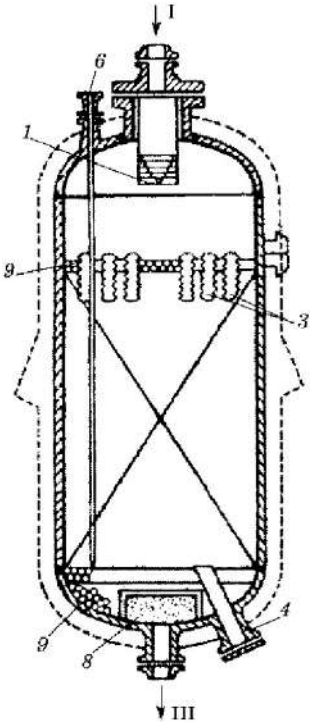


Рис. 4.3. Односекционный реактор гидроочистки с аксиальным вводом сырья:

1 – гаситель потока; *3* – фильтр; *4* – штуцер для выгрузки катализатора; *6* – штуцер для термопары; *8* – сборник; *9* – фарфоровые шары;
I – сырье; III – продукт.

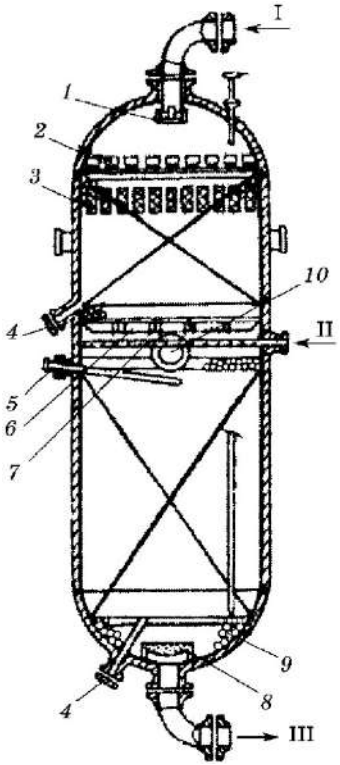


Рис. 4.4. Двухсекционный реактор гидроочистки с аксиальным вводом сырья:

1 – гаситель потока; *2* – распределительная тарелка; *3* – фильтр; *4* – штуцер для выгрузки катализатора; *5* – колосниковые решетки; *6* – штуцер для термопары; *7* – охлаждающее устройство; *8* – сборник; *9* – фарфоровые шары;
I – сырье; II – хладагент; III – продукт.

Размер гранул катализаторов, применяемых в промышленности, практически не влияет на кинетику процесса. Наоборот, деметаллизация – процесс, регулируемый скоростью диффузии в порах катализатора.

Кинетика реакций гидродеазотирования, как правило, описывается кинетически уравнением первого порядка на катализаторе, содержащем металлы VI и VIII группы.

Процесс гидрообессеривания ингибируется сероводородом и ароматическими соединениями.

Деструктивное гидрирование гетероатомных соединений включает следующие основные реакции:

- Гидрирование серосодержащих соединений.
- Гидрирование азотсодержащих соединений.
- Гидрирование кислородсодержащих соединений.

При этом также происходит:

- Гидрирование ненасыщенных и ароматических углеводородов.
- Коксообразование на поверхности катализатора.

Гидрирование серосодержащих соединений

Вследствие непрочности C–S-связи и относительной легкости ее деструкции в низкомолекулярных сернистых соединениях гидрирование этих соединений протекает с образованием сероводорода и насыщенных углеводородов.

Так, гидрирование меркаптанов, сульфидов и дисульфидов протекает с образованием парафиновых углеводородов (RH) и H_2S:

$$RSH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$$

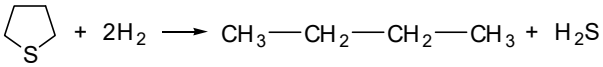
$$RSR' + H_2 \longrightarrow RH + R'SH$$

$$R'SH + H_2 \longrightarrow R'H + H_2S$$

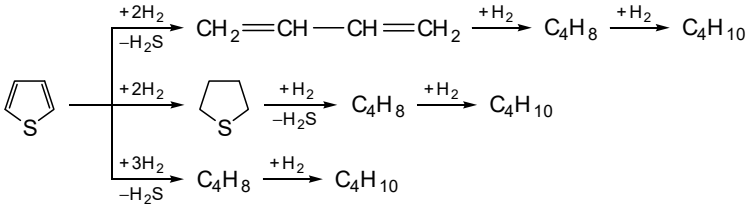
$$R{-}S{-}S{-}R' + H_2 \longrightarrow RSH + R'SH$$

$$RSH(R'SH) + H_2 \longrightarrow RH(R'H) + H_2S$$

Циклические сульфиды, например тетрагидротиофен, гидрируются с образованием алкана и сероводорода:



Гидрогенолиз тиофена в зависимости от природы катализатора и условий реакции может протекать по трем направлениям:

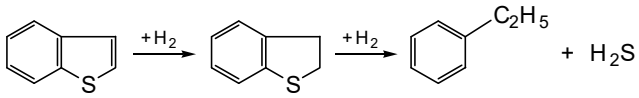


На биметаллических (Mo (W)–Ni (Co)) сульфидных катализаторах при гидрогенолизе тиофена образуются сероводород и бутан. Побочными продуктами являются бутены. Реакция протекает с энергией активации 42–63 кДж/моль при 300–400 °С.

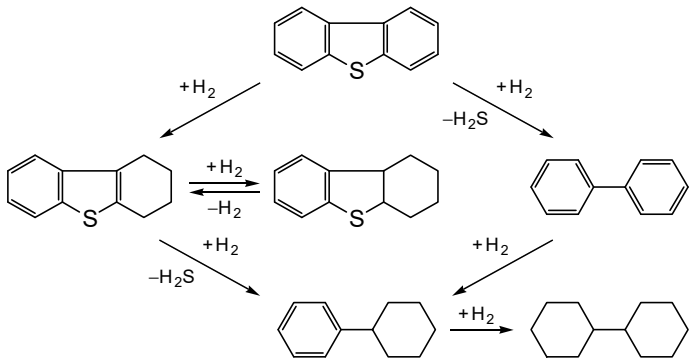
Гидрогенолиз тиофена при давлении до 10 МПа и температуре 420 °С протекает на 90 %.

Тетрагидротиофен при высоких температурах по термодинамическим условиям склонен превращаться в тиофен с выделением водорода.

Бензтиофен гидрируется по тиофеновому кольцу ступенчато:



Гидрообессеривание дибензтиофена в противоположность гидрообессериванию бензтиофена происходит с высокой селективностью как при низких, так и при высоких давлениях:



Активность сульфидов металлов второго и третьего переходных рядов при гидрогенолизе дибензтиофена различается на 2–3 порядка. В то же время для металлов первого переходного ряда это различие слабо выражено.

Скорость гидрирования серусодержащих соединений изменяется в ряду:

тиофены < тетрагидротиофены ≈ сульфиды < дисульфиды < меркаптаны

В пределах одного класса соединений скорость гидрирования уменьшается с увеличением молекулярной массы, т. е. удаление серы из тяжелых нефтяных фракций происходит с бóльшим трудом, чем из легких. Гидрирование по ненасыщенной связи C=C и гидрогенолиз по C–S-связи протекают на различных активных центрах катализатора.

Механизм гидрирования серосодержащих соединений на поверхности катализатора довольно сложен и до конца не ясен. Например, гидрогенолиз тиофена на сульфидных биметаллических (Mo(W)–Ni(Co))-катализаторах,

по крайней мере, можно представить двумя схемами механизма: синхронным (самосогласованным) и асинхронным (ступенчатым).

На основании детального исследования поверхности различных моно- и биметаллических сульфидных катализаторов методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной мессбауэровской спектроскопии EXAFS была предложена модель структуры активного компонента сульфидного катализатора, представленная на рис. 4.5.

Структурным элементом активного компонента является одиночный пакет MoS_2 или другого дисульфида, кристаллизующегося в структурном типе молибденита с локализованными в его боковых гранях ионами переходных металлов (никеля, кобальта и др.), способными взаимодействовать с сульфидной матрицей. Последние являются активными центрами катализатора, на которых может происходить активация не только серусодержащего субстрата, но и водорода.

Активация молекулярного водорода на активных центрах может осуществляться в результате его окислительного присоединения, например:

$$L_nNi^{+2} + H_2 \longrightarrow [L_nNi^{+4}(H)_2]$$

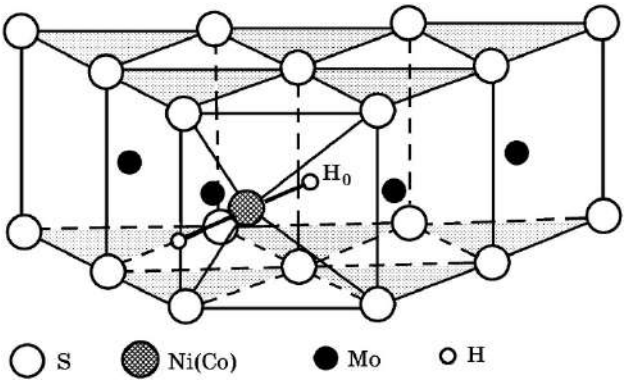


Рис. 4.5. Структура активного компонента катализатора с окклюдированным (пространственно закрытым) атомом водорода H_0

Основания тригональных призм состоят из атомов серы, в центре которых находятся атомы молибдена либо гомолитического или гетеролитического расщепления, например:

$$2[L_nCo^{+2}] + H_2 \longrightarrow 2[L_nCo^{+3}(H)]$$

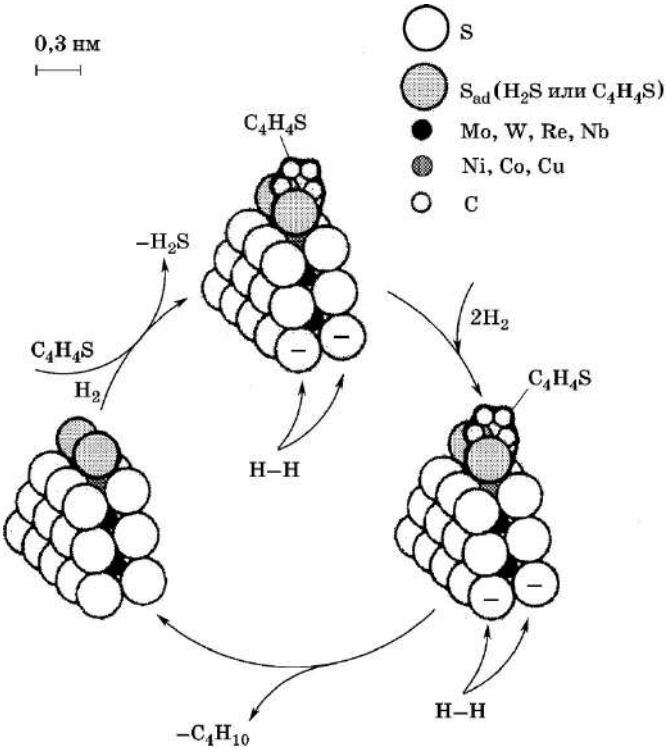


Рис. 4.6. Схема синхронного механизма гидрогенолиза тиофена

Полагают также, что возможна диссоциативная активация водорода на терминальных дисульфидных группах MoS_2. Синхронный механизм гидрогенолиза тиофена на активном компоненте сульфидного биметаллического катализатора можно представить в виде каталитического цикла, приведенного на рис. 4.6.

Каталитический цикл начинается с вытеснения молекулы сероводорода из координационной сферы активного атома металла молекулой тиофена, которая имеет бóльшую теплоту адсорбции, чем сероводород, и последующей η^1-координации молекулы тиофена с координационно-ненасыщенным атомом металла (никеля, кобальта, молибдена). При этом появляется дополнительный отрицательный заряд на макромолекуле активного компонента с его локализацией на терминальных дисульфидных атомах серы, на которых возможна активация молекулярного водорода.

Активированный водород через систему химических связей, создаваемых мостиковыми атомами серы, передается на адсорбированную молекулу тиофена, обеспечивая гидрирование тиофенового кольца. Образовавшаяся

молекула тетрагидротиофена, будучи более основной, чем молекула тиофена, остается прочно связанной с активным центром катализатора и далее подвергается гидрогенолизу с образованием бутана (бутенов), сероводорода и регенерацией катализатора.

В гидрогенолизе тиофена может принимать участие активированный водород, связанный с другими центрами активного компонента катализатора.

При асинхронном (ступенчатом) механизме активным компонентом катализатора считают MoS_2, который при взаимодействии с водородом образует анионные вакансии:

$$MoS_2 + H_2 \longrightarrow S–Mo–\square + H_2S,$$

где $\square$ – анионная вакансия.

На анионных вакансиях катализатора происходит адсорбция и активация тиофена:

$$S–Mo–\square + C_4H_4S \longrightarrow S–Mo–SC_4H_4$$

Атомы никеля (кобальта) выполняют роль промоторов (активаторов водорода), способствуют увеличению числа анионных вакансий, появлению качественно новых типов вакансий и т. д.

Адсорбированный (активированный) тиофен далее вступает в реакции гидрирования и гидрогенолиза на активных центрах катализатора:

$$C_4H_4S\ (адс) + H_2\ (адс) \longrightarrow C_4H_6S\ (адс)$$

$$C_4H_6S\ (адс) + H_2\ (адс) \longrightarrow C_4H_8S\ (адс)$$

$$C_4H_8S\ (адс) + 2H_2\ (адс) \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S + \square\ S$$

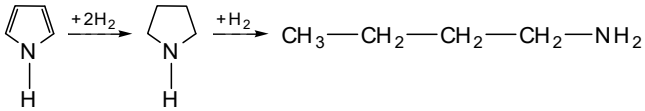
На поверхности сульфидных катализаторов возможны и другие активные центры, которые могут катализировать гидрогенолиз сероорганических соединений по другим маршрутам.

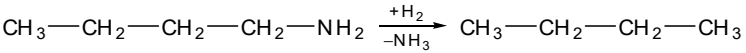
Гидрирование азотсодержащих соединений

Гидрогенолиз C–N-связи протекает труднее, чем C–S-связи. Поэтому в процессах гидроочистки азот удалить сложнее, чем серу.

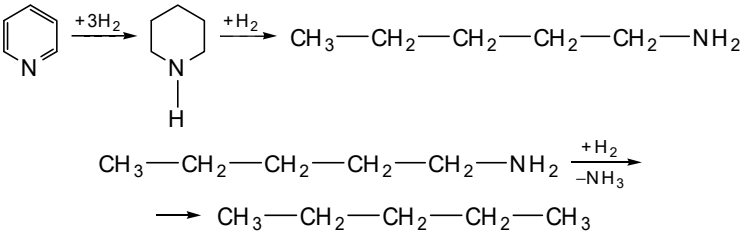
В нефтяных фракциях азот находится в гетероциклических соединениях (производные пиррола и пиридина).

Пиррол и его производные гидрируются ступенчато с образованием насыщенного углеводорода и аммиака по схеме

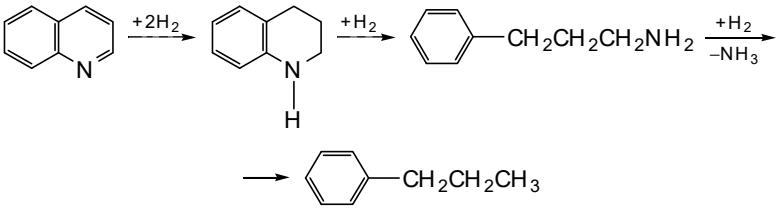




Пиридин и его производные также гидрируются ступенчато:



Гидрирование бензпиридина и других полициклических азотсодержащих ароматических соединений начинается с кольца, содержащего гетероатом:

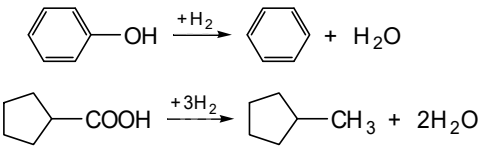


Гидрирование пиридинового кольца протекает труднее, чем пиррольного.

Гидрирование кислородсодержащих соединений

Кислород в нефтяных фракциях может быть представлен в виде спиртовых (фенолы), карбоксильных и эфирных групп.

При гидрировании кислородсодержащих соединений образуются соответствующие углеводороды и вода, например:

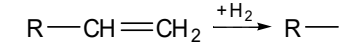


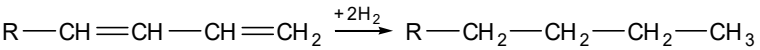
Смолы и асфальтены, содержащие S-, N- и O-соединения, превращаются в более низкомолекулярные структуры с пониженным содержанием гетероатомных соединений.

Металлоорганические соединения, присутствующие в нефтяных фракциях, разлагаются на активных центрах катализаторов с выделением свободных металлов, отравляющих катализатор.

Гидрирование ненасыщенных и ароматических углеводородов

В условиях процесса гидроочистки парафиновые и нафтеновые углеводороды практически не подвергаются гидрогенолизу. Олефины гидрируются много быстрее, чем ароматические углеводороды, а диены с сопряженными связями – много быстрее олефинов:





Полициклические ароматические углеводороды гидрируются при той же температуре, что и олефины, но при более высоком давлении.

При гидрировании конденсированных ароматических углеводородов происходит последовательное насыщение бензольных колец водородом, причем по мере насыщения скорость реакции заметно снижается. Гидрирование периферийного кольца протекает быстрее, чем гидрирование бензола.

Регенерация катализаторов гидроочистки

Коксообразование – наиболее распространенная причина дезактивации катализатора гидроочистки. Для поддержания необходимой степени превращения после отложения кокса приходится повышать рабочую температуру процесса, которая имеет свои технологические ограничения.

Скорость коксообразования возрастает с ростом температуры, уменьшением парциального давления водорода, повышением конверсии сырья, увеличением температуры кипения сырья (особенно температуры окончания кипения) и содержания крекированных продуктов в сырье. Механизм коксообразования сложен и во многом неясен.

Срок службы промышленных катализаторов зависит от многих факторов, в частности от свойств самого катализатора, от качества перерабатываемого сырья и условий проведения процесса и составляет 12–15 месяцев. Катализаторы гидрообессеривания периодически подвергают регенерации путем окислительного выжига кокса непосредственно в реакторе при температуре 450–550 °С. Содержание кокса в катализаторе перед регенерацией составляет 12–15 % при переработке вакуумного газойля и до 20 % при переработке мазута.

Перед началом выжига проводят обработку катализатора инертным газом или водяным паром при температуре 370–420 °С.

В процессе регенерации катализатора наряду с выжигом кокса происходит окисление сульфидов гидрирующих металлов. Этот процесс особенно важен для АКМ- и АНМ-катализаторов, которые перед использованием подвергаются сульфидированию. Установлено, что при 400–420 °С происходит практически полное окисление сульфидов кобальта и молибдена на предварительно неосерненном катализаторе.

Алюмокобальт- и алюмоникельмолибденовые катализаторы обладают достаточно высокой устойчивостью к термической и термопаровой обработке. При температуре выше 550 °С образуются каталитически неактивные компоненты – никелевые и кобальтовые шпинели – и наблюдается значительное спекание, приводящее к уменьшению удельной поверхности и объема микропор.

Для перевода регенерированного катализатора в рабочий режим прекращают подачу воздуха, систему продувают водяным паром для удаления кислорода и одновременно понижают температуру до 250–300 °С. Затем систему продувают инертным газом и снижают температуру до 200 °С.

Наряду с регенерацией катализатора непосредственно в реакторе в промышленности проводят регенерацию катализаторов гидроочистки вне реактора (периодически или непрерывно).

Катализаторы гидрообессеривания остатков кроме коксовых отложений накапливают значительное количество (более 5 %) металлов (V, Ni, Fe, Ca, Na), поэтому регенерация таких катализаторов и регенерация катализаторов гидроочистки вакуумных газойлей и дистиллятного сырья существенно различаются.

Предлагаются различные методы химического удаления отложившихся металлов с последующей газовоздушной и паровоздушной регенерацией либо метод полного извлечения из катализаторов всех металлов (например, выщелачиванием водным раствором винной, гликолевой, лимонной, янтарной, щавелевой или серной кислоты).

Перед проведением гидроочистки сырья регенерированный катализатор подвергают сульфидированию.

На рис. 4.7 представлена принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива (ЛЧ-24-2000, где ЛЧ – проект установки Ленгипронефтехима и Чехословакии, 24 – гидроочистка дизельного топлива, 2000 – производительность установки, тыс. т в год).

Сырье (фракция 180–360 °С) смешивается с циркулирующим водородсодержащим газом (ВСГ), нагнетаемым центробежным компрессором, после нагрева в теплообменниках потоком стабильного гидрогенизанта и трубчатой печи *1* поступает в реактор *2*. На выходе из реактора газопродуктовая смесь частично охлаждается в сырьевых теплообменниках (до температуры 210–230 °С) и направляется в секцию сепарации ВСГ (состоящую из последовательно соединенных «горячего» сепаратора *3* и «холодного» сепаратора *4*). Водородсодержащий газ, выводимый из сепаратора *4*, подвергается очистке от сероводорода моноэтаноламином (или другим абсорбентом) в колонне *5* и далее направляется на циркуляцию. Для поддержания необходимой концентрации водорода в ВСГ перед компрессором постоянно подается свежий ВСГ, а часть циркулирующего газа отдувается.

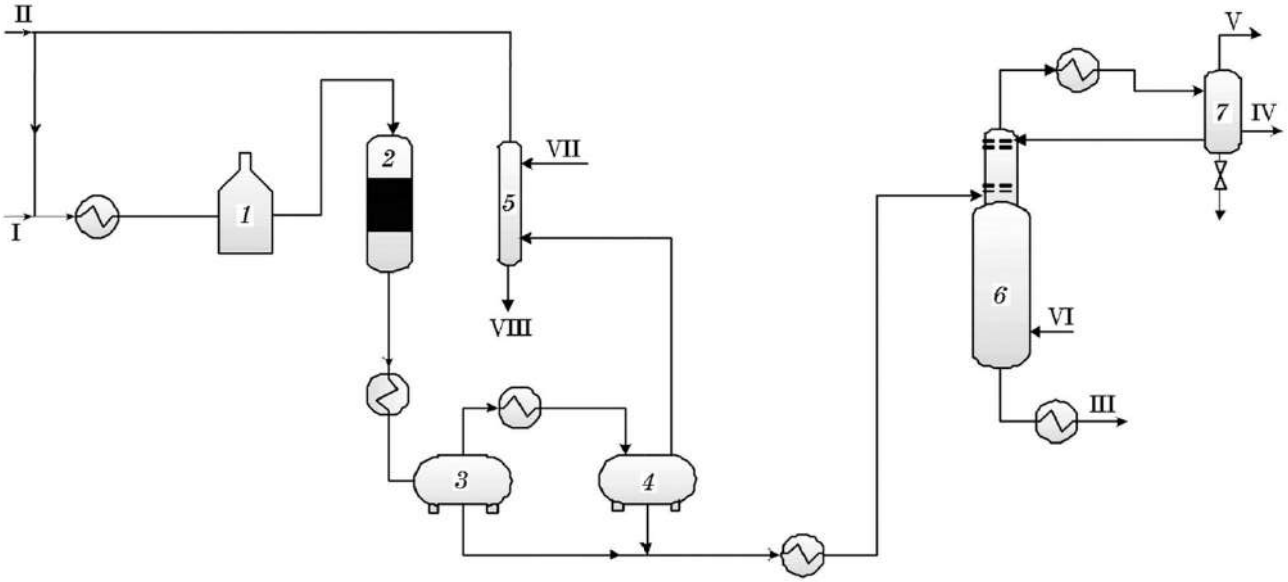


Рис. 4.7. Технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива (ЛЧ-24-2000);

1 – печь подогрева сырья; *2* – реактор; *3, 4, 7* – сепараторы; *5* – абсорбер; *6* – колонна стабилизации; I – сырьё; II – свежий ВСГ; III – гидрогенизат; IV – бензин; V – углеводородный газ; VI – отдувочный ВСГ; VII – регенерированный МЭА; VIII – раствор МЭА на регенерацию

Гидрогенизаты «горячего» и «холодного» сепараторов смешиваются и направляются в колонну стабилизации *6*, где подачей подогретого в печи *1* отдувочного ВСГ из очищенного продукта удаляются углеводородные газы и бензин. Выходящее из нижней части колонны *6* дизельное топливо охлаждается в теплообменниках и выводится в товарный парк.

Гидроочистка прямогонных бензиновых фракций осуществляется в секциях гидроочистки установок каталитического риформинга, а для гидроочистки реактивных топлив применяются специализированные установки типа Л-24-9рт, а также комбинированные установки гидроочистки ЛК-6у.

4.4.3. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ И ТОПЛИВНЫХ ФРАКЦИЙ

Очистка стабильного газового конденсата и топливных фракций на его основе от сернистых соединений проводится также с помощью природных и синтетических адсорбентов: бокситов, оксида алюминия, силикагеля, цеолитов и др.

При очистке цеолитами высокомолекулярных фракций следует иметь в виду, что по избирательности адсорбции поглощаемые компоненты в порядке убывания адсорбционного свойства образуют ряд:

вода > меркаптаны > сероводород > диоксид углерода

С увеличением молекулярной массы углеводородов, входящих в состав конденсата или его фракций, повышается их совместная сорбция с сернистыми соединениями, понижается избирательность адсорбции сернистых соединений и соответственно динамическая активность цеолитов. Чем у́же границы кипения фракций, тем выше адсорбционная способность цеолитов по сернистым соединениям. Меркаптановая сера эффективно удаляется из всех углеводородных фракций с достаточно узкими границами кипения. Например, цеолит СаА позволяет извлечь полностью из бензиновой фракции меркаптаны, циклические сернистые соединения удаляются только цеолитами типа Х.

Так как регенерация адсорбентов проводится при температуре 300–400 °С, то может иметь место разложение сероорганических соединений на поверхности сорбента и понижение его сорбционной активности.

Адсорбционную очистку целесообразно применять при небольшом содержании серы, не более 0,2 % мас.

4.5. ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ В БАЗОВЫЕ ТОПЛИВА

Процесс разделения газовых конденсатов на фракции относится к первичным методам переработки. Основным первичным методом является атмосферная перегонка, в основе которой лежат физические процессы: нагрев

и испарение в нагревательных трубчатых печах с последующим фракционированием в ректификационных колоннах на бензиновые, керосиновые, дизельные фракции и остаток – мазут [16].

Современные установки ректификации стабильного конденсата или нефти, а также их смесей (в последние годы практически используются на НПЗ и ГПЗ), к которым относятся АТ и АВТ, обычно комбинируют с процессом обезвоживания и обессоливания (установки ЭЛОУ).

На рис. 4.8 представлена принципиальная схема атмосферной перегонки сырья (газовый конденсат, нефть или их смесь) на установке АТ.

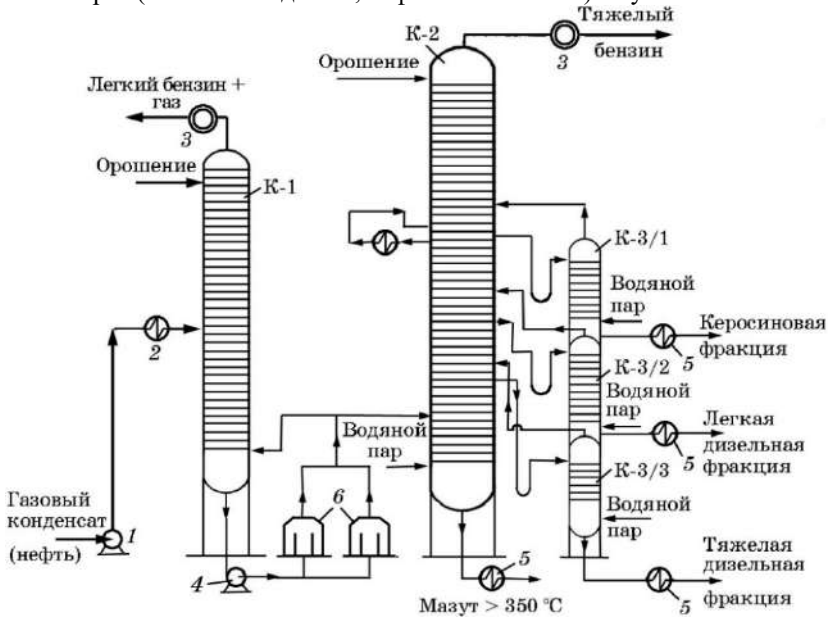


Рис. 4.8. Схема современной двухколонной установки АТ:

1 – сырьевой насос; *2* – теплообменники; *3* – конденсаторы-холодильники; *4* – горячий насос; *5* – холодильники; *6* – печь.

Газовый конденсат, предварительно обезвоженный и обессоленный на блоке ЭЛОУ, в атмосферной трубчатой установке или атмосферно-вакуумной установке насосом *1* подается в теплообменник *2* для нагрева до 220–230 °С и далее в колонну К-1, в эвапорационном пространстве которой происходит разделение сырья на пары и неиспарившиеся остатки, стекающие в нижнюю часть по тарелкам.

Уходящие с верха колонны углеводородный газ и легкий бензин конденсируются и охлаждаются в аппаратах воздушного и водяного охлаждения и направляются в емкость орошения. Часть конденсата возвращается на

верх колонны К-1 в качестве острого орошения. Отбензиненное сырье с низа колонны К-1 подается в трубчатую печь *6*, где нагревается до требуемой температуры и направляется в атмосферную колонну К-2. Часть отбензиненного сырья из печи *6* возвращается в низ колонны К-1 в качестве горячей струи. С верха колонны К-2 отбирается тяжелый бензин, а сбоку через отпарные колонны (К-3) выводится топливная фракция (керосин, дизельная фракция). Атмосферная колонна кроме острого орошения имеет одно-два циркуляционных орошения (слева на рисунке К-2). В нижней части атмосферной и отпарных колонн подается перегретый водяной пар для отпарки легкокипящих фракций. С низа атмосферной колонны выводится мазут, который направляется на блок вакуумной перегонки.

Двухколонные установки атмосферной перегонки сырья (газовый конденсат, нефть) получили в отечественной нефте- и газопереработке наибольшее распространение. Они обладают достаточной технологической гибкостью, универсальностью и способностью перерабатывать углеводородное сырье различного состава, так как колонна К-1, в которой отбирается 50–60 % бензина от потенциала, выполняет функцию стабилизатора, сглаживает колебания во фракционном составе сырья и обеспечивает стабильную работу основной колонны К-2.

Так, фракционированием стабильного газового конденсата, поступающего с Пуровского ЗПК (Западная Сибирь), в Усть-Луге получают 74 % бензиновой фракции, 10 % керосина, 16 % дизельной фракциии и мазута.

Недостатком двухколонной установки АТ является более высокая температура нагрева отбензиненного сырья, необходимость поддержания температуры низа колонны К-1 горячей струей, на что требуются дополнительные затраты. Кроме того, установка оборудована дополнительной аппаратурой (колонной, насосами, теплообменниками). Одноколонная установка АТ-фракционирования используется на Астраханском ГПЗ.

Бензиновые фракции, выделенные из газоконденсатов, различаются по углеводородному составу вследствие различной химической природы исходных конденсатов.

Например, бензиновые фракции, выделенные из северных регионов, содержат большие количества нафтеновых углеводородов. Бензиновые фракции газоконденсатных месторождений Средней Азии и Кавказа отличаются повышенным содержанием ароматических углеводородов.

Независимо от состава бензиновых фракций, выделенных из газовых конденсатов различных месторождений, октановое число по моторному методу не превышает 65 пунктов. Поэтому при получении автомобильных бензинов необходимо их компаундировать или подвергать химическим превращениям (например, гетерогенно-каталитическая изомеризация, риформинг). Для повышения октановых чисел базовых бензинов, выделенных из газовых конденсатов, применяются высокооктановые присадки,

например метил-*трет*-бутиловый эфир, N-метиланилин, алкилаты, изомеризаты углеводородов, бензины риформинга.

Для производства реактивных топлив в качестве базового топлива используется фракция газовых конденсатов 135–230 °С. Расширением фракционного состава фракции, отвечающей эксплуатационным характеристикам реактивного топлива, удается получить топлива Т-1 и Т-2. При этом в топливо вводятся соответствующие присадки.

На основе различных фракций газового конденсата можно также получить летнее, зимнее и арктическое дизельное топливо, включая котельное топливо (например, флотский мазут). Для быстроходных двигателей можно использовать фракции газоконденсатов, выкипающих выше 160 °С, зимней марки 150–300 °С, а для летней марки – фракции 190 (200)–310 (350) °С.

Как и в случае автомобильных бензинов, реактивных топлив, в дизельные топлива необходимо вводить различные присадки (вязкостные присадки, антиоксиданты, присадки, повышающие цетановое число и др.).

Однако следует заметить, что газовые конденсаты являются не только важным сырьем при получении топлив, на их основе в мировой практике получают важнейшие органические соединения (парафиновые, олефиновые, диеновые и ароматические углеводороды), органические соединения с функциональными группами.

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите основные этапы развития газовой и газохимической промышленности.
2. Используя Интернет, составьте карту основных газовых и нефтяных месторождений России и их связь с газоперерабатывающими заводами.
3. Используя Интернет, определите основные газоперерабатывающие и нефтеперерабатывающие заводы (ГПЗ, НПЗ) России. Дайте характеристику ГПЗ России по выпускаемой продукции.
4. Какие требования предъявляются к газам и конденсатам, подаваемым в магистральные трубопроводы?
5. Каков состав газов чисто газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений?
6. Что такое нестабильный и стабильный газовый бензин, конденсат, широкая фракция легких углеводородов?
7. Что такое газовый и конденсатный фактор и их значение?
8. Какие методы осушки газа вы знаете? Представьте в виде технологической схемы процесс осушки.
9. Какие методы очистки газа от H_2S и CO_2 вы знаете? Их достоинства и недостатки. Приведите технологическую схему очистки от H_2S и CO_2.
10. Какие методы очистки газа и конденсата от меркаптанов вы знаете? Достоинства и недостатки методов, технология «Мерокс».

11. Абсорбционная и адсорбционная осушка газа, приведите примеры. Достоинства и недостатки методов.
12. Абсорбционная и адсорбционная очистка газов от кислых примесей, приведите примеры. Достоинства и недостатки методов.
13. Какие сепараторы применяются в газопереработке, их достоинства и недостатки?
14. Расскажите о технологии процесса стабилизации газового конденсата.
15. Расскажите о каталитических методах очистки газа и газового конденсата от кислых примесей и гетероатомных соединений.
16. Расскажите, что по составу представляют собой стабильные газовые конденсаты, каковы возможные методы их переработки?
17. Какие методы используются при разделении углеводородных газов? Приведите возможную схему разделения на фракции и индивидуальные углеводороды.
18. В каких случаях используются методы низкотемпературной сепарации, низкотемпературной абсорбции, конденсации и ректификации природных газов? Достоинства и недостатки методов.
19. Какие необходимы стадии подготовки газов к транспортировке?
20. Расскажите об осушке газов диэтиленгликолем и триэтиленгликолем, достоинства и недостатки метода.
21. Расскажите об очистке газов в «Сульфинол»-процессе и в процессах с использованием моно-, диэтаноламина и N-метилдиэтаноламина. Достоинства и недостатки процессов.
22. Представьте технологическую схему очистки газов физическими растворителями. Достоинства и недостатки физических растворителей.
23. При получении товарного газа на ГПЗ какие операции необходимо провести с сырым газом, содержащим:

    – главным образом сероводород;

    – сероводород и диоксид углерода в больших и малых количествах;

    – сероводород, меркаптаны и диоксид углерода?

    Обоснуйте последовательность операций и условия их проведения.
24. Перед поступлением сырого газа, содержащего кислые примеси, на низкотемпературную переработку (конденсацию, абсорбцию, регенерацию), последовательность каких операций при подготовке газа вы предлагаете выполнить? Обоснуйте.
25. Предложите схему разделения влажного природного газа с получением сухого газа (C_1–C_2) и широкой фракции легких углеводородов, а также с получением метановой, этановой, бутановой фракций и стабильного конденсата. Обоснуйте условия разделения углеводородной смеси на фракции и индивидуальные углеводороды.
26. Обоснуйте, в каких случаях применяется адсорбционная осушка и очистка газа от нежелательных примесей (например, H_2S, CO_2, RSH).
27. Обоснуйте необходимость использования на промыслах низкотемпературной сепарации газа в комбинации с адсорбционным процессом, а также абсорбционной очистки и осушки природного газа.

28. Обоснуйте, в каких случаях применяется стабилизация газового конденсата в комбинации с ЭЛОУ. Приведите принципиальную технологическую схему процесса.
29. Какую товарную продукцию получают на ГПЗ? Дайте характеристику продуктам.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Матвейчук А. А.* Истоки газовой отрасли России 1811–1945 гг. / А. А. Матвейчук, Ю. В. Евдошенко. М.: Граница, 2011. 400 с.
2. Нефти и газовые конденсаты России. Т. 1. Нефти Европейской части и газовые конденсаты России. М.: Техника, 2000. 192 с.
3. Нефти и газовые конденсаты России. Т. 2. Нефти Западной и Восточной Сибири и Дальнего Востока. М.: Техника, 2002. 160 с.
4. *Славкина М.В.* Нефтегазовый фактор отечественной модернизации 1939–2008. М.: Весь мир, 2015. 432 с.
5. *Гайле А. А., Сомов В. Е.* Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа: учебное пособие / А. А. Гайле, В. Е. Сомов. СПб.: Химиздат, 2012. 376 с.
6. *Молчанов С.*А. Комплексная подготовка к переработке многокомпонентных природных газов на газохимических комплексах / С.А. Молчанов, Т.С. Самокаева. М.: Недра, 2013. 513 с.
7. *Брагинский О. Б.* Нефтегазовый комплекс мира. М.: Нефть и газ, 2006. 636 с.
8. *Мановян А. К.* Технология переработки природных энергоносителей. М.: Химия: Колос, 2004. 456 с.
9. *Берлин М. А.* Квалифицированная первичная переработка нефтяных и природных углеводородных газов / М. А. Берлин, В. Г. Горяченков, В. П. Капралов. Краснодар: Советская Кубань, 2012. 520 с.
10. *Бекирев Т. М.* Технология обработки газа и конденсата / Т. М. Бекирев, Г. А. Ланченков. М.: Недра, 1999. 595 с.
11. *Вяхирев Р. И.* Теория и опыт добычи газа / Р. И. Вяхирев, Ю. П. Коротаев, Н. И. Кабанов. М.: Недра, 1998. 479 с.
12. *Алексеев С. З.* Очистка природного газа алканоламинами от сероводорода, диоксида углерода и других примесей / С. З. Алексеев, А. И. Афанасьев, Н. А. Кисленко, К. Д. Корнеев. М.: ИРЦ «Газпром», 1999. 42 с.
13. *Истомин В. А.* Применение гликолей для абсорбентной осушки природных газов / В. А. Истомин, М. В. Елистратов, А. В. Елистратов. М.: ИРЦ «Газпром», 2004. 168 г.
14. *Зиберт Г. К.* Перспективные технологии и оборудование для подготовки и переработки углеводородных газов и конденсатов. М.: Недра, 2005. 368 с.
15. *Кидни А. Дж.* Основы переработки газа / А. Дж. Кидни, У. Парриш, Д. Макартни ; пер. с англ. ; под ред. О. П. Лыкова, И. А. Голубевой. 2-е изд.. СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. 664 с.

16. *Капустин В. Н.* Химия и технология переработки нефти / В. Н. Капустин, М. Г. Рудин. М: Химия, 2013. 495 с.
17. *Алехина М. Б.* Промышленные адсорбенты. М.: РХТУ, 2007. 116 с.
18. *Швыдкий В. С., Ладыгичев М. Г.* Очистка газов. Справочное издание / В. С. Швыдкий, М. Г. Ладыгичев. М.: Теплоэнергетик, 2002. 640 с.
19. *Гайле А. А.* Нефтегазовый комплекс России и первичная переработка нефти / А. А. Гайле, Н. В. Кузичкин, Н. В. Лисицын, М. А. Лебедский-Тамбиев. СПб : Химиздат, 2016. 448 с.
20. *Жданова Н. В.* Осушка углеводородных газов / Н. В. Жданова, А. Л. Халиф. М.: Химия, 1984. 192 с.
21. *Соколов О. А.* Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением / О. А. Соколов, М. А. Бестужев, Т. В. Тихомолова. М.: Недра, 1972. 275 с.
22. *Рачевский Б. С.* Сжиженные углеводородные газы. М.: Нефть и газ, 2009. 640 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

ТАБЛИЦА 1

Технические требования на ШФЛУ (по ТУ 38.101524–93)

№ п/п	Показатели	Норма по маркам		
		А	Б	В
1	Углеводородный состав, % мас.:			
	сумма углеводородов C_1–C_2, не более	3	5	–
	C_3, не менее	15	–	–
	сумма углеводородов C_4–C_5, не менее	45	40	35
	сумма углеводородов C_{6+}, не более	11	25	50
2	Содержание сероводорода и меркаптановой серы, % мас., не более	0,025	0,05	0,05
	в том числе сероводорода, не более	0,003	0,003	0,003
3	Содержание взвешенной воды	Отсутствие		
4	Содержание щелочи	Отсутствие		

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические показатели сжиженных газов по ГОСТ 20448–90

№ п/п	Показатели	Норма по маркам		
		ПТ	СПБТ	БТ
1	Доля компонентов, % мас.:	Не нормируется		
	метан, этан, этилен (в сумме)			
	Пропан, пропилен, не менее (в сумме)	75	Не нормируется	
	Бутаны и бутилены (в сумме):			
	не менее	Не норми-	–	60
	не более	руется	60	–
2	Объемная доля жидкого остатка, %, не более	0,7	1,6	1,8
3	Давление насыщенных паров (избыточное) при температуре 45 °С, не более	1,6	1,6	1,6
4	Доля сероводорода и меркаптановой серы, % мас., не более	0,013	0,013	0,013
5	Содержание свободной воды и щелочи	0,003	0,003	0,003

ТАБЛИЦА 3

Технические условия на сжиженные газы, поставляемые на экспорт (по ГОСТ 21443–75 с изменениями 1–6)

№ п/п	Показатели	Норма по маркам		
		Пропана технического (ПТ)	Бутана технического (БТ)	Смеси ПБТ
1	Углеводородный состав, % мас.:			
	метан + этан, не более	2	–	4
	пропан:			
	не более	–	1	–
	не менее	95	–	40
	сумма бутанов:			
	не более	5	–	60
	не менее	–	98	–
	в том числе			
	н-бутан, не менее	–	96	–
	изо-бутан, не более	–	2	–
	непредельные углеводороды, не более	2	Отсутствие	2
2	Жидкий остаток (включая C_{5+}) при 20 °С, % об., не более	Отсутствие	2	2
3	Давление насыщенных паров при 45 °С, МПа, не более	1,6	1,6	1,6
4	Содержание общей серы для газа, % мас.	0,01	0,005	0,01
5	Содержание метанола, % мас., не более	0,005	0,005	0,005

Примечание. 1. Не допускается содержание свободной воды, щелочи, выдерживает испытание на медную пластинку (для неодорированного газа). Кроме того, допускается по согласованию с потребителем изменение соотношения содержания пропана и бутана в смеси. Одоризация сжиженного углеводородного газа проводится по согласованию с потребителем.

2. В настоящее время является Межгосударственным стандартом стран СНГ в соответствии с изменением № 6, принятым Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 8 от 12.10.95, см. ИУС, № 6, 1996).

ТАБЛИЦА 4

Технические требования на сжиженные углеводородные газы, применяемые как моторное топливо

№ п/п	Показатели	Норма	
		Марка ПА	Марка ПБА
1	Состав, % мас.:		
	сумма метана и этана	Не нормируется	
	пропан	90±10	50±10

Продолжение табл. 4

№ п/п	Показатели	Норма	
		Марка ПА	Марка ПБА
	сумма углеводородов C_{4+}	Не нормируется	
	сумма непредельных углеводородов, не более	6	6
2	Жидкий остаток при температуре 40 °С, об. %	Отсутствует	
3	Давление насыщенных паров, избыточное, МПа, при температуре:		
	45 °С, не более	–	1,6
	–20 °С, не менее	–	0,07
	–40 °С, не менее	0,07	–
4	Содержание сернистых соединений, % мас., не более	0,01	0,01
	в том числе сероводорода, не более	0,003	0,003

ТАБЛИЦА 5

Технические требования на этановую фракцию (по ТУ 38.101489–79)

Состав, % мас.	Норма по маркам		
	Высшая	А	Б
Метан, не более	2	2	20
Этан, не менее	96	95	60
Пропан, не более	2	3	Не нормируется
Сумма C_{4+}, не более	Не нормируется	Не нормируется	2
Диоксид углерода, не более	0,01	0,01	Не нормируется
Сероводород, не более	0,002	0,002	0,002

ТАБЛИЦА 6

Технические требования на сжиженный этан (по ТУ 51–03–09–87)

Состав, % мас.	Норма
Этан, не менее	99,5
Метан, не более	0,1
Сумма кислорода и азота, не более	0,15
Сумма углеводородов C_{3+}, не более	0,25

ТАБЛИЦА 7

Технические требования на фракцию пропановую (по ТУ 38.101490–89)

Состав, % мас.	Норма по маркам	
	А	Б
Сумма углеводородов C_1 и C_2, не более	2	4
Сумма углеводородов C_3, не менее	96	90
в том числе пропилена, не более	0,2	10
Сумма углеводородов C_4, не более	3	10
Сумма углеводородов C_{5+B}, не более	Отсутствуют	1
Сероводород, % мас., не более	0,003	0,003

ТАБЛИЦА 8

Технические требования на фракцию бутановую (по ТУ 38.101497–70)

Состав, % мас.	Норма по маркам			
	Высшая	А	Б	В
Пропан, не более	0,3	0,5	1	1
Изо-бутан, не более	0,9	1,5	4	Не нормируется
Сумма бутиленов, не более	0,5	1	1	2
Нормальный бутан, не менее	98,6	97,5	94	88
Сумма углеводородов C_{5+}, не более	0,4	0,6	2,5	5
Сероводород (и меркаптановая сера), не более	0,005	0,005	0,01	0,01

ТАБЛИЦА 9

Требования к характеристикам автомобильного бензина*

Характеристика автомобильного бензина	Нормы в отношении			
	Класса 2	Класса 3	Класса 4	Класса 5
Массовая доля серы, мг/кг, не более	500	150	50	10
Объемная доля бензола, %, не более	5	1	1	1
Концентрация железа, мг/дм^3, не более	Отсутствует			
Концентрация марганца, мг/дм^3, не более	Отсутствует			
Концентрация свинца, мг/дм^3, не более	Отсутствует			
Массовая доля кислорода, %, не более	–	2,7	2,7	2,7
Объемная доля углеводородов, %, не более:				
ароматических	–	42	35	35
олефиновых	–	18	18	18

Продолжение табл. 9

Характеристика автомобильного бензина	Нормы в отношении			
	Класса 2	Класса 3	Класса 4	Класса 5
Октановое число:				
по исследовательскому методу, не менее	92	95	95	95
по моторному методу, не менее	83	85	85	85
Давление паров, кПа, не более				
в летний период	–	45–80	45–80	45–80
в зимний период	–	50–100	50–100	50–100
Объемная доля оксигенатов, %, не более:				
метанола	–	Отсутствует		
этанола	–	5	5	5
изо-пропанола	–	10	10	10
трет-бутанола	–	7	7	7
изо-бутанола	–	10	10	10
Эфиров, содержащих 5 или более атомов углерода в молекуле	–	15	15	15
Других оксигенатов (с температурой конца кипения не выше 210 °С)	–	10	10	10

* Постановление Правительства РФ от 28.02.2008 № 118 об утверждении технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» (для таблиц 9–14).

ТАБЛИЦА 10

Требования к характеристикам дизельного топлива*

Характеристика дизельного топлива	Нормы в отношении			
	Класса 2	Класса 3	Класса 4	Класса 5
Массовая доля серы, мг/кг, не более	500	350	50	10
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже:				
дизельного топлива, за исключением дизельного топлива для арктического климата	40	40	40	40
дизельного топлива для арктического климата	30	30	30	30
Фракционный состав – 95 % объемных перегоняется при температуре, °С, не выше	360	360	360	360
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, %, не более	–	11	11	11
Цетановое число, не менее	45	51	51	51
Цетановое число для дизельного топлива для холодного и арктического климата, не менее	–	47	47	47
Предельная температура фильтруемости, °С, не выше:				
дизельного топлива для холодного климата	–20	–20	–20	–20
дизельного топлива для арктического климата	–38	–38	–38	–38
смазывающая способность, мкм, не более	–	460	460	460

ТАБЛИЦА 11

Требования к характеристикам топочного мазута*

Характеристика топочного мазута	Нормы
Массовая доля серы, %, не более	3,5
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	90

ТАБЛИЦА 12

Требования к характеристикам топлива для реактивных двигателей*

Характеристика топлива для реактивных двигателей	Нормы в отношении	
	Летательных аппаратов с дозвуковой скоростью полета	Летательных аппаратов со сверхзвуковой скоростью полета
Кинематическая вязкость при температуре –20 °С, $мм^2/с$, не более	8	16
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	–50	–50
или		
Температура замерзания, °С, не выше	–47	–47
Содержание механических примесей и воды	Отсутствие	Отсутствие
Фракционный состав, °С:		
10 % отгоняется при температуре, не выше	205	220
90 % отгоняется при температуре, не выше	300	290
Остаток от разгонки, %, не более	1,5	Не нормируется
Потери от разгонки, %, не более	1,5	Не нормируется
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	20
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	28	28
Объемная доля ароматических углеводородов, %, не более	25	25
Содержание фактических смол, $мг/100\ см^3$, не более	7	7
Массовая доля общей серы, %, не более	0,25	0,1
Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,003	0,001
Термоокислительная стабильность при контрольной температуре, °С, не ниже	260	275
Перепад давления на фильтре, мм рт. ст., не более	25	25
Цвет отложений на трубке, баллы по цветовой шкале (при отсутствии нехарактерных отложений), не более	3	3
или		
Термоокислительная стабильность в динамических условиях, °С:		
температура начала образования отложений, не ниже	80	150
индекс термостабильности, не более	6	2

Продолжение табл. 12

Характеристика топлива для реактивных двигателей	Нормы в отношении	
	Летательных аппаратов с дозвуковой скоростью полета	Летательных аппаратов со сверхзвуковой скоростью полета
Скорость забивки контрольного фильтра, кПа/мин, не более	0,5	0,2
Удельная электрическая проводимость, пСм/м:		
без антистатической присадки, не более	10	10
с антистатической присадкой	50–600	50–600

ТАБЛИЦА 13

Требования к характеристикам авиационного бензина*

Характеристики авиационного бензина	Нормы
Октановое число (бедная смесь), не менее	91
Сортность (богатая смесь), не менее	115
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	–60
Содержание механических примесей и воды	Отсутствие
Давление насыщенных паров, кПа	29,3–49
Фракционный состав, °С:	
10 % отгоняется при температуре, не выше	82
50 % отгоняется при температуре, не выше	105
90 % отгоняется при температуре, не выше	170
Остаток от разгонки, %, не более	1,5
Потери от разгонки, %, не более	1,5
Содержание фактических смол, мг/100 см^3, не более	3
Массовая доля общей серы, %, не более	0,05
Цвет	Зеленый

ТАБЛИЦА 14

Требования к характеристикам судового топлива*

Характеристики судового топлива	Нормы
Массовая доля серы, %, не более	3,5 (до 31 декабря 2010 г.) 2 (до 31 декабря 2012 г.) 1,5 (с 1 января 2013 г.)
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	62

* Постановление Правительства РФ от 28.02.2008 № 118 об утверждении технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» (для таблиц 9–14).

Часть II

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Глава 5

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ И ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

165

Глава 6

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

221

Глава 7

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ (ПЛАТФОРМИНГ)

240

Глава 8

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

261

Глава 9

ДЕГИДРИРОВАНИЕ И ДЕГИДРОЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

274

Глава 10

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ И ИЗОПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. *о*-АЛКИЛИРОВАНИЕ

299

Глава 11

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ И ДИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

322

Глава 12

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ (МЕТАТЕЗИС) ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

348

Глава 13

ГИДРАТАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

351

Глава 14

ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗАХ

356

Глава 15

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

438

Глава 16

НИТРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

453

Глава 17

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕЗ-ГАЗА, ВОДОРОДА И ОКСИДА УГЛЕРОДА

461

Глава 18

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

476

Глава 19

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

494

Глава 20

КОНДЕНСАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ОЛЕФИНОВ С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ. ПРОИЗВОДСТВО ИЗОПРЕНА

509

Глава 21

ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА В СЕРУ (ПРОЦЕСС КЛАУСА)

515

Глава 22

СУЛЬФИРОВАНИЕ И СУЛЬФАТИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

524

Глава 5

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ И ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

5.1. НАЗНАЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РАСЩЕПЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В промышленности термические процессы расщепления природных и попутных углеводородных газов, различных фракций нефти, предназначенных для получения моторных топлив, смазочных масел, нефтяного кокса, а также сырья для химической и нефтехимической промышленности (ацетилен, олефины, диеновые и ароматические углеводороды и другие продукты) представляют большой интерес.

Термические процессы в зависимости от температуры реакции условно можно разделить на термический крекинг, проводимый при 400–600 °С, пиролиз – при 700–900 °С и высокотемпературный пиролиз – при 1000–1500 °С.

Впервые научные представления о термических процессах превращения нефтяного сырья были изложены русским ученым, инженером-технологом *А. А. Летним* в 1873–1878-х гг., работавшим в Санкт-Петербургском технологическом институте. В 1877 г. департамент торговли и мануфактуры выдал ему привилегию (патент) на метод получения ароматических углеводородов из нефти и мазута. Основные технические принципы крекинга нашли отражение в патенте, выданном в 1891 г. инженерам *В. Г. Шухову* и *С. П. Гаврилову*.

В результате пирогенетического разложения фракций кавказских нефтей А. А. Летний впервые выделил бензол, толуол, ксилолы, антрацен и бутадиен. По его проектам в России были построены заводы по производству светлых нефтепродуктов.

К началу XX в. относится интенсивное промышленное освоение термического крекинга, когда в связи с развитием автомобильного транспорта значительно возрос спрос на бензин.

В настоящее время термический крекинг, осуществляемый при температурах от 420 до 550 °С при атмосферном и повышенном давлении, применяется для превращения гудрона в котельное топливо с низкой вязкостью и температурой застывания (висбрекинг), для получения высокоароматизированного сырья, используемого в производстве технического углерода (сажи). Термический крекинг твердого или мягкого парафина при

550 °С осуществляют в промышленности при получении жидких олефиновых углеводородов с прямой цепью из 5–20 атомов углерода. Олефины C_{10}–C_{18} идут на производство поверхностно-активных веществ.

Первые установки пиролиза углеводородного сырья (в частности, углеводородных газов) в трубчатых печах, специально предназначенных для получения низших олефинов, были построены в США в 1930-х гг. В 1920 г. Union Carbide и Carbon Co построили пилотную установку пиролиза этана и пропана, они же позже разработали пиролиз газойля. В 1940–1950-х гг. в странах Западной Европы, Японии и нашей стране также получило развитие производство низших олефиновых углеводородов пиролитическим разложением газообразных насыщенных углеводородов C_2–C_4 и жидких нефтепродуктов в трубчатых печах.

Средняя мощность установок пиролиза в середине 1950-х гг. составляла 10–50 тыс. т этилена в год. Среди установок, введенных в строй за последние годы, кроме гигантов по 620 тыс. т этилена в год (обе в Техасе), 600 тыс. т этилена в год (Антверпен и Ишихара), мощность, как правило, не превышает 350–450 тыс. т. В XXI в. планируется строительство пиролизных установок мощностью 1 млн т. в год и выше (Катар, Китай, Россия и др.). Пиролизом прямогонного бензина на установке мощностью 300 тыс. т этилена в год наряду с этиленом получается 130–140 тыс. т пропилена, 110–120 тыс. т бензола, 40–45 тыс. т бутадиена, 45–50 тыс. т бутиленов, 8–10 тыс. т циклопентадиена, 45 тыс. т сырья для производства технического углерода. Ниже приводится примерный состав жидких продуктов пиролиза бензиновой фракции, % (мас.):

Изопрен	2–2,5	Этилбензол	1,5–2,0
Циклопентадиен	3,5–4,5	Стирол	3–4
Бензол	26–33	Нафталин	3–6
Толуол	14–18	Алкилнафталин	1,5–3
Ксилолы	6–8		

В начале XXI в. мировой объем производства этилена превысил 100 млн т в год, пропилена – составил около 60 млн т в год. В дальнейшем намечается заметный рост производства этилена, пропилена и других углеводородов.

Основное количество этилена и пропилена за рубежом получается на установках производительностью по этилену 300–600 тыс. т в год.

В России общий объем производства этилена к концу XX в. составил около 1900 тыс. т в год, а пропилена – 830 тыс. т в год. Крупнейшие установки пиролиза производительностью по этилену 300–600 тыс. т в год находятся на таких предприятиях, как АО «Нижнекамскнефтехим», АО «Казаньоргсинтез», ООО «Сибур-Кстово», АО «Ангарская нефтехимическая компания», АО «Салаватнефтеоргсинтез», ПО «Ставролен», АО «Томскнефтехим». На этих предприятиях в сумме вырабатывается около 90 % этилена. В общем в России в начале XXI в. имелось 16 пиролизных установок на 10 предприятиях.

Этилен и пропилен предназначены главным образом для получения полимерных материалов (полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида), промежуточных продуктов и растворителей (этилбензола, изопропилбензола, этиленгликоля, этанола, изопропанола, глицерина, ацетальдегида, акрилонитрила, винилацетата и др.).

Диеновые углеводороды используются в синтезе различных полимеров. Бензол и его гомологи применяются в процессах гидрирования, окисления, алкилирования и других для получения мономеров и полупродуктов органического синтеза.

Процесс пиролиза является эндотермическим и относится к числу высокоэнергоемких производств, в которых большое значение имеет утилизация теплоты отходящих газов. Реакция проводится в присутствии водяного пара в трубчатых печах при 850–900 °С и времени пребывания сырья в реакционной зоне 0,1–0,4 с и ниже. В печах USC фирмы Stone and Webster и печах последних вариантов GK фирмы KTI время пребывания сырья не превышает 0,2–0,3 с, в печах Millisecond фирмы Kellog – 0,1 с. Небольшое парциальное давление углеводородов, дополнительная подача водяного пара 25–100 % от веса сырья, быстрая «закалка» реакционных газов с целью подавления вторичных реакций, ужесточение режима по температуре и времени пребывания позволяют повысить выход низших олефиновых углеводородов, в частности этилена, до 35 %. Тепловой КПД печей достигает 94 %.

Необходимость расширения сырьевой базы, сокращения удельного расхода сырья, а также удельных энергетических и материальных затрат привело к разработке новых процессов пиролитического разложения нефтепродуктов, в частности мазута, вакуумного газойля и самой нефти. К числу таких процессов можно отнести пиролиз в присутствии гетерогенных катализаторов (оксидов металлов переменной валентности, оксидов и алюминатов щелочных и щелочноземельных металлов и редкоземельных элементов), высокотемпературный пиролиз с использованием газообразных теплоносителей (водорода, водяного пара, дымового газа), пиролиз с применением инициаторов радикального типа, в расплаве металлов и их солей, различные термоконтактные процессы, пиролиз, инициированный пламенем. В последнем случае, как показано В. М. Потехиным и В. В. Макаровым, при пиролизе гидроочищенного дизельного топлива выход этилена превышает 35 %, а степень газообразования – 80 %.

Особую разновидность пиролиза представляет высокотемпературный пиролиз метана, который проводится при температурах до 1500 °С и времени пребывания сырья в реакционной зоне 0,01–0,001 с. Процесс предназначается для получения ацетилена, водорода и технического углерода (сажи). По способу подвода теплоты для проведения высокоэндотермической реакции пиролиза углеводородов в ацетилен, а не только метана, различают четыре метода: регенеративный пиролиз в печах с огнеупорной насадкой, электрокрекинг углеводородного сырья в вольтовой дуге, гомо-

генный пиролиз сырья в потоке горячего топочного газа, имеющего температуру около 2000 °С, и окислительный пиролиз метана, при котором экзотермическая реакция горения углеводорода совмещена с эндотермическим процессом пиролиза в одном аппарате. Наиболее экономически оправданным является окислительный пиролиз. Процесс окислительного пиролиза метана проводят в автотермическом режиме. Для поддержания температуры около 1500 °С, необходимой для разложения метана в ацетилен,

$$2CH_4 \longrightarrow CH{\equiv}CH + 3H_2$$

соотношение начальных объемов CH_4 и O_2 должно составлять 100:(60–65). При нормальном режиме окислительного пиролиза на горение расходуется 55 % метана, на образование C_2H_2 – 23–25 %, на образование сажи – около 4 %. Степень конверсии метана достигает 90 %, а кислорода – практически количественная.

5.2. ТЕРМОДИНАМИКА КРЕКИНГА И ПИРОЛИЗА

Реакции крекинга и пиролиза углеводородов и их смесей являются эндотермическими и при малых степенях превращения сводятся главным образом к расщеплению С—С-связей и С–Н-связей:

$$C_{n+m}H_{2(n+m)+2} \rightleftharpoons C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m}$$

$$C_{n+m}H_{2(n+m)+2} \rightleftharpoons C_{n+m}H_{2(n+m)} + H_2$$

При относительно невысоких температурах (400–600 °С) молекулярные продукты образуются главным образом путем разрыва С–С-связи, при повышенных температурах (выше 650–700 °С) число разрываемых С–С-связей на каждую молекулу растет и происходит также разрыв по С–Н-связям.

С возрастанием конверсии образующиеся олефины вступают во вторичные реакции: разложение, изомеризацию, алкилирование, полимеризацию, циклизацию, конденсацию и т. д. Конкуренцию возможных реакций можно оценить на основании термодинамического анализа, используя стандартные значения энергии Гиббса образования углеводородов (кДж/моль) в зависимости от температуры (К), например:

Метан	$\Delta G^\circ_T = -87{,}5 + 0{,}13T$
Этан	$\Delta G^\circ_T = -103{,}0 + 0{,}21T$
Пропан	$\Delta G^\circ_T = -126{,}0 + 0{,}33T$
н-Бутан	$\Delta G^\circ_T = -152{,}8 + 0{,}42T$
н-Гексан	$\Delta G^\circ_T = -202{,}6 + 0{,}62T$
Парафины ($n > 2$)	$\Delta G^\circ_T = -52{,}8 - 24{,}7n + 0{,}63nT$
Ацетилен	$\Delta G^\circ_T = 224{,}4 - 0{,}04T$
Бутадиен	$\Delta G^\circ_T = 94{,}1 + 0{,}17T$
Бензол	$\Delta G^\circ_T = 64{,}5 + 0{,}21T$
Толуол	$\Delta G^\circ_T = 26{,}4 + 0{,}29T$
Стирол	$\Delta G^\circ_T = 427{,}3 + 0{,}25T$
Этилен	$\Delta G^\circ_T = -40{,}6 + 0{,}08T$
Пропилен	$\Delta G^\circ_T = 2{,}5 + 1{,}7T$

Бутен-1	$\Delta G^\circ_T = -19{,}7 + 0{,}29T$
Изо-бутилен	$\Delta G^\circ_T = -38{,}1 + 0{,}29T$
Гексен	$\Delta G^\circ_T = -69{,}9 + 0{,}50T$
Олефины ($n > 2$)	$\Delta G^\circ_T = 79{,}8 - 24{,}7n - 0{,}17T + 0{,}13nT$
Циклопентан	$\Delta G^\circ_T = -109{,}7 + 0{,}46T$
Нафталин	$\Delta G^\circ_T = 119{,}7 + 0{,}17T$

Как следует из приведенных данных, термодинамическая стабильность углеводородов, кроме ацетилена, с ростом температуры понижается, и тем заметнее, чем выше молекулярная масса углеводорода. Термодинамическая стабильность возрастает при переходе от парафиновых и нафтеновых углеводородов к олефиновым, диеновым и ароматическим. Парафины и нафтены наиболее термодинамически устойчивы приблизительно до 700 К. Олефины термодинамически неустойчивы при 300–1200 К, но при низких температурах они могут образовываться из соответствующих *н*-парафинов. При высоких температурах вероятность перехода парафинов в олефины возрастает. То же справедливо и при образовании ароматических углеводородов. Кроме того, при всех температурах для термических процессов возможно увеличение образования поликонденсированных ароматических углеводородов, но не наоборот. С увеличением температуры и времени пребывания сырья в реакционной зоне заметную роль начинают играть реакции крекинга до углерода (сажи) и водорода.

С ростом температуры увеличивается стабильность диенов, которые образуются из олефиновых углеводородов при повышенных температурах. Ацетилен образуется из метана или этана при температуре выше 1200 К.

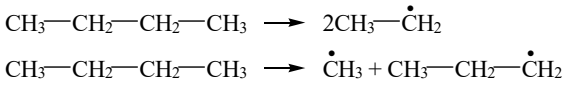
Можно показать, рассчитав равновесный состав реакционной смеси, что для условий крекинга и пиролиза ($T > 700$ К) результаты термического процесса (состав реакционной смеси) определяются не термодинамическими, а кинетическими ограничениями. От относительных скоростей первичных и вторичных реакций образования молекулярных продуктов зависит состав фактически накапливающихся продуктов превращения углеводородов. Для получения максимального выхода олефинов необходимо реакцию крекинга (пиролиза) прерывать в момент, когда конечное равновесное состояние системы еще не достигнуто, а концентрация олефинов наибольшая. В этом случае удается свести к минимуму долю вторичных реакций, ведущих к смоло- и коксообразованию, и в целом контролировать и оптимизировать процесс, используя сведения о кинетических параметрах элементарных реакций. Кинетические параметры некоторых реакций пиролиза углеводородов представлены в Приложении II.

5.3. ХИМИЯ И МЕХАНИЗМ КРЕКИНГА (ПИРОЛИЗА) УГЛЕВОДОРОДОВ

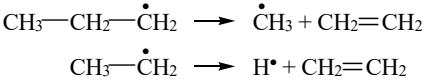
Парафиновые углеводороды

Термическое расщепление насыщенных углеводородов происходит по радикально-цепному механизму, предложенному Райсами и Герцфельдом. Термическое разложение, например, *н*-бутана включает следующие стадии:

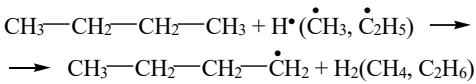
Зарождение цепи:

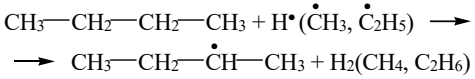


Пропильный и этильный радикалы далее склонны к β-распаду:

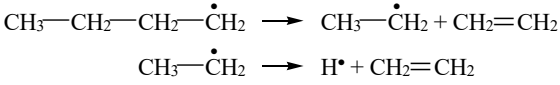


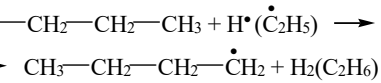
Низкомолекулярные радикалы $\dot{C}H_3$ и $\dot{C}_2H_5$ и атом водорода активно вступают в реакцию с молекулами *н*-бутана с образованием первичного и вторичного бутильных радикалов:

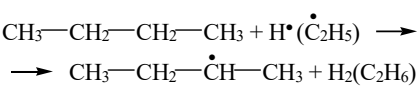


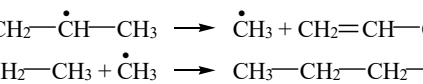


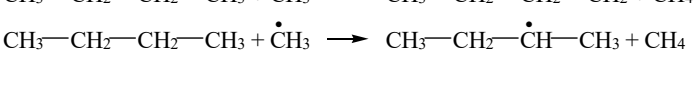
Продолжение (развитие) цепи. Реакции протекают по двум маршрутам путем превращения первичного и вторичного бутильных радикалов:











Обрыв цепи:

$$2\dot{C}_2H_5 \longrightarrow H\text{-}C_4H_{10} \text{ (рекомбинация)}$$

$$2\dot{C}_2H_5 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + C_2H_6 \text{ (диспропорционирование)}$$

На стадии обрыва цепи не учтены реакции с участием $H^{\bullet}$ и $\dot{C}H_3$, так как они по реакционной способности превосходят радикал $\dot{C}_2H_5$ и быстро вступают в реакции на стадии продолжения цепи.

При больших длинах цепей продукты крекинга (пиролиза) образуются главным образом на стадии продолжения цепи. При расщеплении *н*-бутана образование продуктов протекает по трем маршрутам, один из которых нецепной (образование C_2H_4 и C_2H_6 в одной стадии), а значит, стехиометрические уравнения можно записать тремя итоговыми уравнениями:

$$н\text{-}C_4H_{10} \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + C_2H_6$$

$$н\text{-}C_4H_{10} \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_3 + CH_4$$

$$н\text{-}C_4H_{10} \longrightarrow 2CH_2{=}CH_2 + H_2$$

При коротких длинах кинетических цепей заметный вклад в образование продуктов вносит реакция диспропорционирования этильных радикалов с образованием этана и этилена.

Зная наиболее вероятные направления распада различных радикалов, константы скоростей продолжения цепи и рекомбинации (диспропорционирования) радикалов, в принципе можно определить скорость крекинга (пиролиза), а также состав получаемых продуктов.

Крекинг *н*-бутана при 550 °С приводит в начале реакции (до конверсии 20 %) к смеси продуктов следующего состава, % (об.):

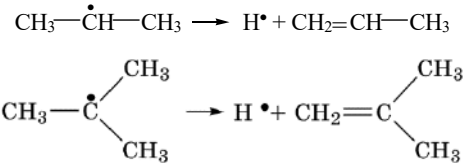
$$H_2 - 3;\ CH_4 - 34;\ C_2H_4 - 15;\ C_2H_6 - 14;\ C_3H_6 - 34$$

Низкое содержание в продуктах крекинга водорода позволяет сделать заключение, что распад этильного радикала протекает в незначительной степени и маршрут реакции, описываемый третьим итоговым уравнением, играет несущественную роль при термическом распаде *н*-бутана.

При пиролизе любых парафиновых углеводородов стадией зарождения цепи является распад молекулы на два радикала с разрывом С–С-связи:

$$C_{N+M}H_{2(N+M)+2} \longrightarrow \dot{C}_NH_{2N+1} + \dot{C}_MH_{2M+1}$$

Образовавшиеся радикалы, которые по молекулярной массе больше, чем $\dot{C}H_3$ и $\dot{C}_2H_5$, как правило, распадаются по β-правилу с образованием этилена и радикала с меньшей молекулярной массой и т. д. с образованием в конечном итоге радикалов $\dot{C}H_3$ или $\dot{C}_2H_5$. Вклад реакции β-распада по С—Н-связи играет малую роль за исключением β-распада *изо*-пропильного и *трет*-бутильного радикалов:

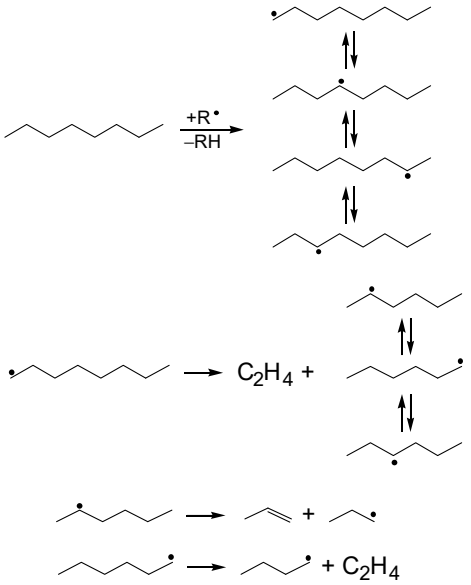


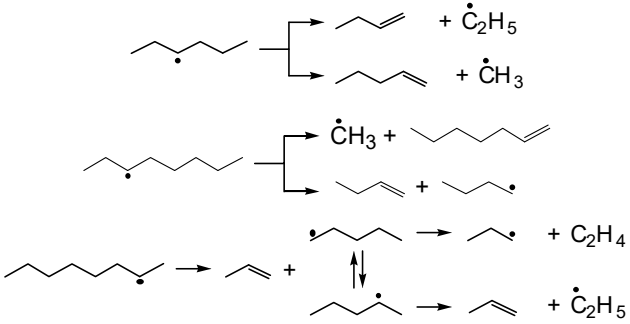
Относительные скорости отрыва атома водорода радикалом от первичного (1°), вторичного (2°) и третичного (3°) углеродных атомов при различных температурах представлены ниже:

T, °C	1°	2°	3°
300	1	3,0	33
600	1	2,0	10
1000	1	1,6	5

В схеме реакций крекинга (пиролиза) алканов необходимо также учитывать 1,4-, 1,5-, 1,6-изомеризацию углеводородных радикалов: первичных радикалов во вторичные, а вторичных в третичные радикалы. Реакции изомеризации экзотермичны (20–30 кДж/моль), следовательно, с повышением температуры равновесная концентрация вторичных радикалов снижается, что способствует росту скорости образования этилена.

При крекинге (пиролизе) парафиновых углеводородов C_8 и выше возникает несколько вариантов взаимной изомеризации алкильных радикалов, например, в случае октана:





При понижении парциального давления парафиновых углеводородов в реакционной зоне путем их разбавления водяным паром повышается роль мономолекулярных реакций распада алкильных радикалов по сравнению с бимолекулярными реакциями замещения для этих радикалов, в результате чего растет выход низших олефинов – этилена и пропилена.

Разница в энергиях активации распада и замещения для низших алкильных радикалов составляет около 90–100 кДж/моль.

При разбавлении сырья водяным паром снижается вклад вторичных бимолекулярных реакций между образовавшимися высокореакционноспособными олефинами и диеновыми углеводородами (реакция диенового синтеза, полимеризации).

Для получения высокого выхода этилена и пропилена при пиролизе требуется высокая температура и, соответственно, малое время пребывания сырья в реакционной зоне, а также разбавление сырья водяными парами (понижение парциального давления сырья), т. к. повышается роль мономолекулярных реакций распада алкильных радикалов. Особенностью крекинга высших нормальных парафиновых углеводородов является то, что при небольшой конверсии углеводорода в заметных количествах образуются α-олефины. Чем выше молекулярная масса α-олефина, тем при прочих равных условиях выше его выход.

При снижении температуры и увеличении давления процесса с реакциями образования α-олефинов начинают конкурировать реакции отрыва водорода с участием высших алкильных радикалов. В результате часть α-олефинов заменяется на насыщенные углеводороды.

Крекинг (пиролиз) характеризуется самоторможением с глубиной протекания процесса. Самоторможение, в частности, связано с заменой активных радикалов ($H^{\bullet}$, $C^{\bullet}H_3$), ведущих цепной процесс, на менее активные радикалы, например аллильные.

Переход в область высокотемпературного пиролиза углеводородов сопровождается изменением механизма и кинетики реакции. При температуре выше 1000 °С пиролиз парафиновых углеводородов теряет характер цепного неразветвленного процесса. Скорость процесса уже определяется не

стационарными концентрациями радикалов, а исключительно скоростью диссоциации пиролизуемого углеводорода по связям С–С и С–Н. Механизм высокотемпературного пиролиза парафиновых углеводородов неясен. Даже при пиролизе простейшего углеводорода метана, описываемого схемой Косселя:

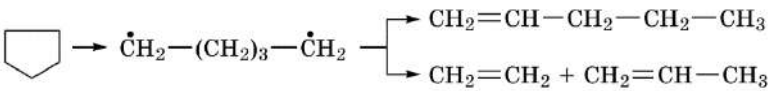
$$CH_4 \longrightarrow C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow C + H_2,$$

предлагаются различные механизмы образования продуктов.

Циклопарафиновые углеводороды

В состав нефтяного сырья входят циклопентан, циклогексан и их алкилзамещенные производные. Основными продуктами пиролитического разложения циклопентана являются этилен и пропилен, а при большой степени конверсии – циклопентадиен.

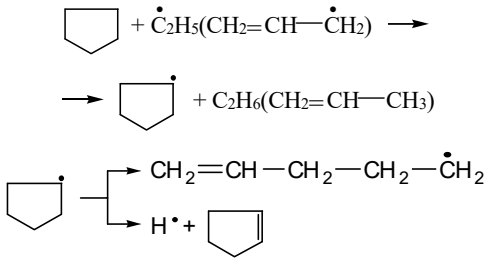
Реакция разложения циклопентана протекает по радикальному нецепному и цепному механизмам. Нецепной путь распада молекулы можно представить схемой:



Образовавшийся пентен-1 распадается по наиболее слабой С–С-связи на свободные радикалы:

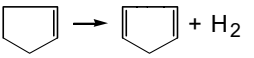
$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 + CH_3{-}\dot{C}H_2$$

В дальнейшем происходит радикально-цепное превращение циклопентана на стадии продолжения цепи следующим образом:

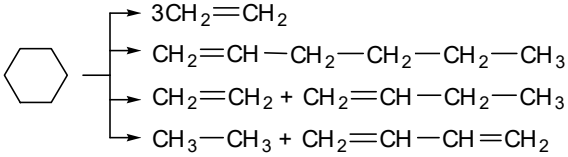


$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 + CH_2{=}CH_2$$

Циклопентен, по-видимому, превращается в циклопентадиен по согласованному молекулярному механизму с отщеплением водорода:

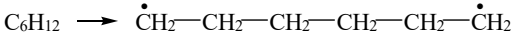


Циклогексан распадается по следующим направлениям:

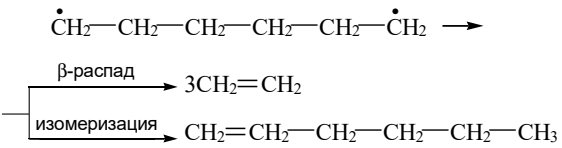


Образование продуктов происходит как по нецепному, так и по цепному механизму. Схема механизма пиролитического разложения циклогексана аналогична крекингу циклопентана и включает следующие реакции.

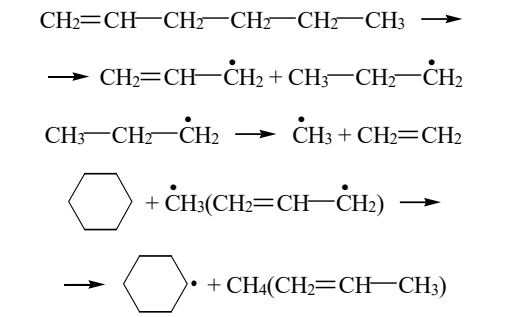
Первичный распад циклогексана по С–С-связи с образованием бирадикала:

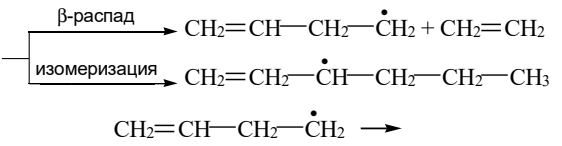


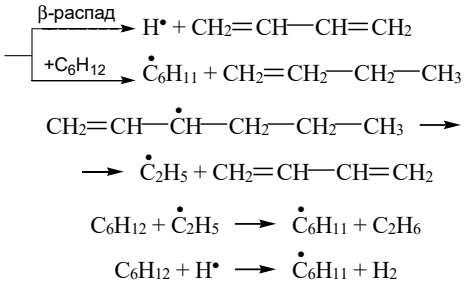
Превращение бирадикала в стабильные продукты:



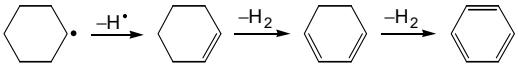
Образование олефинов также является причиной радикально-цепного распада молекулы циклогексана:





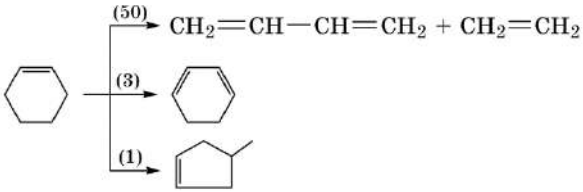


Образование бензола можно представить схемой



Циклогексан при крекинге не дает заметных количеств циклогексадиена и бензола.

Образующийся при термическом превращении циклогексана циклогексен распадается по трем основным направлениям (в скобках над стрелкой указаны относительные скорости при 527–627 °С):



При разложении метилциклопентана и метилциклогексана предпочтительной первичной реакцией является отрыв радикала C•H3. Образовавшиеся циклопентил- и циклогексил-радикалы далее превращаются в молекулярные продукты.

Алкилциклопентаны и алкилциклогексаны с боковой алкильной цепочкой, имеющей два и более атома углерода, распадаются в начальной стадии реакции по С–С-связи между первым и вторым от нафтенового кольца атомами углерода.

Бициклические нафтеновые углеводороды также подвергаются дециклизации, крекингу и дегидрированию.

Конденсированные нафтеновые углеводороды стабильнее, чем неконденсированные с тем же числом циклов (например, декалин по сравнению с дициклогенсаном или фенилдиклогексаном).

Олефиновые углеводороды

Термическое расщепление олефинов происходит по радикально-цепному механизму. Распад бутена-1 и алкенов-1 с более длинным неразветвленным алкильным заместителем приводит к образованию метана, этана, бутадиена и олефинов с меньшим числом атомов углерода в молекуле. В табл. 5.1. приведены данные о составе продуктов термического разложения олефинов C_4–C_7.

Как видно из табл. 5.1, с увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкена-1 выход этилена возрастает, а бутадиена – значительно снижается. Скорость термического распада этих олефинов при 1000 К примерно на порядок выше, чем соответствующих алканов, тогда как этилен и пропилен разлагаются со скоростью примерно на порядок меньшей, чем этан и пропан соответственно.

ТАБЛИЦА 5.1

Состав продуктов термического разложения нормальных алкенов C_4–C_7 при 650 °С

Углеводород	Степень превращения, %	Массовый выход продуктов, %							
		CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_6	1-C_4H_8	2-C_4H_8	1,3-C_4H_6	1-C_5H_{10}
Бутен-1	5–15	13	3	10	35	–	10	29	–
Пентен-1	3–27	5	5	27	30	13	–	20	–
Гексен-1	10–23	5	3	24	32	12	–	15	9
Гептен-1	7–14	4	3	35	23	19	–	8	8

Механизм термического расщепления пентена-1 можно описать как радикально-цепной, протекающий по следующей схеме.

Зарождение цепи:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH_2 \longrightarrow CH_3—\dot{C}H_2 + CH_2=CH—\dot{C}H_2$$

$$C_5H_{10} + \dot{C}_2H_5(CH_2=CH—\dot{C}H_2) \longrightarrow \dot{C}_5H_9 + C_2H_6(CH_2=CH—CH_3)$$

Продолжение цепи:

1-я цепь:

$$CH_3—CH_2—\dot{C}H—CH=CH_2 \longrightarrow \dot{C}H_3 + CH_2=CH—CH=CH_2$$

$$C_5H_{10} + \dot{C}H_3 \longrightarrow \dot{C}_5H_9 + CH_4$$

2-я цепь:

$$C_5H_{10} + CH_2=CH—\dot{C}H—CH_2—CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3—CH_2—CH_2—\dot{C}H—CH_3 + CH_2=CH—CH=CH—CH_3$$

$$CH_3—CH_2—CH_2—\dot{C}H—CH_3 \longrightarrow CH_3—\dot{C}H_2 + CH_2=CH—CH_3$$

$$C_5H_{10} + \dot{C}_2H_5 \longrightarrow \dot{C}_5H_9 + C_2H_6$$

$$C_5H_{10} + \dot{C}_2H_5 \longrightarrow CH_3—CH_2—CH_2—\dot{C}H—CH_3 + CH_2=CH_2$$

3-я цепь:

$$C_5H_{10} + \dot{C}_5H_9 \longrightarrow CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—\dot{C}H_2 + C_5H_8$$

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3—CH_2—\dot{C}H_2 + CH_2=CH_2$$

$$CH_3—CH_2—\dot{C}H_2 \longrightarrow \dot{C}H_3 + CH_2=CH_2$$

$$C_5H_{10} + \dot{C}H_3 \longrightarrow \dot{C}_5H_9 + CH_4$$

4-я цепь:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3—CH_2—\dot{C}H—CH_2—CH_3$$

$$CH_3—CH_2—\dot{C}H—CH_2—CH_3 \longrightarrow \dot{C}H_3 + CH_2=CH—CH_2—CH_3$$

$$C_5H_{10} + \dot{C}H_3 \longrightarrow \dot{C}_5H_9 + CH_4$$

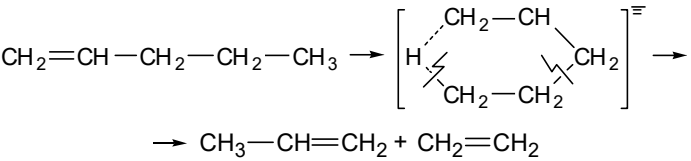
Обрыв цепи:

$$2\dot{C}_5H_9 \longrightarrow C_{10}H_{18}$$

$$2\dot{C}_5H_9 \longrightarrow C_5H_8 + C_5H_{10}$$

Предложенная схема радикально-цепного распада олефина качественно объясняет образование продуктов реакции.

Наряду с радикальным цепным механизмом может иметь место молекулярный распад (по согласованному механизму) олефиновых углеводородов. Прямое масс-спектрометрическое определение продуктов реакции распада пентена-1 позволило установить образование молекулярных продуктов (C_3H_6 и C_2H_4):



По аналогичному механизму протекает распад гексена-1 и, вероятно, высших α-олефинов.

Низшие олефины (этилен, пропилен) в условиях пиролиза подвергаются дегидрированию, димеризации, дегидроконденсации по радикально-цепному и нецепному механизмам.

Дегидрирование:

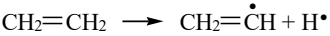
$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{> 1000\ ^\circ C} CH\equiv CH + H_2$$

$$CH_2=CH—CH_3 \xrightarrow{700–900\ ^\circ C} CH_2=C=CH_2 + H_2$$

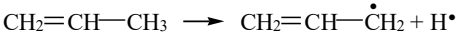
Цепной механизм складывается из следующих стадий.

Зарождение цепи:

При дегидрировании этилена:

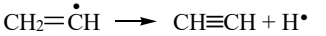


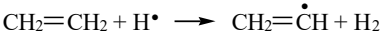
При дегидрировании пропилена:



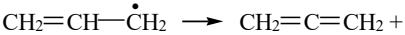
Продолжение цепи:

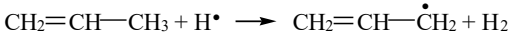
При дегидрировании этилена:





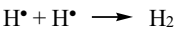
При дегидрировании пропилена:



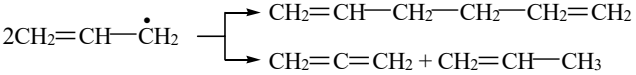


Обрыв цепи:

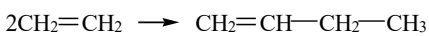
При дегидрировании этилена:



При дегидрировании пропилена:

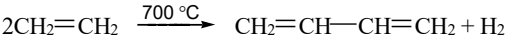


Димеризация этилена:

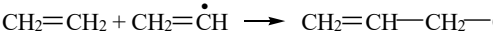


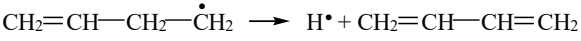
Реакция термодинамически возможна при атмосферном давлении до 500 °С.

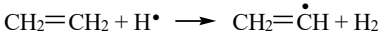
Дегидроконденсация этилена:



Возможно, что образующийся на стадии зарождения цепи винильный радикал $CH_2{=}\dot{C}H$ на стадии продолжения цепи вступает в реакцию присоединения по двойной связи молекулы этилена с последующим элиминированием водорода:







Пиролиз циклоалкенов (циклопентена, циклогексена) протекает по молекулярному механизму. Преобладающим направлением распада циклопен-

тена является дегидрирование до циклопентадиена. Предполагается, что молекулярное дегидрирование происходит в соответствии с правилами орбитальной симметрии Вудворда-Хоффмана по синхронному механизму через шестицентровое переходное состояние.

Циклогексен распадается по трем основным. Образование углеводородов C_1–C_5 незначительно.

Диеновые углеводороды в смеси с другими углеводородами при температуре пиролиза (700–900 °С) подвергаются различным реакциям, например изомеризации:

$$CH_2{=}C{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}CH$$

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

циклизации и распаду с образованием циклоолефинов (например, циклогексена), ароматических углеводородов, этилена и других низших углеводородов.

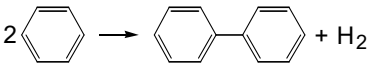
Ароматические углеводороды

Ароматические углеводороды, образующиеся при пиролизе алифатического и нафтенового сырья, достигают высоких концентраций лишь при сравнительно больших глубинах превращения. Они являются вторичными продуктами пиролиза. В образовании ароматических углеводородов принимают участие также низшие олефины, диены и ацетиленовые углеводороды по реакциям диенового синтеза, би- и олигоциклические нафтеновые углеводороды (А. Ф. Добрянский, 1921).

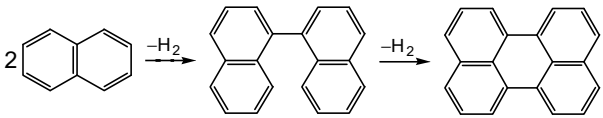
Образование ароматических углеводородов по реакциям диенового синтеза впервые было показано А. Ф. Добрянским в начале 20-х гг. XX в.

Рассмотрим некоторые особенности реакции термического превращения ароматических углеводородов.

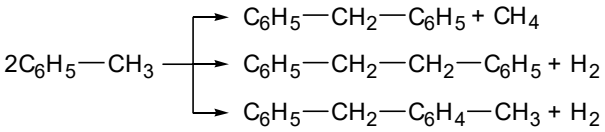
Термическая устойчивость ароматических углеводородов существенно зависит от их строения. Бензол, нафталин и их метилзамещенные производные значительно более устойчивы, чем парафиновые углеводороды. Бензол в условиях пиролиза вступает в реакцию дегидроконденсации:



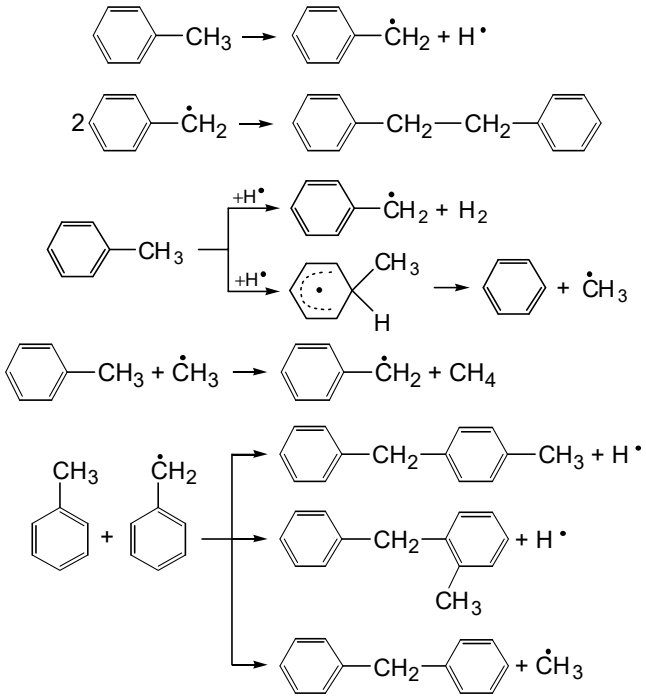
Аналогично происходит дегидроконденсация нафталина:



Толуол, как и бензол, также подвергается дегидроконденсации:

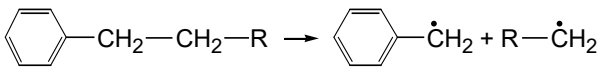


Реакция протекает по радикальному нецепному и цепному механизмам по схеме

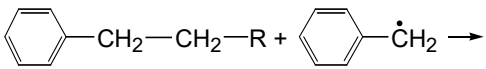


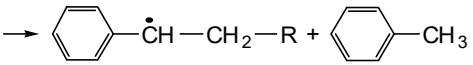
Алкилпроизводные ароматических углеводородов с длинными алкильными группами деалкилируются по радикально-цепному механизму.

Зарождение цепи происходит путем разрыва С—С-связи, находящейся в β-положении по отношению к ароматическому кольцу:

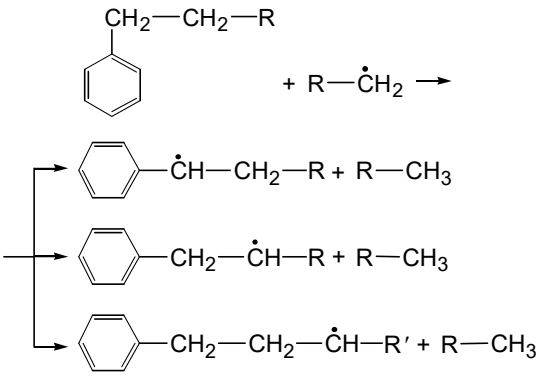


Малоактивный бензильный радикал отрывает атом водорода от α-углеродного атома алкановой цепи:

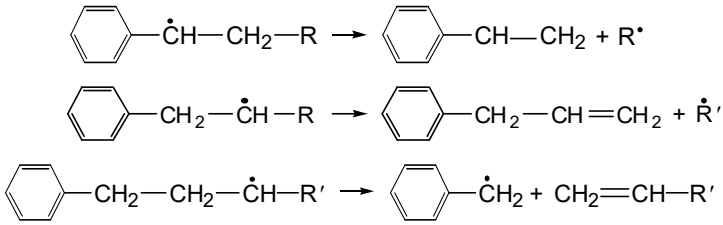




Алкильный радикал R—$\dot{C}H_2$ неизбирательно атакует C—H-связи алкильной группы исходной молекулы:

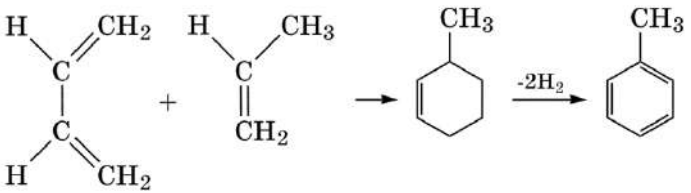


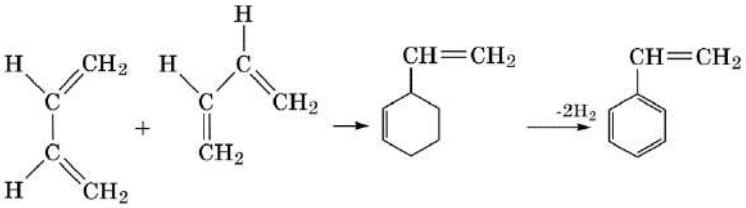
На стадии продолжения цепи образуются продукты реакции деалкилирования:



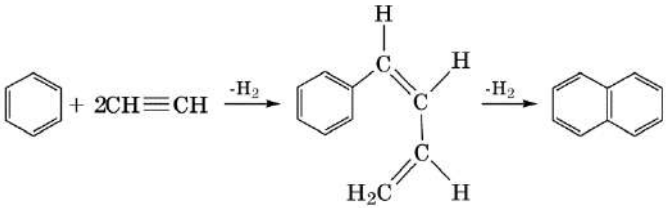
При деалкилировании алкилароматических углеводородов образуются также незамещенные ароматические углеводороды (бензол, нафталин и др.).

Образующиеся в процессе термического крекинга диеновые углеводороды являются высокореакционноспособными и вступают в молекулярные реакции диенового синтеза по согласованному механизму:





При конденсации моноароматических углеводородов и ацетиленов образуются конденсированные ароматические углеводороды:



Реакции диенового синтеза и конденсация ненасыщенных и ароматических углеводородов приводят к образованию высококонденсированных ароматических углеводородов и отложению на поверхности реактора высокомолекулярных соединений с высоким отношением С/Н – кокса. При температурах 650–900 °С может формироваться кокс трех типов, различающихся микроструктурой: 1) волокнистый ленточный (дендрит), или игольчатый; 2) слоистый анизотропный, образующий прочную пленку; 3) аморфный изотропный, образующий относительно непрочную пленку черного цвета.

Отложение кокса затрудняет теплопередачу через стенки реактора, способствует ускорению науглероживания, коррозии и износа материала труб реакционного змеевика. При этом происходит снижение выходов олефинов, уменьшение длительности межремонтных периодов в эксплуатации печей пиролиза.

Основными путями снижения отложения кокса в реакторах пиролиза являются:

– уменьшение парциального давления пиролизируемого сырья за счет разбавления сырья водяным паром;

– применение ингибиторов коксообразования;

– создание на поверхности змеевика реакционной печи защитной пленки. Например, тонкая защитная пленка Fe_2SiO_4 образуется при обработке водяным паром поверхности реакционной трубы, содержащей кремний.

В качестве ингибиторов коксоотложения в промышленности применяют серосодержащие соединения (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды и др.) в количестве 0,01–0,02 % на сырье, фосфор- и кремнийорганические соединения, а также поверхностно-активные вещества.

Водород, присутствующий в реакционной среде, влияет на скорость и направление пиролитического разложения алкилароматических углеводородов. В практике получил применение процесс деалкилирования алкилароматических углеводородов в присутствии водорода.

Например, около 13 % нефтехимического бензола во всем мире получают деалкированием толуола. Реакция протекает с большим выделением теплоты и сильно смещена в сторону образования продуктов:

$$C_6H_5CH_3 + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + CH_4$$

$$C_{10}H_7CH_3 + H_2 \longrightarrow C_{10}H_8 + CH_4$$

Деалкилирование α-метилнафталина протекает легче, чем β-метилнафталина.

При высоких соотношениях *водород* : *углеводород* и температурах (700–800°С) реакции алкильных радикалов с водородом протекают с большей скоростью, чем с углеводородом. Например, было показано, что в случае *н*-гексана константа скорости реакции отщепления атома водорода метильным радикалом при 800 °С

$$н\text{-}C_6H_{14} + \dot{C}H_3 \longrightarrow \dot{C}_6H_{13} + CH_4$$

примерно на порядок ниже, чем реакции метильного радикала с молекулярным водородом:

$$H_2 + \dot{C}H_3 \longrightarrow H^{\bullet} + CH_4$$

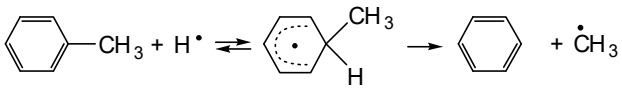
Схема механизма гидродеалкилирования, например, толуола может быть представлена следующими реакциями.

Зарождение цепи:

$$C_6H_5{-}CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5{-}\dot{C}H_2 + H^{\bullet}$$

Продолжение цепи:

$$C_6H_5{-}CH_3 + H^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5{-}\dot{C}H_2 + H_2$$



$$H_2 + \dot{C}H_3 \longrightarrow H^{\bullet} + CH_4$$

$$C_6H_5{-}CH_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow C_6H_5{-}\dot{C}H_2 + CH_4$$

Обрыв цепи:

$$2C_6H_5{-}\dot{C}H_2 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}C_6H_5$$

Основными продуктами реакции являются бензол и метан. Селективность реакции гидродеалкилирования растет с повышением соотношения H_2: $C_6H_5{-}CH_3$ и понижением продолжительности реакции. Так, при 800 °С конверсии толуола 90 % и молярном соотношении *водород* : *толуол* = 2:1

в бензол и метан превращается 75 % исходного углеводорода, образуется 15 % продуктов конденсации. Повышение давления водорода в реакционной системе способствует повышению селективности по бензолу и уменьшению продуктов конденсации пиролитического разложения толуола.

Гидродеалкилированию могут подвергаться также ксилолы и более высокомолекулярные гомологи бензола.

Процесс получения нафталина гидродеалкилированием гомологов нафталина аналогичен процессу гидродеалкилирования толуола.

В общем случае при пиролитическом разложении углеводородного сырья введение водорода способствует увеличению скорости процесса и уменьшению процессов смоло- и коксообразования.

В условиях гидропиролиза кинетические цепи развиваются не только с участием, например, метильных радикалов, но и более активных атомов водорода. Реакция метильного радикала с водородом конкурирует с реакциями метильного радикала с молекулами углеводородов. При соизмеримых концентрациях водорода и углеводорода метильный радикал вступает в реакцию замещения в основном с водородом. Реакции атома водорода с углеводородами протекают с константами скорости, примерно на два-три порядка большими, чем с метильным радикалом. Поэтому в присутствии водорода растет скорость цепного процесса.

Присутствие водорода в реакционной системе способствует уменьшению вклада вторичных реакций (конденсации и др.) в суммарный пиролитический процесс превращения углеводородного сырья.

5.4. ТЕХНОЛОГИЯ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

5.4.1. СЫРЬЕ ПИРОЛИЗА

Сырье пиролиза отличается большим многообразием по индивидуальному и групповому составу углеводородов и включает газообразные углеводороды и их смеси (например, широкая фракция легких углеводородов, сжиженные углеводородные газы C_3–C_4, бензиновые и газойлевые фракции).

Наиболее благоприятным сырьем для получения низших олефинов являются низкомолекулярные парафиновые углеводороды нормального строения (этан, пропан, *н*-бутан и их смеси).

Для достижения высокой селективности и выхода этилена (85–90 %) промышленному пиролизу подвергают этан, далее пропан, *н*-бутан, широкие фракции легких углеводородов, сжиженные углеводородные газы. При пиролизе этана степень превращения сырья на пиролизных установках колеблется от 0,53 до 0,73.

В США около 98 % производимого этана идет на получение этилена, 49 % пропана потребляется в нефтехимии. В России доля этана, используемого в пиролитическом процессе, составляет около 15 %, до 25 % этилена получают пиролизом пропан-бутановой фракции и около 60 % – пиролизом бензина.

Как видно из табл. 5.2, по мере увеличения фракционного состава сырья выход олефинов уменьшается и растет суммарный выход бензиновой фракции и тяжелого масла (фракции, выкипающие при температуре выше 200 °С).

Наибольший выход этилена наблюдается при пиролизе этана (85 % от теоретически возможного). С увеличением степени превращения этана селективность по этилену уменьшается и растет выход побочных продуктов (бензол и его гомологи, смола пиролиза).

ТАБЛИЦА 5.2

Выход продуктов при пиролизе газообразного и жидкого сырья, % мас.

Продукты пиролиза	Этан	Пропан	*н*-Бутан	Бензиновый рафинат (50–150 °С)	Прямогонный бензин (40–180 °С)
H_2	3,5	1,2	1,2	1,0	0,9
CH_4	5,0	24,6	21,7	19,1	16,8
C_6, CO_2 и H_2S	0,5	0,5	0,5	0,2	0,1
C_2H_2	0,5	0,3	0,4	0,4	0,4
C_2H_4	47,6	36,2	34,9	24,8	27,5
C_2H_6	37,2	6,5	4,7	4,5	4,1
C_3H_4	–	–	–	0,2	0,3
C_3H_6	0,9	14,2	16,5	15,8	13,0
C_3H_8	–	–	–	0,3	0,6
C_4H_6	1,2	1,3	1,6	3,5	4,2
C_4H_8	–	–	–		
C_4H_{10}	0,1	0,1	5,0	0,3	0,4
Бензол	1,2	2,3	3,4	5,6	6,9
Бензин (C_5 – до 200 °С)	3,1	6,6	9,9	14,0	16,3
Тяжелое масло (выше 200 °С)	3,1	6,6	9,9	6,2	6,5
Степень конверсии сырья за проход	60	70–90	90	–	85–90

При пиролизе пропана выход этилена уменьшается. В промышленных условиях степень превращения пропана достигает 85–90 %, соотношение этилен/пропилен (мас.) составляет 1,5/2. Среди жидких продуктов отмечается образование следующих углеводородов (в % мас.): C_5 – 1,2; бензол –

2,8; толуол – 0,7; ароматические углеводороды ряда C_8 – 0,7; неароматические углеводороды – 1,3 и смола пиролиза – 0,4. Содержание пропилена в газе пиролиза составляет 18–19 %.

На ряде производств пиролизу подвергается нефтезаводская этановая фракция, содержащая до 11 % метана и 10–30 % пропана. При температуре пиролиза около 850 °С и разбавлении водяным паром на 30 % выход этилена составляет 46 %, пропилена – 4 %, смеси углеводородов C_{5+} около 2,3 %.

При пиролизе *н*-бутана соотношение этилена и пропилена примерно такое же, что и при конверсии пропана.

Использование жидких и твердых парафиновых углеводородов нормального строения предпочтительно при получении высших (жидких) олефинов термическим крекингом при температуре около 550 °С, когда в заметной мере не протекают реакции конденсации и ароматизации углеводородов.

Изопарафиновые углеводороды при пиролизе образуют больше газообразных парафиновых углеводородов (в первую очередь метана), несколько меньше этилена и пропилена. Однако при этом увеличивается выход водорода и общее содержание олефинов. Замечено, что чем больше боковых метильных групп включает молекула парафинового углеводорода изостроения, тем ниже выходы этан-этиленовой фракции и бутадиена-1,3 при одновременном увеличении содержания в реакционной смеси пропилена, *изо*-бутилена, фракции C_4, метана и водорода. Изопарафиновые углеводороды обеспечивают более высокий выход ароматических углеводородов.

Богатое нафтеновыми углеводородами углеводородное сырье предпочтительно превращается в олефины C_4 и бутадиен-1,3. Например, из циклогексана и метил-циклопентана выход бутадиена-1,3 составляет 10–15 % мас.

По термической стабильности нафтеновые углеводороды занимают промежуточное положение между парафиновыми и ароматическими углеводородами.

Ароматические углеводороды являются наиболее термически стабильными соединениями. При пиролизе арены в значительной мере склонны к реакциям конденсации с образованием высокомолекулярных соединений с низким содержанием водорода (смолы, кокса). В реакции с аренами также вовлекаются ненасыщенные углеводороды, с образованием смол и кокса.

Таким образом, на основании вышесказанного предпочтительным сырьем пиролитического процесса с получением низших олефинов и диенов (дивинила, изопрена) являются низшие парафины, а также нафтеновые углеводороды.

В мировой практике производства этилена и пропилена наблюдается тенденция использования в качестве сырья наряду с этаном сжиженных углеводородных газов, широкой фракции легких парафиновых углеводородов, попутных нефтяных газов и углеводородных газов, получаемых на нефтеперерабатывающих предприятиях.

Широкое применение в пиролитических процессах жидкого углеводородного сырья позволяет получать не только газообразные олефины и диолефины, но в значительном количестве жидкие продукты (до 30–40 % мас.), содержащие алифатические и циклические олефины, диены, моно- и полициклические ароматические углеводороды.

5.4.2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА

Как отмечалось выше, наиболее благоприятным сырьем для производства низших олефинов и диеновых углеводородов являются алканы, нафтены и их смеси. Глубина процесса пиролиза влияет на скорость и селективность образования (накопления) целевых продуктов. С глубиной процесса, как правило, скорость пиролитического превращения углеводородов затормаживается, и наблюдается заметное коксообразование, образование конденсированных ароматических углеводородов. Глубину процесса пиролиза в основном определяют три взаимосвязанные фактора: температура, время пребывания сырья в реакционной зоне и парциальное давление пиролизуемых углеводородов, регулируемое разбавлением сырья, как правило, водяным паром. Необходимо заметить, что водяной пар является не только разбавителем сырья, но и теплоносителем, и окислителем кокса в оксид углерода.

Пиролиз углеводородного сырья в промышленности проводится при температуре около 850 °С и выше и времени пребывания сырья в реакционной зоне не выше 0,4 с (в жестком режиме около 0,1 с). Парциальное давление углеводородов составляет 0,032–0,12 МПа.

Обычно температура на входе сырья в конвекционную зону трубчатой печи составляет 500–600 °С, что обеспечивает минимальное разложение сырья в секции его первоначального подогрева. Для минимального образования побочных продуктов скорость нагрева по длине реакционного змеевика радиантной зоны должна возрастать от входа газо-сырьевой смеси к выходу из печи с повышением ее температуры по так называемому выпуклому температурному профилю.

Давление в реакционной зоне заметно влияет на пиролиз углеводородов: при повышении давления увеличивается содержание в реакционной массе низших парафиновых и ароматических углеводородов, выход олефинов уменьшается.

Для снижения парциального давления углеводородов в промышленности пользуются разбавлением сырья водяным паром:

Разбавление водяным паром	Этан	Бутан	Прямогонный бензин	Атмосферный газойль
кг/кг	0,25–0,35	0,5	0,5–0,7	0,8–1,0

При добавлении водяного пара к сырью снижается коксообразование на внутренней поверхности реакционных труб и увеличивается скорость движения газо-сырьевой смеси в печи пиролиза.

Присутствие небольшого количества сернистых соединений (до 0,1 % в сырье) ингибирует процесс коксообразования. Коксообразование также тормозится введением фосфорсодержаших, щелочных добавок (например, поташа) в реакционную зону.

Для улучшения технико-экономических показателей пиролиза углеводородного сырья, например, непрореагировавший этан (этан-рецикл), как правило, возвращают в пиролитический процесс.

Объем и состав жидких продуктов при пиролизе газообразного и жидкого сырья существенно различаются. Так, при пиролизе газообразных видов сырья в условиях оптимальной конверсии выход жидких продуктов составляет 2–3 % – для этана, 7–10 % – для пропана, 8–12 % – для *н*-бутана, 25–30 % – для бензиновых фракций, 40 % – для газойлевых и более тяжелых фракций.

Для увеличения селективности процесса пиролиза и уменьшения коксообразования при использовании в качестве сырья высококипящих фракций нефти или газового конденсата необходимо проводить их гидрооблагораживание с целью уменьшения содержания сернистых и полициклических ароматических соединений в сырье.

5.4.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Современные установки пиролиза углеводородного газообразного и жидкого сырья отличаются большой мощностью и высокой степенью утилизации тепла реакционных потоков и дымовых газов, выходящих из трубчатой печи пиролиза. В мировой практике применяются различные технологические схемы пиролиза углеводородного сырья, начиная от этана и заканчивая тяжелыми нефтяными остатками (фракциями).

Необходимость использования практически всех видов продукции, получаемой на этиленовых пиролизных установках (ЭП), превратила последние в сложные нефтегазохимические комплексы, производящие этилен, пропилен, дивинил, изопрен, циклопентадиен, стирол, моно- и конденсированные ароматические углеводороды (бензол, ксилолы, нафталин и его гомологи), нефтеполимерные смолы и другие продукты.

Так, например, крупная пиролизная установка получения высококачественных олефинов (ЭП-450 мощностью 450 тыс. т этилена в год) включает следующие основные технологические процессы:

– пиролиз исходного сырья;

– пиролиз этана-рецикла;

– «закалка» и охлаждение продуктов пиролиза;

– утилизация теплоты продуктов пиролиза и дымовых газов;

– компримирование газа пиролиза и выделение из него тяжелых углеводородов;

– очистка газа пиролиза от кислых компонентов (H_2S, CO_2 и др.);

– осушка газа пиролиза;

– предварительное охлаждение газа пиролиза и выделение образующегося конденсата;

– глубокое охлаждение газа пиролиза с последующей деметанизацией, деэтанизацией, получением этан-этиленовой, пропан-пропиленовой фракций, фракций C_4 и C_5;

– удаление ацетиленовой фракции и дальнейшее ее гидрирование с получением жидкого этилена;

– удаление метилацетилена и аллена из пропан-пропиленовой фракции с последующим выделением жидкого пропилена;

– стабилизация пиролизного бензина в присутствии водорода.

В состав этиленовой установки могут также входить следующие технологические узлы:

– выделение из фракции C_4 бутадиена-1,3, из фракции C_5 – циклопентадиена и изопрена, из фракции C_6–C_8 – стирола;

– выделение из пироконденсата бензола, толуола, ксилолов, гидродеалкилирование фракций C_6–C_8 с получением бензола;

– переработка фракций, выкипающих в интервале температур 110–190 °С, с получением нефтеполимерных смол и другой продукции;

– гидрирование фракции 190–200 °С с последующим выделением нафталина.

В связи с этим рассмотрим некоторые важные стадии (блоки стадий) химико-технологического процесса пиролиза углеводородного сырья.

Печной блок пиролиза углеводородного сырья и первичное фракционирование газа пиролиза

Пиролиз различного углеводородного сырья при 850–870 °С на этиленовых установках осуществляется в трубчатых печах, которые имеют различные конструктивные особенности. Один из вариантов печи представлен на рис. 5.1.

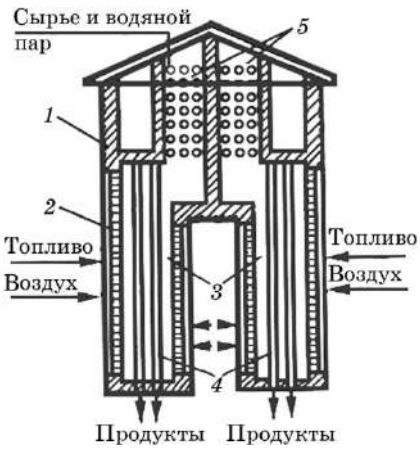


Рис. 5.1. Схема печи пиролиза:
1 – корпус; *2* – панельные горелки; *3* – радиантные камеры; *4* – вертикальные трубы; *5* – конвекционная камера.

Трубчатая печь является основным реакционным аппаратом, используемым в процессах нефтепереработки и нефтехимии. Трубы небольшого диаметра, порядка 50–140 мм, располагаются непосредственно в топке печи и обогреваются топочным газом. Большое значение для качества нагрева и удобства эксплуатации имеют конструкция печи и способ расположения в ней труб. Современные пиролизные печи, рассчитанные на большие производительности, имеют в одном корпусе несколько топочных камер (4–5) с панельными и беспламенными горелками, обогревающими с двух сторон вертикально расположенные трубы. Трубы, соединенные в виде змеевика, делятся на четыре секции: секцию предварительного нагрева сырья, секцию перегрева водяного пара, подаваемого в сырье для уменьшения коксоотложения, конвекционную и радиантную секции. Общая длина змеевика составляет 75–200 м, время пребывания сырья составляет порядка 0,1–0,4 с и ниже.

Лучшие современные зарубежные печи пиролиза SRT (Short Resedens Time – с ультракоротким временем контакта) фирмы Lummus, Millisecond фирмы Kellog и другие обеспечивают выход этилена 35 %, тепловой КПД достигает 94 %.

Установки пиролиза, например, бензиновых фракций включают 16 пиролизных печей сырья и две печи пиролиза этана-рецикла. Печи объединены общим дымоходом и дымовой трубой.

Принципиальная технологическая схема печного блока пиролиза бензиновой фракции представлена на рис. 5.2.

Сырье (бензиновая фракция) подается в теплообменник *3*, где подогревается потоком циркулирующей тяжелой смолы пиролиза до 120 °С. Подогретое сырье поступает в змеевик низкотемпературной зоны конвекции печи *4* и нагревается до 160 °С. На выходе из верхней конвекционной зоны сырье смешивается с водяным паром – паром разбавления, и с температурой 185 °С смесь направляется в зону высокотемпературной конвекции (520–600 °С) и далее в радиантную камеру, в которой происходит пиролиз при температуре 840–870 °С.

Этановая фракция-рецикл поступает в печь пиролиза *4* из отделения газоразделения, предварительно подогретая в теплообменнике *3* водяным паром до 60 °С. В печи пиролиза этан-рецикл смешивается с водяным паром разбавления и поступает через конвекционную зону в радиантную камеру на пиролиз.

На выходе из радиантной камеры печи продукты пиролиза (пирогаз) направляются в закалочно-испарительный аппарат *1* (ЗИА), где охлаждаются до температуры 350–450 °С, в котором вырабатывается пар высокого давления (до 12 МПа). ЗИА представляет собой кожухотрубный теплообменник, соединенный циркуляционными трубами с барабаном-паросборником. По трубам движется пирогаз, по межтрубному пространству – пароводяная эмульсия. Диаметр труб ЗИА 32–38 мм, время пребывания продуктов

пиролиза в ЗИА 0,01–0,03 с, которое не должно превышать 0,08 с во избежание быстрого забивания аппарата коксом.

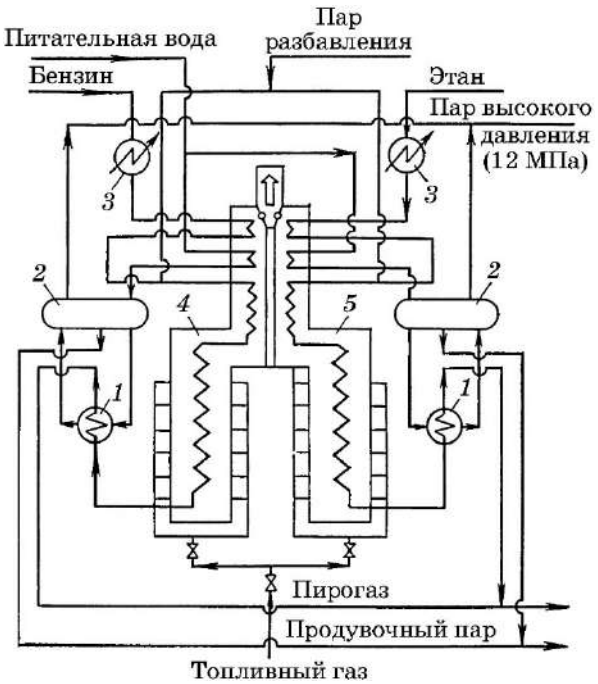


Рис. 5.2. Схема печного блока:
1 – закалочно-испарительные аппараты; *2* – паросборники; *3* – теплообменники; *4* – печь пиролиза бензина; *5* – печь пиролиза этана.

В промышленности эксплуатируются различные по конструкции и технологическому режиму работы закалочно-испарительные аппараты в зависимости от сырья и температурных условий процесса пиролиза.

Охлаждение пирогаза до 180–200 °С осуществляется в узле «дозакалки» впрыском циркулирующего тяжелого масла (смолы).

Питательная вода для ЗИА, поступающая с установки химической подготовки воды, направляется в конвекционную секцию пароперегревателя, где нагревается до 190 °С и затем подается в конвекционную секцию печи. Далее питательная вода с температурой 330 °С выводится в барабан-паросборник *2*. Из паросборника отбирается пар высокого давления, который поступает в радиантную камеру для перегрева сырья до 540 °С (на рисунке не

показано), и далее перегретый пар давления 12–14 МПа направляется в заводской коллектор для технологических целей, например для привода турбин компрессоров пирогаза и хладагента.

Газовый поток, выходящий из ЗИА, охлаждается в узле подготовки газа и компримирования (узел первичного фракционирования – рис. 5.3) до температуры 180–200 °С впрыскиванием циркулирующего тяжелого (закалочного) масла и поступает в колонну первичного фракционирования *3*, где охлаждается до 110 °С за счет орошения пиролизным бензином (пироконденсатом).

В колонне первичного фракционирования пиролиза пирогаз разделяется на тяжелые и легкие углеводороды: продукт, отбираемый с низа колонны, используется как закалочное масло (тяжелая смола пиролиза) в узле смешения *7*; продукт из средней части колонны служит сырьем для выделения котельного топлива в отпарной колонне *4*, а продукт, отбираемый с верха колонны, с температурой 110 °С поступает на дальнейшее фракционирование, предварительно пройдя колонну водной промывки *5*. С верха колонны *5* пирогаз направляется в теплообменник, где охлаждается до 40 °С, и далее в сепаратор для отделения сконденсировавшихся углеводородов и кислой воды. В последующем газ подвергается компримированию.

Продукты конденсации с низа колонны водной промывки направляются в сепаратор *6* для разделения на водную и углеводородную фазы. Углеводородная фаза-пиробензин (пироконденсат) поступает в емкости хранения и частично на орошение в колонну первичного фракционирования. Пироконденсат по составу представляет собой главным образом бензол, толуол и ксилолы. Водная фаза – кислая вода – проходит узел очистки, после чего часть ее используется в виде пара-разбавителя, а другая часть направляется на утилизацию тепла установки.

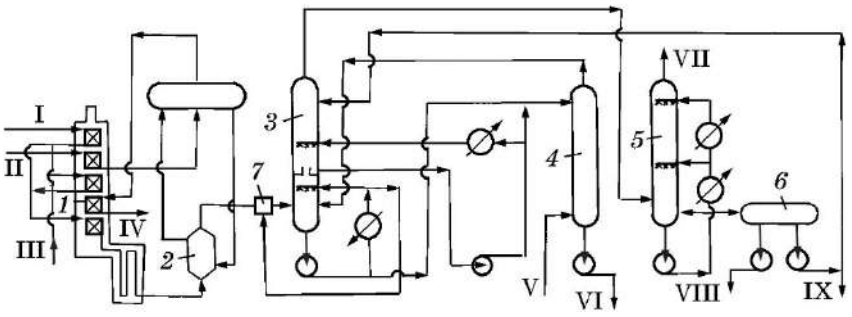


Рис. 5.3. Узел первичного фракционирования пирогаза пиролиза бензина:
1 – печь пиролиза; *2* – закалочно-испарительный аппарат; *3* – колонна первичного фракционирования; *4* – отпарная колонна для котельного топлива; *5* – колонна водной промывки; *6* – сепаратор; *7* – смеситель;
I – сырье; II – вода; III – пар-разбавитель; IV, V – пар; VI – котельное топливо; VII – газ на компримирование; VIII – кислая вода; IX – пироконденсат.

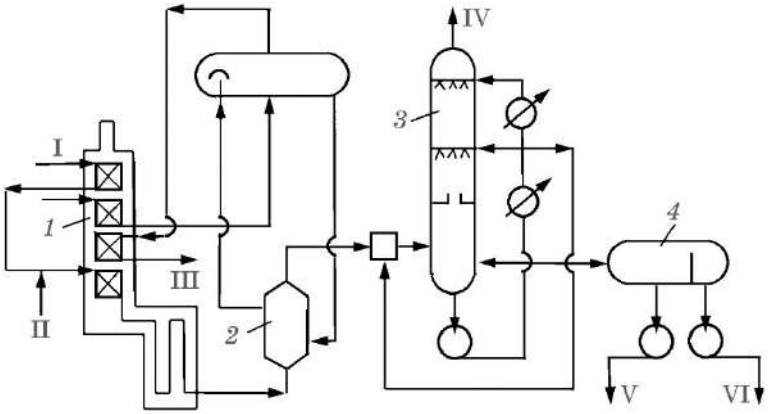


Рис. 5.4. Узел первичного фракционирования при пиролизе газообразного сырья:

1 – печь пиролиза; *2* – закалочно-испарительный аппарат; *3* – колонна первичного фракционирования; *4* – сепаратор;
I – сырье; II – пар-разбавитель; III – пар высокого давления; IV – газ на компримирование; V – кислая вода; VI – пироконденсат.

С низа колонны первичного фракционирования *3* отбирается тяжелая смола пиролиза (тяжелое масло), которая проходит через фильтр (выделяются сажа и кокс), а затем двумя параллельными потоками направляется в узел «дозакалки» пирогаза и на циркуляцию в колонну *3*. Дополнительная циркуляция тяжелого масла проводится при отводе тяжелого масла с одной из нижних тарелок фракционирующей колонны. При этом осуществляется регулирование температуры внутри колонны и утилизация тепла в теплообменных аппаратах с использованием водяного пара среднего и низкого давления, используемого для разбавления углеводородного сырья при пиролизе и подогрева сырья, подаваемого в печь.

В ряде технологических схем в узле первичного фракционирования отсутствует отпарная колонна *4* для выделения котельного топлива «средней» смолы пиролиза.

Таким образом, необходимо учесть, что в технологической схеме первичного фракционирования продуктов пиролиза бензинов достигается полная утилизация теплоты закалочного масла.

При рассмотрении пиролиза газообразного сырья из технологической схемы подготовки газа пиролиза к компримированию (рис. 5.4) исключаются колонны *3* и *4*, так как выход «тяжелых» продуктов небольшой. Пирогаз после ЗИА, поступающий на охлаждение, захолаживается до температуры не выше 130 °С за счет впрыскивания в поток циркуляционной конденсированной воды, получаемой при охлаждении газа пиролиза в скруббере *3*.

Компримирование, очистка и осушка газа пиролиза

Компримирование, очистка от кислых примесей (H_2S, CO_2 и др.) и осушка пирогаза являются необходимыми технологическими стадиями для последующего выделения (разделения) индивидуальных углеводородов или различных фракций с использованием низкотемпературной ректификации.

Процесс осушки газа проводится после компримирования и очистки, так как в этом случае на осушку поступает газ с наименьшим содержанием влаги.

Для фракционирования газ компримируется, как правило, до давления 2–4,5 МПа. При этом надо отметить, что газ пиролиза дополнительно подвергается очистке от кислых примесей до блока газоразделения. При высоком содержании серы в сырье, поступающем на пиролиз (до 0,6 %), пирогаз проходит очистку последовательно моноэтаноламином и водным раствором щелочи (NaOH). При содержании серы в сырье менее 0,1 % можно ограничиться двухступенчатой щелочной очисткой газа. Газ, поступающий на щелочную очистку, должен иметь лишь незначительное количество олефинов и диеновых углеводородов C_5 (например, циклопентен, который легко полимеризуется и забивает колонну щелочной очистки).

На современных этиленовых установках для компримирования газа используются многоступенчатые турбокомпрессоры, на выходе из последней ступени которых давление газа, как правило, составляет около 4,0 МПа. Для предотвращения полимеризации ненасыщенных углеводородов, содержащихся в пирогазе, степень сжатия между ступенями компрессора выбирается такой, чтобы температура газа не превышала 105–110 °С, температура и давление на следующей ступени компрессора лимитируются образованием газогидратов (например, температура 16–20 °С, давление 3,7 МПа).

После каждой ступени компримирования пирогаз подвергается охлаждению и сепарации. Межступенчатое охлаждение и сепарация необходимы для отделения сконденсировавшихся углеводородов и воды. Преимущественное охлаждение осуществляется водой (до 27–30 °С) или жидким пропиленом (до 15–16 °С). После последней ступени охлаждение газа проводится только жидким пропиленом.

Компримирование и межступенчатая сепарация конденсата в промышленности осуществляются по различным схемам. По одной из схем все конденсаты могут подаваться из многоступенчатых сепараторов в один общий сепаратор и далее в отпарную колонну. По другой схеме конденсат из каждого сепаратора подается в последующий, что способствует более полной конденсации тяжелых углеводородов. Существуют схемы с дросселированием и подачей конденсата в сепаратор предыдущей ступени. Благодаря этому создается ректификационный эффект, и в конденсате предыдущей ступени компрессора собираются в основном углеводороды (жидкие при обычных условиях). Они отделяются от растворенных газов в отпарной колонне и направляются на переработку.

Компримирование, очистка и осушка газа пиролиза по одному из вариантов включает следующие технологические операции. После выделения из пирогаза смолы пиролиза в узле первичного фракционирования и водной промывки газ с температурой 40 °С направляется в пятиступенчатый турбокомпрессор. На 1-й и 3-й ступенях газ компримируется до давления 1,9 МПа. При этом проводится охлаждение в холодильнике с последующим выделением жидких продуктов в сепараторе. Для лучшего отделения более тяжелых углеводородов конденсат с последующей ступени сжатия дросселируется и возвращается в сепаратор предыдущей ступени. Жидкие продукты после первой ступени сжатия направляются в отгонную колонну для отделения пироконденсата, а газ возвращается во всасывающую линию первой ступени турбокомпрессора. Пироконденсат направляется на переработку в депентанизатор и частично возвращается в колонну первичного фракционирования.

Газ, образующийся при пиролизе бензина, очищается после 3-й ступени от кислых примесей (H_2S, CO_2 и др.) водным раствором щелочи (10–20 %-ный раствор NaOH при температуре 50–60 °С, давлении 1,4–1,9 МПа). При этом достигается содержание соединений серы не более 1 мг/м^3 газа. Очистка газа пиролиза этана проводится после 4-й ступени компрессора.

Очищенный от кислых примесей газ смешивается в 4-й и 5-й ступенях компрессора до конечного давления 3,5–4,0 МПа. В последней ступени из газа выделяется легкий конденсат в отгонной колонне, а газ с температурой 15 °С направляется на осушку.

Осушка газа осуществляется на цеолитах типа 4А. Так как цеолиты достаточно дорогие, то на ряде установок газ осушают с использованием двухслойного адсорбента: первый слой представляет собой оксид алюминия, а второй – цеолит.

На установках применяются два-три осушителя: один работает в режиме осушки, другой находится на регенерации. После насыщения адсорбента рабочий осушитель отключается и включается резервный осушитель. Регенерация адсорбента проводится продувкой метана при температуре около 300 °С.

После осушки газ должен иметь точку росы не ниже –65...–70 °С.

Разделение газа пиролиза

Для разделения газа пиролиза применяются различные схемы, в частности, с использованием низкотемпературной ректификации. Абсорбционно-ректификационный способ разделения пиролизного газа утратил свое значение, и в настоящее время установки разделения газа по этому методу не строятся.

В практике низкотемпературной ректификации газов пиролиза используются три направления: при повышенном (около 4–7 МПа), среднем и низком (0,127–0,196 МПа) давлении. Энергетические показатели этих

направлений примерно одинаковы. Однако для крупных этиленовых установок получили преимущественно развитие схемы с повышенным и средним давлением.

На рис. 5.5 представлена схема низкотемпературной ректификации газа пиролиза при высоком давлении.

Осушенный газ пиролиза при давлении около 4 МПа подвергается ступенчатому охлаждению в холодильном блоке *1* до температуры минус 100 °С за счет дросселирования с промежуточной сепарацией. В этом случае используются пропиленовый и этиленовый холодильные циклы с температурой от 0 до минус 45 °С и от минус 50 до минус 100 °С соответственно. Охлажденный газ пиролиза далее поступает в систему колонн низкотемпературной ректификации. Так, вначале в колонне *2* – деметанизаторе, работающем при температуре около минус 100 °С, происходит выделение метана и водорода в виде дистиллята. Охлаждение дефлегматора этой колонны осуществляется путем испарения жидкого этилена, взятого с одной из последующих ступеней ректификации пирогаза, и частично дросселирования метано-водородной фракции колонны *2*. Отходящие газы из деметанизатора (метан и водород) поступают на разделение.

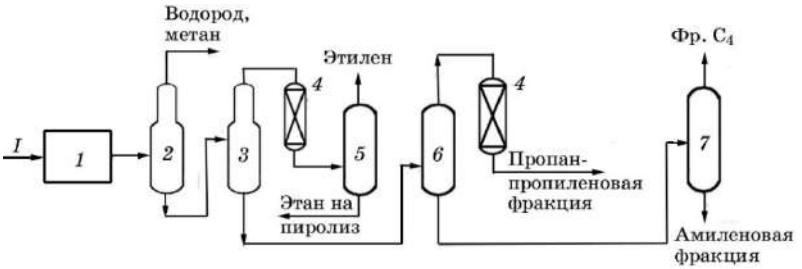


Рис. 5.5. Принципиальная технологическая схема низкотемпературной ректификации газа пиролиза бензина:

1 – холодильный блок; *2* – деметанизатор; *3* – деэтанизатор; *4* – реактор гидрирования; *5* – этан-этиленовая колонна; *6* – пропан-пропиленовая колонна; *7* – бутан-бутеновая колонна; I – осушенный газ пиролиза.

Разделение метана и водорода осуществляется в специальном холодном блоке. Получаемый водород при 95 %-ной степени извлечения имеет чистоту 94 % мол. Далее водород до чистоты 99,9 % мол. очищается от CH_4 и CO методом адсорбции на короткоцикловой адсорбционной установке.

Кубовый продукт колонны деметанизации (углеводороды C_{2+}) подается в деэтанизатор *3*, давление в котором составляет около 2,5 МПа, число тарелок – около 40. Температура низа колонны 68–74 °С, а на выходе из дефлегматора –7...–9 °С при кратном орошении (0,8–1,0)–1,0. Для создания флегмы в колонне требуется охлаждение дефлегматора жидким пропиленом. С верха колонны *3* отводится смесь этилена и этана с примесями ацетилена

и незначительных количеств метана и пропилена, которая сначала подогревается, а затем направляется в реактор гидрирования *4*, содержащий гетерогенный палладиевый катализатор. При селективном гидрировании образуется этилен. Из реактора гидрирования смесь поступает в этан-этиленовую колонну *5* на ректификацию. С верха колонны выводится товарный этилен, а с низа – этан, возвращаемый на пиролиз. Колонна *5* обычно работает при давлении 2,0–2,3 МПа и температуре верха –30...–35 °С, что достигается охлаждением дефлегматора испарением жидкого пропилена из пропиленового цикла. Заметим, что при разделении этан-этиленовой фракции применяются также различные виды тепловых насосов.

Кубовый продукт колонны *3* направляется в ректификационную колонну *6* выделения пропан-пропиленовой фракции, работающей при давлении около 1,5 МПа и числе тарелок 35–45. Температура низа колонны поддерживается подводом горячей воды или пара в кипятильники. С верха колонны выводится пропан-пропиленовая фракция, которая поступает на гидрирование примесей. Гидрирование примесей – метилацетилена и аллена в пропилен – проводится на палладиевом катализаторе (Pd/Al_2O_3) при температуре 10–15 °С и давлении 0,5–1,5 МПа.

Разделение пропана и пропилена осуществляется в депропанизаторе (не показан на рисунке), работающем при давлении около 2 МПа. На промышленных установках при получении чистого пропилена колонна снабжена 200 тарелками и дефлегматором, охлаждаемым водой.

Бутан-бутеновая фракция выделяется из кубового продукта пропан-пропиленовой колонны в дебутанизаторе *7*, работающем, как правило, при давлении около 0,32 МПа. Кубовый продукт колонны *7* – амиленовая фракция – поступает в депентанизатор (на рисунке не показано), с верха которого отбирается фракция C_5, а снизу – углеводороды C_{5+}.

Бутан-бутеновая фракция содержит *н*-бутан и *изо*-бутан (в сумме 7–10 % мол.), *н*-бутен и *изо*-бутен (в сумме 50–60 % мол.), а также бутадиен-1,3 (30–40 % мол.), примеси гомологов ацетилена. При разделении такой смеси углеводородов с близкими температурами кипения, а некоторые из них образуют азеотропы (например, *н*-бутан с *транс*-бутеном-2, бутадиен-1,3 с *н*-бутаном, бутадиен-1,3 с бутеном-2), используется экстрактивная ректификация и хемосорбция.

Принцип экстрактивной ректификации заключается в том, что при наличии третьего компонента (экстрагента), имеющего меньшую летучесть и способность к диполь-дипольному взаимодействию или образованию различных комплексов с непредельными соединениями (олефины, диены, ацетилены и арены), он сопровождается снижением парциального давления олефинов в большей мере, чем у парафинов. Коэффициенты относительной летучести углеводородов изменяются, что видно из табл. 5.3, а следовательно, изменяются и их парциальные давления в смеси.

Заметное различие летучести разделяемых компонентов в присутствии экстрагента (как правило, полярного растворителя) позволяет провести разделение близкокипящих компонентов экстрактивной ректификацией.

Применяемые для разделения смесей углеводородов, в частности C_4 и C_5, разделяющие агенты должны отвечать ряду требований:

– высокая селективность, определяемая степенью изменения относительной летучести разделяемых компонентов, достаточная для разделения трудноразделяемых пар компонентов (иногда для повышения селективности к экстрагенту добавляют воду в количестве 5–15 %);

– высокая растворяющая способность по отношению к углеводородам (добавление воды может снизить растворяющую способность экстрагента);

– гидролитическая стойкость и низкая коррозионная активность;

– невысокая динамическая вязкость;

– температура кипения не должна быть слишком низкой или высокой.

ТАБЛИЦА 5.3

Коэффициенты относительной летучести углеводородов C_4 и C_5 в присутствии экстрагентов при 50 °С и насыщаемости экстрагента 75 % (мас.)

Углеводород	Без экстрагента	Ацетонитрил	Диметил-формамид	N-метил-пирролидон
C_4				
изо-Бутан	1,65	3,38	3,35	3,34
н-Бутан	0,853	2,42	2,40	2,38
изо-Бутен	1,03	1,75	1,78	1,75
Бутен-1	1,025	1,75	1,78	1,75
транс-Бутен-2	0,828	1,43	1,46	1,46
цис-Бутен-2	0,767	1,30	1,30	1,30
Бутадиен-1,3	1,00	1,00	1,00	1,00
Бутин-1	0,673	0,50	0,47	0,49
Бутин-2	0,378	0,33	0,33	0,35
C_5				
изо-Пентан	1,209	2,92	3,02	3,00
н-Пентан	0,926	2,37	2,39	2,40
3-метилбутен-1	1,535	2,58	2,63	2,65
2-метилбутен-1	1,107	1,71	1,73	1,75
2-метилбутен-2	0,874	1,38	1,39	1,40
Пентен-1	1,136	1,89	1,90	1,88
транс-Пентен-2	0,909	1,56	1,55	1,56
цис-Пентен-2	0,913	1,49	1,54	1,53
Изопрен	1,00	1,00	1,00	1,00
цис-Пентадиен-1,3	0,726	0,70	0,70	0,71
транс-Пентадиен-1,3	0,788	0,77	0,76	0,78
Циклопентадиен	0,811	0,62	0,62	0,63
3-метилбутин-1	1,318	1,04	0,89	0,67

Технологический процесс экстрактивной ректификации включает блок ректификационных колонн, состоящий из одной или двух последовательно соединенных колонн разделения в присутствии экстрагента и отпарной (десорбционной) колонны, в которую поступает раствор из куба колонны разделения для проведения десорбции целевого продукта и регенерации экстрагента.

Для разделения углеводородов C_4–C_5 процесса пиролиза в промышленности в качестве экстрагентов используется водный раствор ацетонитрила, диметилформамид, N-метилпирролидон, сульфолан и др.

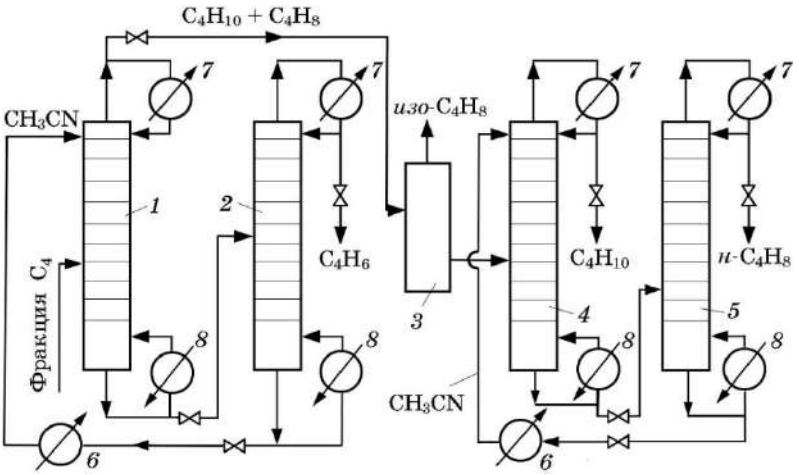


Рис. 5.6. Технологическая схема разделения фракции C_4 пиролиза бензина водным раствором ацетонитрила:

1, 4 – ректификационные колонны; *2, 5* – отпарные колонны; *3* – узел хемосорбции *изо*-бутена; *6* – холодильники; *7* – дефлегматиры; *8* – кипятильники.

Принципиальная технологическая схема разделения фракции C_4 пиролиза бензина водным раствором ацетонитрила приведена на рис. 5.6.

Фракция C_4 подается в среднюю часть колонны *1*, а на верх вводится водный раствор экстрагента (ацетонитрил или N-метилпирролидон). В качестве экстрагента чаще используется ацетонитрил, так как он значительно дешевле N-метилпирролидона.

Раствор из куба колонны *1* поступает в отпарную колонну *2*, в которой отгоняется бутадиен-1,3 и регенерируется экстрагент, возвращаемый в колонну *1*. Непоглощенная смесь бутенов и бутанов направляется в узел *3* для хемосорбции *изо*-бутена, после чего остаток поступает на экстрактивную дистилляцию в колонну *4*. С верха ее удаляются бутаны, которые можно

подвергнуть дополнительной ректификации для получения индивидуальных *н*- и *изо*-бутана. *н*-Бутены в колонне *5* отгоняются от экстрагента, который возвращается в колонну *4*.

В промышленности также проводится выделение бутадиена-1,3 из бутеновой фракции методом хемосорбции. Для этого используется водный аммиачный раствор комплексов ацетата одновалентной меди. Процесс хемосорбции описывается обратимой реакцией:

$$Cu^{+}(NH_3)_4 + C_4H_6 \rightleftharpoons Cu^{+}(NH_3)_3C_4H_6 + NH_3$$

Хемосорбция проводится в противоточном каскаде реакторов с мешалками. Комплексообразование бутадиена протекает на холоду (при 8–10 °С). *н*-Бутены при этих условиях практически не вступают в реакцию.

После завершения хемосорбции раствор нагревается до 70–75 °С, в результате чего выделяется из реакционного раствора бутадиен-1,3. Насыщенный экстрагент после предварительной десорбции дополнительно нагревается до 90–100 °С. При этом происходит полная десорбция бутадиена-1,3, который отделяется водной промывкой от аммиака и является целевым продуктом.

В промышленности *изо*-бутен извлекается из бутан-бутеновой фракции с использованием ионообменных смол (сульфокатионитов) или 40–60 %-ного водного раствора серной кислоты.

При достаточно низкой температуре (около 40 °С) образуется *трет*-бутилсерная кислота и *трет*-бутанол, которые при нагревании реакционного раствора разлагаются с образованием *изо*-бутена.

Пентан-пентеновая (амиленовая) фракция имеет более сложный состав по сравнению с фракцией C_4. В состав фракции входят изомеры пентана и пентена, циклопентен и циклопентадиен, изопрен, пиперилен и другие соединения.

Для выделения изопрена из смеси углеводородов пентан-пентеновой фракции используется экстрактивная дистилляция по аналогии с извлечением бутадиена-1,3 из бутан-бутеновой фракции. После извлечения изопрена проводится выделение циклопентадиена, а не наоборот.

Выделение циклопентадиена включает следующие основные процессы:

– димеризация циклопентадиена;

– атмосферно-вакуумная перегонка;

– деполимеризация димера при 200 °С с получением циклопентадиена.

5.4.4. ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

Как отмечалось ранее, при пиролизе углеводородного сырья образуется сложная смесь жидких продуктов разных классов углеводородов.

Количественное содержание жидких продуктов пиролиза (C_{5+}) в реакционной массе в заметной мере зависит от пиролизуемого сырья:

Пиролизуемое сырье	Выход жидких продуктов, кг/кг этилена	
	фракция C_5 – 180 °С	фракция > 180 °С
Этан	0,04	–
Пропан	0,14	0,03
Бензиновая фракция	0,78	0,10
Керосин-газойлевая фракция	0,74	0,73
Тяжелый газойль	0,73	1,00

Выход жидких продуктов уменьшается с повышением температуры пиролиза и понижением давления. С ужесточением режима процесса пиролизная смола утяжеляется. В составе смолы уменьшается содержание парафиновых и нафтеновых углеводородов, заметно увеличивается доля ароматических углеводородов, а во фракции C_8 растет содержание стирола. Тяжелая фракция пиролизной смолы (выше 190 °С) характеризуется высоким содержанием би- и трициклических ароматических углеводородов (нафталин, алкилнафталины, антрацен, флуорен, фенантрен и др.).

Фракция углеводородов с н.к.–200 °С характеризуется высоким содержанием диенов и олефинов (главным образом C_5–C_6) свыше 18 %, ароматических углеводородов, включая стирол, около 70 %, а также парафиновых углеводородов (C_5–C_6) до 7 %.

На установках пиролиза разного по составу углеводородного сырья (этан, сжиженные углеводородные газы, нефтяные фракции и т. д.) используются различные схемы комплексной переработки жидких продуктов пиролиза. В частности, схемой предусматриваются следующие технологические процессы переработки жидких продуктов пиролиза бензина:

– четкая ректификация с получением фракции н.к.–70, 70–120 (130), 130–190, 190–230 °С и остаток. Возможны промежуточные фракции 70–120, 120–150, 150–190 °С;

– переработка фракции н.к.–70 °С с целью выделения циклопентадиена и изопрена;

– выделение стирола из фракции 120–150 °С;

– переработка фракции 70–120 (130) °С с получением бензола термическим деалкилированием;

– получение сольвента и суммарных ксилолов путем гидрирования фракции 130–190 °С после полимеризации;

– гидрирование фракции 190–230 °С с последующим выделением нафталина;

– переработка фракций, выкипающих в интервале температур 110–190 °С, с целью получения полимерных продуктов, в частности пенопласта.

В схеме предусмотрено получение сырья для технического углерода (сажи).

В промышленности также используется частичная переработка пиролизной смолы в топливные продукты. Например, при гидрооблагораживa-

нии фракции C_5–180 °С с применением никелевого катализатора на носителе получается высокооктановая бензиновая фракция, используемая в качестве добавки к автомобильному бензину.

5.5. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

В настоящее время в промышленности основным методом пиролиза является термическое разложение различных видов углеводородного сырья в трубчатых печах при температурах не выше 900 °С с использованием теплоносителя и разбавителя сырья водяного пара. Однако пиролиз в трубчатых печах имеет ограничения, связанные с применением, с одной стороны, сырья, склонного к повышенному коксообразованию (особенно, когда в сырье отмечается высокое содержание ароматических углеводородов), с другой стороны, достаточно высокие удельные энергетические и материальные затраты на производство олефиновых, диеновых и ароматических углеводородов.

В связи с этим проводятся большие исследования, направленные на использование альтернативых методов пиролиза, позволяющие увеличить, например, выход этилена, а также расширить сырьевую базу пиролитического процесса (мазут, вакуумный газойль, нефть).

Пиролиз в присутствии гетерогенных катализаторов

Использование гетерогенных катализаторов, таких как оксиды и силикаты металлов (SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, CaO), ванадат калия, оксиды и соли переходных металлов, позволяет проводить процесс пиролиза при более низких температурах (ниже 800 °С) с высоким выходом этилена (свыше 30 %). Например, при пиролизе прямогонного бензина (катализатор – ванадат калия на пемзе) при 750 °С, соотношении водяной пар : сырье, равном 1,4:1, и объемной скорости 2 $ч^{-1}$ выход этилена составляет 33 %, пропилена – 13 %, бутадиена – 1,3–3,3 %. Достаточно высокий выход этилена, до 26 %, наблюдается также при каталитическом пиролизе на метаванадате калия вакуумного газойля.

Пиролиз в присутствии водорода

При проведении пиролиза бензиновой фракции в жестком режиме в присутствии водорода вместо водяного пара выход этилена возрастает до 40 %, а выход олефинов C_3 и C_4 несколько уменьшается; заметно увеличивается скорость процесса и затормаживается коксообразование. По-видимому, в присутствии водорода, как отмечалось выше, происходит замена менее активных алкильных радикалов, в частности метильных радикалов на

атомы водорода, который ускоряет цепной процесс пиролиза. Атомы водорода также активно участвуют в реакциях деалкилирования алкилароматических углеводородов и гидрогенизации непредельных углеводородов.

Высокая экзотермичность гидропиролиза углеводородного сырья в сочетании с изменением продолжительности пребывания сырья и повышения давления в реакционной зоне позволяют управлять температурным режимом и селективностью пиролиза.

Пиролиз углеводородного сырья в расплавах

Среди перспективных методов пиролиза углеводородного сырья заслуживает внимания пиролиз углеводородных фракций от легких углеводородных газов до тяжелых жидких фракций в расплавленных теплоносителях (свинец, висмут, олово, кадмий, соли-хлориды, карбонаты и др., а также шлаковые расплавы).

В работах отмечается, что при пиролизе в дисперсии расплавленного теплоносителя наблюдается высокий выход этилена и повышенный выход пропилена по сравнению с термическим процессом.

Результаты пиролиза пропана, *н*-гептана, бензиновой фракции (50–142 °С), а также нефти с добавлением 40 % водяного пара в присутствии циркулирующего теплоносителя – расплавленного свинца по замкнутому циклу показывают, что в пиролитическом процессе образуются 30–42 % этилена, около 11 % пропилена, диеновые углеводороды и жидкие продукты.

Недостатком пиролиза углеводородного сырья в присутствии расплавленного теплоносителя является необходимость нагрева и циркуляции теплоносителя, а также возникающие сложности при отделении последнего от продуктов реакции.

5.6. ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ. ПРОИЗВОДСТВО АЦЕТИЛЕНА

5.6.1. ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА АЦЕТИЛЕНА

Высокотемпературный пиролиз – это термическое расщепление углеводородного сырья при температурах 1200–2000 °С, протекающее с образованием ацетилена, технического углерода (сажи) и других продуктов.

Ацетилен был открыт Э. Деви (Англия) в 1836 г. при исследовании состава светильного газа, а впервые синтезирован в 1862 г. Ф. Велером (Германия) из карбида кальция. Это послужило промышленному производству ацетилена в XX в. «карбидным» методом, основанным на взаимодействии карбида кальция с водой:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow CH{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

Реакция сильно экзотермична, и необходим строгий контроль за температурой, так как при нагреве ацетилен легко разлагается со взрывом при температуре около 500 °С. Взрывоопасность ацетилена сильно возрастает в присутствии металлов, способных к образованию ацетиленидов (например, Cu_2C_2).

По физическим свойствам ацетилен – бесцветный газ, конденсируется при температуре –83,8 °С (0,102 МПа); критическая температура 35,5 °С, а критическое давление 6,22 МПа.

Важным свойством ацетилена является его растворимость в воде и полярных органических растворителях. Так, при температуре 20 °С и атмосферном давлении в одном объеме воды растворяется около одного объема ацетилена, а в органических растворителях значительно выше: метаноле 11,2, ацетоне 23, диметилформамиде 32, N-метилпироллидоне 37. Растворитель ацетилена играет большую роль при его получении и выделении из смеси с другими газами, а также при хранении, например в ацетиленовых баллонах (в виде раствора в ацетоне под давлением 1,5–2,5 МПа).

Ацетилен имеет широкие пределы взрываемости в смеси с воздухом (2,0–81 % об. C_2H_2). При давлении до 0,02 МПа разложение ацетилена имеет местный характер и не является опасным.

По химическим свойствам ацетилен – высоко реакционноспособный углеводород, синтезы с его участием, как правило, протекают в мягких условиях с высокой селективностью. Кроме того, в отличие от этилена, ацетилен можно получать из различных видов горючих ископаемых и продуктов их переработки (уголь, кокс, газообразные и жидкие углеводороды и их смеси). Процесс производства энергоемкий, что сдерживает его промышленное развитие.

Ацетилен используется для производства винилхлорида, акрилонитрила, ацетальдегида, синтетического каучука, хлорпроизводных и других продуктов.

Параллельно с «карбидным» способом стали разрабатываться процессы высокотемпературного разложения углеводородов с образованием ацетилена.

Термодинамический анализ разложения насыщенных углеводородов с получением ацетилена показывает, что эндотермический процесс образования ацетилена становится термодинамически вероятен при температуре выше 1400 К. При этой температуре $\Delta G°$ образования ацетилена ниже по сравнению, например, с этаном или пропаном. Так, степень равновесного превращения метана в ацетилен резко возрастает (от 0 до 99,6 %) в интервале температур от 500 до 1800 К. При температуре выше 2200 К заметно протекает реакция конденсации и распада ацетилена на углерод и водород при времени пребывания сырья в реакционной зоне несколько секунд. Поэтому процесс высокотемпературного пиролиза углеводородного сырья с получением ацетилена проводится в интервале температур 1200–2000 °С,

малым временем пребывания сырья в реакционной зоне (0,5–20 миллисекунд) с последующей быстрой «закалкой» продуктов реакции.

Для получения ацетилена из углеводородного сырья (наилучшим сырьем являются парафиновые углеводороды нормального строения) в промышленности используются следующие способы:

– регенеративный пиролиз;
– электрокрекинг;
– пиролиз в плазме;
– гомогенный пиролиз;
– окислительный пиролиз.

Регенеративный пиролиз проводится в печах со стационарной или движущейся огнеупорной насадкой в два цикла: сначала осуществляется разогрев насадки дымовыми газами до 1800–2000 °С, а затем нагрев сырья насадкой, например метана, сопровождающийся охлаждением до 800–900 °С. Циклы многократно повторяются.

Впервые регенеративный пиролиз под названием «Вульф»-процесс (фирмаWulf) был разработан в Германии до Второй мировой войны на основе метана. Метан при 1200–1600 °С и пониженном парциальном давлении в присутствии водяного пара превращается в ацетилен. Время пребывания сырья в печи не превышает 0,1 с. Выходящие газы из печи подвергаются «закалке» водой. Газ содержит около 50 % об. водорода и 6 % об. ацетилена. Сажа практически не образуется. В полученном газе кроме ацетилена и водорода, низших олефинов и парафинов содержится небольшое количество бензола, гомологов и производных ацетилена (метилацетилена, винилацетилена, диацетилена) и др.

В настоящее время применяются различные модификации «Вульф»-процесса.

Процесс электрокрекинга углеводородного сырья (метан, этан, пропан, нефтяные фракции) с получением ацетилена осуществляется при помощи электрической дуги с температурами 2000–3000 °С в электродуговых печах. Затраты электроэнергии доходят до 13000 кВт · ч на 1 т ацетилена, что характеризует высокую энергоемкость процесса.

При электрокрекинге природного газа в составе продуктов пиролиза содержится около 17 % мас. ацетилена, 4 % мас. этилена, 25 % мас. метана, 50 % мас. водорода.

При высокотемпературном пиролизе углеводородного сырья (от метана до нефти) в плазме водорода с получением ацетилена используется теплота, выделяющаяся при превращении атомарного водорода в молекулярный. Пиролиз протекает в струе водородной плазмы, образующийся в плазматроне постоянного тока мощностью около 40 кВт. Расход электроэнергии составляет 5000–7000 квт · ч.

Энергетический баланс разложения метана в водородной плазме показал, что 45 % всей затраченной энергии расходуется на образование ацетилена.

Плазма представляет собой нейтральный ионизированный газ, состоящий из электронов, атомов и ионов, который образуется в электродуговом разряде. Конверсия метана в водородной плазме составляет около 73 %. Кроме ацетилена в газе содержится водород, этилен, этан и пропан.

В настоящее время плазмохимический метод переработки углеводородного сырья применяется в промышленности в ограниченных масштабах.

Гомогенный пиролиз с получением ацетилена – это пиролитический процесс, при котором сырье вводится в поток топочного газа, полученного сжиганием метана кислородом и имеющим температуру 2000 °С. Этот метод комбинируется с другими способами. Например, гомогенный пиролиз, предложенный фирмой Hoeohster («Хохстер»), включает две стадии. На первой стадии в выносной, охлажденной снаружи камере сжигается топливо в присутствии кислорода; при этом температура продуктов горения достигает 2700 °С. Вводя водяной пар, можно снизить температуру до 2300 °С. На второй стадии смешивается углеводородное сырье с горячими газами. В результате пиролиза сырья температура понижается до 1300 °С. Продолжительность пребывания реагентов в реакционной зоне составляет 0,002–0,003 с. При выходе из реактора продукты пиролиза охлаждаются «закалочным» маслом до 200–300 °С.

Содержание ацетилена в газе при пиролизе, например, бензина составляет 10,6 % об., этилена – 14,8 % об., метана – 12,9 % об., водорода – 30 % об.

Наибольшее распространение в промышленном производстве ацетилена получил процесс окислительного пиролиза метана (метод Захсе, разработанный фирмой «БАСФ» в 1950 г.)

Метод основан на переработке природного газа и последующем использовании отходящих паров для производства аммиака и метанола.

Процесс окислительного пиролиза метана является наиболее экономичным из рассмотренных выше методов и сводится к следующему.

Метан при высокой температуре окисляется в основном по реакции:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO + H_2 + H_2O \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -272 \text{ кДж/моль}$$

Реакция горения метана протекает быстро с выделением большого количества теплоты. Образование ацетилена из метана происходит лишь в зоне, практически лишенной кислорода. В этой же зоне наблюдается конверсия оксида углерода:

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

В реакторе около 33 % кислорода расходуется на образование воды, 10–15 % на двуокись углерода и 50–55 % на оксид углерода.

Так как процесс окислительного пиролиза протекает в автотермическом режиме, то для поддержания температуры около 1500 °С, необходимой для разложения метана, соотношение начальных объемов CH_4 и O_2 должно составлять 100:(60–65), что находится вне пределов взрываемости смеси. Го-

рение метана характеризуется некоторым периодом индукции, составляющим около 2 с при 600 °С и атмосферном давлении. Это время ограничивает переход от смешения предварительно подогретых газов (CH_4 и O_2) до их попадания в зону горения, где происходит самовоспламенение смеси. Скорость течения газа должна быть выше скорости распространения пламени, чтобы возникшее пламя не распространялось в обратном направлении. Продолжительность пребывания газа в реакционной зоне не должна превышать 0,005 с, а температура при стабильном режиме горения – составлять 1200–1300 °С. В нижней части реактора на выходе расположена «закалочная» камера, в которую впрыскивается вода для охлаждения реакционных газов (см. рис. 5.7).

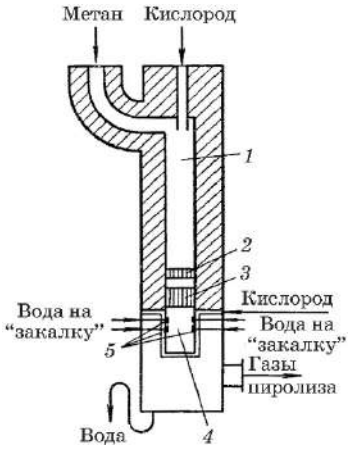


Рис. 5.7. Схема реактора окислительного пиролиза метана в ацетилен:
1 – смеситель; *2* – огнепреградительная решетка; *3* – горелочная плита; *4* – реакционная зона; *5* – форсунки.

Мощность современных реакторов превышает 10 тыс. тонн ацетилена в год.

ТЕХНОЛОГИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА МЕТАНА

Технологическая схема получения ацетилена окислительным пиролизом метана представлена на рис. 5.8.

Метан, не содержащий водорода, высших углеводородов и оксида углерода, и кислород подогреваются до 600–700 °С в трубчатых печах *1* и *2*, имеющих топки для сжигания природного газа, и поступает в верхнюю часть реактора *3* (в смесительную камеру реактора). В результате горения метана в реакционной зоне повышается температура до 1500 °С, при этом происходит расщепление метана с образованием ацетилена и других продуктов.

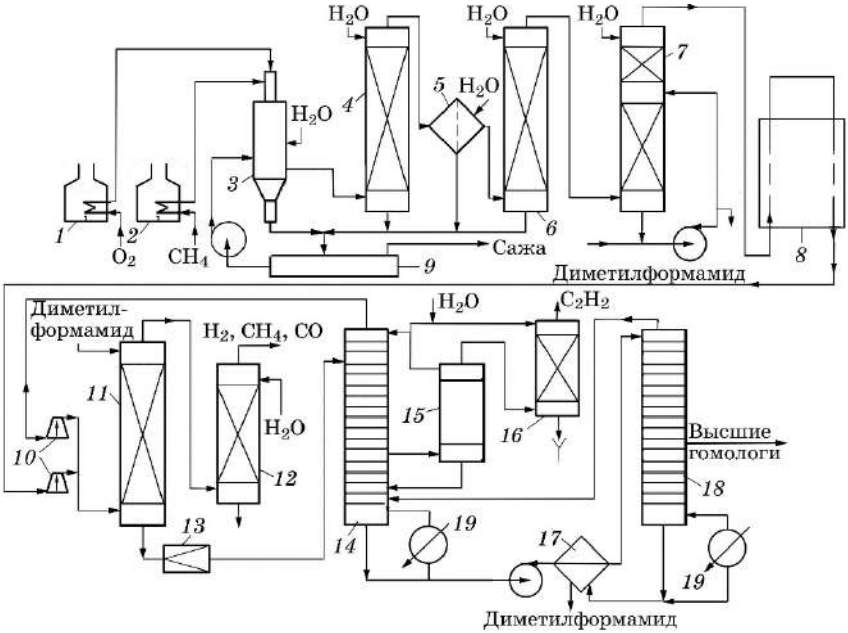


Рис. 5.8. Технологическая схема получения ацетилена окислительным пиролизом метана:

1, *2* – трубчатые печи; *3* – реактор; *4* – скруббер-сажеуловитель; *5* – электрофильтр; *6* – холодильник; *7* – форабсорбер; *8* – газгольдер; *9* – отстойник; *10* – компрессоры; *11* – абсорбер; *12*, *15* – скрубберы; *13* – дроссельный вентиль; *14*, *18* – десорберы; *16* – огнепреградитель; *17* – теплообменник; *19* – кипятильники.

Реакционные газы, выходящие из реактора после «закалки» при 80 °С, имеют следующий состав (в % об.):

CH_4 – 6–7; CO – 24–26; C_2H_2 – 8–9; H_2 – 56; CO_2 – 3–4

Кроме того, в газах содержится небольшое количество высших углеводородов, включая 0,1–0,2 % об. диацетилена, а также сажи, азота, аргона и кислорода.

Охлажденные газы пиролиза проходят для улавливания сажи полый водяной скруббер *4* и электрофильтр *5*. Газы дополнительно охлаждаются в холодильнике *6*, после чего промываются в форабсорбере *7* небольшим количеством растворителя (диметилформамид или N-метилпироллидон). Далее газы направляются в газгольдер *8*.

Вода, стекающая из гидравлического затвора реактора и сажеулавливающих аппаратов, содержит 2–3 % сажи, а также малолетучие ароматические

углеводороды, направляется в отстойник *9*. Вода из отстойника частично используется в качестве закалочного агента, а основная масса направляется на очистку.

Газ из газгольдера *8* сжимается компрессором *10* до давления порядка 1,0 МПа и направляется в абсорбер *11*, где промывается полярным растворителем диметилформамидом или N-метилпирролидоном для поглощения ацетилена. Непоглотившийся газ, содержащий H_2, CH_4, CO, CO_2, проходит через скруббер *12*, в котором при орошении водой улавливается унесенный растворитель.

Раствор из абсорбера *11*, содержащий ацетилен и его гомологи, диоксид углерода с примесью других газов, дросселируется (дроссельный вентиль *13*) и поступает в десорбер *14* первой ступени. За счет снижения давления до 0,15 МПа и последующего нагревания газа до 40 °С из раствора десорбируется ацетилен и менее растворимые газы. Ацетилен при своем движении вверх вытесняет из раствора диоксид углерода, отходящий вместе с другими газами и частью ацетилена, выходит с верха десорбера, предварительно отмываясь водным конденсатом, и возвращается на компримирование. Концентрированный ацетилен выводится из средней части десорбера *14*, промывается водой в скруббере *15* и через огнепреградитель *16* выводится с установки на хранение в газгольдер.

Кубовая жидкость десорбера *14*, содержащая некоторое количество ацетилена и его гомологов, подогревается предварительно в теплообменнике *17* до 100 °С, направляется в десорбер *18* второй ступени. Из раствора отгоняются все газы, причем из средней части колонны уходят гомологи ацетилена, направляющиеся затем на сжигание, а с верха – ацетилен с примесью его гомологов, возвращаемый в десорбер первой ступени.

Получаемый на установке концентрированный ацетилен содержит 99–99,5 % основного вещества с примесью метиацетилена, пропадиена (аллена) и диоксида углерода.

Выделение концентрированного ацетилена в промышленности также осуществляют при низких температурах такими абсорбентами, как метанол, ацетон, жидкий аммиак. Ацетон и метанол обычно применяют при 1,4 МПа и минус 70 °С.

5.6.2. ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА (САЖИ)

Технический углерод (сажа) – это высокодисперсный продукт термического или термоокислительного разложения углеводородного сырья при температурах 1200–2000 °С, состоящий главным образом из частиц размером 90–6000 Å, с содержанием углерода не менее 90 % и не более 5 % хемосорбированного кислорода, 0,8 % водорода, 1,1 % серы и 0,45 % минеральных примесей.

Первичные агрегаты технического углерода состоят из дисперсных систем в виде гроздевых образований сферических частиц с единой «парафитовой» структурой, включающей углеродные полимерные слои различной степени упорядоченности. По внутренней структуре технический углерод (сажевая частица) представляет собой промежуточную ступень кристаллической ориентации атомов углерода и является переходом между аморфным и кристаллическим состоянием вещества.

Важнейшими свойствами технического углерода являются:

– дисперсность, или размер частиц, изменяющийся от 10 до 100 Å;

– структурность, степень микроагломеризации отдельных частиц технического углерода, которые целиком имеют линейную или разветвленную форму, касающиеся между собой в разных точках (плоскость соприкосновения);

– физико-химическая природа поверхности частиц.

Структурность оценивается по объему пустот в агрегатах технического углерода. Для этого используются дибутилфталат или парафиновое масло, которые заполняют пустоты в разветвленных агрегатах технического углерода (сажи). Объем пустот в первичных агрегатах составляет 20–400 $см^3$/100 г.

Поверхностный слой технического углерода отличается по составу и строению от остального объема и склонен к взаимодействию с другими ингредиентами. Поэтому свойства технического углерода связаны с его рельефом поверхности, химическим составом и энергетической характеристикой поверхности (степенью энергетической неоднородности поверхности).

Наиболее дисперсная сажа имеет средний диаметр частиц 9 мкм и удельную поверхность 250 $м^2$/г, у наименее дисперсной сажи диаметр частиц 320 мкм, а удельная поверхность 12 $м^2$/г. От степени дисперсности зависят многие свойства изделий, изготовленных с применением частиц сажи.

Важнейшими физико-химическими характеристиками технического углерода являются объемная масса, истинная плотность, электро- и теплопроводность, адсорбционные и каталитические свойства. Истинная плотность различных саж составляет 1800–2000 г/$м^3$, а насыпная плотность – 100–350 кг/$м^3$.

На поверхности технического углерода находятся различные кислородсодержащие функциональные группы (карбоксильные, карбонильные, фенольные, лактонные и др.).

Основное потребление технического углерода в мире (свыше 90 %) приходится на резиновую промышленность (около 70 % потребляется шинной промышленностью и около 20 % на изготовление других резиновых изделий) и около 10 % используется в химической, электротехнической и цементной промышленности, а также в сельском хозяйстве для производства удобрений и фунгицидов.

Мировые мощности по производству технического углерода в 2012 г. составили свыше $14 \cdot 10^6$ т, при этом на долю стран Азии приходилось более

60 % мирового показателя. Основными производителями технического углерода являются Китай, США, Индия, Россия и Япония.

КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

В настоящее время нет единой международной классификации технического углерода (сажи). Так, в России классификация технического углерода устанавливается по следующим признакам:

– способ производства;

– вид сырья при производстве (основной и дополнительный);

– удельная поверхность;

– степень структурности.

В нашей стране принята маркировка технического углерода (сажи), основанная на способе его производства, виде используемого сырья и величине удельной поверхности. Первая буква марки указывает на способ производства: П – печной, Т – термический, К – канальный (диффузионный); следующая буква означает сырье: М – жидкое (масло), Г – газовое (М и Г может не указываться); цифра характеризует удельную поверхность. Например, технический углерод марки П245 – печной, высокоактивный, получаемый при термохимическом разложении жидкого и углеводородного сырья, с высоким показателем дисперсности и высоким показателем структурности. К354 – канальный, активный, получаемый в диффузионном пламени при термоокислительном разложении природного или попутного газа, с высоким показателем дисперсности и низким показателем структурности. Т900 – малоактивный технический углерод, получаемый термическим разложением природного газа, с низким показателем дисперсности и низким показателем структурности. Удельная поверхность составляет 12–16 $м^2/г$.

В США наиболее распространена классификация, основанная главным образом на размере частиц (удельной поверхности), а также на способе производства: C – channel (канальный); F – furnace (печной), T – thermal (термический).

Полная классификация технического углерода приводится в ASTMD1765-03 (ASTM – американское общество по испытаниям и материалам).

Это стандартная система классификации технического углерода для производства резины принята мировыми производителями сажи и ее потребителями.

Например, российский технический углерод марки Т900 аналогичен термическому техническому углероду марок N991 и N990.

В конце XX в. также стала применяться классификация технического углерода, основанная на степени его усиливающего эффекта: высокоусиливающий технический углерод (размер частиц 18–30 нм), полуусиливающий технический углерод (размер частиц 40–60 нм), низкоусиливающий технический углерод (размер частиц более 60 нм).

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА (САЖИ)

В России производство технического углерода начало осуществляться еще в дореволюционные годы на двух заводах в Петербурге и Электроугли (Московская обл.). В 20–30-е гг. XX столетия в связи с бурным развитием автотранспорта, резинотехнической промышленности и других отраслей отметился острый дефицит в техническом углероде (саже). В нашей стране ускоренными темпами в 1930-е гг. были пущены сажевые заводы в Майкопе и Дербенте путем термического разложения природного (сухого) и попутного газов.

В настоящее время технический углерод производится на крупных предприятиях в Омске, Нижнекамске, Ярославле, Волгограде и других из нефтяного сырья, а также из природного газа, например на Сосногорском газоперерабатывающем заводе (ГПЗ) печным и термическим способами, попутного газа, жидкого нефтяного и коксохимического сырья на Туймазинском ГПЗ.

В промышленности существуют несколько способов получения технического углерода: печной, канальный, ламповый, основанные на неполном сжигании углеводородного сырья, а также термический, осуществляемый путем термического разложения природного газа или ацетилена. Известен плазменный метод получения технического углерода.

В настоящее время технический углерод в основном производят печным способом из жидкого сырья (96 %), который позволяет получать различные марки технического углерода с определенными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками.

В качестве сырья используется главным образом нефтяной термогазоль, антраценовое масло, хризантеновая фракция и пековый дистиллят, получаемые в коксохимическом производстве. Некоторые марки сажи получают из газового сырья (сухой и попутный газы, газ стабилизации конденсата).

Образование сажи происходит при температуре выше 1200 °С и увеличивается с ростом температуры, а также парциального давления углеводорода. Наиболее высокий выход технического углерода с высокой дисперсностью отмечается при термолизе высокотемпературных дистиллятных фракций, смолы пиролиза углеводородного сырья.

Отмечается, что образование технического углерода происходит в газовой фазе, а в жидкой фазе образуется кокс.

Единой теории и общепринятых представлений о механизме сажеобразования до настоящего времени нет. Большинство исследователей считает, что процесс сажеобразования протекает по радикальному (возможно, радикально-цепному) механизму с образованием «радикала-зародыша». При взаимодействии последнего с молекулами исходного вещества происходит рост молекулярной массы (укрупнение) радикала. По мере роста активность укрупненного радикала уменьшается, исчезают химические свойства как радикала и образуется минимально возможная частица. В дальнейшем происходит сращивание сажевых частиц с образованием агрегатов. Формы

агрегатов разнообразны – от гроздевидных до цепочных, различны и размеры. Размеры и форма агрегатов, также как и размеры частиц, являются главными факторами, обусловливающими свойства технического углерода.

Образование сажевых частиц происходит также из ацетилена – промежуточного продукта высокотемпературного разложения сырья.

Печной способ производства технического углерода

Печной способ производства технического углерода, как отмечалось ранее, является наиболее распространенным и гибким процессом, позволяющим изменять свойства получаемого продукта (сажи) в необходимых пределах с заданными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками.

По сравнению с другими методами распространенность печных способов получения технического углерода обусловлена возможностью точного регулирования всех сырьевых потоков, поступающих в реактор, с обеспечением полной автоматизации процесса термолиза, утилизации теплоты реакционных и дымовых газов, незначительным уменьшением выбросов в атмосферу вредных веществ. При этом достигается высокий выход технического углерода с заданной поверхностью (в интервале от 12 до 150 $м^2/г$) для разных марок сажи.

Сырьем для печного процесса получения технического углерода могут служить углеводородные газы, например природный (сухой) газ, попутный газ, газ стабилизации конденсата, тяжелые нефтяные фракции, включая смолу пиролиза, а также смеси высококонденсированных ароматических соединений коксохимического производства.

Процесс разложения осуществляется сжиганием в печи или реакторе какого-либо вспомогательного горючего или сжигания части того сырья, из которого производят технический углерод (сажу).

В нашей стране, в частности на Сосногорском ГПЗ, производится газовый технический углерод путем печного сжигания природного (сухого) газа или его смеси с газом стабилизации конденсата Вуктыльского месторождения.

Принципиальная технологическая схема производства печного газового технического углерода из природного газа представлена на рис. 5.9.

Исходное сырье (метан или его смесь с газом стабилизации газового конденсата), воздух из коллектора печного отделения непрерывно поступают в горелки реактора печного агрегата (ПА). Печной агрегат является основным аппаратом в схеме производства печного газового технического углерода и состоит из двух реакторов *1* и одного закалочного аппарата (активатора) *2*. Металлический кожух печного агрегата футерован огнеупорным кирпичом. Диаметр реактора 1,5–1,7 м.

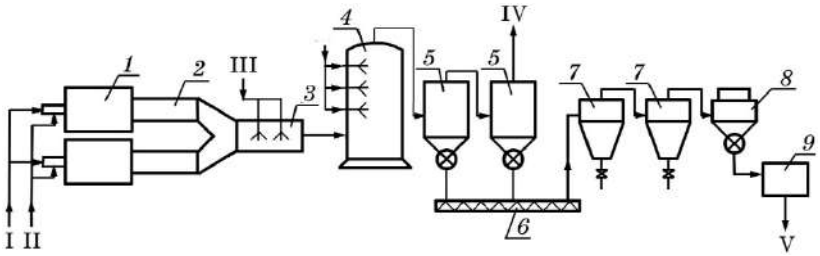


Рис. 5.9. Принципиальная технологическая схема получения печного технического углерода из метана:

1 – реактор; *2* – закалочный аппарат; *3* – активатор; *4* – скруббер (холодильник); *5* – электрофильтр; *6* – винтовой конвейер; *7* – ловушка; *8* – циклон; *9* – блок грануляции технического углерода;
I – сырье (метан); II – воздух; III – химочищенная вода; IV – отходящие газы; V – технический углерод.

В технологическом потоке производства технического углерода установлено 14 печных агрегатов (ПА).

В печном агрегате осуществляются три процесса:

– сгорание в турбулентном режиме части сырья при заданной температуре;

– эндотермическая реакция разложения сырья с образованием технического углерода (сажи);

– охлаждение углеводородной смеси с предотвращением образования побочных процессов.

В реакционной зоне наряду с процессами горения и разложения углеводородного сырья протекают побочные реакции паровой и углекислотной конверсии:

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

а также неполное окисление метана с образованием водорода:

$$CH_4 + 0{,}5O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$$

Химические процессы в реакторе протекают при температуре 1180–1300 °С. Заданная температура в реакционной зоне обеспечивается регулированием расхода воздуха, подаваемого в реактор. Давление в реакционной зоне не превышает 300 мм вод. столба.

«Закалка» реакционных газов до температур 850–1100 °С осуществляется в активаторе *3* путем подачи и распыла химически чистой воды, подаваемой на орошение через форсунки. Далее углеводородная смесь поступает в скруббер (холодильник) *4*, где за счет нагрева воды и ее испарения

происходит дальнейшее снижение температуры смеси до 150–235 °С. Вода в скруббере распыляется форсунками.

Охлажденная реакционная газовая смесь из скруббера через переходной патрубок поступает в два последовательно соединенных трехпольных электрофильтра для улавливания технического углерода. Технический углерод, осажденный на коронирующих электродах, при механическом встряхивании опускается в бункер электрофильтров и затем направляется на очистку в две инерционные ловушки *7* и циклон *8*. Далее по закольцованной системе транспорта технический углерод поступает в блок гранулирования.

Процесс гранулирования технического углерода осуществляется сухим способом (методом окатывания) во вращающихся грануляционных барабанах, представляющих собой горизонтальные цилиндрические аппараты. При вращении барабана происходит образование агломератов технического углерода, которые уплотняются и окатываются, образуя сферические гранулы.

Гранулированный технический углерод направляется на склад готовой продукции.

Отходящие газы IV с электрофильтра направляются вентиляторами в печи дожига установки нейтрализации отходящих газов (УНОГ).

Выход газового технического углерода изменяется в пределах 15–20 % на сырье. Получаемый технический углерод марки П710 и П701-Т (карбомет 35) имеет удельную поверхность 33–39 $м^2/г$, показатель сорбции дибутилфталата 65±5 $см^3/100$ г.

При производстве технического углерода печным способом на основе газового и жидкого сырья используются различные по конструкции реакторы (горизонтальные, вертикальные), эскиз одного из которых представлен на рис. 5.10.

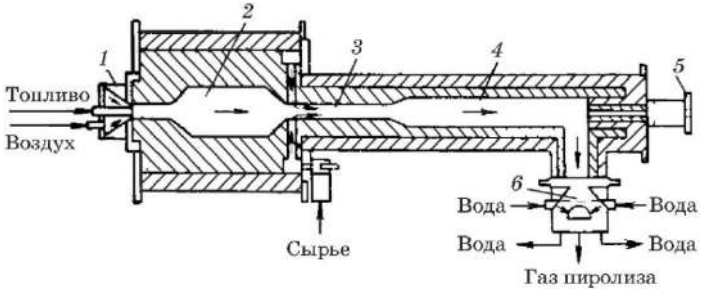


Рис. 5.10. Реактор для пиролиза углеводородов в потоке газообразного носителя:

1 – горелка; *2* – топочная камера; *3* – смеситель; *4* – реактор; *5* – смотровое окно; 6 – закалочная камера.

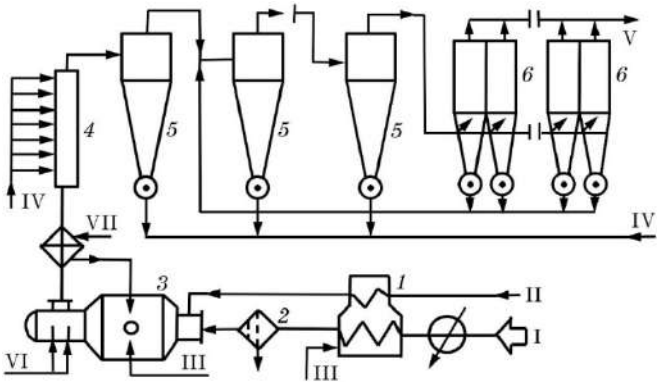


Рис. 5.11. Технологическая схема производства технического углерода из жидкого сырья:

1 – печь беспламенного горения; *2* – фильтр тонкой очистки сырья; *3* – циклонный реактор; *4* – холодильник-ороситель; *5* – циклоны; *6* – рукавные фильтры для улавливания сажи;
I – сырье; II – воздух высокого давления; III – топливо; IV – сажа; V – отходящие газы; VI – химочищенная вода; VII – воздух низкого давления.

Реактор имеет три зоны: зона горения, зона смешения и зона закалки. Прекращение реакции пиролиза производится посредством впрыска воды (закалки).

Принципиальная технологическая схема производства технического углерода из жидкого сырья представлена на рис. 5.11.

Сырье, осушенное и затем подогретое в теплообменнике до 100–120 °С, проходит через печь *1*, в которой дополнительно подогревается до 270–320 °С, и направляется через фильтр тонкой очистки *2* для удаления кокса, образовавшегося в печи при нагревании сырья. Далее сырье поступает в реактор *3*. Циклонный реактор *3* выполнен из огнеупорного кирпича в виде двух расположенных на горизонтальной оси полых цилиндров: топочная камера и реакционная камера. Внутренний диаметр топочной камеры примерно в три раза больше камеры реакции, а длина последней в несколько раз больше длины топочной камеры. Форсунки в топочной камере расположены по касательной к поверхности цилиндрической части камеры горения. При смешении горящего топлива и сырья обеспечивается турбулентный режим движения газовой смеси. На технологическом потоке устанавливается несколько реакторов в зависимости от производительности установки. В реактор (в зону смешения) подается сырье под давлением 0,8 МПа через форсунки. Сжатый воздух высокого давления 0,5–0,7 МПа нагревается до 800 °С, а также подогретое топливо (природный газ) поступают в реактор в зону сгорания. За счет сжигания топлива образуются продукты полного сгорания с температурой 1800–1900 °С, содержащие определенное количество свободного кислорода.

Пиролиз сырья происходит в зоне смешения при строго контролируемой температуре, которая в зависимости от марки выпускаемого технического углерода имеет различные значения от 1400 до 1750 °С. На определенном расстоянии от места подачи сырья термоокислительная реакция затормаживается посредством впрыска воды (зона закалки). Образовавшийся в результате пиролиза технический углерод и газы реакции поступают в воздухоподогреватель, где происходит охлаждение углеводородной смеси до 950–1000 °С и нагрев сжатого воздуха до 500–600 °С.

После охлаждения в скруббере (холодильнике орошения) *4* до 260–280 °С за счет впрыска воды смесь технического углерода и газов направляется в систему улавливания сажи, состоящую из последовательно установленных четырех циклонов *5* и восьмисекционного рукавного фильтра *6*. Технический углерод, уловленный в циклонах, направляется на гранулирование, а газы из фильтров подаются на установку дожига.

Выход технического углерода в зависимости от качества используемого сырья, конструкции реактора и условий проведения процесса изменяется в пределах 42–60 % на сырье.

Основным фактором, влияющим на выход технического углерода, является температура в зоне горения топлива реактора. Чем выше температура газов в зоне горения, тем меньше требуется дополнительного тепла, создаваемого за счет сжигания части сырья, на проведение пиролиза углеводородов. При повышении температуры в камере горения реактора с 1600 до 1800 °С выход активных марок технического углерода возрастает на 3–4 %.

Вторым по значимости фактором является температура подогрева воздуха. Увеличение температуры подогрева воздуха с 500 до 800 °С дает экономию природного газа, используемого в реакторах, не менее 14 %.

Существенное влияние на эффективность процесса получения технического углерода оказывает рекуперативный подогрев сырья и природного газа.

Одним из перспективных направлений повышения технико-экономических показателей процесса получения технического углерода является обогащение воздуха кислородом. Увеличение содержания кислорода в воздухе, подаваемом в реактор, позволяет уменьшить расход топлива, повысить производительность реактора, существенно снизить объем образующихся продуктов реакции за счет уменьшения содержания в них балластового азота и повысить теплотворную способность отходящих газов.

Помимо печного способа производства технического углерода в промышленности существует канальный способ. Процесс образования технического углерода происходит в диффузионном ламинарном факеле при подводе кислорода и сырья (углеводородов) к фронту горения и отвода от фронта горения продуктов реакции в радиальном направлении. В факеле технический углерод образуется в зоне, непосредственно примыкающей к фронту горения при температуре пламени 1350–1400 °С.

Выделение технического углерода из пламени горящего природного газа осуществляется на движущейся над пламенем осадительной поверхности. Введение в пламя холодной поверхности приводит к прерыванию роста сажевых частиц и соединению их в цепные структуры.

Таким образом, при горении углеводородов технический углерод образуется в результате их термического разложения. Свободный кислород полностью потребляется на горение.

Из всех видов технического углерода канальная сажа обладает наиболее черным цветом, и поэтому ряд видов лаков, эмалей и красок приготавливают только с применением канальной сажи.

Недостатком канального способа получения технического углерода является образование так называемого нагара – плотного коксового остатка, который необходимо удалять из печи. Получение технического углерода осуществляется в недостаточно контролируемых условиях, что затрудняет оптимизацию процесса по качеству и выходу получаемого продукта.

Термический способ производства технического углерода

Термический способ получения технического углерода основан на высокотемпературном пиролизе углеводородного сырья при температуре выше 1200 °С со стационарным теплоносителем (насадкой) без доступа воздуха при циклическом оформлении технологического процесса.

Высокотемпературный пиролиз проводится в печах (шахтных газогенераторах) с огнеупорной насадкой, которую сначала разогревают топочными газами (продуктами горения углеводородного газа), а затем через раскаленную насадку пропускается пиролизуемое сырье с получением технического углерода. При пиролизе температура насадки уменьшается из-за эндотермичности реакции разложения. Затем в течение порядка 5 минут проводится сдув технического углерода с насадки воздухом с целью уменьшения его выброса в атмосферу. В процессе сдува углеродогазовая смесь направляется в отдельную систему улавливания.

Периоды топки (разогрев насадки), высокотемпературного пиролиза и сдува чередуются через одинаковые промежутки времени, составляя один рабочий цикл. Циклы многократно повторяются.

Производство технического углерода, например на Сосногорском ГПЗ, включает пять шахтных газогенераторов, в которых проводится пиролиз природного (сухого) газа при 1200–1400 °С без доступа кислорода воздуха на раскаленных насадках (насадках типа Сименса) с вертикальными каналами с образованием технического углерода. Насадка аккумулирует тепло во время топки (сжигания топлива – природного газа) и отдает тепло в процессе пиролиза сырья природного газа или смеси природного газа с газами стабилизации конденсата, поступающей с газоконденсатного месторождения.

Газ на пиролиз поступает из общего коллектора по газопроводу в купольную часть первой шахты газогенератора (печи пиролиза).

В процессе пиролиза образующаяся углеродогазовая смесь по переходному патрубку поступает на охлаждение в скруббер «Вентури» – турбулентный промыватель (скоростной охладитель). Охлаждение потока углеродогазовой смеси до 500 °С происходит за счет его смешивания с распыляемой механическими форсунками водой. Далее углеродогазовая смесь поступает в систему улавливания.

Система улавливания состоит из двух пылеосадительных камер и трех циклонов, последовательно соединенных между собой. В циклонах частицы технического углерода под действием центробежной силы отбрасываются к стенкам циклона и далее, потеряв свою скорость, через шлюзовые затворы выводятся из аппаратов в систему транспорта. Остаточный технический углерод с газами пиролиза из блока пиролизных печей (шахтных газогенераторов) дополнительно поступают на очистку в рукавный фильтр. После очистки технический углерод выгружается в систему транспорта, а отфильтрованные газы возвращаются в печь дожига.

Система транспорта представляет собой конвейер винтового типа (шнеки), в которой технический углерод направляется в отделение обработки и упаковки. В отделении обработки технического углерода производится отделение микроскопических включений, а затем сухая грануляция во вращающихся барабанных грануляторах с последующим затариванием готовой продукции.

Получаемый технический углерод из природного газа марки Т900 или марки Т900-Т является малоактивным, с низким показателем дисперсности и структурности; удельная поверхность составляет 12–16 $м^2/г$.

В промышленности технический углерод также получают из ацетилена. Из 1 $м^3$ ацетилена можно получить 1 кг сажи. Существуют следующие способы получения ацетиленовой сажи:

– сжигание в горелках газовой смеси, состоящей из 90 % об. ацетилена и 10 % об. кислорода;

– термическое разложение ацетилена при атмосферном давлении. Сырьем является смесь 60 % об. ацетилена и 40 % об. водорода;

– термическое разложение ацетилена под высоким давлением (взрывной метод);

– разложение ацетилена в электрической дуге в процессе электрокрекинга метана.

Необходимо отметить, что электропроводность ацетиленовой сажи во много раз выше, чем в других сажах. Поэтому она используется для производства электротехнических изделий и изделий средств связи. Это объясняется тем, что ацетиленовая сажа, образующаяся при температуре выше 2000 °С, по свойствам ближе к графиту, чем сажа, получаемая при температуре, не превышающей 1600 °С.

Глава 6

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

6.1. НАЗНАЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И КАТАЛИЗАТОРЫ

Каталитический крекинг – процесс термодеструктивной переработки средних и тяжелых дистиллятных нефтяных фракций в моторные топлива и сырье для органического и нефтехимического синтеза, производства технического углерода и кокса. Процесс протекает в присутствии алюмосиликатных катализаторов при температуре не ниже 450–530 °С и давлении не выше 0,4 МПа.

В режиме максимального производства олефинов C_3–C_5 проводят глубокий каталитический крекинг (DCC) при температуре 525–560 °С, давлении около 0,3 МПа. Выход олефинов составляет около 40 % мас. от сырья.

Сырьем для каталитического крекинга служат керосиногазойлевые фракции (200–350 °С), тяжелые вакуумные газойли (350–500 °С), фракции с концом кипения 540–580 °С, газойли коксования, остаток гидрокрекинга, а также бензиновая фракция с целью получения более высокого выхода олефинов, в частности пропилена [2].

В качестве сырья каталитического крекинга могут также использоваться тяжелые остатки первичной переработки нефтегазоконденсатной смеси, поступающей на газоперерабатывающие предприятия с газоконденсатных нефтяных месторождений.

В большинстве вакуумных газойлей, подвергаемых каталитическому крекингу, в зависимости от типа исходной нефти или нефтеконденсатной смеси содержание углеводородов колеблется в довольно широких пределах: парафиновых – 15–30 %, нафтеновых – 20–40 %, ароматических – 15–60 %.

С целью получения максимального выхода целевых продуктов (высокооктанового бензина и сжиженных газов) наилучшим является сырье с преобладанием парафиновых и нафтеновых углеводородов. Полициклические ароматические углеводороды, смолы и асфальтены в условиях крекинга дают мало бензина и много тяжелых фракций и кокса. Гетероорганические соединения в сырье (серо-, кислород- и азотсодержащие соединения) ухудшают качество продуктов и влияют на активность и селективность катализатора, обратимо отравляя его.

Металлоорганические соединения, содержащиеся преимущественно в высококипящих и особенно остаточных фракциях нефти, необратимо отравляют катализатор крекинга, блокируя его активные центры.

Поэтому с целью уменьшения содержания металлов, гетероатомных соединений, конденсированных ароматических углеводородов и их производных сырье, как правило, облагораживают, например, подвергают гидроочистке, термоадсорбционной или сольвентной деасфальтизации и деметаллизации. Так, при гидроочистке вакуумного дистиллята, содержащего 1,6–1,7 % серы, получается сырье с содержанием 0,2–0,3 % серы, которое используется в каталитическом крекинге.

Начало исследований процесса каталитического крекинга связано с применением в качестве катализатора платинированного угля (А. А. Летний, 1878 г.), хлорида алюминия и природных глин (Н. Д. Зелинский, 1915–1920 гг.).

В 1936 г. инженером Э. Гудри (США) был внедрен в промышленность каталитический крекинг в стационарном слое катализатора (природные глины), а в псевдоожиженном движущемся слое алюмосиликатного катализатора – в 1941–1942 гг.

С 1962 г. в технологии каталитического крекинга стали применять кристаллические алюмосиликаты – цеолитсодержащие катализаторы, что привело к заметному увеличению выхода высокооктанового бензина крекинга вакуумного газойля. Современные катализаторы являются высокоглиноземными (содержание Al_2O_3 составляет 40–45 %), содержат широкопористую алюмосиликатную матрицу с умеренной каталитической активностью и 20–30 % цеолита Y в редкоземельной или декатионированной форме с молярным соотношением SiO_2/Al_2O_3 = 4,6÷5 и низким содержанием остаточного Na_2O (0,2–0,5 %). Катализаторы характеризуются высокими насыпной плотностью (0,8–0,95 г/см^3) и прочностью на истирание.

Введение в состав катализатора крекинга цеолита типа ZSM-5 приводит к увеличению выхода олефиновых углеводородов C_3–C_4.

Высокоглиноземная матрица повышает термопаровую стабильность (стабильность катализатора при обработке водяным паром) и в определенной мере устойчивость к отравлению тяжелыми металлами (Ni, V).

Средний диаметр пор цеолитсодержащих катализаторов значительно меньше, чем аморфных алюмосиликатов, и составляет 0,8–0,14 нм, что в 1,5–2 раза больше диаметра окон цеолита. Удельные объем пор и поверхность различных алюмосиликатных катализаторов изменяются в широких пределах (0,4–0,9 см^3/г и 100–260 м^2/г соответственно).

Термическая стабильность и устойчивость цеолитсодержащих катализаторов к высокотемпературному (750 °С) воздействию водяного пара выше, чем у аморфных алюмосиликатов.

По активности и селективности цеолитсодержащие катализаторы значительно превосходят аморфные алюмосиликаты.

Активность катализатора, характеризуемая индексом активности (массовый выход бензина из стандартного сырья в стандартных условиях при крекинге для аморфных алюмосиликатов с содержанием оксида алюминия 10–25 %), составляет 32–36 %, а для цеолитсодержащих – 48–52 % и выше.

Каталитические свойства и термическая стабильность цеолитов существенно зависят от природы катиона. Цеолиты с одновалентными катионами, например ионами натрия, в реакциях каталитического крекинга неактивны. Наиболее активны, но термически нестабильны Н-формы цеолитов. Цеолиты типа *X* и *Y*, у которых катион натрия замещен на двухвалентные ионы (Ca^{2+}, Mg^{2+}), или ионы редкоземельных элементов, обладают высокой активностью, селективностью и стабильностью, особенно цеолиты типа *Y*. Пока нет полного объяснения причины высокой активности цеолитов по сравнению с аморфными алюмосиликатами. По-видимому, повышенная активность цеолитов связана с более высокой концентрацией активных центров на единицу массы катализатора и высокой адсорбционной способностью по сравнению с аморфными алюмосиликатами, что установлено экспериментально.

Селективность крекинга цеолитами чувствительна к распределению кислотных центров по силе. Наличие сильных кислотных центров нежелательно, так как они вызывают усиление образования кокса и низкомолекулярных газообразных продуктов. Полагают, что на более слабых кислотных центрах крекинг протекает медленнее по сравнению с переносом водорода на карбкатион и олефин, что обеспечивает высокую селективность по бензину. Сильные кислотные центры алюмосиликатов могут локализовать реакцию за счет прочной адсорбции молекул, в результате чего крекинг заметно ускоряется по сравнению с переносом водорода. Прочное связывание с каталитическим центром может также промотировать образование конденсированных ароматических углеводородов и далее кокса.

На селективность цеолита влияет и его пористость. Небольшие молекулы быстро диффундируют из внутренних полостей цеолита, в то время как крупные молекулы задерживаются гораздо дольше. Это приводит к значительно большему различию в скоростях крекинга относительно небольших, соответствующих бензиновым фракциям молекул, и крупных молекул высококипящих фракций, чем в случае аморфных алюмосиликатов. В результате этого вторичные реакции крекинга углеводородов бензиновой фракции до газообразных продуктов протекают на цеолитах при заданной конверсии сырья в меньшей степени, что приводит к повышению селективности по бензину.

Высокомолекулярные алкилароматические углеводороды могут крекироваться только на внешней поверхности цеолита, что приводит к значительному снижению коксообразования.

Как уже отмечалось выше, наличие примесей в сырье – соединений металлов, коксообразующих веществ (асфальтенов, смол), а также азотистых и сернистых соединений – оказывает отрицательное влияние на каталитический крекинг.

Известно, что повышенное содержание Ni и V в сырье приводит к увеличению коксообразования и разрушению катализатора. По данным дифференциального термического анализа (ДТА), пентаоксид ванадия реагирует с

цеолитом, образуя эвтектическую смесь, которая плавится с разрушением кристаллической структуры цеолита. Этот процесс усиливается при высоких температурах и в присутствии ионов натрия.

В присутствии никеля усиливается гидротермическая деактивация цеолитсодержащего катализатора. Высокая гидрирующая-дегидрирующая активность никеля катализирует реакции крекинга, протекающие с образованием водорода и кокса. Никель и ванадий совместно проявляют кумулятивное отравляющее действие на катализатор крекинга.

Для повышения эффективности каталитического крекинга созданы пассиваторы на основе сурьмы и олова, позволяющие уменьшить дезактивирующее действие металлов (Ni, V).

Для повышения механической прочности цеолитсодержащих катализаторов в состав аморфной матрицы дополнительно вводят «связующее» – мелкодисперсный оксид алюминия (α-форма) и другие добавки (оксид магния, карбонат и фосфат кальция), способствующие уменьшению истирания катализатора и коррозии аппаратуры реакционного узла.

В каталитическом крекинге, как правило, используются катализаторы со связующим. Однако в последние годы интенсивно внедряется новое исключительно эффективное поколение так называемых катализаторов крекинга «без связующего» фирмы «Энгельгард», например катализатор марки DSP-840, характеризующийся высокой активностью и термопаровой стабильностью, высокой механической прочностью и износостойкостью, большим выходом бензина (более 50 % с октановым числом выше 90) и низким выходом кокса.

Основными продуктами каталитического крекинга являются бензин (фракция C_5 – 195 °С, средний выход около 45 %) с октановым числом 91–94 (по исследовательскому методу), газообразные углеводороды (C_3–C_4, до 25 %), сырье нефтехимического синтеза, легкий газойль (фракция 195–350 °С, 19 %), тяжелый газойль (фракция выше 350 °С, 10 %), побочные продукты (сухой газ 2 %, кокс 2–5 %). Свыше 30 % производимого пропилена в мире приходится на процесс каталитического крекинга.

Каталитический крекинг проводят в прямоточных реакторах: с восходящим потоком микросферического катализатора в лифт-реакторах, в реакторах с кипящим слоем или в реакторах с нисходящим компактным слоем шарикового катализатора. Время контакта углеводородного сырья с микросферическим катализатором в лифт-реакторе составляет около 3 с, расход катализатора 0,3–0,4 кг/т сырья, кратность циркуляции катализатора (массовое соотношение катализатор/сырье) от 3:1 до 8:1. Количество циркулирующего катализатора на установках большой единичной мощности (например, 2 млн т в год перерабатываемого сырья) составляет от 1000 до 1500 т/ч. Отработанный (закоксованный) катализатор непрерывно выводят из реактора и подвергают регенерации путем выжига кокса в отдельном аппарате.

Характеристики некоторых зарубежных и отечественных цеолитсодержащих катализаторов представлены в табл. 6.1.

ТАБЛИЦА 6.1

Характеристики цеолитсодержащих микросферических катализаторов крекинга

Показатели	Super D	DA-250	DSP-840	АКЦ-М	КМЦ-3	КМЦР-2	РСТ-6Ц	МЦ-5	MZ-3
Химический состав, % (мас.)									
Na_2O	0,7–0,9	0,3	0,34	0,3–0,4	0,3	0,35	0,08	0,29	0,17
РЗЭ (La_2O_3 и др.)	2,5–2,9	2,1–2,5	1,7	1,5–1,8	–	1,5	4,25	4	2
Al_2O_3	28–34	43	47	46,4	10	10	71	34	–
Насыпная плотность, г/см^3	0,72–0,75	0,72–0,74	0,92	0,78	0,55	0,55	0,73	0,83	0,5
Удельная поверхность, м^2/г	155	122	210	50–60	360	380	–	178	500
Выход, % (мас.)									
Бензин	59	47	51	50	39	42	47	50	49
Газ	22,7	17,8	18,1	12,9	7,2	15,5	11,2	19	20,2
Кокс	1,6	–	–	1,3	1,0	1,3	0,7	2,2	2,7

Стабильная каталитическая активность после обработки паром при 750 °С в течение 6 часов.

Проводятся большие исследования по созданию новых видов катализаторов, снижающих коксообразование и стойких к отравлению тяжелыми металлами.

Максимальное использование активных цеолитсодержащих катализаторов было достигнуто при проведении крекинга в лифт-реакторе с восходящими потоками микросферического катализатора (ККФ). Применение микросферического катализатора приводит к заметному уменьшению внутридиффузионного торможения по сравнению с шариковыми катализаторами.

По газодинамическим характеристикам лифт-реакторы приближаются к реакторам идеального вытеснения, являющимся более эффективными для каталитического крекинга по сравнению с реакторами с псевдоожиженным слоем катализатора (реакторами идеального смешения). При высоте лифт-реактора 30–35 м линейная скорость перемещения (пневмотранспорта) катализатора с парами сырья снизу вверх составляет 10–12 м/с.

Высокая активность и термостабильность современных катализаторов позволяют проводить крекинг при высоких температурах и малом времени контакта, что приводит к заметному уменьшению вклада вторичных реакций.

Аппаратное оформление процессов, использующих лифт-реактор, более простое, чем в случае установок с общим кипящим слоем. Верхняя часть

лифт-реактора обычно заканчивается в зоне общего кипящего слоя или примыкает непосредственно к системе циклонов и к специальным сепарирующим устройствам, обеспечивающим быстрое отделение продуктов крекинга от катализатора. На рис. 6.1 представлен ряд вариантов аппаратов «лифтного» типа.

В лифт-реакторах происходит распыление сырья и водяного пара специальными устройствами. Сырье вместе с потоком пара встречается с нагретым катализатором, поступающим из регенератора, в результате чего возникает поток, скорость которого существенно превышает скорость оседания микросферического катализатора. В момент контакта катализатора с сырьем последнее нагревается до температуры реакции и за время движения в лифт-реакторе крекируется.

В конце XX в. появились установки каталитического крекинга, так называемый миллисекундный крекинг – MSCC (ККМС) с временем контакта сырья в течение 0,1–0,5 с без применения лифт-реактора, что приводит к увеличению выхода бензина.

Исходное сырье, смешанное с водяным паром, через штуцера специального загрузочно-распределительного устройства поступает в реактор. Крекинг осуществляется в горизонтальном патрубке небольшой длины при контакте парогазовой смеси с нисходящим из регенератора потоком катализатора.

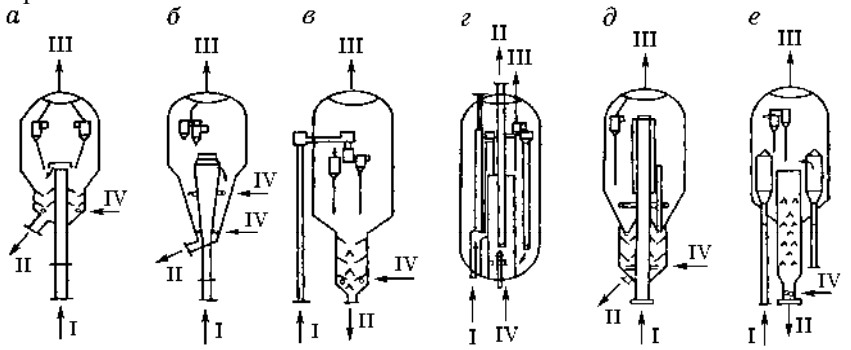


Рис. 6.1. Аппараты каталитического крекинга «лифтного» типа:

а, *б* – с лифт-реактором постоянного и переменного сечения; *в* – с выносным лифт-реактором; *г* – с лифт-реактором внутри аппарата; *д* – с поворотом газокаталитического потока на 180°; *е* – реактор установки с применением двух лифт-реакторов;

Потоки: I – газокатализаторная смесь; II – катализатор на регенерацию; III – продукты крекинга; IV – водяной пар.

Продукты реакции и закоксованный катализатор далее попадают в сепаратор с циклонами для быстрого разделения, отделившийся катализатор по переточным трубам ссыпается в отпарную зону реактора, а парогазовый

поток поступает во фракционную колонну. Катализатор после отпарки водяным паром направляется в регенератор с кипящим слоем, где происходит выжиг кокса при температуре около 700 °С.

Регенератор конструктивно представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с переменным диаметром и высотой около 45 м.

Регенератор разделен на две секции. В нижней, называемой камерой сгорания, происходит выжиг кокса с обработанного катализатора, поступающего из реактора. Верхняя секция, или верхний регенератор, обеспечивает регенерированному катализатору необходимый объем для отделения от дымовых газов и уравновешенность в системе его циркуляции.

Сырьем миллисекундного каталитического крекинга является гидроочищенный вакуумный газойль или смесь последнего с мазутом в соотношении 3:2.

Установки каталитического крекинга с движущимся слоем шарикового катализатора утрачивают свое значение вследствие недостаточной экономической эффективности.

На начало XXI в. самый высокий процент использования каталитического крекинга от процессов первичной переработки нефти составил около 35 % (в США и Канаде). В Западной Европе каталитический крекинг занимает около 16 %, в Японии – 17 %, России – 6 % (12 установок в г. Ангарск, Москва, Омск, Пермь, Рязань, Салават, Сызрань, Самара, Уфа, Ярославль общей мощностью свыше 16 млн т. в год).

К концу первого десятилетия XXI в. на каталитический крекинг приходилось около 25 % перерабатываемой нефти в мире.

В процессе каталитического крекинга химическим превращениям подвергаются парафиновые, циклопарафиновые (*цикло*-C_5–C_6), олефиновые и ароматические углеводороды. Основными реакциями каталитического превращения сырья являются расщепление высокомолекулярных углеводородов (собственно крекинг), изомеризация, перераспределение водорода на поверхности катализатора, конденсация и полимеризация ненасыщенных углеводородов.

По сравнению с термическим крекингом каталитический крекинг имеет ряд особенностей по составу продуктов, а именно:

1. Каталитический крекинг протекает более селективно с преимущественным образованием в газе углеводородов C_3–C_4, в то время как при термическом крекинге в газе преобладают углеводороды C_1–C_2.

2. В продуктах каталитического крекинга содержится больше парафинов и олефинов изостроения и ароматических углеводородов.

3. При каталитическом крекинге получаются бензины с более высоким октановым числом (ИОЧ 87–94) и бóльшим выходом – более 50 %.

Механизм большинства реакций крекинга удовлетворительно объясняется в рамках цепной карбкатионной теории. Реакции протекают на поверхности катализатора и частично в объеме.

6.2. ХИМИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ

6.2.1. ПРЕВРАЩЕНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Парафиновые углеводороды на поверхности катализатора подвергаются расщеплению с образованием олефинов и алканов с меньшей молекулярной массой, реакциям скелетной изомеризации.

Цепной механизм превращения углеводородов включает стадии зарождения, продолжения и обрыва цепи. Зарождение цепи может происходить двумя путями.

По первому пути часть молекул парафиновых углеводородов подвергается вначале термическому крекингу. Образовавшиеся олефины отрывают протоны от катализатора с образованием карбкатионов:

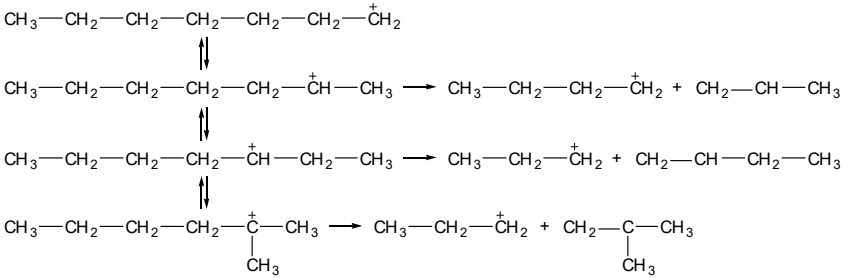
$$RCH{=}CH_2 + HA \rightleftharpoons R\overset{+}{C}HCH_3A^-$$

По второму пути образование карбкатионов протекает на кислотных центрах Льюиса:

$$RH + L \rightleftharpoons R^+LH^-$$

Наиболее легко карбкатионы образуются из алканов, содержащих третичные С–Н-связи.

На стадии продолжения цепи происходит расходование парафиновых углеводородов с участием карбкатионов, а также мономолекулярные реакции превращения карбкатионов с образованием низкомолекулярных продуктов реакции, например изомеризация и β-распад:



Так как распад алкильных карбкатионов с образованием первичных и вторичных ионов C_2^+–C_3^+ происходит значительно труднее (образование CH_3^+ вообще маловероятно), чем образование третичных ионов с бóльшим числом углеродных атомов, то скорость каталитического крекинга парафиновых углеводородов возрастает с удлинением цепи. Здесь, конечно, надо учитывать и статистический фактор (атака карбкатионами по различным С–Н-связям) в бимолекулярной реакции продолжения цепи:

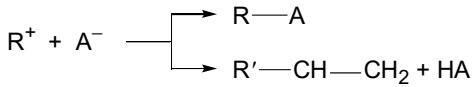
$$R^+ + R'H \rightleftharpoons RH + R'^+$$

Приблизительно отношение реакционной способности первичных, вторичных и третичных С–Н-связей в условиях каталитического крекинга равно:

$$1° : 2° : 3° = 1 : 2 : 20$$

При каталитическом крекинге сравнительно легко протекают реакции скелетной изомеризации первичных и вторичных карбкатионов в термодинамически более устойчивые третичные карбкатионы. Поэтому в продуктах реакции отмечается высокое содержание изоструктур насыщенного и ненасыщенного характера.

Реакция обрыва цепи происходит на поверхности катализатора и связана с гибелью карбкатионов, например:



Скорость каталитического крекинга парафиновых углеводородов на 1–2 порядка выше скорости их термического распада.

6.2.2. ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

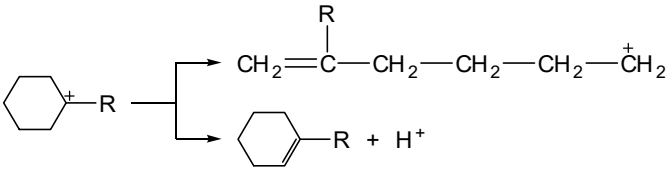
Основными реакциями циклопарафиновых углеводородов (*цикло*-C_5–C_6) являются:

1. Расщепление кольца с образованием алкенов и диенов.
2. Дегидрирование с образованием аренов и конденсированных ароматических углеводородов.
3. Изомеризация циклов и боковых цепей.

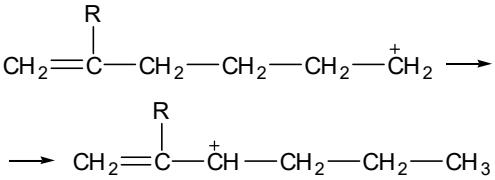
Превращение циклопарафиновых углеводородов на поверхности катализатора, как и парафиновых углеводородов, происходит по цепному карбкатионному механизму, хотя возможны и нецепные реакции.

Стадия образования карбкатионов (инициирование цепи) для насыщенных углеводородов циклического и ациклического строения протекает практически одинаково.

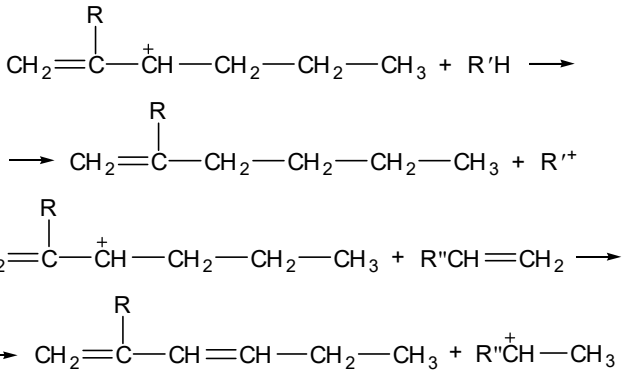
Образовавшиеся карбкатионы на стадиях развития (продолжения) цепи вступают в мономолекулярные и бимолекулярные реакции. Например, циклогексильный карбкатион может распадаться с разрывом С–С-связей и С–Н-связей:



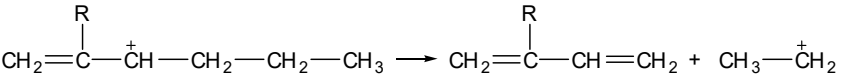
Алкенильный ион легко изомеризуется в аллильный:



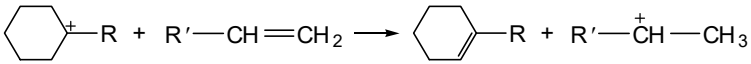
Аллильный ион далее, более вероятно, вступает в бимолекулярные реакции:



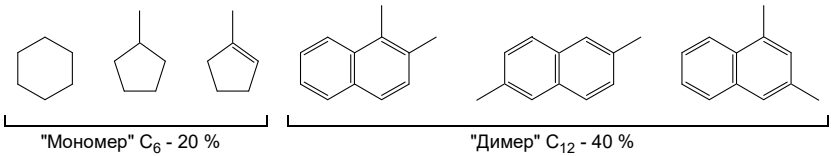
При этом не исключается мономолекулярная реакция расщепления карбкатиона:



Отмечается, что распад циклогексильного карбкатиона предпочтительно протекает по С–Н-связи по сопряженной бимолекулярной реакции с олефином:

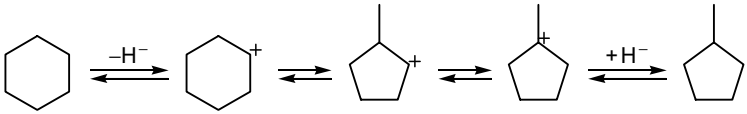


Циклоалкены с шестью углеродными атомами в цикле на поверхности катализатора легко вступают в реакции дегидрирования с образованием ароматических структур. Например, на SiO_2–Al_2O_3 при 350 °С циклогексен дает следующие продукты:



Выход ароматических углеводородов достигает 25 % и более от продуктов превращения циклогексенов, а газы крекинга содержат повышенное количество водорода по сравнению с крекингом парафиновых углеводородов.

Циклогексановое кольцов условиях каталитического крекинга вступает в обратимую реакцию изомеризации:



Циклопентаны при крекинге более устойчивы, чем циклогексаны, поэтому равновесие сильно смещено вправо.

При наличии длинных боковых цепей в молекуле циклопарафиновых углеводородов (*цикло*-C_5–C_6) возможны изомеризация, деалкилирование и образование ароматических углеводородов.

Бициклические циклопарафиновые углеводороды ароматизируются в большей степени, чем моноциклические. Так, при каталитическом крекинге декалина выход аренов составляет около 33 %, а при крекинге тетралина – около 88 %.

Скорость каталитического крекинга циклопарафиновых углеводородов соизмерима со скоростью крекинга парафиновых углеводородов.

6.2.3. ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Олефиновые углеводороды наиболее легко подвергаются химическим превращениям на поверхности кислотного катализатора крекинга.

При присоединении протона к молекуле олефина образуются карбкатионы, которые вступают в химические реакции, свойственные этим частицам, с образованием насыщенных и непредельных углеводородов с меньшим числом углеродных атомов. При этом состав продуктов реакции (парафиновых и олефиновых углеводородов) практически соответствует продуктам расщепления насыщенных углеводородов с тем же числом углеродных атомов, что и в олефине.

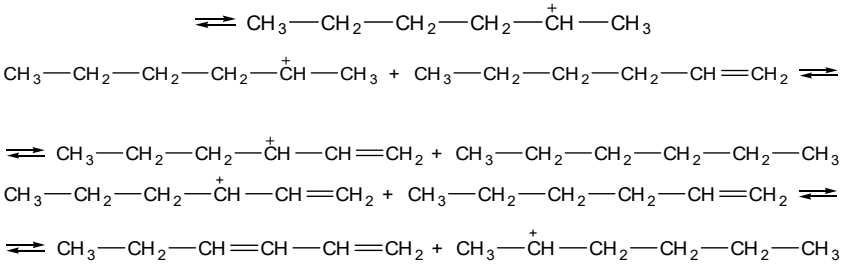
Однако на поверхности катализатора олефины также активно участвуют в реакции перераспределения водорода:

$$2C_nH_{2n} \longrightarrow C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n-2}$$

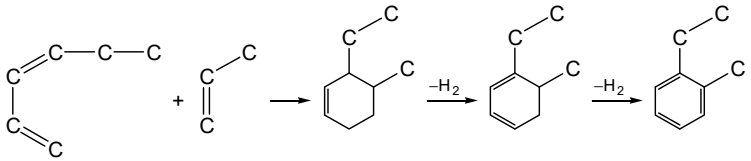
В общем случае с реакциями перераспределения водорода связано образование насыщенных и ароматических углеводородов, высокомолекулярных полиненасыщенных, конденсированных ароматических углеводородов и кокса на поверхности катализатора.

Механизм реакции перераспределения водорода на поверхности катализатора с образованием диенового и насыщенного углеводородов можно представить схемой:

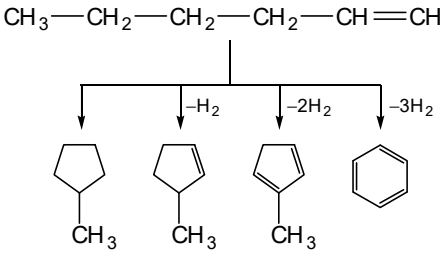
$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH=CH_2 + H^+ \rightleftharpoons$$



Диеновые углеводороды в условиях крекинга вступают в реакции диенового синтеза с образованием циклических ненасыщенных углеводородов и аренов, например:



Циклизация олефинов может привести к образованию циклопентанов, циклопентенов и аренов, например:

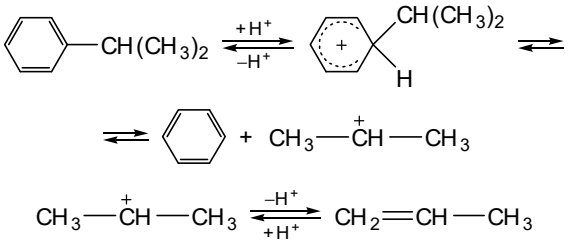


Пятичленные циклы изомеризуются в шестичленные, которые в итоге дают ароматические соединения.

6.2.4. ПРЕВРАЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Бензольные кольца не подвергаются крекированию, а боковые цепи (за исключением метильной группы) расщепляются с образованием олефинов. Так, крекинг изопропилбензола является характерной реакцией деалкилирования:

Механизм деалкилирования можно представить схемой:



Скорость отщепления боковой цепи R от соединения C_6H_5R растет при переходе от первичного к вторичному и третичному атому углерода, связанному с ядром, а в пределах данного класса также растет с увеличением длины углеродной цепи.

В случае метилзамещенных ароматических углеводородов в основном протекают реакции диспропорционирования:

$$2C_6H_5CH_3 \rightleftharpoons C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)_2$$

и изомеризации по положению заместителей:

$$o\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 \rightleftharpoons м\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 \rightleftharpoons п\text{-}C_6H_4(CH_3)_2$$

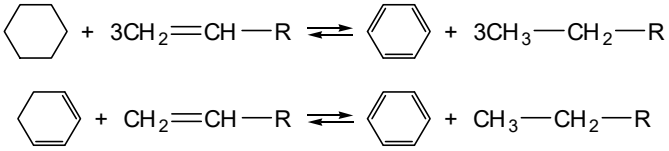
Тетралин, являясь сильным донором водорода, превращается главным образом в бензол, алкилбензолы C_7–C_{10} и нафталин.

Конденсированные ароматические углеводороды прочно сорбируются на катализаторе и подвергаются в конечном счете дегидроконденсации с образованием высококонденсированных ароматических соединений (кокса), которые блокируют каталитические центры и снижают активность катализатора. Поэтому для удаления кокса катализатор периодически подвергают регенерации путем выжига кокса.

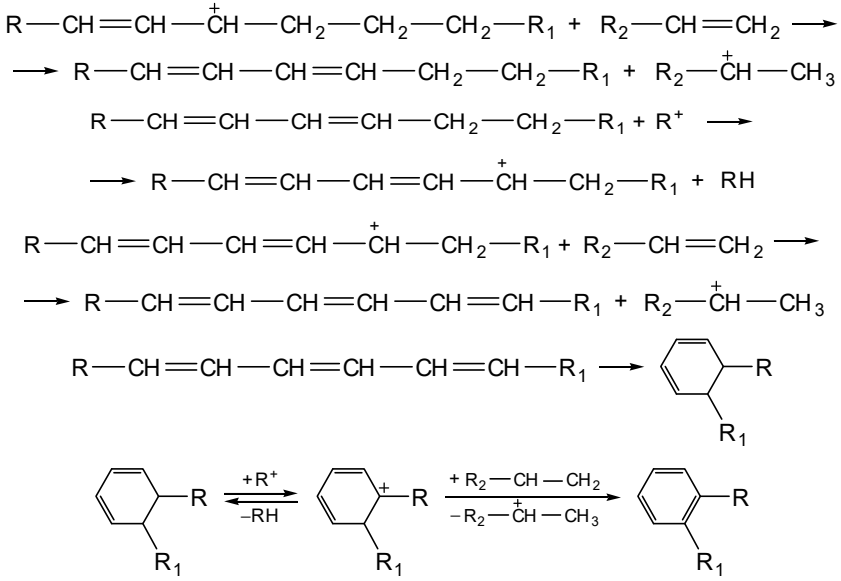
6.3. КОКСООБРАЗОВАНИЕ И РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Как уже отмечалось, в процессе каталитического крекинга алюмосиликатный катализатор быстро закоксовывается и теряет свою активность. Количество кокса, который отлагается на катализаторе, в зависимости от качества сырья, режима процесса и типа реактора составляет 0,8–2 %. Образование кокса имеет двойное значение. С одной стороны, блокировка активных центров и пор катализатора высокомолекулярными конденсированными ароматическими соединениями с большим содержанием углерода (кокс) приводит к быстрой дезактивации катализатора, а с другой стороны, выжигание кокса является источником теплоты для эндотермического процесса крекинга.

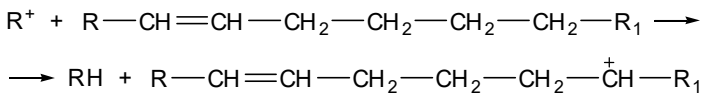
Для поддержания суммарного баланса водорода в процессе крекинга необходимо, чтобы водород для насыщения олефинов, например, поступал от углеводородов, превращающихся в ароматические соединения или кокс:



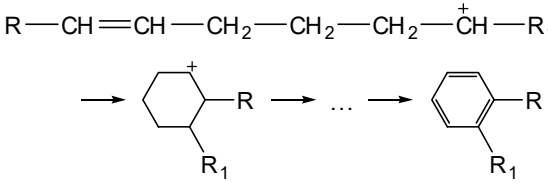
Наиболее вероятными реакциями образования кокса являются реакции с участием алкильных и аллильных карбкатионов и ненасыщенных углеводородов на поверхности катализатора, например:



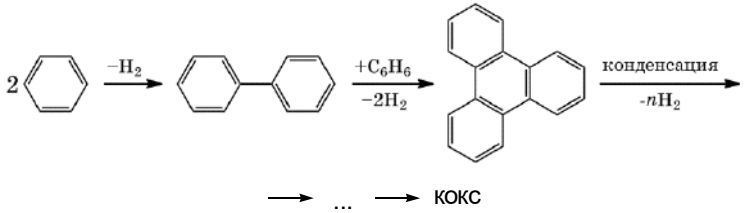
Отрыв гидрид-иона может происходить и от атома углерода, удаленного на несколько атомов углерода от двойной связи, например:



Образовавшийся ненасыщенный карбкатион может служить источником образования ароматического углеводорода:



Ароматические углеводороды на поверхности катализатора (на кислотных центрах) далее склонны вступать в конденсацию с образованием конденсированных ароматических углеводородов и кокса, например:



Образующийся при каталитическом крекинге нефтяных фракций кокс подразделяют на четыре типа:

1) каталитический кокс, образующийся на кислотных центрах;

2) хемосорбированный кокс, образующийся в результате необратимой хемосорбции полициклических ароматических углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов сырья;

3) дегидрогенизационный кокс, образующийся в результате дегидрирования на металлах (кобальт, никель, медь, ванадий, молибден, железо и др.), осевших из сырья на поверхность катализатора;

4) десорбируемый кокс – кокс, оставшийся в порах катализатора при его регенерации.

Для восстановления каталитической активности шарикового и микросферического катализатора используют различные типы регенераторов. На установках с движущимся слоем катализатора регенерация шарикового катализатора проводится в многосекционном аппарате, снабженном для снятия избытка реакционной теплоты водяными змеевиками, соединенными с котлом-утилизатором. Регенерация микросферического катализатора осуществляется в аппарате с псевдоожиженным слоем, что практически исключает возможность локальных перегревов при выжиге кокса и позволяет проводить регенерацию при более высоких температурах.

В промышленности регенерацию катализатора осуществляют следующим образом. Вначале проводят отпарку от катализатора адсорбированных на нем углеводородов, а затем выжиг кокса воздухом. На шариковых катализаторах температура выжига составляет 500–550 °С, а на микросферических – 680–690 °С.

За последнее время разработан ряд технологий регенерации катализатора. Процесс высокотемпературной регенерации с термическим контролируемым дожигом оксида углерода непосредственно в регенераторе проводят при температуре 730–760 °С и избытке воздуха 3–4 %, что обеспечивает низкое содержание оксида углерода (менее 0,1 %) в дымовых газах и остаточное содержание кокса на катализаторе 0,02–0,05 %. В присутствии металлов платиновой группы, вводимых в катализатор, увеличивается полнота сгорания кокса и оксида углерода.

На заключительной стадии проводится обработка регенерированного катализатора водяным паром с целью гидратации катализатора, так как при некоторых условиях в регенераторе катализатор частично дегидратируется, что снижает его активность.

6.4. ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

В настоящее время технология каталитического крекинга основывается на использовании микросферического гетерогенного цеолитного катализатора, находящегося в псевдоожиженном слое лифт-реактора (FFC). Реакторный блок установки каталитического крекинга состоит из лифт-реактора и реактора регенерации катализатора, где происходит выжиг кокса с утилизацией теплоты реакции. На рис. 6.2 представлена современная схема совмещенного параллельно с регенератором лифт-реактора каталитического крекинга с микросферическим катализатором гидроочищенного вакуумного дистиллята (фр. 350–550 °С) на отечественной установке Г-43–107, предназначенной для получения высокооктанового бензина, пропан-пропиленовой, бутан-бутиленовой фракции, компонента дизельного топлива (фр. 195–270 °С) и сырья технического углерода (фр. 270–420 °С). Крекинг сырья и рециркулята производится в лифт-реакторе совместного псевдоожиженного слоя.

Для высокой эффективности регенерации катализатора в регенераторе используют две провальные решетки, создающие секцию. Это способствует повышению эффективности сжигания коксовых отложений на катализаторе. В мировой переработке и нефтехимии широко применяются непрерывные реакторно-регенеративные схемы с лифт-реактором (Shell, UOP, Kellog).

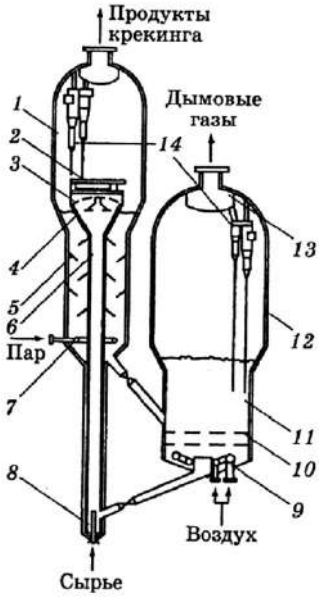


Рис. 6.2. Схема лифт-реактора и регенератора крекинга вакуумного дистиллята:
1 – отстойная зона реактора; *2* – зона форсированного псевдоожиженного слоя; *3* – решетка; *4* – переходный конус; *5* – отпарная секция; *6* – лифт-реактор; *7* – коллектор водяного пара; *8* – эжектор; *9* – воздухораспределитель; *10* – провальная решетка; *11* – зона псевдоожиженного слоя; *12* – регенератор; *13* – газосборник; *14* – циклоны.

Современные установки каталитического крекинга способны перерабатывать широкий ассортимент сырья, начиная от бензиновой фракции (например, maxofin-процесс), атмосферного газойля до тяжелого газойля,

включая атмосферные остатки. В последние годы в связи с появлением спроса на реформулированный бензин возникла необходимость использования установок крекинга в режиме максимального производства олефинов (C_3–C_4). Для производства пропилена и изоолефинов при каталитическом крекинге предпочтительным является парафинистое сырье. К нему можно отнести, в частности, газовые конденсаты, характеризующиеся высоким содержанием парафиновых и нафтеновых углеводородов. Для поддержания высокого выхода пропилена и изоолефинов (35–40 %) температура в реакционной зоне должна составлять 550–565 °С, а в регенераторе 670–700 °С, продолжительность пребывания сырья в реакторе не выше 2 с, давление 0,17–0,24 МПа и отношение катализатор : сырье по массе в диапазоне 7–15.

Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга приведена на рис. 6.3.

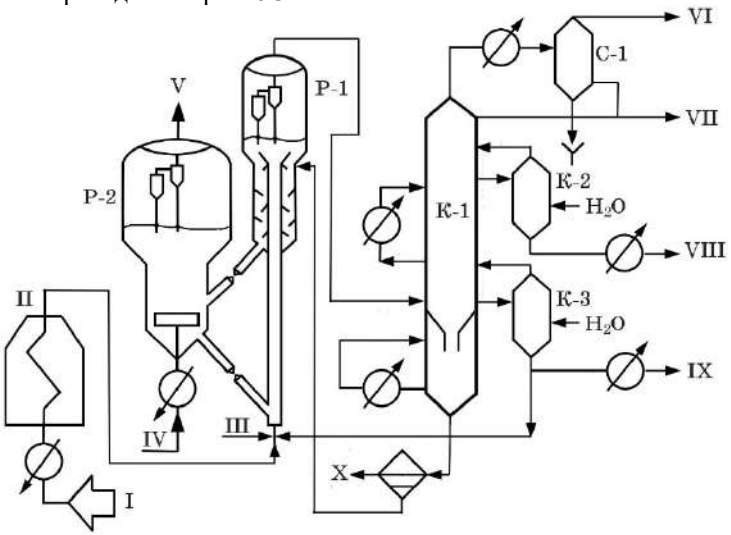


Рис. 6.3. Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга:

I – сырье каталитического крекинга; II – печь; III – водяной пар; IV – воздух; V – дымовые газы; VI – газы на АГФУ; VII – нестабильный бензин; VIII – легкий газойль (175–270 °С); IX – тяжелый газойль (> 270 °С); X – декантат; Р-1 – лифт-реактор; Р-2 – регенератор; К-1 – ректификационная колонна; К-2, К-3 – отпарные колонны.

Сырье I (подготовленное к каталитическому крекингу) после предварительного подогрева в теплообменниках и печи II смешивается с рециркулятором и водяным паром III и поступает в узел смешения лифт-реактора Р-1. При контакте с горячим регенерированным катализатором сырье испаряется, вступает в каталитические реакции и далее поступает в зону форсированного кипящего слоя Р-1. Пары продуктов превращения сырья отделяются

от отработанного катализатора в циклонах и через верхнюю линию поступают на фракционирование в ректификационную колонну К-1.

Образовавшийся при крекинге кокс отлагается на катализаторе, снижая его активность. Закоксованный катализатор отделяется от продуктов реакции в циклонах, а затем уходит через отпарную секцию и катализаторопровод отработанного катализатора в регенератор Р-2. В регенераторе кокс выжигается с поверхности катализатора воздухом IV, подаваемым в низ регенератора. Дымовые газы V покидают регенератор через двухступенчатые циклоны, которые отделяют от них почти весь катализатор. Далее дымовые газы поступают на утилизацию теплоты и переработку (очистку). Регенерированный катализатор по нижнему наклонному катализаторопроводу направляется в узел смешения лифт-реактора.

В ректификационной колонне К-1 осуществляется регулирование температурного режима путем подачи в верхнюю часть колонны острого орошения, а также использование промежуточного циркуляционного орошения в средней и нижней частях колонны. Отбор легкого (195–270(280) °С) и тяжелого (> 270 °С) газойля проводится через отпарные колонны К-2 и К-3. Нижняя часть колонны является отстойником катализаторного шлама, направляемого в отпарную зону лифт-реактора Р-1.

Часть тяжелого газойля подается в узел смешения реактора Р-1 как рециркулят. С верха колонны К-1 выводится смесь паров бензина, воды и газов крекинга, которую после охлаждения и конденсации разделяют в газосепараторе С-1 на газ, нестабильный бензин, направляемые в блок газофракционирования и стабилизации бензина. В колонне К-1 также возможен отбор трех боковых погонов: бензиновая фракция (н.к.–195 °С), легкий газойль (195–280 °С) – компонент дизельного и газотурбинного топлива, фракция (280–420 °С – сырье для производства технического углерода, фракция выше 420°С используется как компонент котельного топлива.

Одним из перспективных направлений технологии каталического крекинга является создание процесса с повышенным содержанием (выходом) низших олефиновых углеводородов, в частности пропилена.

Ведущими зарубежными компаниями, являющимися лицензиарами технологии каталитического крекинга, разработаны процессы DCC (Deep Catalitic Cracking – глубокий каталитический крекинг) (Shaw ECG, Axens), MAXOFIN (KBR, Exxon Mobil), PETROFCC (UOP), MILOS (Shell Qs), INDMAX (Lummus Tech), позволяющие повысить выход пропилена до 12–22 % масс, выход бутиленов – до 10–15 % масс.

Процессы, направленные на повышенный выход низших олефинов при каталитическом крекинге, характеризуются температурой крекинга (выше 550°С), коротким временем контакта сырья с катализатором (ниже 0,5 с), высокой кратностью циркуляции (более 10) и повышенным отношением водяного пара к сырью (10–30 по массе).

В процессах применяются традиционная конструкция с лифт-реактором и регенератором. Основой катализатора крекинга являются цеолиты (типа

ZSM-5), имеющие сравнительно низкую активность, высокую селективность по олефинам и замедленную реакцию диспропорционирования водорода. Катализаторы обладают высокой гидротермической устойчивостью и низкой селективностью по коксу.

Например, в процессе MAXOFIN реакторно-регенераторный блок каталитического крекинга состоит из лифт-реактора переработки вакуумного газойля на цеолитсодержащем катализаторе и параллельно работающего лифт-реактора, перерабатывающего рециркулирующей легкой фракции бензина. В этом процессе можно перерабатывать любые фракции бензина.

В DCC-процессе используются различные виды сырья (парафины, бензиновые фракции, легкие и тяжелые газойли, гидроочищенное сырье и кубовые остатки). Предпочтительным является парафиновое сырье.

В таблице 6.2 приводятся сравнительные данные выхода продуктов на установках DDC, FCC (традиционный процесс каталитического крекинга) и пиролиза.

ТАБЛИЦА 6.2

Выход продуктов на установках DDC, FCC и пиролиза

Компонент	Выход продуктов % масс. от сырья для процессов		
	DCC	FCC	Пиролиз
H_2	0,3	0,1	0,6
Сухой газ (C_1–C_2)	12,6	3,8	44,0
C_3–C_4	42,3	27,5	25,7
Бензиновая фракция (C_5–205°C)	20,2	47,9	19,3
Легкий газойль (205–330°C)	7,9	8,7	4,7
Тяжелый газойль (> 330 C)	7,3	5,9	5,7
Кокс	9,4	6,1	–
Этилен	5,7	0,9	28,2
Пропилен	20,4	8,2	15,0
Бутилены	15,7	13,1	4,1

Глава 7

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ (ПЛАТФОРМИНГ)

7.1. НАЗНАЧЕНИЕ РИФОРМИНГА И КАТАЛИЗАТОРЫ

Каталитический риформинг – процесс, предназначенный для переработки бензиновых фракций (в основном прямогонных) под давлением водорода с целью получения высокооктановых автомобильных бензинов, ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов и др.) и водородсодержащего газа.

Для получения автомобильных бензинов риформингу подвергают бензиновые фракции, выкипающие в пределах 85–180 °С: бензола – фракция 62–85 °С, толуола – фракция 85–105 °С, ксилолов – фракция 105–127 (140) °С.

Бензиновые фракции большинства нефтей, а также газовых конденсатов содержат 60–70 % парафиновых, 20–30 % нафтеновых и 10–15 % ароматических углеводородов. Октановые числа таких бензинов не превышают 40–50 ед. по моторному методу.

Серо-, азот- и кислородсодержащие гетероатомные соединения способны дезактивировать катализатор риформинга. Сильным каталитическим ядом для платины является оксид углерода. Металлоорганические соединения свинца, меди, мышьяка также являются ядами катализатора. Содержание серы в сырье не должно превышать 10^{-4} %, а органических азотсодержащих соединений – $2 \cdot 10^{-4}$ %. Вода и соединения, содержащие хлор, при определенном их количестве в реакционной системе являются нежелательными компонентами, так как они влияют на кислотность носителя. Поэтому в блоке установки риформинга предусмотрена гидроочистка сырья от гетероатомных соединений.

Мощность установок каталитического риформинга составляет 0,3–2,0 млн т/год перерабатываемого сырья. Процесс проводится при повышенных температуре (490–540 °С) и давлении водорода (0,35–3,0 МПа).

На начало XXI в. общая мощность установок риформирования бензинов в мировой нефтепереработке составляла свыше 15 % по отношению к мощности первичной переработки нефти и составила свыше 480 млн т в год. В США эта доля равна 18,6 %, в Японии – 12,9 %, России – 11,3 %, в Западной Европе – 12,6 %. На отдельных нефтеперерабатывающих заводах России процессы риформинга бензинов достигают 17–24 %.

Впервые процесс каталитического риформинга был осуществлен в 1940-х гг. в США под названием гидроформинга. В качестве катализатора использовали нанесенные на γ-оксид алюминия оксиды хрома или молибдена. На поверхности оксида металла протекают реакции дегидрирования – гидрирования и изомеризации. В 1950-е гг. были разработаны бифункциональные катализаторы, в частности Pt на γ-Al_2O_3 (0,5 % Pt), и внедрены в промышленность (Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, А. М. Рубинштейн). Платина служит катализатором гидрирования-дегидрирования, а промотированный γ-Al_2O_3 – катализатором изомеризации. При переходе на платиновые катализаторы процесс стали называть платформингом.

В настоящее время при каталитическом риформинге используют алюмоплатиновые катализаторы – металлическую Pt, нанесенную на поверхность γ-Al_2O_3 и обработанную хлористыми или фтористыми соединениями (содержание Pt от 0,36 до 0,62 %, галогенидов – от 0,7 до 1,75 %). Каталитическая система Pt–γ-Al_2O_3–Cl содержит как металлическую, так и «неметаллическую» электроннодефицитную ионную $Pt^{\delta+}$ с эффективным зарядом, близким к +2. Основным условием образования $Pt^{\delta+}$ является присутствие ионов хлора в катализаторе. Вода способна хемосорбироваться на $Pt^{\delta+}$ и изменять активность ионной формы платины в реакциях риформинга.

Увеличение активности, селективности действия и стабильности алюмоплатиновых катализаторов осуществляется введением в их состав добавок (Re и Ir – для гидрирования соединений, предшествующих образованию кокса; Ge, Sn, Pb – для предотвращения блокирования Pt коксом). Полиметаллические катализаторы по сравнению с алюмоплатиновыми работают в более жестких условиях, что способствует увеличению выхода ценных продуктов. Так как платина относится к дорогостоящим металлам, а ее активность зависит от размеров кристаллитов, то целесообразно применять платину на оксиде алюминия в высокодисперсном состоянии. Например, для катализатора 0,6 % Pt/Al_2O_3 дисперсность равна 0,73 (под дисперсностью понимается отношение количества адсорбированных г-атомов H к общему числу г-атомов Pt). Рений стабилизирует платину на поверхности носителя, и при регенерации уменьшение площади поверхности Pt–Re/Al_2O_3 катализатора меньше, чем в катализаторе Pt/Al_2O_3. При этом необходимо заметить, что рений заметно ускоряет реакцию дегидроциклизации парафиновых углеводородов в ароматические.

В процессе риформинга каталитические функции дегидрирования-гидрирования и изомеризации строго сбалансированы. Изменение активности любой из них заметно влияет на состав продуктов и их качество. Для компенсации изменений в функции металла (Pt, Pt–Re и др.) изменения в силе и количестве кислотных центров контролируются содержанием ионов Cl^- на поверхности оксида алюминия.

Некоторые характеристики отечественных катализаторов риформинга представлены в табл. 7.1.

Для всех катализаторов удельная поверхность составляет не менее 200 $м^2/г$, объем пор – около 0,65 $см^3/г$.

ТАБЛИЦА 7.1

Характеристики катализаторов риформинга

Показатели	АП-64	КР-104А	КР-106А	КР-108	КР-110
Платина, % (мас.)	0,62	0,36	0,6	0,36	0,36
Рений, % (мас.)	–	0,21	0,3	0,36	0,36
Хлор, % (мас.)	0,75	1,2	1,75	1,35	1,35
Сульфат-ион, % (мас.)	–	–	–	0,38	0,38
Насыпная плотность, $г/см^3$	0,64	0,64	0,63	0,63	0,63

При исследовании каталитического риформинга была установлена линейная корреляция между атомной каталитической активностью катализатора в реакции ароматизации *н*-гептана и числом поверхностных атомов платины в ионном состоянии. Это явилось основанием отнести такие атомы к специфическим центрам ароматизации парафинов при каталитическом риформинге (табл. 7.2).

ТАБЛИЦА 7.2

Влияние содержания ионной платины в катализаторе на дегидроциклизацию парафиновых углеводородов

Марка катализатора	Pt, % мас.	Доля поверхностных атомов платины ($Pt_{пов}/Pt_{общ}$)	Доля ионной Pt, %	Степень превращения парафиновых углеводородов в ароматические
АП-5 6	0,55	0,3–0,4	13	25
АП-64	0,62	0,6–0,7	25	15–20
КР-104	0,36	0,7–0,8	35	18–22
КР-108	0,36	0,75–0,85	40	20–25
ПР-51	0,25	0,9	55	35

Увеличение ионной платины среди поверхностных атомов платины приводит к росту выхода катализата на сырье.

В конце XX – начале XXI вв. нашли применение новые марки катализаторов, например КР-200, КР-201, ТНК-23 (REF-23), ПК-П1, ПР-51, R- 56, R-130, R-200, РБ-33У, РБ-44У, R-86, RG-492, RG-582, содержащие около 0,25 % платины и 0,5 % рения. Платино-цеолитный катализатор RZ-100 позволяет увеличить выход бензола и толуола и уменьшить протекание процесса крекинга. Избирательность катализатора к бензолу и толуолу связана с повышенной склонностью парафиновых углеводородов к циклизации с образованием ароматических углеводородов.

Каталитический риформинг осуществляется с неподвижным или движущимся слоем катализатора. На установке каталитического риформинга с неподвижным слоем катализатора гидроочищенное сырье (от S-, N- и O-содержащих соединений) подвергают предварительной стабилизации и ректификации, а затем направляют в каскад из 3–4 адиабатических реакторов. После последнего реактора продукты разделяются в двухступенчатом сепараторе на жидкий риформат и водородсодержащий газ (ВСГ). ВСГ содержит 80–90 % об. водорода, который образуется в результате дегидрирования и циклизации углеводородов. Кратность циркуляции ВСГ находится в пределах 900–1500 $м^3$ газа на 1 $м^3$ сырья, а объемная скорость подачи сырья в реактор от 1 до 4 $ч^{-1}$ (объем сырья, проходящий через единицу объема катализатора в час). Выход катализата на сырье составляет 80–87 % мас. Октановое число бензина риформинга составляет около 95 ед. по исследовательскому методу и примерно 86 ед. по моторному методу.

В промышленности применяют реакторы как с аксиальным (осевым), так и с радиальным вводом газосырьевой смеси. В первом случае (рис. 7.1) газосырьевая смесь проходит через катализатор сверху вниз. Верхний штуцер снабжен устройством для равномерного распределения потока по всему сечению аппарата. Во втором случае (рис. 7.2) от штуцера вниз по центру реактора проходит перфорированная труба, конец которой заглушен. Газосырьевой поток проходит через катализатор от стенок реактора к штуцеру по радиусам. Для предотвращения уноса катализатора над и под слоем катализатора размещаются фарфоровые шары. Имеются также реакторы с радиальным вводом газосырьевой смеси и с нижним выводом реакционной смеси.

На установке с движущимся слоем катализатора используют три реактора, выполненных в виде единой конструкции и расположенных один над другим (рис. 7.3).

Катализатор из первого (верхнего) реактора перетекает во второй, из второго – в третий и далее в специальный регенератор.

Например, катализатор R-274 на установке каталитического риформинга с движущимся слоем более активен, чем со стационарным, и процесс проводится при температуре 490–540 °С и давлении 0,35 МПа. Он обеспечивает высокий выход бензина с низким содержанием бензола и высоким октановым числом (ИОЧ до 105), а также максимальный выход водорода. При понижении давления происходит увеличение выхода ароматических углеводородов и водорода, быстрое закоксовывание катализатора.

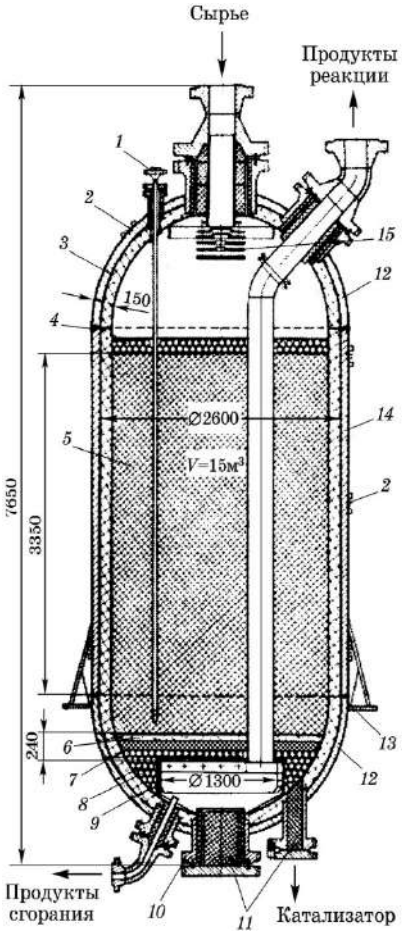


Рис. 7.1. **Реактор риформинга с аксиальным (осевым) вводом сырья:** *1* **–** штуцер для многозонной термопары; *2*– термопары касания; *3* – футеровка; *4, 6, 7*, *8* **–** фарфоровые шарики диаметром 20, 6, 13 и 20 мм соответственно; *5* **–** катализатор; *9* – опорная решетка; *10* – люк; *11* **–** легкий шамот; *12* **–** днище; *13* **–** опорное кольцо; *14* **–** корпус; *15* **–** распределитель.

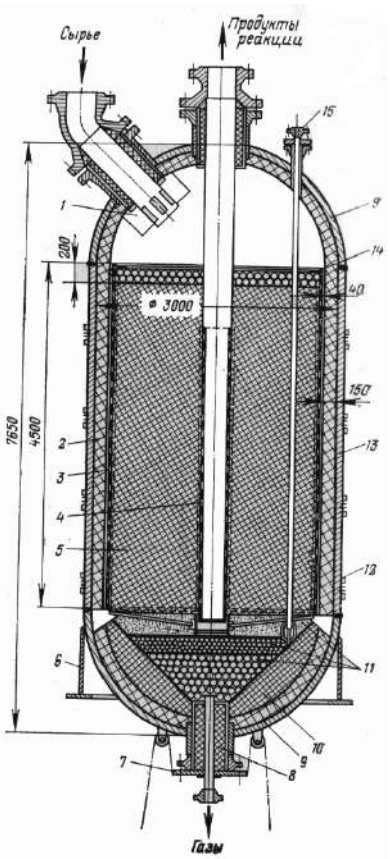


Рис. 7.2. Реактор риформинга с радиальным вводом сырья: *1* – распределитель; *2* – футеровка; *3* – перфорированный стакан; *4* – перфорированная труба; *5* – катализатор; *6* – опорное кольцо; *7* – люк для выгрузки катализатора; *8* – легкий шамот; *9* – днище; *10* – заполнитель; *11* – фарфоровые шарики 6, 13 и 20 мм; *12* – наружная термопара; *13* – корпус; *14* – фарфоровые шарики диаметром 20 мм; *15* – штуцер для термопары.

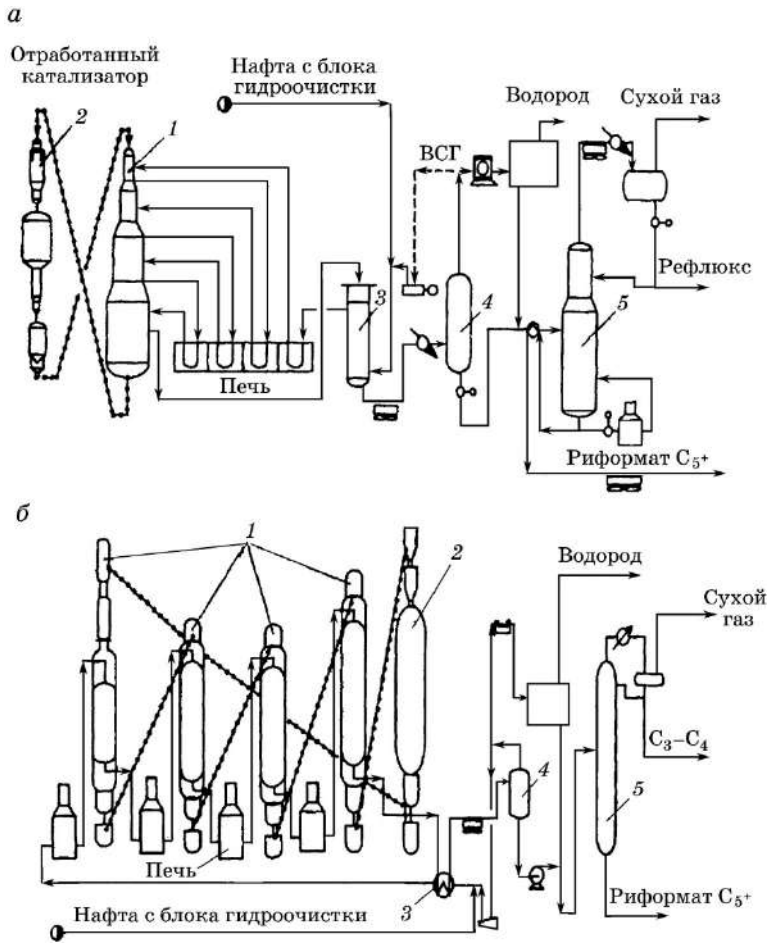


Рис. 7.3. Каталитический риформинг с непрерывной регенерацией катализатора при пониженном давлении (0,35 МПа):

а – CCR (лицензиар UOP); *б* – OCTANIZING (лицензиар IFP);
1 – реактор; *2* – регенератор; *3* – теплообменник; *4* – сепаратор; *5* – стабилизационная колонна.

Применение в процессе риформинга эрионитных катализаторов (Ni/H-эрионит) позволяет получать высокооктановые риформаты с низким содержанием ароматических углеводородов.

Для выделения ароматических углеводородов из катализата риформинга применяется метод экстракции органическими растворителями. Так,

бензол, толуол, ксилолы, этилбензол извлекают из катализата такими растворителями, как триэтиленгликоль, сульфолан, N-метилпирролидон, N-формилморфолин и др. При экстракции используются также смеси растворителей с антирастворителями (водой, этиленгликолем). Последующей отгонкой растворителя и четкой ректификацией смеси аренов получают индивидуальные углеводороды. В отдельных случаях, например при выделении *n*-ксилола, используется кристаллизация.

В связи с ужесточением требований к содержанию ароматических углеводородов в бензинах (в перспективе в экологически чистом автобензине содержание, % об., бензола должно быть не более 0,8; ароматических углеводородов – 25, в том числе ксилолов не более 5; олефинов – 5; кислорода – 2,7; серы – 250 ppm) высокооктановые бензины должны содержать меньше ароматических углеводородов и больше разветвленных парафиновых углеводородов при практически полном отсутствии серусодержащих соединений. Этого можно достигнуть, например, компаундированием продуктов каталитического риформинга и изомеризации парафиновых углеводородов и их смесей, имеющих высокие октановые числа, путем алкилирования пропиленом бензиновой фракции, содержащей бензол.

7.2. ХИМИЯ ПЛАТФОРМИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ

В основе каталитического риформинга лежат следующие основные реакции:

Дегидрирование шестичленных нафтеновых углеводородов в ароматические углеводороды.

Обратимая изомеризация нормальных парафинов в изопарафины, нафтеновых углеводородов – в цикло-C_5–C_6.

Дегидроизомеризация алкилциклопентанов в алкилбензолы (бензол).

Дегидроциклизация парафинов в ароматические углеводороды.

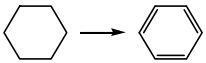
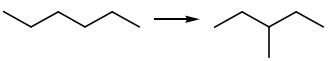
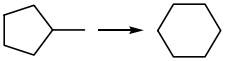
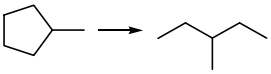
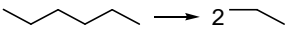
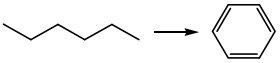
Гидрокрекинг парафинов (нормальных и изостроения), нафтенов (цикло-C_5–C_6) с образованием низших алканов (C_1–C_4).

В табл. 7.3 приведены обобщенные данные по скоростям и тепловым эффектам важнейших классов реакций, протекающих на бифункциональном катализаторе.

Дегидрирование циклогексана и его гомологов является самой быстрой из реакций риформинга, скорость которой примерно в 10–100 раз превышает остальные. Дегидрирование протекает только на металлическом активном центре катализатора.

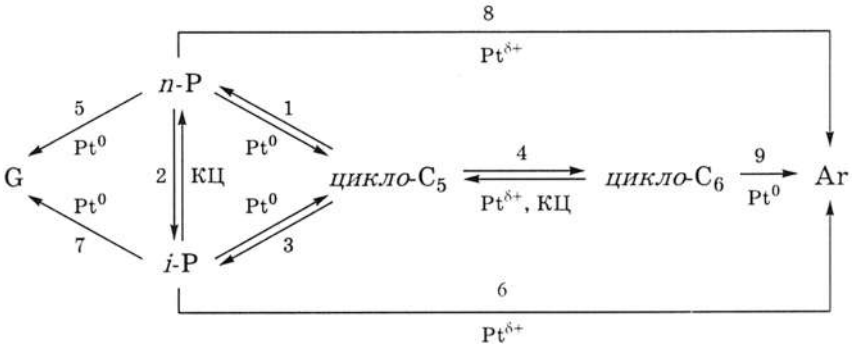
ТАБЛИЦА 7.3

Относительные скорости и тепловые эффекты реакций риформинга

Тип реакции	Относительная скорость		ΔH°_{800}, кДж/моль
	C_6	C_7	
	100	120	221
	10	13	–5
	10	13	–16
	5	3	44
	3	4	–56
	1	1	266

Кинетика реакций риформинга описывается схемой механизма Лэнгмюра – Хиншельвуда. Соотношение скорости дегидрирования, изомеризации и дегидроциклизации на приработанном, т. е. частично дезактивированном катализаторе, примерно равно 4:2:1. Поэтому количество катализатора в последовательно соединенных реакторах возрастает обратно этому соотношению. Условно можно полагать, что дегидрирование C_6-нафтенов протекает в первом реакторе с высоким эндотермическим эффектом и с заметным понижением температуры (≈ на 40 °С), изомеризация парафинов и C_5-нафтенов – во втором с меньшим эндотермическим эффектом, а циклизация и гидрокрекинг – в третьем реакторе.

Общую схему превращения углеводородов на отдельных типах активных центров в реакции риформинга можно представить в следующем виде:



где *n*-P и *i*-P – нормальный и разветвленный парафины; *цикло*-C_5 и *цикло*-C_6 – гомологи циклопентана и циклогексана; Ar – ароматические углеводороды; G – продукты гидрокрекинга; КЦ – кислотные центры.

В табл. 7.4 приведены относительные константы скорости отдельных реакций риформинга, представленных на схеме.

ТАБЛИЦА 7.4

Относительные константы скорости при превращении октана при 400 °С

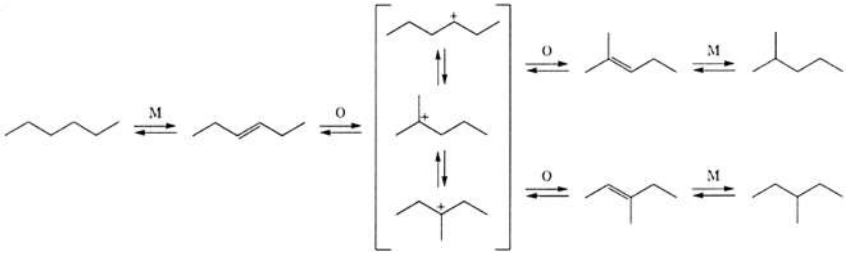
Катализатор	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8
Pt^0 / SiO_2	1,0	–	0,5	3,66	0,15	–	–	–
$(Pt^0 – Pt^{\delta+}) / \gamma\text{-}Al_2O_3$	1,0	0,27	0,5	7,53	0,15	0,1	0	6,88
$Pt – Re / \gamma\text{-}Al_2O_3$	1,0	3,09	0,5	8,35	0,15	0,1	0,22	9,39

7.2.1. ПРЕВРАЩЕНИЕ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

При риформинге парафиновые углеводороды подвергаются дегидрированию, изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекингу. Механизм дегидрирования парафиновых углеводородов на гетерогенных катализаторах представлен в гл. 9. Поэтому коснемся только рассмотрения реакций изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекинга на бифункциональном катализаторе.

Изомеризация парафинов протекает по карбкатионному механизму с образованием разветвленных изомеров, наиболее термодинамически стабильных в условиях риформинга.

Известно, что на бифункциональных катализаторах олефины легко изомеризуются на кислотных центрах катализатора, а под действием металлического компонента происходит дегидрирование парафиновых углеводородов с образованием олефинов, которые по обратимой реакции превращаются в насыщенные углеводороды:



Реакции, помеченные буквой М (гидрирование – дегидрирование), протекают на поверхности Pt, а помеченные буквой О (изомеризация) – на поверхности носителя Al_2O_3.

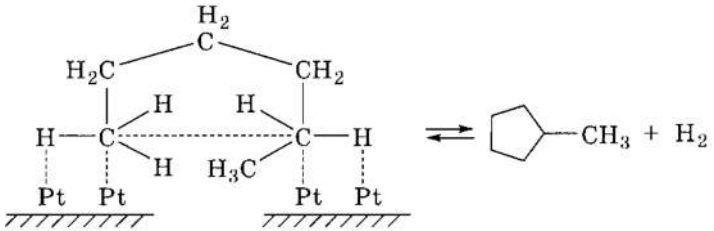
Эндотермическая реакция дегидроциклизации парафиновых углеводородов, открытая в нашей стране в 1934 г. Б. Л. Молдавским, Г. Д. Камушером на оксиде хрома и В. И. Каржевым с сотрудниками на оксиде молибдена, позже, в 1936 г., Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ на платиновом катализаторе, протекает с образованием ароматических углеводородов, например:

$$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_6H_6 + 4H_2$$

Механизм реакции довольно сложен и окончательно не выяснен. На бифункциональном катализаторе предложены следующие схемы.

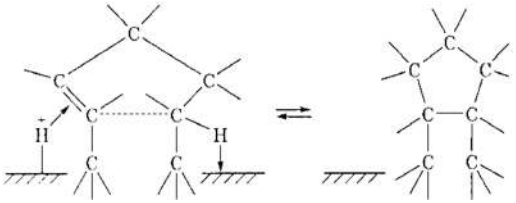
Дегидрирование парафинов до триенов и последующая циклизация с образованием ароматических углеводородов:

C_5-дегидроциклизация на платине с образованием циклопентанового кольца:



Дегидрирование парафинов в олефины на платине и циклизация последних с образованием пятичленного цикла.

Олефины могут циклизоваться на кислотных центрах, причем механизм еще точно не установлен. Полагают, что циклизация олефинов происходит по согласованному механизму, включающему протонирование двойной связи бренстедовским кислотным центром с одновременным отрывом протона основным центром от атома углерода в цепи, например:



Водородная среда способствует протеканию реакции C_5-дегидроциклизации на платине.

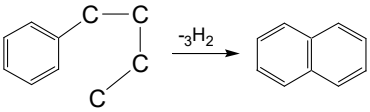
Образовавшиеся пятичленные циклы изомеризуются на кислотных центрах оксида в шестичленные и далее дегидрируются на металле в ароматические углеводороды.

Присутствие в реакции ионной платины $Pt^{\delta+}$ способствует изомеризации C_5–C_6 нафтенов.

Скорость образования ароматических углеводородов растет с увеличением углеродной цепи парафина.

Парафиновые углеводороды, содержащие десять и более атомов углерода, образуют конденсированные ароматические углеводороды.

Ароматические углеводороды с алкильной группой, содержащей более трех углеродных атомов в цепи, также склонны замыкаться в кольцо:

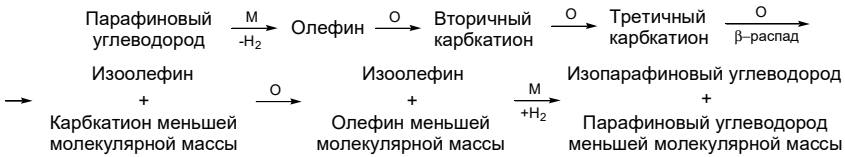


Таким образом, в результате дегидроциклизации парафиновых углеводородов образуются гомологи бензола и нафталина с максимальным содержанием метильных заместителей в ядре, которое допускается строением исходного углеводорода.

Гидрокрекинг парафиновых углеводородов приводит к образованию низкомолекулярных парафиновых углеводородов:

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{+H_2} i\text{-}C_mH_{2m+2} + C_pH_{2p+2} \quad (n = m + p)$$

Полагают, что реакция протекает по следующей схеме:



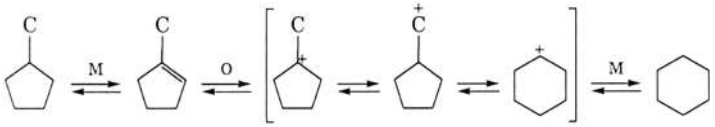
Скорость гидрокрекинга заметно повышается с увеличением молекулярной массы реагентов, облегчая селективный крекинг нежелательных высокомолекулярных парафиновых углеводородов.

Гидрокрекинг в процессе риформинга, как правило, играет отрицательную роль, так как образуется значительное количество газообразных продуктов, что снижает выход бензина. Для снижения вклада гидрокрекинга необходимо понижать парциальное давление водорода. Значительное понижение парциального давления водорода может привести к быстрому закоксовыванию катализатора. Поэтому необходимо непрерывно проводить регенерацию катализатора.

7.2.2. ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦИКЛОПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ (*цикло*-C_5–C_6)

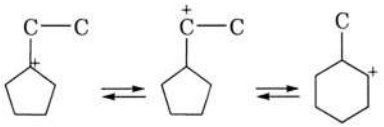
На бифункциональных катализаторах циклопарафиновые углеводороды (*цикло*-C_5–C_6) при повышенных температурах подвергаются изомеризации, дегидрированию с образованием ароматических углеводородов и гидрокрекингу в присутствии водорода.

Пятичленные циклопарафиновые углеводороды изомеризуются в шестичленные по карбкатионному механизму на кислотных центрах катализатора. На металлических центрах происходит гидрирование – дегидрирование в кольце; а изомеризация – на кислотных центрах катализатора.

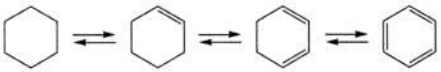


Изомеризация обратима, и равновесие с увеличением температуры смещается в сторону образования пятичленного цикла.

Изомеризация этилциклопентана протекает быстрее, чем метилциклопентана, так как вторичный карбкатион образуется легче, чем первичный:

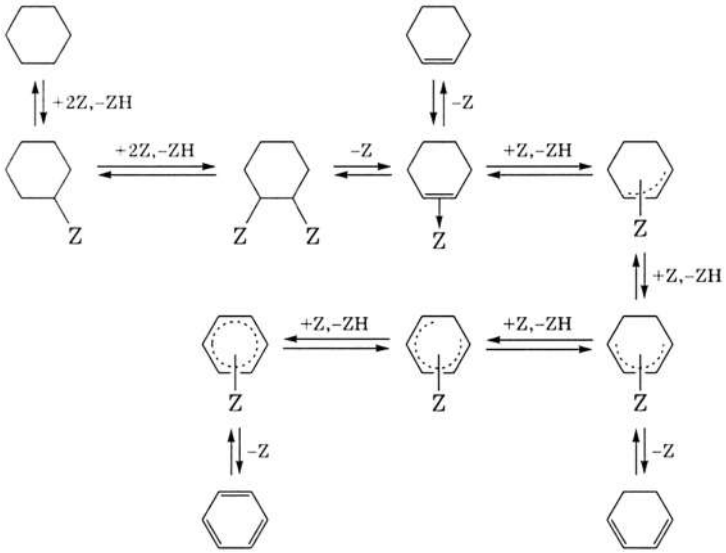


Циклогексан и его гомологи имеют высокую термодинамическую вероятность к ароматизации, т. е. протеканию реакций дегидрирования в кольце, например:



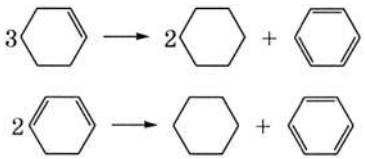
Реакция обратима и сильно эндотермична. Поэтому с повышением температуры увеличивается равновесный выход ароматических углеводородов.

Дегидрирование циклогексана в бензол, по-видимому, проходит через образование α-, β- или π-адсорбированного олефина по схеме:



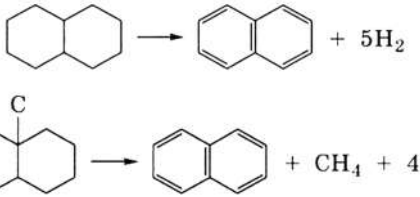
Олефин и диен почти не обнаруживаются в газовой фазе, так как определяющей скоростью является хемосорбция циклогексана на поверхности катализатора.

Необходимо заметить, что образующиеся при дегидрировании промежуточные непредельные углеводороды, в частности циклогексен и циклогексадиен, легко вступают в реакции диспропорционирования водорода (необратимый катализ по Зелинскому):

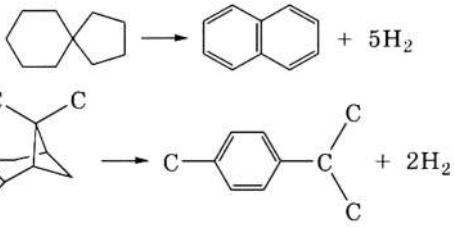


Скорость дегидрирования гомологов циклогексана выше, чем циклогексана; гем-замещенные циклогексаны превращаются в ароматические углеводороды с отщеплением алкильной группы или ее миграцией, например:

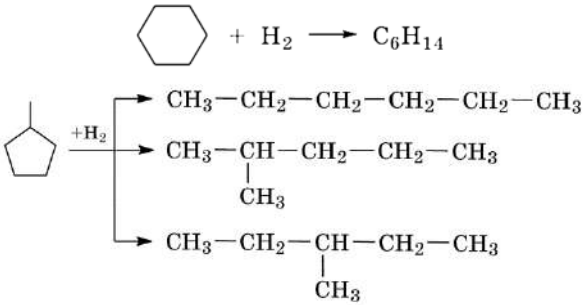
Бициклические шестичленные насыщенные углеводороды при дегидрировании образуют нафталин и его гомологи:



Спираны и мостиковые циклогексаны реагируют с расширением или раскрытием цикла:



Гидрокрекинг пяти- и шестичленных циклов сопровождается образованием насыщенных парафиновых углеводородов:

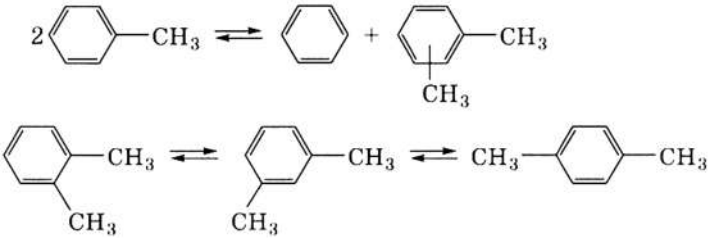


Относительная скорость гидрогенолиза различных связей зависит от строения исходного углеводорода, свойств катализатора и условий реакции.

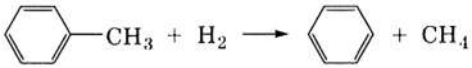
7.2.3. ПРЕВРАЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УЛЕВОДОРОДОВ

Незамещенные ароматические углеводороды в условиях риформинга устойчивы.

Метилзамещенные арены (толуол, ксилолы и др.) подвергаются диспропорционированию или изомеризации по положению заместителей:



Кроме того, на металлических центрах катализатора происходит также деалкилирование с образованием бензола и метана:



В заключение отметим, что ароматические углеводороды также можно получать по технологии платформинга на цеолитсодержащих катализаторах с использованием в качестве сырья пропана, бутана или их смеси (cyclar-процесс). Выход ароматических углеводородов свыше 60 %.

В «Cyclar»-процессе на катализаторе протекают следующие реакции: парафины $\xrightarrow{H_2}$ олефины ↔ олигомеры (димеры) ↔ нафтены ⟶ ароматические углеводороды и водород. Побочно образуются продукты крекинга.

7.3. РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА ПЛАТФОРМИНГА

Дезактивация катализаторов риформинга обусловлена тремя основными причинами: спеканием, отравлением, коксообразованием.

Главной причиной дезактивации катализаторов риформинга является коксообразование. Коксообразование протекает на активных центрах бифункционального катализатора (Pt^0, $Pt^{\delta+}$, Al_2O_3). Кокс откладывается на катализаторе в виде полиароматических образований, имеющих форму чешуек из 3–4 слоев, их диаметр составляет 2,0–2,5 нм, а толщина 0,5–0,6 нм.

Регенерация катализатора является ответственной стадией в процессе риформинга. Регенерация дезактивированного катализатора включает выжигание отложившегося кокса (который может составлять до 20 % от массы катализатора) путем многостадийного окисления молекулярным кислородом.

Предварительно с поверхности катализатора удаляют тяжелые углеводороды продувкой рециркулирующим газом. Затем поток водорода заменяют на поток азота. При температуре 250–270 °С в поток добавляют небольшое количество кислорода (0,5–0,6 % об.) для первоначального выжига кокса, доводя в последующем температуру до 300–400 °С, а содержание кислорода в окисляющем газе до 10 % об. Необходим контроль температуры,

чтобы предотвратить спекание кристаллитов платины. После выжига кокса катализатор хлорируют в среде воздуха, содержащего 0,4–0,5 % об. хлора. В качестве хлорирующего агента используют хлорорганические соединения (CCl_4, $C_2H_4Cl_2$), которые в окислительной среде отщепляют Cl_2 или HCl. В результате хлорирования в катализаторе уменьшается содержание свинца, висмута и примесей других металлов, а содержание хлора доводится до оптимального значения. В дальнейшем реактор продувается снова азотом, окисленную платину восстанавливают водородом до металла, и реактор вновь переключается на поток. При этом на последней стадии подается специальное сырье, содержащее несколько сотых процента серусодержащего соединения (частичное «осернение катализатора»), чтобы повысить устойчивость металлических активных центров к отравлению и закоксовыванию и понизить гидрогенолиз сырья риформинга с образованием низкомолекулярных углеводородов и выделением большого количества теплоты. В противном случае может произойти перегрев катализатора и спекание кристаллитов до полной потери его активности.

7.4. ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

В настоящее время большая часть установок каталитического риформинга (платформинга) включает адиабатические реакторы со стационарным слоем катализатора и периодической регенерации катализатора.

Технологию процесса каталитического риформинга бензиновых фракций условно можно разделить на три блока:

– блок предварительной гидроочистки сырья;

– блок каталитического риформинга (платформинга);

– блок стабилизации и фракционирования катализата с получением базового бензина и индивидуальных ароматических углеводородов.

Как уже отмечалось выше, сырье риформинга – бензиновые фракции могут содержать примеси: серо- и азотсодержащие соединения, металлоорганические вещества, а также непредельные углеводороды, входящие в состав, например, бензинов вторичного происхождения. Поэтому для предотвращения отравления катализатора риформинга сырье подвергается предварительной гидроочистке с последующим риформированием на бифункциональном катализаторе платформинга.

Принципиальная технологическая схема каталитического риформинга бензиновой фракции со стационарным слоем катализатора представлена на рис. 7.4.

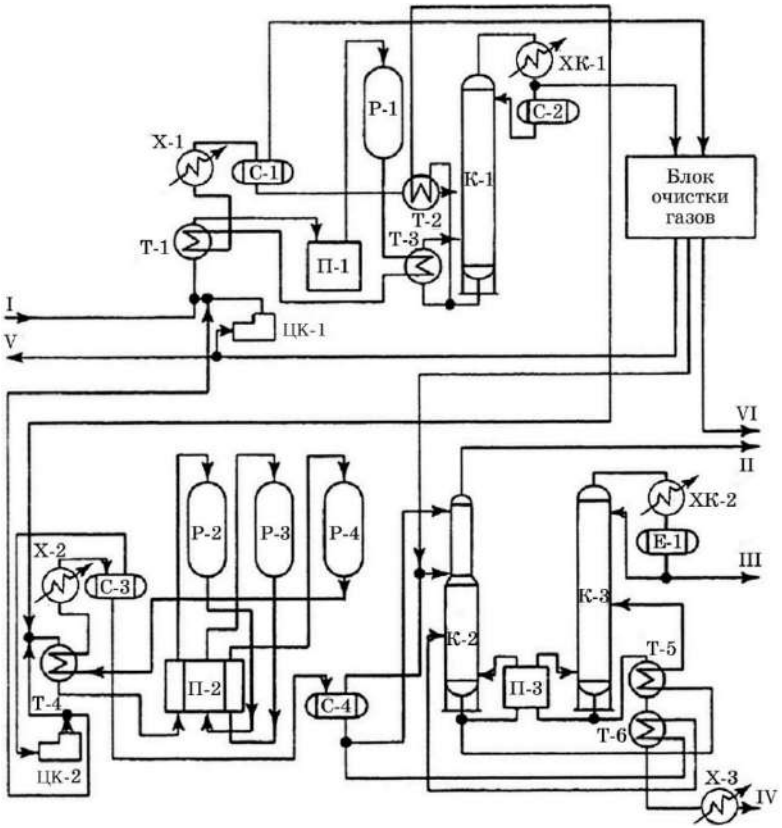


Рис. 7.4. Технологическая схема каталитического риформинга бензина:
Т-1, Т-2, Т-3, Т-4, Т-5 – теплообменники; Х-1, Х-2, Х-3 – холодильники; ХК-1, ХК-2 – холодильники-конденсаторы; П-1, П-2, П-3 – печи; ЦК-1, ЦК-2 – циркуляционные компрессоры; С-1, С-2, С-3, С-4 – сепараторы; К-1 – отпарная колонна; К-2 – фракционирующий абсорбер; К-3 – стабилизационная колонна; I – сырье; II – сухой газ; III – «головка» стабилизации (сухой газ); IV – катализат риформинга; V – водородсодержащий газ; VI – сероводород.

Сырье (бензиновая фракция) насосом подается на смешение с водородсодержащим газом (ВСГ), поступающим с блока риформинга, нагревается в теплообменнике Т-1 и печи П-1 до 330–360 °С и направляется в реактор гидроочистки Р-1 при давлении 3,5–4,0 МПа. В реакторе Р-1 происходит гидрирование гетероатомных соединений с образованием H_2S, NH_3, H_2O. Смесь газа и гидроочищенного бензина, выходящая из реактора гидроочистки, проходит систему теплообменников (холодильников) и далее направляется

в сепаратор С-1 для разделения на гидрогенизат и газ при температуре 40 °С. Газовая фаза поступает на очистку от сероводорода.

Очищенный газ делится на два потока, один из которых циркуляционным компрессором ЦК-1 подается на смешение с сырьем, а другой – выводится с установки. Жидкая фаза – каталитический гидрогенизат (катализат), содержащий растворенный сероводород, углеводородные газы и воду, подвергается отпарке в колонне К-1. С верха колонны К-1 удаляется легкая часть сырья вместе с летучими продуктами реакции, которые, проходя систему теплообменников и холодильников, направляются в сепаратор для отделения сухого газа, сбрасываемого на факел, и воды, поступающей в закрытую канализацию. Стабильный гидрогенизат с низа колонны К-1 подается на платформинг (блок каталитического риформинга). В блоке платформинга проводится предварительный нагрев смеси водорода и гидрогенизата в теплообменнике Т-4 и первой секции печи П-2. Затем реагирующая смесь последовательно проходит реактор Р-2, вторую секцию печи П-2, реактор Р-3, третью секцию печи П-2, реактор Р-4. Из реактора Р-4 продуктовая смесь направляется через систему теплообменников в сепаратор высокого давления С-3, где при температуре 40 °С отделяется ВСГ от нестабильного катализата. Большая часть ВСГ после осушки цеолитами поступает через циркуляционный компрессор ЦК-2 на смешение с гидрогенизатом, а избыток направляется в блок гидроочистки.

Нестабильный катализат из сепаратора высокого давления С-3 переходит в сепаратор низкого давления С-4, в котором из катализата выделяется сухой газ C_1–C_2C_1-C_2. Далее нестабильный катализат из сепаратора С-4 направляется в блок стабилизации бензина, состоящий из фракционирующего абсорбера К-2 и стабилизатора К-3. С верха колонны К-2 отбирается сухой газ, а с верха стабилизатора К-3 – «головка» стабилизации (жирный газ C_3–C_4C_3-C_4), которая направляется на газофракционирующую установку (ГФУ). Остатком колонны К-3 является стабильный бензин.

Стабильный бензин (катализат) поступает либо на компаундирование с целью получения высокооктановых бензинов, либо в блок экстракции ароматических углеводородов.

7.5. ПРОИЗВОДСТВО ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В промышленности применяются разные технологические схемы выделения и разделения ароматических углеводородов. Рассмотрим производство бензола и толуола, получаемых на базе катализата платформинга сырьевой фракции прямогонного бензина 62–105 °С.

В составе блока производства ароматических углеводородов имеется установка догидрирования катализата риформинга. В адиабатическом реакторе догидрирования, заполненном алюмоплатиновым катализатором с содержанием платины 0,1–0,15 %, при температуре 180–220 °С, давлении 1,4–2,0 МПа и объемной скорости 5–7 $ч^{-1}$ происходит гидрирование водородом непредельных углеводородов катализата (содержание олефинов в катализате обычно не превышает 1,5 %).

Догидрированный стабильный катализат риформинга с высоким содержанием ароматических углеводородов (свыше 40 % мас.) подвергается экстракции аренов полярными растворителями, такими как диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ), сульфолан, N-метилпирролидон, N-формилморфолин и их смеси.

Принципиальная технологическая схема экстракции ароматических углеводородов растворителями ДЭГ, ТЭГ представлена на рис. 7.5.

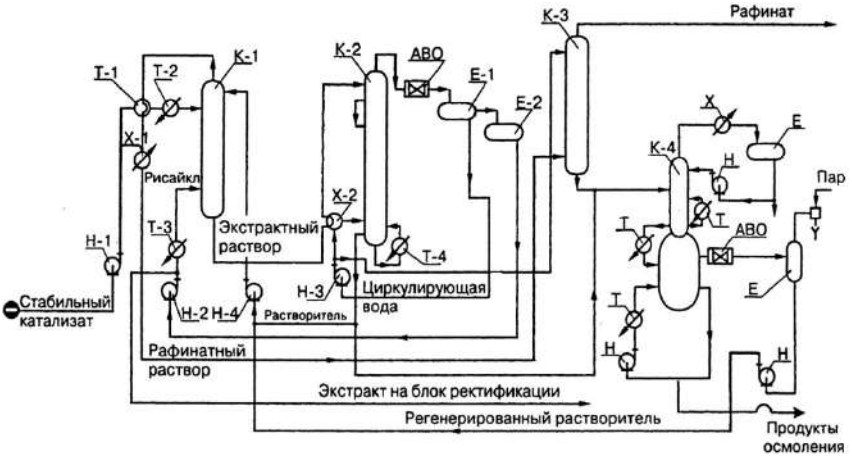


Рис. 7.5. Схема экстракции ароматических углеводородов растворителями ДЭГ или ТЭГ:

К-1 – экстракционная колонна; К-2 – отгонная колонна; К-3 – промывная колонна; Т-1, Т-2, Т-3, Т-4 – теплообменники; Н-1, Н-2, Н-3 – насосы; Х-1, Х-2 – холодильники; Е – ёмкости.

Стабильный катализат риформинга насосом Н-1 подается в теплообменник Т-1, в котором нагревается за счет тепла верхнего продукта (рафината) экстракционной колонны К-1. Далее подогретый катализат дополнительно подогревается в теплообменнике Т-2 до 150 °С и поступает в колонну К-1. На верх колонны подается растворитель (экстрагент), имеющий большую плотность, чем катализат. Колонна К-1 заполнена перфорированными

тарелками, по которым стекает вниз растворитель (ДЭГ или ТЭГ), контактируя с катализатом, извлекает из него ароматические углеводороды. Для большей селективности процесса экстракции аренов в растворитель вводится вода (около 10 %). Давление в экстракционной колонне поддерживается на уровне 0,8–1,0МПа.

Растворяющая способность ТЭГ выше, чем ДЭГ, поэтому соотношение ТЭГ к сырью меньше, чем у ДЭГ, и составляет соответственно 7,8:1 и 11,7:1 при температуре в экстракционной колонне 147–149 °С. Степень извлечения бензола ДЭГ и ТЭГ составляет выше 90 %, а толуола 95–98 %.

В процессе экстракции ароматических углеводородов растворителем из катализата риформинга в экстракционной колонне образуется два раствора: рафинатный, уходящий с верха колонны К-1, и экстрактный, уходящий с низа К-1. Рафинатный раствор представляет собой смесь парафиновых углеводородов нормального и изостроения с небольшой примесью неизвлеченных аренов, нафтеновых углеводородов и растворителя. Экстрактный раствор представляет собой основную часть растворителя с экстрагированными ароматическими углеводородами.

После охлаждения в водяном холодильнике Х-1 рафинатный раствор поступает в нижнюю часть промывной колонны К-3, в которую сверху подается вода для отмывки растворителя от рафината. Обводненные растворители используются для экстракции в колонне К-2, а рафинат – в качестве растворителя или сырья для пиролиза.

Экстрактный раствор после охлаждения в холодильнике Х-2 поступает в верхнюю часть отгонной колонны К-2. С верха К-2 пары ароматических углеводородов и воды конденсируются и охлаждаются в воздушном холодильнике-конденсаторе АВО и поступают в емкость Е-1, где разделяются на два слоя. Верхний слой – экстракт (ароматические углеводороды) поступает в буферную емкость, а далее большая часть направляется на ректификацию. Меньшая часть экстракта нагревается в паровом подогревателе Т-3 и подается в низ экстракционной колонны К-1 в качестве рисайкла для повышения концентрации аренов в экстракте. Нижний слой емкости Е-1 – вода, подается в балансовом количестве в отгонную колонну К-2, а остальная часть – в промывную колонну К-3 для отмывки рафината. Часть растворителя циркулирует через паровой подогреватель Т-4 для поддержания в колонне К-2 необходимого температурного режима. Основная часть выводится в колонну К-4.

В процессе экстракции аренов из катализата риформинга образуется значительное количество разбавленного водного раствора растворителя, в котором содержатся также смолистые продукты. Поэтому предусмотрена регенерация растворителя с использованием ректификации в колонне, состоящей из двух частей. В верхней части ректификационной колонны, ра-

ботающей при атмосферном давлении, происходит концентрирование растворителя за счет отгона воды, а также часть растворителя вместе с легкими продуктами его разложения. Из нижней части ректификационной колонны растворитель, содержащий 5–10 % воды, направляется на перегонку в вакуумную колонну, в которой отгоняется растворитель от продуктов осмоления. Регенерированный растворитель с вакуумной колонны возвращается на экстракцию.

Выделение индивидуальных ароматических углеводородов, в частности бензола и толуола, из экстракта проводится в колоннах четкой ректификации. В первой ректификационной колонне, в которую подается экстракт, сверху отбирается азеотропная смесь неароматических углеводородов и часть бензола, возвращаемая в сырье, а боковым погоном отбирается бензол высокой чистоты. Остаток, представляющий собой главным образом толуол с примесью более высококипящих углеводородов, подвергается ректификации в толуольной колонне, где в качестве ректификата отбирают толуол.

При необходимости выделения суммарных ксилолов из экстракта с концом кипения 140 °С используется третья ректификационная колонна, в которую подается кубовый остаток толуольной колонны.

Все ректификационные колонны оборудуются 30–40 тарелками.

Глава 8

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

8.1. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

8.1.1. НАЗНАЧЕНИЕ ПРОЦЕССА И КАТАЛИЗАТОРЫ

Изомеризация парафиновых углеводородов предназначена для получения разветвленных углеводородов – сырья промышленного органического синтеза – в качестве добавок для повышения октанового числа бензинов. Изомеризацией индивидуальных углеводородов *н*-бутана и *н*-пентана в промышленности получают соответственно изобутан и изопентан. Изобутан, например, используется при алкилировании олефинов с целью получения алкилатбензинов с высокими октановыми числами, а изопентан и изогексаны – как компоненты автомобильного бензина. Кроме того, изобутан и изопентан подвергают дегидрированию в изобутилен и изопрен – исходные мономеры для получения различных полимерных материалов.

Технология изомеризации легких бензиновых фракций (от н.к. до 70 °С) с получением из нормальных парафиновых углеводородов разветвленных приобретает все большее значение в производстве высокооктановых моторных топлив с низким содержанием ароматических углеводородов. Важнейшим свойством изомеризатов является минимальная разность значений октановых чисел, определенных моторным или исследовательским методами.

На начало XXI в. в мире изомеризации фракций C_5–C_6 и легких бензинов подвергалось свыше 50 млн т в год, в России – около 1 млн т в год (9 установок). В будущем предполагается значительный рост процессов изомеризации в мировой нефтепереработке и нефтехимии.

Изомеризация парафиновых углеводородов была открыта в 1933 г. К. Д. Неницеску и А. Дрэганом. Реакция проводилась на галогенидах алюминия ($AlCl_3$, $AlBr_3$) при температурах 50–100 °С. Б. Л. Молдавским в 1935 г. было установлено, что изомеризация промотируется HCl.

Впервые в промышленности изомеризация парафиновых углеводородов была осуществлена в 1941 г. фирмой Shell превращением *н*-бутана в изобутан в жидкой фазе при 65–100 °С и давлении 2 МПа на $AlCl_3$, растворенном в хлориде сурьмы.

В настоящее время технология изомеризации на катализаторах Фриделя-Крафтса утратила промышленное значение.

Толчком развития технологии изомеризации парафиновых углеводородов на гетерогенных катализаторах послужил процесс риформинга. Начиная с 1949 г. были проведены большие исследования по изомеризации парафиновых углеводородов при повышенном давлении водорода в паровой фазе и температуре 350–500 °С на оксидных, сульфидных катализаторах и металлах VIII группы, нанесенных на носители (γ-Al_2O_3, промотированный фтором, и алюмосиликаты).

Современные промышленные катализаторы изомеризации парафиновых углеводородов являются каталитическими бифункциональными системами, состоящими из металлов окислительно-восстановительного типа и носителя с кислотными свойствами.

В качестве металлического компонента катализатора используются платина или палладий, носителя – фторированный или хлорированный γ-оксид алюминия, аморфные и кристаллические алюмосиликаты (декатионированные формы фожазита типа Y, содержащие редкоземельные элементы и морденит в декатионированной форме), внесенные в матрицу γ-оксида алюминия.

Высокотемпературная изомеризация проводится при 360–420 °С под давлением водорода до 4 МПа на алюмоплатиновом катализаторе, промотированном фтором. В России по технологии ВНИИНефтехима была освоена изомеризация *н*-пентана и легких бензиновых фракций на фторированном алюмоплатиновом катализаторе ИП-62.

За период 1969–1984-х гг. у нас в стране были пущены установки изомеризации *н*-пентана на Ново-Куйбышевском НХК, ПО «Нижнекамскнефтехим» и Стерлитамакском заводе синтетического каучука. На Ново-Ярославском НПЗ был реализован процесс изомеризации фракции н.к.–70 °С рафината бензольного риформинга пентан-гексановой фракции при температуре 380–410 °С и давлении 2–3,0 МПа на катализаторе ИП-82. Процесс получил название изоселектоформинга, реализованный позже на ПО «Киришинефтеоргсинтез».

Металл-цеолитные катализаторы с содержанием платины около 0,3 % мас. в зависимости от типа цеолита (например, морденит) используются при изомеризации низкооктановых легких бензинов при 250–300 °С (среднетемпературная область).

На ОАО «Новокуйбышевский НПЗ», ОАО «Хабаровский НПЗ», ПО «Нафтан» используется цеолитный катализатор HYS0PAK, производимый фирмой Sud-Chemie. Его применение предполагается на проектируемой установке изомеризации на Ангарском НХК. На Уфимском НПЗ «Новобл» используется цеолитный катализатор фирмы Axens–IP-632, а на переоборудованной установке каталитического риформинга – отечественный катализатор ИПМ-02 (ВНИИНЕфтехим) Уфимского НПЗ.

Кроме того, в промышленности получил применение новый тип катализаторов изомеризации среднетемпературной области (160–210 °С) на основе сульфатированого оксида циркония (ZrO_2/ SO_4^{2-}) с добавкой 0,3 % платины.

Катализатор на основе сульфатированного оксида циркония был внедрен в промышленность в 1996 г. фирмой UOP (катализатор LPI-100). Его активность выше, чем цеолитных, и получают изомеризат с октановым числом на 2–3 пункта выше.

Отечественным аналогом цирконийсодержащего катализатора является катализатор СИ-2, разработанный ОАО НПП «Нефтехим» и используемый в технологии изомеризации пентан-гексановой фракции «Изомалк-2». Процесс «Изомалк-2» был внедрен в России на установках изомеризации предприятий «Уфанефтехим», Рязанская НПК и «КИНЕФ» (Кириши).

Низкотемпературная изомеризация проводится на алюмоплатиновых катализаторах, промотированных хлором, при 100–180 °С в среде водорода.

Низкотемпературные хлорированные катализаторы у нас в стране используются на установке изомеризации пентан-гексановых фракций на Комсомольском (на Амуре) НПЗ (катализатор фирмы Axens – IS 614A), в странах СНГ – Одесским НПЗ (UOP-ПЕНЕКС-ДИГ-1-8, 1-8) и строящихся установках на Ачинском, Волгоградском, Туапсинском НПЗ.

В последнее время в качестве катализаторов изомеризации рассматриваются каталитические системы на основе фторидов металлов V и VI групп, промотированных HF (суперкислоты). Реакция протекает при 20–50 °С. Высокую активность в изомеризации парафиновых углеводородов проявляют каталитические системы на основе гетерополикислот, содержащие атомы вольфрама и фосфора и отвечающие брутто-формуле H3PW12040. Функция кислотности Гаммета H_0 для таких систем составляет от –13 до –16.

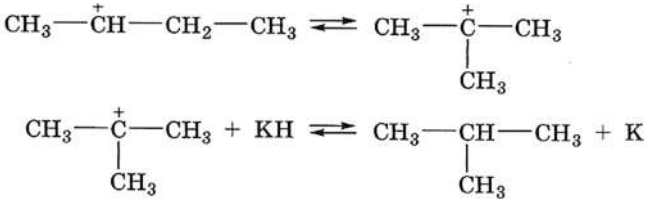
8.1.2. ХИМИЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Как уже ранее отмечалось, изомеризация *н*-парафинов в изопарафины обратима и слабоэкзотермична. Равновесие смещается в сторону разветвленной структуры с понижением температуры.

При рассмотрении механизма изомеризации парафиновых углеводородов на бифункциональных катализаторах, содержащих металлы VIII группы, в зависимости от кислотности носителя предлагаются три схемы:

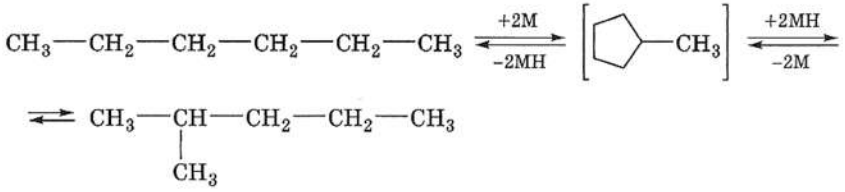
1. На катализаторах с очень сильной кислотностью носителя ($H_0 < -10$) изомеризация происходит на кислотных центрах с образованием и последующей изомеризацией карбкатионов:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 + K \rightleftharpoons CH_3—CH^+—CH_2—CH_3 + KH$$

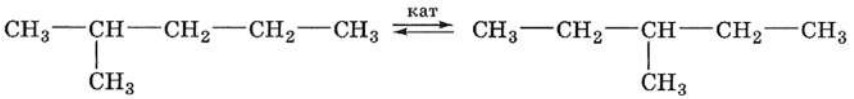


Роль металла сводится к ограничению образования кокса и предохранению от дезактивации кислотных центров;

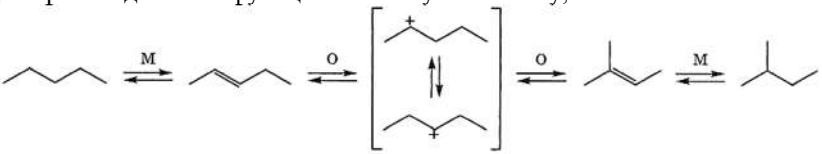
2. На катализаторах с очень низкой кислотностью носителя изомеризация протекает только на металлических центрах через стадию образования пятичленных циклов, что определяется размером кристаллитов металла:



При этом может происходить миграция метильной группы по цепи:



3. На катализаторах со средней кислотностью носителя (платина на фторированном оксиде алюминия или аморфном алюмосиликате) изомеризация происходит по бифункциональному механизму, по схеме:



При изомеризации побочно протекают в незначительной степени гидрокрекинг и диспропорционирование водорода. При диспропорционировании образуются парафиновые углеводороды с более низкой и высокой молекулярной массой, например:

$$2C_6H_{14} \rightleftarrows C_5H_{12} + C_7H_{16}$$

В 1980-е гг. широкое распространение при гидроизомеризации парафиновых углеводородов получили цеолитсодержащие катализаторы, в частности палладий на цеолите У и платина на цеолите типа морденит, при температуре 230–380 °С и давлении водорода 5–7 МПа.

Отмечается, что среднетемпературный процесс изомеризации на катализаторе СИ-2 на основе сульфатированного диоксида циркония (ZrO_2/SO_4^{2-}) по

сравнению с низкотемпературным характеризуется более низкими капитальными затратами, возможностью использования установок гидроочистки и риформинга для проведения процесса, надежностью технологии, в частности устойчивостью к проскокам серы и влаги.

ТАБЛИЦА 8.1

Изомеризация на катализаторах прямогонной бензиновой фракции н.к. –70 °С

Наименование	Низкотемпературный процесс	Среднетемпературный процесс	
		1	2
Температура процесса, °С	120–160	250–300	140–210
Тип катализатора	Cl^-–η-Al_2O_3	Цеолит, морденит	ZrO_2/SO_4^{2-}
Платина, % мас.	0,3	0,3	0,3
Октановое число изомеризата за проход, ИМ	81–84	77–79	79–81
Октановое число изомеризата с рециклом	89–90	89–90	89–90
Регенерируемость	Не регенерируется	Регенерируется	Регенерируется

Вопрос о влиянии водорода на протекание изомеризации парафиновых углеводородов до настоящего времени не получил однозначного объяснения.

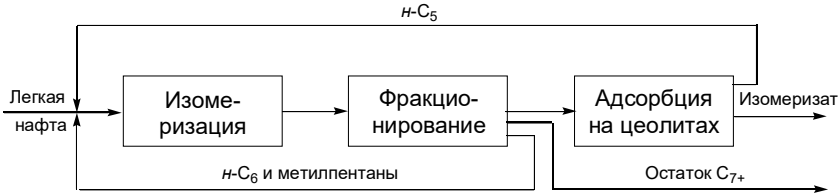
На алюмоплатиновом катализаторе, промотированном фтором, изомеризация парафиновых углеводородов не происходит в отсутствие водорода. При модификации катализатора хлором реакция в начальный период протекает и в отсутствие водорода, но с течением времени ее скорость постепенно уменьшается. Таким образом, чтобы изомеризация на металлсодержащем катализаторе протекала с постоянной скоростью, реакцию необходимо осуществлять в среде водорода. Это, по-видимому, связано с явлением адсорбции и десорбции водорода на металле и переноса водорода с металла на носитель. Возможно, имеет место также явление конкурентной адсорбции водорода и промежуточных ненасыщенных соединений на поверхности катализатора, при этом часть этих соединений вытесняется водородом с поверхности катализатора, что обеспечивает его стабильную работу.

Для всех катализаторов зависимость скорости реакции от парциального давления водорода носит экстремальный характер при достижении определенной концентрации водорода на поверхности катализатора. Величина и положение максимума зависят от типа катализатора, температуры и молекулярной массы парафинового углеводорода.

Водород снижает скорость изомеризации, гидрокрекинга и диспропорционирования парафиновых углеводородов в присутствии суперкислот.

В промышленности изомеризацию углеводородов и их смесей проводят в адиабатических реакторах со стационарным слоем катализатора.

Однако самые эффективные катализаторы не могут обеспечить полную изомеризацию при однопоточном процессе, так как она ограничивается равновесной концентрацией изоалканов в реакторе при данной температуре. Поэтому в промышленности начиная с 1970-х гг. стали применять схемы с отделением и рециркуляцией непревращенного сырья. Например, применительно к прямогонной бензиновой легкой фракции блок-схему комбинированного разделения продуктов и изомеризации можно представить в следующем виде:



При изомеризации выделяется основная масса нормальных парафинов и изопарафиновых углеводородов малоразветвленной структуры и подается на рециркуляцию в реактор изомеризации. По данной схеме обеспечивается более полное превращение сырья в изопарафиновые углеводороды разветвленной структуры.

8.1.3. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ C_5–C_6

В промышленности широко используется изомеризация легких бензиновых фракций, содержащих парафиновые углеводороды C_5–C_6. Процесс проводится в адиабатических реакторах со стационарным слоем катализатора в присутствии водорода.

Технологические схемы предлагаемых разными фирмами процессов в основном схожи. Различия определяются эксплуатационными характеристиками используемых катализаторов высоко-, средне- и низкотемпературных процессов, что видно из табл. 8.2.

Для среднетемпературных процессов изомеризации с использованием катализаторов платина на цеолите или сульфатированном оксиде циркония, которые устойчивы к влиянию примесей сернистых соединений (H_2S) и влаги в сырье до 0,5 и 0,5–10 ppm соответственно, исключается необходимость осушки сырья и водородсодержащего газа, поступающего в реактор изомеризации. В то же время цеолитные катализаторы требуют огневых подогревателей (печей) для нагрева смеси сырья с водородсодержащим газом до температуры реакции. Для других типов катализаторов низко- и среднетемпературной изомеризации предусматриваются подогреватели, использующие теплоту продуктов реакции или пара.

ТАБЛИЦА 8.2

Технологические параметры процесса изомеризации углеводородов C_5–C_6

Показатели	Тип катализатора			
	Pt/Al_2O_3-F	Pt/цеолит	Pt/Al_2O_3-Cl	$Pt/ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$
Рабочие условия				
Температура, °С	360–440	230–280	120–180	160–210
Давление, МПа	3,5–3,9	1,6–3,0	2,1–4,0	2,8–3,0
Объемная скорость, $ч^{-1}$	0,6–2,0	1,0–3,0	0,8–3,0	1,5
Мольное соотношение H_2 : сырье	3:1–2:1	1:4	1:4	1:3
Выход изомеризата на сырье, % мас.	95–97	93–97	98	98–99
Октановое число изомеризата	78–80	78–80	98	83
Содержание примесей в сырье, ppm, не более:				
сера	0,01	0,5	0,5	10
влага	–	10	0,1–0,5	100

Для улучшения технико-экономических показателей процесса изомеризации в технологическую схему могут включаться два реактора, один из которых работает при более высокой температуре для поддержания повышенной скорости реакции изомеризации, а другой – при более низкой температуре, что способствует образованию более разветвленных изомеров в условиях, близких к термодинамическому равновесию.

Для получения более высокого прироста октанового числа по сравнению с исходным сырьем и увеличения степени превращения углеводородов, например *н*-пентана, перед реактором может находиться колонна для извлечения целевых продуктов из сырья.

Технологическая схема непрерывной низкотемпературной изомеризации *н*-пентана, *н*-гексана и их смесей в присутствии водорода на катализаторе $Pt/\gamma Al_2O_3$, промотированном хлором, представлена на рис. 8.1. Процесс под названием Penex разработан фирмой UOP (США).

Смесь сырья и водородсодержащего газа предварительно подвергается осушке на цеолитах в адсорберах *1*, далее смесь нагревается в ряде теплообменников отчасти с использованием теплоты продуктов реакции и направляется в два последовательно соединенных реактора. Во втором реакторе по ходу движения реакционной смеси температура несколько ниже, что обеспечивает более высокую глубину равновесного превращения.

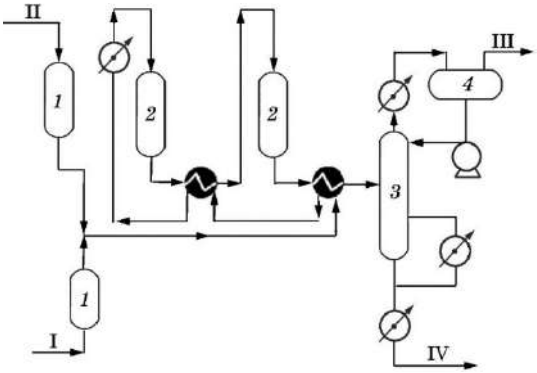


Рис. 8.1. Технологическая схема изомеризации парафинов C_5–C_6 процесса Penex:

1 – осушители-адсорберы; *2* – реакторы; *3* – стабилизационная колонна; *4* – сепаратор; I – сырье; II – водородсодержащий газ; III – углеводородный газ на щелочную очистку в топливную сеть; IV – изомеризат.

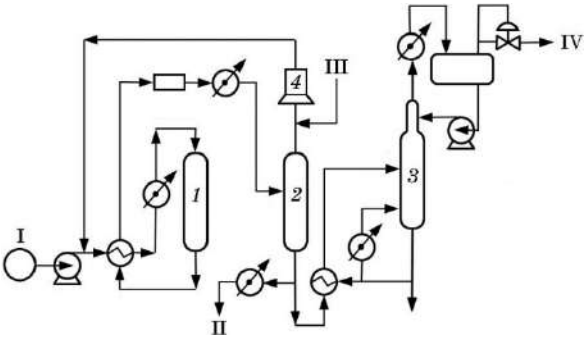


Рис. 8.2. Технологическая схема изомеризации процесса Par-Isom:

1 – реактор; *2* – сепаратор; *3* – стабилизационная колонна; *4* – компрессор;
I – сырье C_5–C_6; II – стабильный изомеризат; III – свежий водородсодержащий газ; IV – отходящие низкокипящие углеводороды.

Выходящая из реактора реакционная смесь через теплообменники поступает в стабилизационную колонну *3* на разделение: стабильный изомеризат (низ колонны) и низкокипящие углеводороды (верх колонны). Последние подвергаются щелочной очистке и затем направляются в топливную сеть на сжигание.

Стабильный изомеризат направляется либо на компаундирование бензина (при осуществлении процесса за один проход), либо на разделение *н*-парафинов и изомеров адсорбцией на молекулярных ситах или фракционированием (при проведении процесса с рециркуляцией).

При среднетемпературной изомеризации углеводородов (например, на катализаторе платина и сульфатированном оксиде циркония – катализатор фирмы UOP) разработан процесс Par-Isom, в котором предусматривается рециркуляция водородсодержащего газа (рис. 8.2).

При проведении процесса по технологии Par-Isom не предусматривается осушка сырья и водородсодержащего газа, а также предварительный подогрев исходного сырья и водородсодержащего газа (ВСГ) в трубчатых печах. В схеме используется один или два реактора изомеризации в зависимости от технологических условий процесса. Сырье – легкая бензиновая фракция, содержащая углеводороды C_5–C_6, смешивается со свежим и циркулирующим ВСГ, подогревается до температуры реакции с использованием теплоты продуктов и пара высокого давления и направляется в реактор *1*. При выходе из реактора реакционная смесь поступает в сепаратор *2*. В сепараторе происходит разделение продуктовой смеси на верхнюю газовую фазу – ВСГ, возвращаемую в реактор через компрессор *4*, и нижнюю жидкую фазу – нестабильный изомеризат. Нестабильный изомеризат подвергается стабилизации в колонне *3*, с верха которой уходят легкие углеводородные газы, а с низа – стабильный изомеризат.

После колонны стабилизации в схеме предусмотрено разделение *н*-парафинов и изомеров методом адсорбции на молекулярных ситах с целью рециркуляции непревращенных *н*-парафинов в реактор.

В нашей стране среднетемпературная изомеризация легкой бензиновой фракции, содержащей углеводороды C_5–C_6, проводится на катализаторе $Pt/ZrO_2SO_4^{2-}$ (0,3 % платины на сульфатированном диоксиде циркония) – катализатор ОАО «НПП Нефтехим», Краснодар, марки СИ-2. Процесс осуществлен на Рязанском НПЗ и ПО «Киришинефтеоргсинтез» на переоборудованных установках каталитического риформинга.

Изомеризация осуществляется в блоке трех последовательно соединенных адиабатических реакторов, заполненных катализатором СИ-2, при температурах 120–200 °С и давлении 2,5–3,5 МПа в присутствии водородсодержащего газа, который рециркулирует в реакционной системе.

Содержание сероводорода в циркулирующем ВСГ не должно превышать 1 ppm, а в сырье – 0,5 ppm. Присутствие воды, являющейся дезактиватором катализатора, в ВСГ и сырье должно быть менее 20 ppm.

Для пентан-гексановой фракции мольное отношение водород:сырье должно поддерживаться в пределах 2–4 при кратности циркуляции ВСГ 600–800 $нм^3/м^3$ сырья и объемной нагрузке на катализатор 1,5–2,5 $ч^{-1}$.

8.2. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ C_5–C_6

8.2.1. ХИМИЯ И КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Изомеризация ароматических углеводородов с числом углеродных атомов восемь применяется для получения индивидуальных углеводоро-

дов, преимущественно *о*- и *п*-ксилола, используемых как промежуточные продукты для производства полиэфирных смол, волокон, лаков, пластификаторов и других синтетических продуктов.

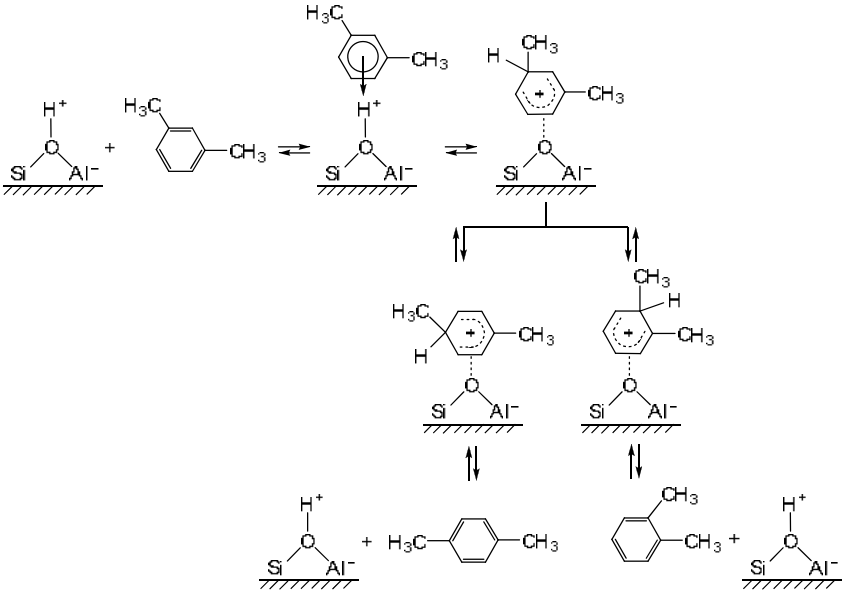
Сырьем для получения *о*- и *п*-ксилола служат ксилольные фракции, выделенные из продуктов каталитического риформинга, пиролиза бензинов, диспропорционирования толуола.

В качестве кислотных катализаторов изомеризации ароматических углеводородов в промышленности применяют преимущественно галогенированный γ-оксид алюминия, аморфные и кристаллические алюмосиликаты. В состав бифункциональных катализаторов дополнительно вводят платину или другие металлы этой группы.

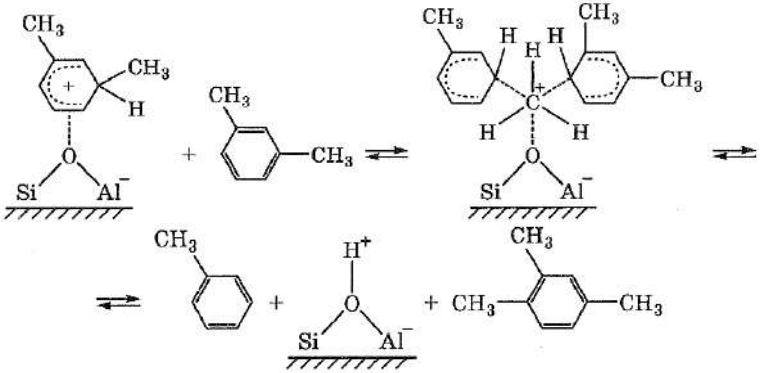
В качестве промышленных катализаторов используется также система $HF + BF_3$.

На монофункциональных катализаторах (стационарный или шариковый движущийся) изомеризацию проводят при температуре 420–550 °С, давлении 0,1 МПа; на бифункциональных катализаторах (алюмоплатиновый) температура процесса составляет 380–485 °С, давление 1,2–2,4 МПа. Реакция протекает в среде водорода.

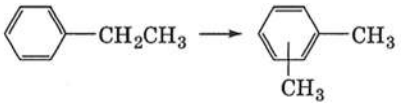
На монофункциональном катализаторе – цеолите – механизм реакции включает следующие реакции:



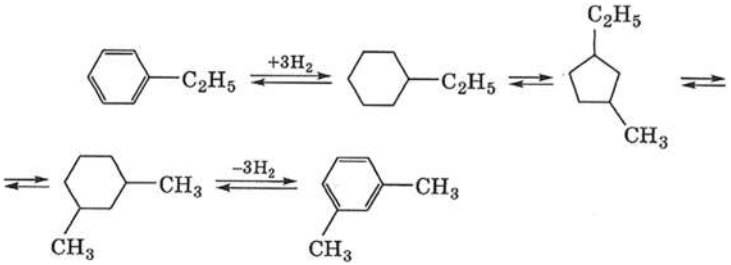
Кроме того, на кислотном катализаторе может протекать диспропорционирование (трансалкилирование):



На бифункциональном катализаторе, в отличие от монофункционального, происходит изомеризация этилбензола в ксилолы:



Стадии изомеризации можно представить схемой:



Сужение и расширение кольца предполагает элементарные реакции образования и изомеризации карбкатиона нафтенового цикла на оксиде алюминия, стадия гидрирование-дегидрирование протекает на платине.

Побочными реакциями изомеризации являются деалкилирование, трансалкилирование и частичное закоксовывание катализатора.

Процесс изомеризации ксилолов, содержащих около 30 % этилбензола, под названием «октафайнинг» был осуществлен на ПО «Киришинефтеоргсинтез» в 1976 г. Позже, в 1980 г., на этом же предприятии был использован алюмосиликатный катализатор на основе морденита, содержащий 0,4 % платины. Процесс изомеризации проводится при температуре 375–425 °С, давлении 1,0–1,5 МПа и при молярном соотношении водорода и сырья 10:1.

В России в объединении «Уфанефтехим» и Омском НПЗ с 1983 г. эксплуатируются крупные комплексы производства ароматических углеводородов на основе бензиновых фракций, включающие установки изомеризации и разделения ксилолов по технологии UOP. *м*-Ксилол и этилбензол (до 40 %) подвергаются изомеризации по технологии процесса «Изомар» с использованием алюмоплатинового катализатора, промотированного галогенами. Конверсия этилбензола «за проход» составляет около 35 %.

В настоящее время для изомеризации ксилолов предлагаются также цеолитсодержащие катализаторы. Конверсия этилбензола «за проход» составляет 65–75 %.

8.2.2. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В промышленности изомеризацию алкилароматических углеводородов C_8 проводят при атмосферном давлении на алюмосиликатных катализаторах, которые содержат благородный металл (например, платину).

Наибольшее распространение получили процессы производства ксилолов (*п*- и *о*-изомеров), под названиями Octafining и Isomar. Технологическая схема получения *п*- и *о*-ксилола Isomar отличается от схемы процесса Octafining главным образом применением для выделения *п*-ксилола адсорбционного процесса Parex вместо низкотемпературной кристаллизации. На твердом цеолитном катализаторе установки Parex из сырья извлекается более 97 % мас. *п*-ксилола за один проход при чистоте продукта не ниже 99,9 % мас.

Сырье, содержащее смесь ксилолов и этилбензол, подвергается изомеризации в Isomar-процессе на платиновом катализаторе, нанесенном на кислотный носитель (алюмосиликат) при давлении около 3 МПа, температуре 400–480 °С, объемной скорости подачи сырья 1,0–1,5 $ч^{-1}$ и циркуляции водородсодержащего газа. В сырье могут присутствовать циклоалканы C_8, а содержание этилбензола доходить до 40 % мас.

Установка Isomar работает совместно с установкой извлечения одного или более изомеров ксилола (установка Parex).

Принципиальная технологическая схема процесса Isomar представлена на рис. 8.3.

Сырье I (рафинат установки Parex, содержащий менее 1 % мас. *п*-ксилола) подается на установку Isomar, в которое дополнительно вводится водород. Водородо-сырьевая смесь проходит через теплообменник и направляется в печь *1*, где подогревается до рабочей температуры реактора. В реакторе сырье непрерывно пропускается радиально через неподвижный слой катализатора. Реакционная смесь далее последовательно охлаждается в теплообменнике путем теплообмена с сырьем, воздушном теплообменнике и поступает в колонну разделения продукта, а затем в сепаратор *4*. С верха колонны *3* отбирается обогащенный водородом газ, который возвращается

в реактор. Небольшая часть газа отдувается в сепараторе *4* для удаления легких фракций, скапливающихся в контуре возвратного газа. Жидкие продукты из колонны *3*, сепаратора *4* подаются в колонну дегептанизатора *5*, содержащую 40 тарелок и оборудованную ребойлером термосифонного типа. Верхний продукт дегептанизатора C_7 охлаждается и разделяется в промежуточной емкости *7* на газообразные и жидкие продукты. Газ отводится в систему топливного газа, а жидкость направляется на дальнейшую переработку (например, на каталитический риформинг). Фракция C_{8+}, поступающая с низа дегептанизатора, обрабатывается глиной в аппарате *6*, соединяется со свежим сырьем, состоящим из суммарных ксилолов, и направляется в ксилольную колонну установки Parex. На установке Parex методом адсорбционного разделения на цеолите проводится извлечение *п*-ксилола из суммарных ксилолов. Из сырья извлекается более 97 % мас. *п*-ксилола за проход при чистоте продукта 99,9 % мас.

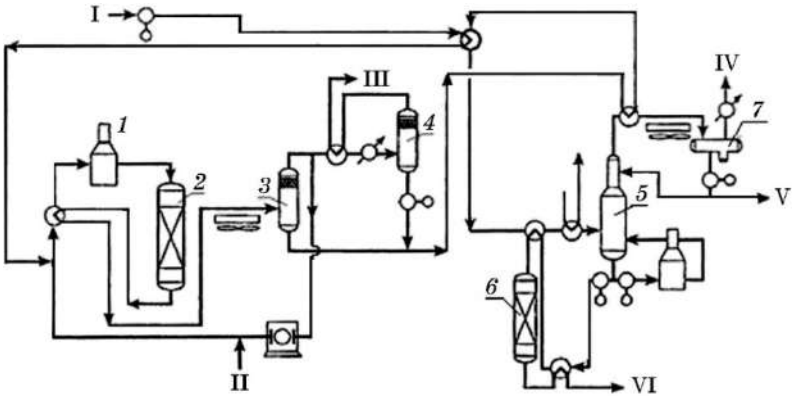


Рис. 8.3. Технологическая схема процесса Isomar:

1 – печь подогрева сырья; *2* – реактор; *3* – колонна разделения продуктов; *4* – сепаратор; *5* – колонна-дегептанизатор; *6* – колонна обработки глиной; *7* – емкость для разделения газ-жидкость;
I – рафинат Parex; II – подпиточный водород; III – отдувочный газ; IV – легкие фракции; V – жидкий верхний продукт дегептанизатора; VI – нижний продукт дегептанизатора.

Для производства *п*- и *о*-ксилола в промышленности также применяются такие процессы, как изоформинг, осуществляемый при температуре 370–455 °С и давлении 1,4–3,5 МПа на цеолитсодержащем катализаторе, мольном соотношении водород : сырье (3–8) : 1; Isolen-процесс, проводимый при температуре 450–500 °С и давлении около 2 МПа с использованием двух видов катализатора: не содержащего благородный металл (катализатор Isolen I) и платинового катализатора (катализатор Isolen II).

Глава 9

ДЕГИДРИРОВАНИЕ И ДЕГИДРОЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

9.1. НАЗНАЧЕНИЕ, ХИМИЯ И КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВЫХ И ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Процессы дегидрирования парафиновых и олефиновых углеводородов имеют важное значение в промышленности. Так, низшие олефины C_2–C_4, получаемые главным образом пиролизом и каталитическим крекингом углеводородного сырья, дополнительно производятся в многотоннажных каталитических процессах дегидрированием соответствующих индивидуальных парафиновых углеводородов. Что касается диеновых углеводородов, в частности дивинила и изопрена, то их производство связано не только с процессом пиролиза углеводородного сырья, но и с реакциями гетерогеннокаталитического дегидрирования парафиновых и олефиновых углеводородов C_4–C_5 на оксидных катализаторах, например на оксидном алюмохромовом катализаторе.

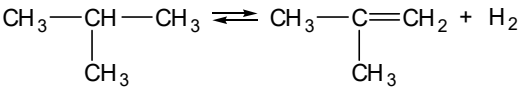
Впервые в 1940-е гг. промышленные процессы дегидрирования углеводородов в олефины разрабатывались на основе оксидных алюмохромовых катализаторов ($Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3$), модифицированных добавками оксидов и солей щелочных и щелочноземельных металлов.

В середине XX в. в нефтепереработке нашли применение платиновые катализаторы, нанесенные на γ-Al_2O_3, при производстве высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов. Позже, в 1960–1980-х гг. катализатор Pt/γ-Al_2O_3, модифицированный щелочными добавками (например Na_2O, K_2O), стал использоваться в процессах дегидрирования низших парафиновых углеводородов (C_3–C_5), а также фракций парафинов C_{10}–C_{13}, C_{11}–C_{14} в соответствующие олефины. Так, в 1990 г. фирма UOP внедрила в промышленность процесс Oleflex дегидрированием пропана в пропилен, изобутана в изобутилен на катализаторе слоисто-сферической структуры, в частицы которого нанесен тонкий активный слой платины. Процесс проводится в реакторе с радиально-поточной подачей сырья и непрерывной регенерацией катализатора по аналогии с работой реакторного блока платформинга бензиновых фракций. Так, дегидрирование пропана осуществляется в последовательно соединенных четырех реакторах при температуре 450–

550°С под давлением и конверсии сырья около 40 %. Селективность процесса составляет 90 % по пропилену. Побочные продукты метилацетилен и аллен подвергаются гидрированию в пропилен.

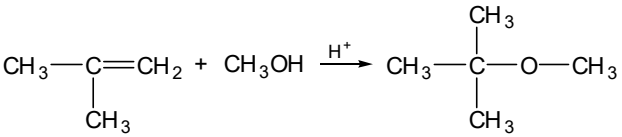
Пропилен в основном потребляется при получении стереорегулярного изотактического полипропилена. Кроме того, пропилен используется при синтезе таких соединений, как изопропилбензол, оксид пропилена, акролеин, акриловая кислота и ее эфиры, акрилонитрил и др.

При каталитическом дегидрировании изобутана образуется изобутилен:



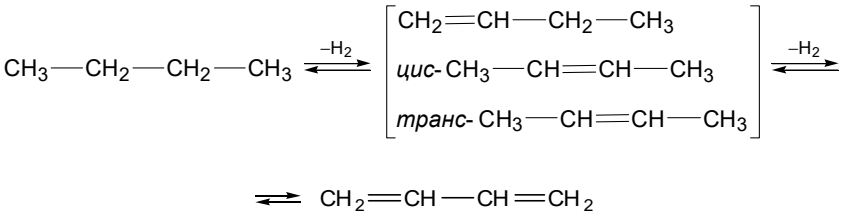
Изобутилен применяют для производства полиизобутилена (вистанекс, оппанол), а полимеризацией с добавкой 2 % изопрена – бутилкаучука, отличающегося низкой проницаемостью и высокой химической стойкостью. Полиизобутилен используется также в качестве загущающей присадки к смазочным маслам, электроизоляционного материала, для пропитки тканей и т. д.

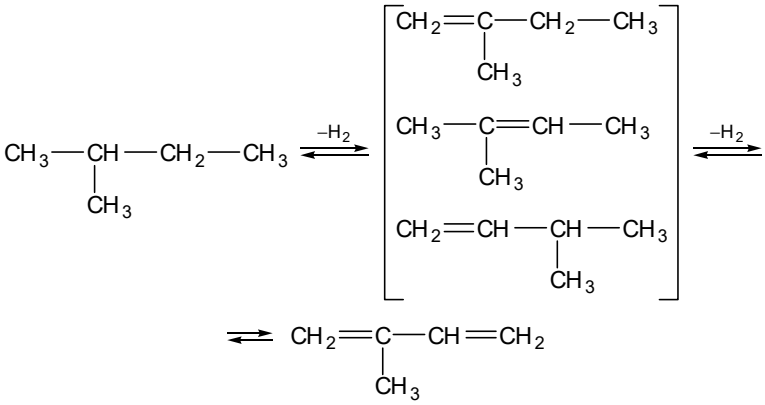
В настоящее время изобутилен нашел широкое применение для синтеза метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) и этил-*трет*-бутилового эфира (ЭТБЭ) – высокооктановых компонентов бензина:



В качестве катализатора *о*-алкилирования используют Н-форму катионообменных смол (например, сульфокатионитный катализатор).

Дегидрированием *н*-бутана и изопентана на оксидном алюмохромовом катализаторе получают соответственно дивинил и изопрен:





Как видно из представленных реакций, образование диеновых углеводородов протекает по последовательным обратимым реакциям через стадию образования соответствующих олефинов.

Процесс дегидрирования парафиновых и олефиновых углеводородов сильно эндотермичен.

В промышленности дегидрированию в дивинил и изопрен подвергают как индивидуальные парафины (бутан и изопентан), так и олефины (бутилены и изопентены). Соответственно и технология дегидрирования бутана и изопентана в дивинил и изопрен осуществляется по одностадийной и двухстадийной схемам.

Разрабатывается также технология дегидрирования пропана в пропилен на оксидном алюмохромовом катализаторе (например, CATOFIN PDN-процесс).

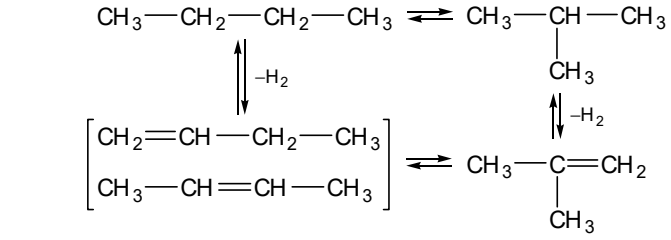
Алюмохромовый катализатор готовят нанесением оксида хрома на оксид алюминия. Содержание оксида хрома составляет от 10–20 до 40 % мас. В качестве промоторов используют оксиды калия, бериллия, магния, циркония и др. Удельная поверхность катализатора составляет 30–50 $м^2/г$.

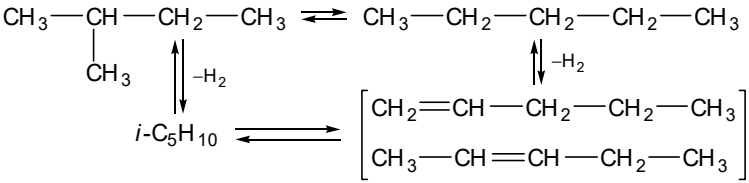
Активность алюмохромовых катализаторов зависит от вида и содержания оксида хрома. Наиболее активной модификацией является аморфная форма оксида трехвалентного хрома Cr_2O_3, содержащая некоторое количество соединений шестивалентного хрома CrO_3. Аморфный Cr_2O_3 уже при 350–400 °С переходит в менее активную кристаллическую форму α-Cr_2O_3, низкая каталитическая активность которой определяется ее сравнительно малой поверхностью. Оксид алюминия резко замедляет кристаллизацию Cr_2O_3. K_2O и другие промоторы повышают активность и селективность катализатора за счет блокирования части кислотных центров.

Сильным ядом для алюмохромового катализатора является вода. Отравление водой является обратимым процессом, после ее удаления активность катализатора восстанавливается. Сернистые соединения также отравляют катализатор.

На алюмохромовом катализаторе протекает ряд побочных реакций: изомеризация, крекинг и закоксовывание катализатора.

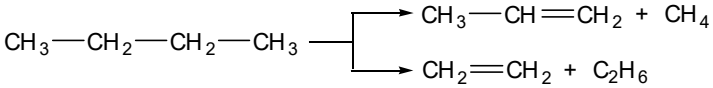
Изомеризацию бутана и изопентана можно представить следующими реакциями:





Роль изомеризации при дегидрировании *н*-бутана невелика, что нельзя сказать в случае дегидрирования изопентана.

Крекинг бутана и изопентана сопровождается образованием насыщенных и ненасыщенных углеводородов C_1–C_3. Например, при крекинге бутана протекают следующие реакции:



В процессе дегидрирования углеводородов (бутана, изобутана и изопентана) на алюмохромовом катализаторе образуется значительное количество кокса за счет реакций уплотнения олефинов и диенов и разложения углеводородов на углерод и водород.

Алюмохромовые катализаторы активны при дегидрировании *н*-бутана, изобутана и изопентана при 500–650 °С и атмосферном давлении. Оптимальной считают температуру 560–590 °С при дегидрировании *н*-бутана и 530–560 °С при дегидрировании изопентана. При конверсии углеводородов 40–45 % селективность процесса по бутиленам составляет около 75 %, а по изопентенам – 70 %. В указанных условиях катализаторы быстро закоксовываются. Поэтому периодически выжигают кокс с поверхности катализатора при 600–650 °С воздухом.

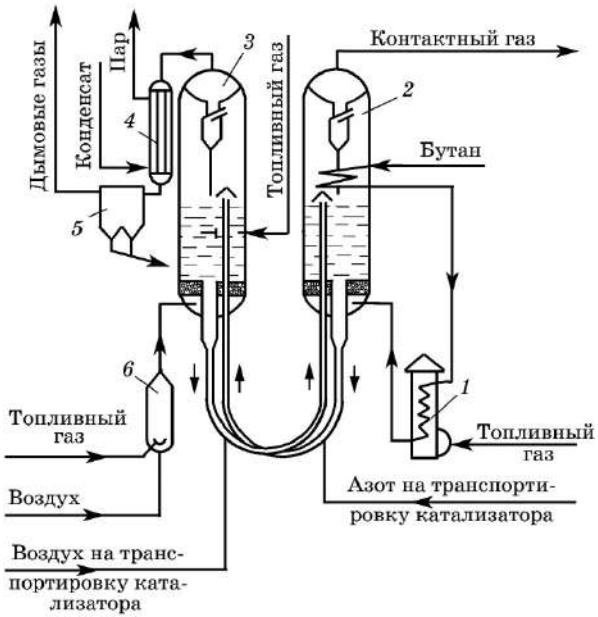


Рис. 9.1. Реакторный блок дегидрирования бутана в кипящем слое пылевидного катализатора:

1 – печь для перегрева бутана; *2* – реактор; *3* – регенератор; *4* – котел-утилизатор; *5* – электрофильтр; *6* – топка.

Процесс дегидрирования углеводородов проводят в реакторах со стационарным и кипящим слоем катализатора. На установках, оборудованных реакторами с кипящим слоем, дегидрирование и регенерацию катализатора проводят в отдельных аппаратах (рис. 9.1).

Катализатор, циркулирующий между реактором и регенератором, подается по транспортным линиям в верхнюю часть аппарата, а выводится снизу. Внутри реактора и регенератора встроены 8–12 горизонтальных решеток в виде перфорированных листов или трубного колосника для уменьшения продольного перемешивания и, таким образом, увеличения селективности процесса.

Аналогичного типа аппараты реактор–регенератор используются при дегидрировании изопентана.

Реакторы с кипящим слоем катализатора выполняются из стали, футерованной внутри специальным термостойким торкрет-бетоном. В зависимости от мощности производства реакторы бывают диаметром от 2,5 до 12 м и высотой до 45 м.

Дегидрирование парафиновых углеводородов в олефины на $Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3$ представляет сложный химический процесс, состоящий из ряда

элементарных реакций, связанных с диссоциативной адсорбцией углеводородов на активных центрах катализатора и последующим превращением сорбированных частиц в продукты реакции – олефины и водород:

$$C_nH_{2n+2} + 2Z \rightleftharpoons C_nH_{2n+1}Z + ZH$$

$$C_nH_{2n+1}Z \rightleftharpoons C_nH_{2n} + ZH$$

$$2ZH \rightleftharpoons H_2 + 2Z$$

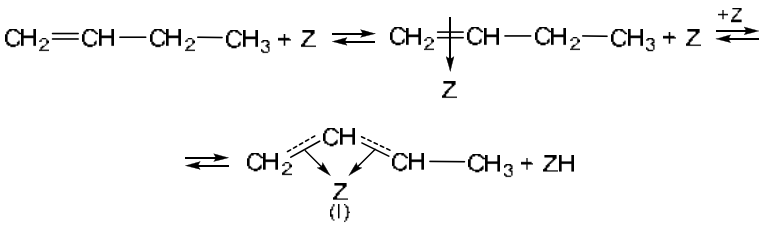
На активных центрах может иметь место также активированная адсорбция углеводорода с разрывом С–С-связи:

$$C_nH_{2n+2} + 2Z \rightleftharpoons C_mH_{2m+1}Z + C_pH_{2p+1}Z, \quad \text{где} \quad n = m + p$$

Активация С–С-связи является структурно-чувствительной реакцией, которая осуществляется на парных координационно-ненасыщенных атомах d-металлов.

Активированная адсорбция углеводородов с разрывом С–С-связи является причиной образования низкомолекулярных парафиновых и олефиновых углеводородов (процесс гидрогенолиза). Необходимо отметить, что водород, присутствующий в реакционной среде, оказывает существенное влияние на скорость и механизм реакции. Замечено, что добавление водорода в реакционную среду приводит к подавлению диссоциативной хемосорбции парафинов, препятствующей самоотравлению и зауглероживанию поверхности катализатора.

В случае дегидрирования олефиновых углеводородов полагают, что механизм дегидрирования включает стадию образования π-аллильного комплекса (I), например, при дегидрировании *н*-бутена-1:



который затем превращается на поверхности катализатора в сопряженный диен (дивинил), и образуется водород.

Олефины и диены лучше сорбируются на поверхности катализатора по сравнению с водородом и, следовательно, тормозят обратимый процесс дегидрирования парафинов.

В кинетической области протекания процесса кинетика дегидрирования парафиновых углеводородов описывается уравнением Лэнгмюра–Хиншельвуда:

$$r = k_1 \frac{p_{RH_2} - \dfrac{p_R \cdot p_{H_2}}{K_p}}{1 + b_{RH_2} p_{RH_2} + b_R p_R + b_{H_2} p_{H_2}},$$

где k_1 и K_p – соответственно константы скорости и равновесия дегидрирования парафинов; p_{RH_2}, p_R, p_{H_2} – соответственно парциальные давления парафина, олефина и водорода; b_{RH_2}, b_R, b_{H_2} – соответственно адсорбционные коэффициенты парафина, олефина и водорода.

Наблюдаемые энергии активации процессов дегидрирования парафинов и олефинов довольно высоки. Например, для превращения *н*-бутана в *н*-бутен энергия активации составляет 170–190 кДж/моль, для дегидрирования *н*-бутена в дивинил – 105–140 кДж/моль.

Так как дегидрирование парафиновых и олефиновых углеводородов являются сильно эндотермичными процессами, протекающими с увеличением объема реакционной массы, то повышение температуры и уменьшение давления приводит к смещению равновесия в сторону образования целевых продуктов.

Инертные разбавители (N_2 и H_2O) оказывают такое же воздействие, как и понижение давления, и вызывают увеличение равновесного выхода продуктов реакции. Например, при дегидрировании *н*-бутенов при 850 К и атмосферном давлении равновесная конверсия олефина не превышает 17 %. При введении в реакционную систему водяного пара, приводящего к снижению парциального давления олефина, например, до 10 кПа, равновесное превращение субстрата превышает 50 %.

Аналогичная тенденция роста равновесного выхода изопрена наблюдается при разбавлении инертным газом (N_2 и H_2O) реакционной смеси при дегидрировании изоамиленов.

При окислительном дегидрировании парафиновых и олефиновых углеводородов реакция протекает необратимо с большим тепловым эффектом, например:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + 0{,}5O_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

$$\Delta H^{\circ}_{800} = -127{,}7 \text{ кДж}$$

Дегидрирование бутиленов в дивинил и изопентенов в изопрен в промышленности проводится при высоких температурах и пониженном давлении углеводородного сырья, так как при атмосферном давлении очень низки выходы диенов. Поэтому дегидрирование осуществляют в присутствии водяного пара, который не только понижает парциальные давления реагентов, но и выступает в качестве теплоносителя. Водяной пар также частично регенерирует катализатор путем газификации коксовых отложений:

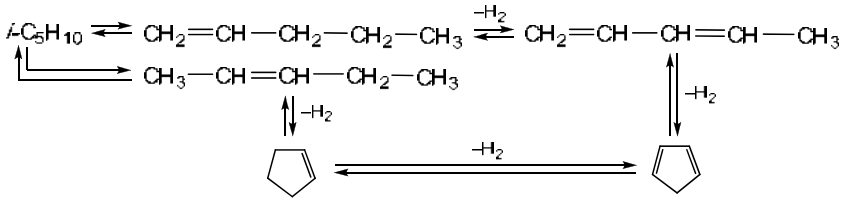
$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$$

$$C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$$

При дегидрировании олефинов в диены применяют железосодержащие и хромкальцийникельфосфатные катализаторы. Отечественный кальцийникельфосфатный катализатор, имеющий формулу $Ca_8Ni(PO_4)_6$ и стабилизированный Cr_2O_3, значительно активнее и селективнее железосодержащих, но быстро закоксовывается. Поэтому применяются короткие циклы дегидрирования (около 15 мин) и большое разбавление водяным паром (20:1).

При оптимальной температуре дегидрирования бутиленов 600–650°С и степени конверсии 40–45 % селективность по дивинилу составляет 85 %. Дегидрирование изопентенов проводят при температуре 550–600°С, что отвечает селективности по изопрену 82–84 % при степени конверсии 40 %. Процесс проводят в адиабатических реакторах со стационарным слоем.

При дегидрировании изопентенов заметную роль играет изомеризация олефинов и последующая дегидроциклизация с образованием циклопентадиена:



Выход пиперилена составляет 10–15 % от суммы диеновых углеводородов.

Одностадийное дегидрирование бутана в дивинил осуществляется при пониженном давлении 0,015–0,02 МПа и температуре 610–630°С на алюмохромовом катализаторе в адиабатических реакторах регенеративного типа, в которых циклы дегидрирования и регенерации чередуются.

Одностадийное дегидрирование изопентана не получило развития вследствие образования больших количеств пиперилена и повышенного выхода кокса, усложняющего процесс регенерации катализатора в условиях коротких циклов.

В промышленности также проводится превращение олефинов, например бутенов, в диены методом окислительного дегидрирования:

$$C_4H_8 + 0{,}5O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$

$$i\text{-}C_5H_{10} + 0{,}5O_2 \longrightarrow CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$

В качестве катализаторов используют оксидные композиции: Bi + Mo, Bi + Mo + P, Bi + W, Fe + Sb и др. Процесс проводят при 400–600°С в присутствии водяного пара (объемные отношения олефин/водяной пар изменяются от 1:5 до 30:1), селективность по дивинилу составляет 90–95 %, а в

случае изопентенов селективность по изопрену – 85 % при степени превращения олефинов 70–80 %.

Механизм окислительного дегидрирования олефинов сложен, и окончательно не доказаны отдельные его стадии. Установлено, что олефин адсорбируется на поверхности катализатора с образованием π-комплекса, который далее с участием адсорбированного или решетчатого кислорода превращается в диеновый углеводород и побочно в кислородсодержащие соединения (например, альдегиды, кетоны). Изомерные олефины различаются по реакционной способности. Например, реакционная способность бутенов-2 существенно ниже бутена-1. Отвод теплоты реакции является наиболее сложным фактором этого процесса.

Дивинил и изопрен являются основными мономерами для синтетических каучуков. В начале XXI в. мировое производство дивинила составило около 8 млн т в год, а изопрена – около 1 млн т в год.

Промежуточные продукты дегидрирования изопентана используются не только для производства изопрена, но и высокооктанового компонента бензина метил-*трет*-амилового эфира (МТАЭ). Объем производства МТАЭ в чистом виде или в смеси с МТБЭ превышает 2 млн т в год.

Дегидрирование высших парафинов, например C_{10}–C_{13} или C_{11}–C_{14}, в олефины с тем же числом углеродных атомов осуществляют на платиновом катализаторе с добавками оксидов щелочных металлов или щелочей, нанесенных на оксид алюминия, цеолит или силикагель. Процесс ведут в стационарном слое катализатора с рециркуляцией водородсодержащего газа при повышенном давлении (0,9–1,2 МПа) и температуре 480–510 °С. При степени превращения сырья 10 % селективность по моноолефинам составляет 90 %. Объемная скорость подачи сырья – 5 $ч^{-1}$, молярное соотношение водород/углеводород = 6:1.

Побочными продуктами дегидрирования парафинов являются диолефины, ароматические углеводороды, продукты крекинга и изомеризации.

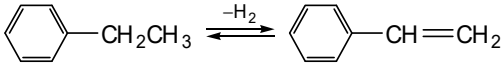
Фракция олефинов C_{10}–C_{13} или C_{11}–C_{14}, не содержащая диолефинов, направляется на алкилирование бензола с последующим сульфированием SO_3 и далее получением поверхностно-активного продукта – алкиларилсульфоната натрия.

Для удаления диолефинов из фракции дегидрирования парафинов C_{10}–C_{13} проводят селективное гидрирование диеновых углеводородов в моноолефины при температуре 180–220 °С на катализаторе Ni/Al_2O_3 и давлении 0,9–1,2 МПа.

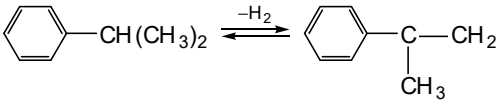
9.2. ХИМИЯ И КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Дегидрирование алкилароматических углеводородов имеет большое промышленное значение для получения стирола и его гомологов – мономеров для производства каучуков и пластмасс.

Так, дегидрированием этилбензола получают стирол:

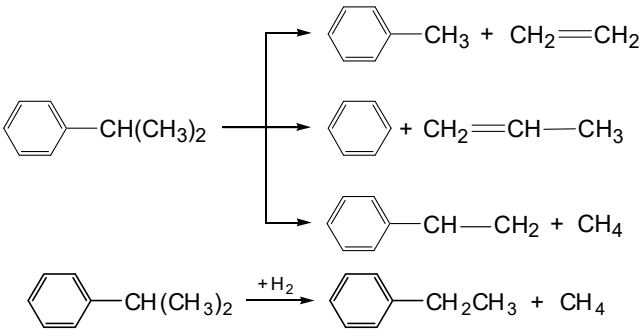


По аналогичной реакции протекает превращение изопропилбензола в α-метилстирол:



Так как эти реакции сильно эндотермичны и протекают с увеличением объема, то повышение температуры и снижение парциального давления реагентов смещает равновесие в сторону образования целевых продуктов.

При дегидрировании алкилароматических углеводородов имеют место побочные реакции: деалкилирование, крекинг, коксообразование. Например, при дегидрировании изопропилбензола протекают следующие побочные реакции:



Для уменьшения парциального давления реагентов и коксообразования в реакционную систему вводят водяной пар.

Как и в случае дегидрирования олефинов в диены, при дегидрировании этилбензола и изопропилбензола водяной пар также выполняет функцию теплоносителя, способствует повышению выхода олефинов и уменьшению коксоотложений на катализаторе (происходит газификация углистых отложений на поверхности катализатора).

При дегидрировании этилбензола и изопропилбензола в промышленности преимущественно используют катализаторы на основе оксидов железа (55–80 % Fe_2O_3, 2–28 % Cr_2O_3, 15–35 % K_2CO_3 и другие оксидные добавки).

Процесс дегидрирования обычно проводят при температуре 560–580 °С в реакторах адиабатического типа.

Промышленное производство стирола в нашей стране было осуществлено в 1949 г. на Воронежском заводе синтетического каучука. В период 1976–1980-х гг. производство стирола из этилбензола мощностью до 300 тыс.

т в год было организовано на Нижнекамском химическом комбинате, на заводе пластмасс в г. Шевченко и др.

В настоящее время каталитическим дегидрированием этилбензола получают более 90 % мирового производства стирола.

Разрабатывается метод окислительного дегидрирования этилбензола, аналогичный методу окислительного дегидрирования олефинов. Смеси водяного пара, паров этилбензола и кислорода пропускают через оксидные гетерогенные катализаторы при высокой температуре (600 °С). Этот способ позволяет устранить обратимость и эндотермичность реакции, повысить степень превращения этилбензола и поддержать высокую селективность по стиролу.

9.3. ТЕХНОЛОГИЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

9.3.1. ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Технология дегидрирования низших парафиновых углеводородов (пропан, изобутан, *н*-бутан или изопентан), а также их смесей проводится на платиновом катализаторе, нанесенном на пористый носитель (например, Pt/γ-Al_2O_3, модифицированный оксидом щелочного металла), при температуре 450-550 °С под давлением в среде водорода и называется Oleflex-процесс.

На рис. 9.2 представлена принципиальная технологическая схема процесса Oleflex компании UOP каталитического дегидрирования пропана с получением пропилена.

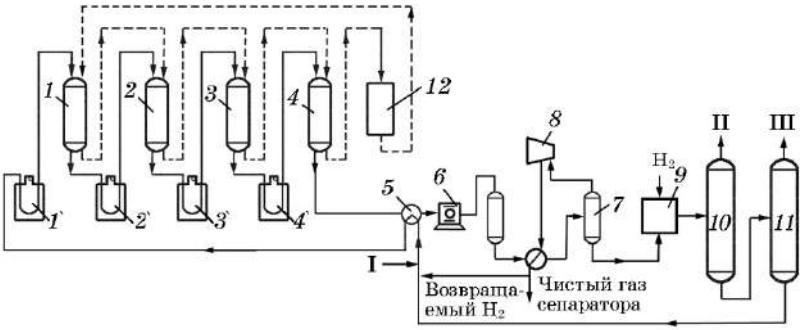


Рис. 9.2. Технологическая схема процесса Oleflex:

1, 2, 3, 4 – реакторы дегидрирования; *5* – теплообменник; *6* – компрессор; *7* – сепаратор; *8* – турбоэкспандер; *9* – реакторный блок гидрирования; *10* – деэтанизатор; *11* – пропиленовая колонна; *12* – блок регенерации катализатора;
I – сырье (пропан); II – этан; III – пропилен.

Углеводородное сырье (пропан) смешивается с возвратным газом, содержащим пропан и водород, и далее подогревается до температуры, требуемой на входе первого реактора реакторной секции, состоящей из последовательно соединенных четырех радиально-поточных реакторов (*1, 2, 3, 4*). Так как реакция дегидрирования сильно эндотермична, то на входе не только в первый реактор, а также в промежутках между другими реакторами устанавливаются подогреватели (печи *1′*, *2′*, *3′*, *4′*), обеспечивающие нагрев сырья и продуктов реакции до заданной температуры в реакционной зоне. Глубина превращения пропана при однократном прохождении реакционной секции составляет около 40 %, близкая к равновесному значению, определяемому условиями процесса. При этом селективность по пропилену составляет около 90 %. Побочными продуктами являются метилацетилен и аллен. Продукты реакции, выходящие из последнего реактора, отдают теплоту исходному сырью в теплообменнике *5*, подвергаются компримированию в аппарате *6*, осушке и затем направляются в систему криогенного разделения. В колонне осушки реакционной смеси удаляются остаточная влага, образовавшаяся при регенерации катализатора, и сероводород, возможно, содержащийся в исходном сырье. Обработанные реакционные продукты частично конденсируются в системе разделения при охлаждении (на схеме не показано) и поступают в холодный сепаратор высокого давления *7*.

Газ, выходящий из верха сепаратора, расширяется в турбоэкспандере *8* и делится на два потока: возвратного и газа, содержащего 90–93 % водорода, примеси метана и этана. Жидкость, выходящая из низа сепаратора, подвергается дальнейшей переработке – гидрированию побочных продуктов метилацетилена и аллена в пропилен в реакторном блоке *9*, деэтанизации в колонне *10* с последующим разделением нижнего продукта колонны деэтанизации в ректификационной пропиленовой колонне *11*. В виде верхнего продукта пропиленовой колонны *11* отбирается пропилен высокой чистоты 99,5–99,9 %. Нижний продукт колонны, который представляет непревращенный пропан, возвращается на дегидрирование.

Регенерация платинового катализатора проводится непрерывно в блоке регенерации *12* путем частичного отбора катализатора, циркулирующего по контуру реактор-регенератор. В регенераторе непрерывно происходит выжиг кокса с поверхности катализатора, повторное диспергирование платины, удаление влаги и восстановление активности катализатора.

Работу блока регенерации катализатора можно временно приостанавливать, не прерывая процесс дегидрирования и извлечения продуктов из реакционной массы.

В нашей стране в 2013 г. на Тобольском нефтехимическом комбинате осуществлен процесс дегидрирования пропана в пропилен по технологии фирмы UOP с последующим производством полипропилена мощностью около 500 тыс. т в год.

Дегидрирование *н*-бутана, изобутана и изопентана проводится по схеме, аналогичной дегидрированию пропана.

По состоянию на начало XXI в. на установках Oleflex было произведено свыше 1 млн т пропилена и около 3 млн т изобутилена в год.

9.3.2. ДВУХСТАДИЙНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ *н*-БУТАНА

Двухстадийное дегидрирование *н*-бутана получило широкое применение в промышленности с использованием на первой стадии модифицированного оксидного алюмохромового катализатора и на второй стадии кальцийникельфосфатного катализатора, например ИМ-2204, или железооксидного катализатора, в состав которого входят хромиты железа и цинка (Cr_2O_3, ZnO, Fe_2O_3).

При двухстадийном дегидрировании процесс включает следующие технологические операции:

– дегидрирование бутана до бутенов (первая стадия);

– разделение продуктов первой стадии методами абсорбции и ректификации с выделением бутан-бутеновой фракции;

– разделение бутан-бутеновой фракции экстрактивной дистилляцией с возвратом *н*-бутана на дегидрирование;

– дегидрирование *н*-бутенов до дивинила (вторая стадия);

– разделение продуктов реакции абсорбцией и ректификацией с выделением бутен-бутадиеновой фракции;

– разделение бутен-бутадиеновой фракции с получением дивинила и *н*-бутенов. На разделение также поступает бутеновая фракция после первой стадии дегидрирования.

Достоинством двухстадийного дегидрировании является возможность создания на каждой стадии проведения реакции оптимальных условий процесса с целью обеспечения максимального выхода продуктов реакции при оптимальной селективности процесса.

Основными недостатками двухстадийного процесса являются высокие капиталовложения и себестоимость продуктов. Однако, несмотря на указанные недостатки, в нашей стране двухстадийный процесс дегидрирования *н*-бутана, а также изопентана получил широкое применение.

Ввиду высокой эндотермичности процесса дегидрирования парафинов в олефины при отсутствии разбавления, например водяным паром, вначале на практике получили применение трубчатые реакторы, обогреваемые топочными газами. В последующем стали использовать систему реакционных аппаратов непрерывного действия с псевдоожиженным микросферическим катализатором, состоящим из двух параллельно расположенных аппаратов, связанных между собой реактора дегидрирования и реактора регенерации катализатора (выжиг кокса с поверхности закоксованного катализатора) (см. рис. 9.1). За счет экзотермичности процесса окисления углеродистых отложений на поверхности катализатора в регенераторе катализатор разогревается и поступает в реактор дегидрирования, выполняя дополнительную

функцию теплоносителя, что компенсирует затраты теплоты на эндотермичность дегидрирования. Для сохранения высокой селективности процесса и производительности реакционной системы реактор и регенератор, как отмечалось ранее, снабжены горизонтальными тарелками провального типа для обеспечения режима, близкого к реактору идеального вытеснения.

Принципиальная технологическая схема дегидрирования *н*-бутана в псевдоожиженном слое катализатора представлена на рис. 9.3.

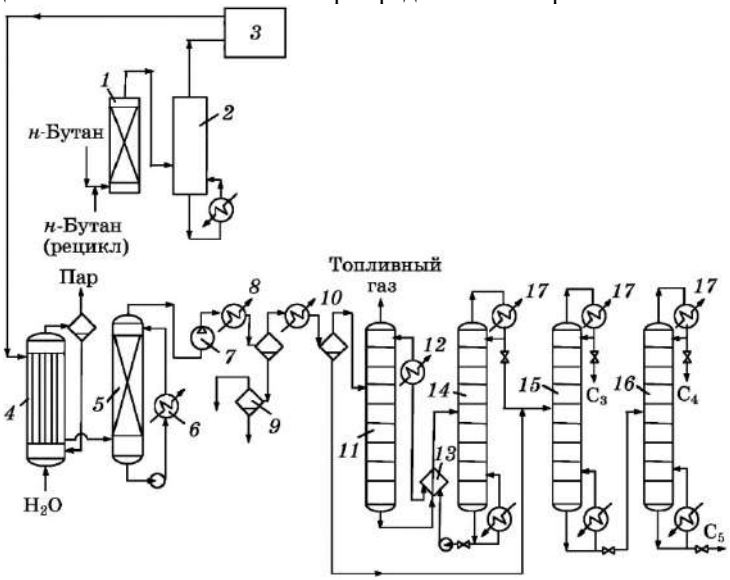


Рис. 9.3. Технологическая схема первой стадии дегидрирования *н*-бутана:
1 – осушитель; *2* – испаритель; *3* – реакторный блок; *4* – котел-утилизатор; *5* – скруббер; *6, 8, 10, 12* – холодильники; *7* – компрессор; *9* – сепаратор; *11* – абсорбер; *13* – теплообменник; *14* – отпарная колонна; *15, 16* – ректификационные колонны; *17* – дефлегматоры.

Свежий и рециркулирующий *н*-бутан предварительно осушаются в адсорбере *1*, заполненном оксидом алюминия или цеолитом, поступают в виде смеси в испаритель *2*, а далее в реакторный блок *3* (более подробно см. рис. 9.1). Нагретый до 540–550 °С в реакторном блоке *н*-бутан направляется под распределительную решетку реактора дегидрирования. Температура в реакционном слое составляет 640–650 °С, а давление 0,118 МПа. В реакторном блоке контактный газ отделяется от катализаторной пыли в циклонах и поступает в котел-утилизатор *4*. Отработанный катализатор из нижней части реактора через систему транспортирования продувается азотом и воздухом и подается в регенератор, где в нижней зоне при 600–650 °С выжигается кокс, а в верхней зоне происходит восстановление катализатора

(CrO_3 в Cr_2O_3) за счет подачи топливного газа. Восстановленный катализатор по внутренней трубе возвращается в реактор. Газы регенерации после циклонов, котлов-утилизаторов и фильтров сбрасываются в атмосферу.

Контактный газ (реакционные газы) после котла-утилизатора *4* дополнительно охлаждается в скруббере *5* водой, циркулирующей через холодильник *6*. При этом вода улавливает катализаторную пыль, частично прошедшую через циклоны в реакторном блоке.

Контактный газ после скруббера *5* имеет температуру 60–70 °С и следующий примерный состав (в % мас.):

CH_4 и H_2	3	*н*-C_4H_{10}	53	*изо*-C_4H_{10}	2
н-C_4H_8	31–32	C_3H_8 и C_3H_6	3	C_{5+}	2–3
C_2H_6 и C_2H_4	2	Бутадиен-1,3	2–3	CO	1

В дальнейшем контактный газ подвергается сжатию в компрессоре *7*, охлаждению водой, проходя через систему холодильников, и дополнительному охлаждению в рассольном холодильнике. Несконденсировавшийся газ, состоящий из водорода, оксидов углерода, углеводородов, поступает в абсорбер *11*, орошаемый фракцией углеводородов C_5, которая улавливает захваченные газом пары C_4 и частично C_3. Кубовая жидкость из абсорбера *11* направляется в отпарную колонну *14*, в кубе которой собирается фракция C_5, напрвляемая через теплообменники на орошение абсорбера *11*. Легкий погон колонны *14*, углеводородный слой из сепаратора *9* и конденсат после холодильника *10* направляются на ректификацию в колонны *15* и *16*. В первой колонне отгоняются углеводороды C_2 и C_3, а во второй – бутан-бутеновая фракция от высших углеводородов.

Дальнейшее разделение бутан-бутеновой фракции осуществляется с помощью экстрактивной дистилляции водным ацетоном, ацетонитрилом или N-метилпирролидоном. Практика показала, что наиболее эффективными оказались два последних растворителя, так как в их присутствии относительная летучесть парафинов значительно выше, чем олефинов и диенов. Парафины легко отделяются в виде головного погона и возвращаются на дегидрирование.

В промышленности при использовании реакторов с псевдоожиженным слоем алюмохромового катализатора также осуществляется дегидрирование изобутана и изопентана в соответствующие олефины.

Что касается второй стадии дегидрирования, т. е. дегидрирования олефина в диеновый углеводород, в частности *н*-бутенов в дивинил, то процесс проводится при более высоких температурах и пониженном парциальном давлении углеводородов. При атмосферном давлении низки равновесные выходы дивинила и изопрена из соответствующих моноолефинов.

Оксидные алюмохромовые катализаторы, применяемые на первой стадии дегидрирования, как отмечалось ранее, чувствительны к водяному пару и теряют свою активность. Поэтому в промышленности используются катализаторы, содержащие оксиды железа, меди, магния, хрома, цинка и калия,

а также хромкальцийникельфосфатный катализатор, активность которых сохраняется в присутствии водяных паров.

В нашей стране для дегидрирования *н*-бутенов в дивинил применяется кальцийникельфосфатный катализатор, отвечающий брутто-формуле $Ca_3Ni(PO_4)_6$ и содержащий промотирующую добавку (около 2 % Cr_2O_3).

В связи с малым временем контакта дегидрирование *н*-бутенов осуществляется в адиабатических реакторах со стационарным слоем катализатора. Исходная смесь олефиновых углеводородов разбавляется водяным паром в объемном соотношении 20:1 при объемной скорости по газообразному углеводороду 150–200 $ч^{-1}$ и общем давлении, немного превышающем атмосферное.

Схема процесса дегидрирования *н*-бутенов в дивинил представлена на рис. 9.4.

Олефиновая фракция (бутан-бутеновая фракция) и водяной пар подогреваются в трубчатых печах *1* и *2* соответственно до 500 и 700 °С и смешиваются на входе в реактор *4*, работающий в адиабатическом режиме при 600–650 °С. При этом на входе устанавливают необходимую температуру. Так как цикл дегидрирования и регенерации катализатора составляет около 15 мин., то при смене периодов дегидрирования и регенерации реакторы *4* работают попарно: в одном идет дегидрирование олефина, а в другом – регенерация катализатора смесью воздуха с водяным паром. После каждого цикла, длительность которого не превышает 30 мин, проводится автоматическая кратковременная продувка аппаратов водяным паром. При степени конверсии сырья 40 % достигается селективность по дивинилу около 84 %.

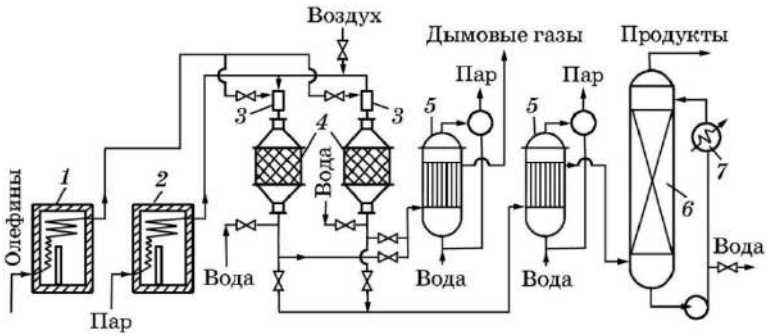


Рис. 9.4. Технологическая схема дегидрирования *н*-бутенов:
1, 2 – трубчатые печи; *3* – смесители; *4* – реакторы; *5* – котлы-утилизаторы; *6* – скруббер; *7* – холодильник.

Для предотвращения вторичных реакций термического разложения углеводородов осуществляется закалка реакционных газов впрыскиванием воды в реакционную смесь газов при выходе из реактора. Далее охлажденные до температуры около 530 °С газы поступают в котел-утилизатор *5*, где

происходит охлаждение реакционных газов до 250 °С и вырабатывается пар. Дальнейшее охлаждение реакционных паров осуществляется в двух последовательно соединенных скрубберах *6*. В скруббере происходит также очистка газа от катализаторной пыли, удаление высокоокисленных продуктов. Из последнего скруббера реакционные газы (продукты) с температурой 45–50 °С направляются на разделение с использованием процесса ректификации.

Ректификация реакционных газов проводится при небольшом избыточном давлении. При этом отделяют низшие углеводороды от высших. Из фракции углеводородов C_4 выделяют дивинил способами, описанными ранее при извлечении диеновых углеводородов (дивинил, изопрен) из смеси парафиновых и ненасыщенных углеводородов.

В отличие от кальцийникельфосфатного катализатора на железооксидном катализаторе (Fe_2O_3 – 25–90 %, Cr_2O_3 – 2–50 %, K_2CO_3 – 15 % и др.), дегидрирование *н*-бутенов проводится при разбавлении углеводородов водяным паром при объемном соотношении 12:1. При этом достигается селективность по дивинилу 80–85 % при конверсии сырья 17–20 %.

Технология дегидрирования изопентенов и выделения продуктов реакции на кальцийникельфосфатных катализаторах и железооксидных катализаторах имеет много общего с дегидрированием *н*-бутенов.

Основным недостатком процесса дегидрирования олефинов с разбавлением водяным паром является высокий расход пара.

9.3.3. ОДНОСТАДИЙНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ *н*-БУТАНА НА АЛЮМОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

При одностадийном дегидрировании углеводородов (*н*-бутана, изопентана) в диеновые углеводороды используются адиабатические реакторы регенеративного типа со стационарным слоем катализатора, в которых циклы дегидрирования и регенерации чередуются. Теплота, выделяющаяся во время регенерации, аккумулируется катализатором и используется на стадии дегидрирования. В частности, в промышленности процесс проводится на оксидном алюмохромовом катализаторе при пониженном давлении 0,015–0,02 МПа и температуре 580–600 °С. Сильное отложение кокса и необходимость частой регенерации катализатора обусловили использование регенеративной системы Гудри.

В зависимости от мощности установки число циклически работающих реакторов колеблется от 6 до 17. Управление всеми реакторами полностью автоматизировано. Стадии дегидрирования и регенерации длятся около 8–9 мин при общей длительности цикла работы реактора 15–20 мин.

Принципиальная технологическая схема одностадийного дегидрирования *н*-бутана в дивинил представлена на рис. 9.5.

Исходную смесь углеводородов, *н*-бутан и рециркулирующую бутан-бутеновую фракцию испаряют, затем нагревают до 560–620 °С и подают в

горизонтальный реактор *3*, на полках которого расположен катализатор. Реакционные газы охлаждаются в скруббере *4* циркуляционным маслом, далее компримируются и направляются на разделение.

Регенерация катализатора осуществляется выжигом кокса воздухом при 600–650 °С. Газы регенерации удаляются в эжекторе *7*, а катализатор подвергают восстановлению газом-восстановителем.

В газах дегидрирования содержится 12–13 % мас. дивинила, 33 % мас. *н*-бутенов и до 30 % мас. *н*-бутана.

Для выделения и очистки дивинила используется ректификация и экстрактивная дистилляция полярными растворителями (ацетонитрил, диметилформамид и др.).

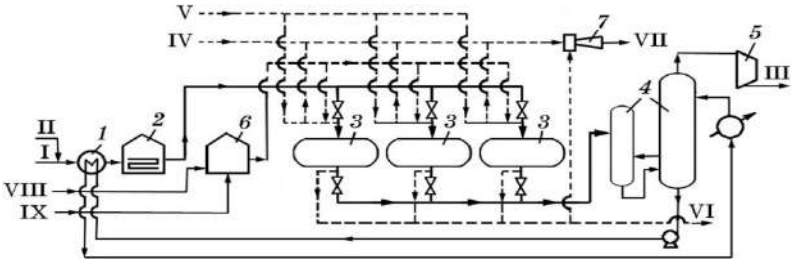


Рис. 9.5. Дегидрирование *н*-бутана в дивинил:

1 – испаритель; *2* – трубчатая печь; *3* – реакторы; *4* – скрубберы; *5* – турбовакуумные компрессоры; *6* – топка; *7* – эжектор;
I – бутан; II – рециркулирующая бутан-бутеновая фракция; III – фракция C_4; IV – пар; V – отходящие газы; VI – котел-утилизатор; VII – газы регенерации; VIII – воздух; IX – топливо.

По аналогичной схеме проводится стадия дегидрирования пропана в пропилен.

9.3.4. ТЕХНОЛОГИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ *н*-БУТЕНОВ

Как отмечалось выше, окислительное дегидрирование *н*-бутенов с образованием дивинила на гетерогенных катализаторах является необратимой экзотермической реакцией:

$$C_4H_8 + 0{,}5O_2 \longrightarrow C_4H_6 + H_2O$$

В процессе реакции образуются кислородсодержащие продукты неполного окисления углеводородов: формальдегид, ацетальдегид, фуран, акролеин, метакролеин и др.

Нежелательной примесью в сырье является изобутилен, содержание которого среди изомерных бутенов не должно превышать 0,5 %. В противном случае уменьшается конверсия *н*-бутенов и выход дивинила вследствие высокой реакционной способности изобутилена.

Для снятия большой теплоты реакции проводится разбавление олефина водяным паром в объемном соотношении от 1:5 до 1:30. При конверсии олефина 70–80 % селективность по дивинилу составляет 90–95 %. При окислительном дегидрировании изопентенов селективность по изопрену составляет около 85 % при конверсии олефина около 70 %.

Разработаны многочисленные варианты окислительного дегидрирования олефинов C_4 и C_5 на гетерогенных катализаторах, в качестве которых, например, фирма «Шелл Ойл Ко» (США) предлагает смесь оксидов висмута, молибдена, фосфора и вольфрама, фирма «Филлипс Перолеум Ко» (США) – фосфаты железа, промотированные оксидами никеля, кобальта и др., НИИМСК (Россия, Ярославль) – оксидный магниймолибденовый катализатор.

Принципиальная технологическая схема окислительного дегидрирования *н*-бутенов в дивинил приведена на рис. 9.6.

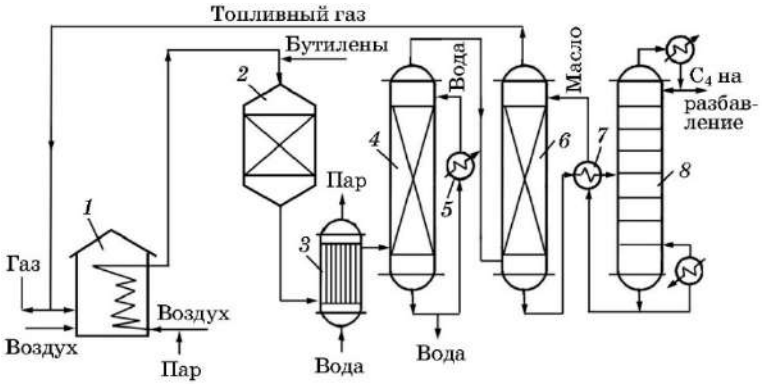


Рис. 9.6. Технологическая схема окислительного дегидрирования *н*-бутилена в бутадиен:

1 – трубчатая печь; *2* – реактор; *3* – котел-утилизатор; *4* – скруббер; *5, 7* – холодильники; *6* – абсорбер; *8* – отпарная колонна.

Водяной пар и воздух смешиваются и далее подвергаются нагреву в трубчатой печи *1* до 350–400 °С. Паровоздушная смесь поступает в верх реактора через смеситель, в который подается бутеновая фракция (5,5 % *н*-бутана и 94,5 % *н*-бутенов). Процесс окислительного дегидрирования олефинов протекает на стационарном катализаторе в адиабатическом реакторе с разогревом продуктов реакции (контактного газа) до температуры около 600 °С. Давление в реакционной зоне составляет 0,6 МПа при мольном соотношении кислород : бутены = 0,6:1 и бутены : водяной пар = 1:30 на входе в реактор. Теплота реакционных газов утилизируется в котле-утилизаторе *3*. После котла-утилизатора реакционные газы подаются в скруббер *4* для от-

мывки водой от катализаторной пыли, частично кислородсодержащих продуктов и охлаждения до 165–125 °С. Охлажденный газ направляется в абсорбер *6*, где в присутствии абсорбента, например дизельного топлива, поглощаются углеводороды C_4, а продукты крекинга, азот и остатки кислорода выводятся с верха абсорбера и используются в качестве топливного газа в трубчатой печи *1*.

Насыщенный абсорбент из абсорбера *6* поступает в отпарную колонну *8*, где десорбируются углеводороды C_4, в частности дивинил, а регенерированный абсорбент после охлаждения направляется на абсорбцию. Фракция углеводородов C_4, содержащая до 70 % дивинила, с верха отпарной колонны *8* поступает на выделение чистого дивинила (методы выделения дивинила из бутан-бутеновой фракции описаны ранее), а непревращенные *н*-бутены возвращаются на окислительное дегидрирование.

По аналогичной схеме проводится окислительное дегидрирование изопентенов в изопрен.

Недостатком окислительного дегидрирования олефинов является необходимость соблюдения особых мер безопасности во избежание образования взрывов углеводородовоздушных смесей, а также развития побочных реакций окисления с образованием кислородсодержащих соединений (альдегидов, кетонов, оксидов углерода и др.).

9.3.5. ТЕХНОЛОГИЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА В СТИРОЛ

Промышленное производство стирола из этилбензола было освоено в 1930-е гг. фирмами «И. Г. Фарбениндустри» (Германия, 1930 г.), «Дау Кемикл» (США, 1933 г.) и получило большое развитие в 1940-е гг. Мировое производство стирола на начало XXI в. составило около 25 млн т в год.

Стирол широко используется в производстве полистирольных пластиков, синтетических смол, бутадиен-стирольных каучуков, клеев и др.

На рис. 9.7 приведена технологическая схема получения стирола в каскаде двух адиабатических реакторов с промежуточным подогревом контактного газа за счет теплоты перегретого водяного пара.

Этилбензольная шихта, представляющая смесь этилбензола-ректификата и возвратного этилбензола, подогревается в теплообменнике *1* и поступает в испаритель *2*, где смешивается со вторичным водяным паром давления 0,4 МПа, вырабатываемым в котле-утилизаторе на установке. Количество водяного пара, подаваемого на смешение с шихтой, составляет около 10 % от массы этилбензола.

В испарителе пары этилбензольной шихты испаряются и направляются в перегреватель *3*, где перегреваются до температуры 505–520 °С за счет тепла водяного пара, выходящего из перегревателя *4* с температурой 590–630 °С. Перегретые пары этилбензольной шихты поступают в смесительную камеру реактора *5*, где смешиваются с перегретым паром с температурой

705 °С, поступающим из пароперегревательной печи *6*. Соотношение этилбензола и водяного пара на входе в реактор составляет 1:3 (по массе).

Так как в процессе эндотермической реакции температура в реакторе понижается до 565 °С, то выходящие из реактора реакционные газы далее подогреваются в перегревателе *4* до 630 °С и направляются во второй реактор *5*. Теплота реакционных газов, выходящих из второго реактора, используется для получения вторичного водяного пара в котле-утилизаторе *7*.

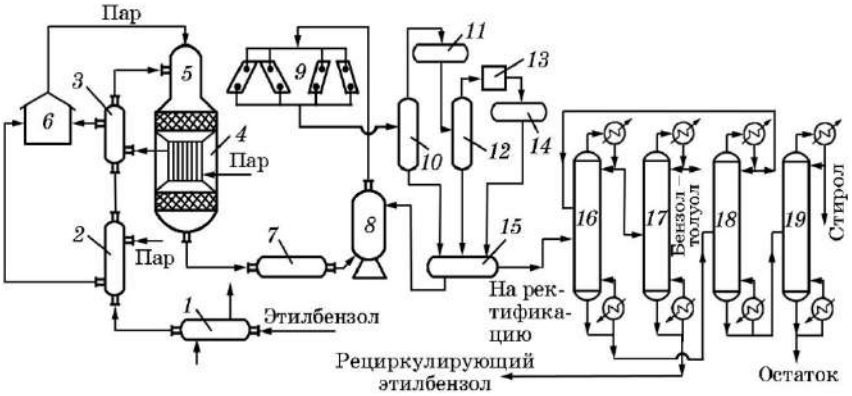


Рис. 9.7. Технологическая схема дегидрирования этилбензола в стирол:
1 – теплообменник; *2* – испаритель; *3* – перегреватель; *4* – межступенчатый перегреватель; *5* – реактор; *6* – пароперегревательная печь; *7* – котел-утилизатор; *8* – пенный аппарат; *9* – воздушный конденсатор; *10, 12* – сепараторы; *11* – водяной конденсатор; *13* – компрессор; *14* – рассольный конденсатор; *15* – отстойник; *16* – колонна выделения бензол-толуол-этилбензольной фракции; *17* – колонна выделения бензол-толуольной фракции; *18* – колонна выделения стирол-рецикла; *19* – колонна выделения стирола-ректификата 99,8 % чистоты.

Охлажденные до температуры 175–235 °С реакционные газы поступают в пенный аппарат *8*, в котором происходит очистка газов от катализаторной пыли и охлаждение до 85 °С. После пенного аппарата реакционные газы направляются на трехступенчатую конденсацию. В первой ступени конденсация газа проводится при 60 °С в конденсаторах воздушного охлаждения *9*, на второй ступени – при 40 °С в водяном конденсаторе *11* и на третьей ступени после компрессора *13* – в рассольных конденсаторах *14*. Полученные соединения поступают на расслаивание в отстойник *15*, откуда верхний слой – углеводородный конденсат – отправляется на ректификацию, а нижний слой – водный конденсат – в пенный аппарат.

Несконденсированный газ направляется на извлечение из него ароматических углеводородов с помощью абсорбентов (например, этилбензола), а также используется в качестве топлива.

Разделение углеводородного конденсата производится методом ректификации в следующей последовательности:

– выделение бензол-толуол-этилбензольной фракции и стирола-сырца в колонне *16*. Колонна работает под вакуумом (остаточное давление верха не более 0,015 МПа), температура верха не выше 76 °С, а в кубе не выше 98 °С;

– выделение стирола-ректификата и кубовых остатков ректификации стирола в колонне *19*. Колонна работает под вакуумом (остаточное давление верха не более 0,004 МПа), температура верха не выше 53 °С, а в кубе – не выше 86 °С;

– выделение стирола-рецикла из кубовых остатков ректификации стирола в роторно-пленочным аппарате *18*;

– выделение бензол-толуольной фракции из возвратного этилбензола в колонне *17*. Колонна работает при избыточном давлении около 0,13 МПа и температуре верха колонны не выше 115 °С, куба – 158 °С.

Стирол склонен к термической полимеризации. Поэтому до стадии ректификации в углеводородной конденсат вводят ингибиторы (гидрохинон и др.) и снижают температуру перегонки за счет применения вакуума.

9.4. ДЕГИДРОЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ НИЗШИХ ПАРАФИНОВЫХ И ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Дегидроциклодимеризация низших парафиновых и олефиновых углеводородов представляет эндотермический сложный по стехиометрии и механизму химический процесс образования из насыщенных углеводородов, например C_3–C_4, ароматических углеводородов и водорода.

Процесс представляет большой практический интерес, так как транспортировка сжиженного попутного нефтяного и природных газов газовых и газоконденсатных месторождений, осуществляемая в танкерах или железнодорожных цистернах, оказывается достаточно дорогой по сравнению с перекачкой природного газа по трубопроводам. При этом необходимо заметить, что места добычи «жирного» газа (углеводороды C_3 и выше), как правило, расположены в труднодоступных районах, удаленных от перерабатывающих заводов или потребителей. Начиная с 1970-х гг. научно-исследовательскими лабораториями и фирмами проводились большие исследования по превращению сжиженных углеводородов в ценные жидкие продукты, которые можно было бы транспортировать более экономичными способами.

В 1990 г. фирмы British Petroleum и UOP впервые в промышленности разработали и реализовали процесс под названием Cyclar ароматизацией пропана и бутана в ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы) и водород на нефтеперерабатывающем заводе в Грейнджмуте (Шотландия). Установка была рассчитана на переработку 30 000 т в год пропанового или

бутанового сырья как при высоком, так и при пониженном давлении в широком интервале рабочих условий. Суммарный выход бензола, толуола и ксилолов в соотношении 1:2:1 составил свыше 62 %.

В 1995 г. фирма UOP лицензировала на Ближнем Востоке комплекс по производству ароматических углеводородов, основанный на установке Cyclar. Процесс по переработке 1,3 млн т сжиженных углеводородных газов с получением 350 тыс. т бензола, 300 тыс. т *п*-ксилола и 80 тыс. т *о*-ксилола в год был осуществлен в 1999 г.

В 1990-е гг. японская фирма Canyo Petrochemical Co внедрила в промышленность процесс Alpha конверсии олефинов C_4–C_6 в бензол, толуол и ксилолы. Процесс проводится при 400–520 °С и давлении 0,3–0,6 МПа на цеолитном катализаторе ZSM-5, модифицированном неблагородными металлами.

Химический процесс дегидроциклодимеризации низших парафиновых и олефиновых углеводородов C_3–C_4 включает следующие стадии:
дегидрирование парафинов в олефины:

$$н\text{-}C_4H_{10} \rightleftharpoons C_4H_8 + H_2$$

олигомеризация олефинов (димеризация):

$$2C_4H_8 \rightleftharpoons C_8H_{16}$$

циклизация олефинов:

$$C_4H_8 \rightleftharpoons цикло\text{-}C_6H_{10}(CH_3)_2$$

дегидрирование нафтеновых углеводородов в ароматические:

$$цикло\text{-}C_6H_{10}(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_4(CH_3)_2 + 2H_2$$

При этом протекают побочные реакции гидрокрекинга с образованием метана и этана, а также закоксовывание катализатора.

Обратимая реакция дегидрирования парафинов в олефины термодинамически предпочтительна при температуре выше 700 К. Олефины на кислотных центрах катализатора образуют олигомеры (димеры, тримеры), которые быстро циклизуются в нафтеновые углеводороды (*цикло*-C_5 и *цикло*-C_6). На конечной стадии процесса дегидроциклодимеризации происходит дегидрирование нафтеновых углеводородов в ароматические.

Понижение давления в реакционной зоне и переход с пропанового сырья на *н*-бутан способствует увеличению выхода ароматических углеводородов.

Состав сырья влияет на распределение ароматических компонентов в жидком продукте. Из бутанового сырья образуется меньше бензола и больше ксилолов по сравнению с пропановым. Как при пропановом, так и бутановом сырье жидкий продукт содержит около 91 % бензол-толуол-ксилолов (БТК) и 9 % более тяжелых ароматических углеводородов C_{9+}. Отмечается, что олефины и пентаны увеличивают скорость закоксовывания катализатора.

В качестве катализаторов дегидроциклодимеризации углеводородов C_3–C_4 предлагаются различные неблагородные металлы (например, Ga, Sn, Zn, La, Mo, их смеси), нанесенные на высококремнеземистые цеолиты. Наибольшие выход и селективность отмечаются на галлийсодержащем цеолите, модифицированном различными добавками. Температура в реакционной зоне составляет 450–500 °С.

Проводятся также исследования по дегидроконденсации метана в ароматические углеводороды. В частности, сообщается, что при ароматизации метана на катализаторе H-ZSM-5 с добавкой MoO_3 достигается селективность, близкая к 100 % при конверсии метана около 8 %, а на двухслойном катализаторе Mo/ZSM-5 и La–Mg–O такая же селективность по аренам наблюдается при конверсии метана около 20 %.

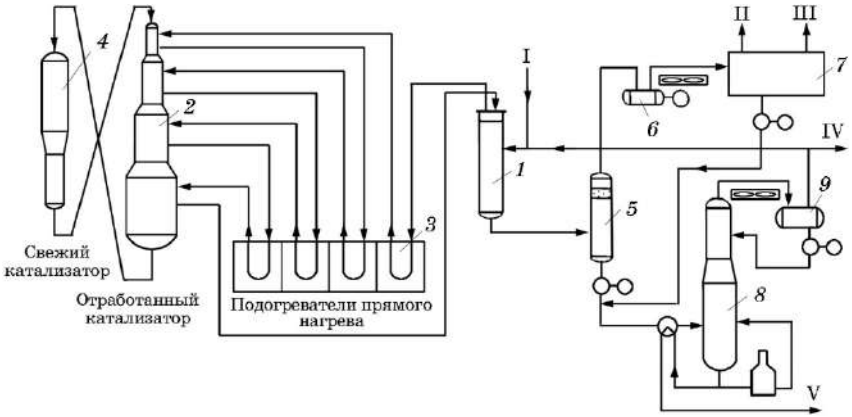


Рис. 9.8. Принципиальная технологическая схема установки Cyclar-процесса:
1 – рекомбинированный сырьевой обменник; *2* – реакторная колонна; *3* – подогревательный блок (трубчатая печь); *4* – регенератор; *5* – сепаратор; *6* – компрессор; *7* – секция разделения газов; *8* – отгонная колонна; *9* – дефлегматор;
I – осушенные углеводороды C_3–C_4; II – водород; III – топливный газ; IV – легкие фракции углеводородов; V – ароматические углеводороды C_{6+}.

Принципиальная технологическая схема установки производства ароматических углеводородов (бензол–толуол–ксилолы) из низших парафиновых углеводородов (установка Cyclar) представлена на рис. 9.8.

Основным сырьем для установки Cyclar являются пропан и бутаны. Содержание C_1 и C_2 должно быть минимальным, а олефинов менее 10 %. Углеводороды C_5 и C_6 увеличивают коксообразование в процессе, поэтому их содержание в перерабатываемом сырье не должно превышать 20 и 2 % мас. соответственно. Содержание серы в сырье должно быть менее 20 ppm, а свободная вода не допускается.

Исходное осушенное сырье смешивается с возвратным в комбинированном сырьевом обменнике *1*, подогревается продуктами реакции (на схеме не показано), а затем нагревается в печном блоке *3* до температуры реакции 450–500 °С при давлении 0,3–0,6 МПа и подается в реакторную секцию *2*. Реакторная секция состоит из четырех адиабатических радиально-проточных реакторов, расположенных вертикально друг над другом. Катализатор под действием собственного веса опускается по реакторной колонне, а сырье растекается радиально через кольцевые слои катализатора. Так как процесс дегидроциклодимеризации парафиновых углеводородов высоко эндотермичен, то между каждыми двумя соседними реакторами проводится подогрев реакционной массы в промежуточных нагревателях (печах) до температуры реакции.

Продукты реакции, поступающие из последнего реактора, направляются в сепаратор *5*, где осуществляется разделение реакционной смеси на газовую и жидкую фазы. Жидкая фаза поступает в отгонную колонну *8* для отделения ароматических углеводородов C_{6+} от легких насыщенных углеводородов.

Газовая фаза из сепаратора проходит компрессор *6*, охлаждается и направляется в секцию разделения газов. Секция разделения представляет собой криогенную установку, где проводится разделение газов на водород чистотой 95 % и легкие насыщенные углеводороды, представляющие частично топливный газ и возвращаемый поток непревращенного сырья.

В процессе работы реактора происходит закоксовывание катализатора. Поэтому с низа реакторной колонны непрерывно отбирается для регенерации частично потерявший активность катализатор, который поступает в шлюзовый бункер, где азотом отдуваются из катализатора углеводороды. Очищенный от углеводородов катализатор потоком азота поднимается на верх регенератора. Далее катализатор опускается по регенератору, в котором происходит выжигание кокса. Регенерированный катализатор продувается азотом, а затем потоком водорода поднимается на верх реакторной колонны.

Давление, при котором проводится дегидроциклодимеризация, оказывает большое влияние на показатели процесса. Более высокое давление увеличивает не только скорость целевой реакции, но и способствует развитию побочного процесса гидрокрекинга, что снижает селективность и выход ароматических углеводородов. Поэтому при необходимости максимального выхода ароматических углеводородов рекомендуется проводить процесс дегидроциклодимеризации углеводородов C_3–C_4 при пониженном давлении.

Глава 10

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ И ИЗОПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. *о*-АЛКИЛИРОВАНИЕ

Алкилирование – это введение алкильных или арилалкиленовых групп в молекулы органических веществ. Процесс алкилирования может протекать как по атому углерода, так и по гетероатомам (O, N, S, Si и др.).

В многотоннажной органической технологии алкилированию подвергают изопарафиновые углеводороды олефинами и ароматические углеводороды различными алкилирующими агентами: хлорпроизводными, олефинами, спиртами, оксидами олефинов и другими соединениями. При этом получают разветвленные парафиновые углеводороды – добавки при компаундировании высокооктановых моторных топлив, этилбензол, изопропилбензол, высшие алкилбензолы и другие органические соединения, содержащие алкильную группу.

Алкилированием олефинами низших спиртов – *о*-алкилированием – получают простые эфиры (оксигенаты), используемые как добавки для получения высокооктановых бензинов.

10.1. АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

10.1.1. ХИМИЯ И КАТАЛИЗАТОРЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Первые работы по алкилированию ароматических углеводородов относятся к концу XIX в., когда Ш. Фридель и Дж. Крафтс (1877 г.), а затем Г. Г. Густавсон (в России) разработали метод алкилирования и ацилирования ароматических соединений соответственно алкил- и ацилгалогенидами в присутствии хлорида алюминия.

В. Н. Ипатьевым в 1932 г. были проведены исследования по алкилированию бензола пропиленом и бутенами в присутствии серной кислоты. Алкилирование этиленом не давало удовлетворительного выхода этилбензола ни при обычном, ни при повышенном давлении. Только с применением фосфорной кислоты на носителях были получены высокие выходы алкилата.

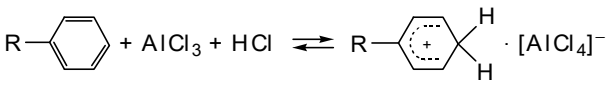
Дальнейшие исследования показали, что при всем многообразии исходных веществ, катализаторов и условий проведения реакции алкилирование протекает по электрофильному механизму, при котором атакующей частицей является карбкатион или катионидная частица. Роль катализаторов при

этих реакциях в большинстве случаев заключается в содействии образованию активных электрофильных частиц (карбкатионов), способствующих протеканию процесса с достаточно высокой скоростью и селективностью.

Для алкилирования ароматических углеводородов могут быть использованы не только галогеналкилы и олефины, но и спирты. Однако спирты практически не нашли применения, так как они дороже, например, олефинов и вызывают дезактивацию катализатора. Галогеналкилы и олефины применяют при алкилировании в присутствии апротонных кислот – кислот Льюиса, представляющих собой безводные галогениды металлов, например $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $TiCl_4$, существующие в виде димеров, а также BF_3, $ZnCl_2$ и др. При алкилировании ароматических углеводородов олефинами требуются сокатализаторы, которыми являются протонные кислоты, например HCl:

$$R{-}CH{=}CH_2 + AlCl_3 + HCl \rightleftharpoons R{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3 \cdot [AlCl_4]^-$$

Протонирование олефина также может происходить комплексом Густавсона, который образуется в равновесном процессе взаимодействия ароматических углеводородов с хлоридом алюминия, активированным хлоридом водорода:



Константа равновесия протонирования определяется основностью алкиларенов, которая растет с увеличением числа алкильных групп в кольце.

Водород при sp^3-гибридизированном атоме углерода кольца (σ-комплекса) передается молекуле олефина в виде протона с образованием ароматического углеводорода и карбкатиона.

Строение σ-комплексов ароматических углеводородов доказано рентгеноструктурным методом. Так, в кристалле гептаметилбензолия тетрахлоридалюминия (σ-комплекс) пять sp^2-гибридизированных атомов углерода кольца и связанные с ними метильные атомы углерода лежат в одной плоскости, sp^3-гибридизированный атом углерода несколько отклонен от нее, а его связи с двумя атомами метильных групп расположены выше и ниже плоскости кольца.

Среди большого числа протонных и апротонных кислот в промышленности наибольшее применение в качестве катализатора получил хлорид алюминия.

Взаимодействие галогеналкилов с $AlCl_3$ протекает по схеме:

$$RX + AlCl_3 \rightleftharpoons \overset{\delta+}{R}\cdots X\cdots \overset{\delta-}{AlCl_3} \rightleftharpoons R^+[AlCl_3X]^-$$

Полагают, что атакующей и алкилирующей ароматическое кольцо частицей является алкил-катион, находящийся в виде ионной пары или в свободном виде.

Тенденция галогеналкилов к комплексообразованию с катализатором Фриделя–Крафтса уменьшается в ряду:

$$RF > RCl > RBr > RI$$

Алкилиодиды для алкилирования обычно не применяют.

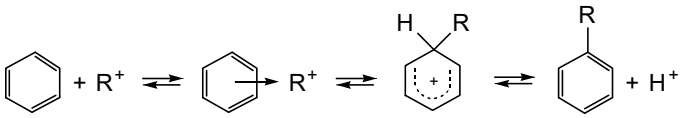
В зависимости от природы алкильного заместителя концентрация карбкатионов в виде ионных пар или в свободном виде возрастает с увеличением их стабильности:

$$\overset{+}{C}H_3 < CH_3\overset{+}{C}H_2 < (CH_3)_2\overset{+}{C}H < (CH_3)_3\overset{+}{C}$$

При алкилировании ароматических углеводородов спиртами вместо апротонных кислот часто используют минеральные кислоты (H_2SO_4, H_3PO_4, HF и др.). Образование карбкатионов протекает по следующим равновесным реакциям:

$$ROH + HX \rightleftharpoons R\overset{+}{O}H_2X^- \rightleftharpoons R^+ + X^- + H_2O$$

Взаимодействие карбкатионов с ароматическим кольцом идет по общей схеме реакций электрофильного замещения:



При алкилировании высшими алкилгалогенидами и олефинами наблюдается изомеризация алкильной группы, которая связана с изомеризацией карбкатионов, образующихся на стадии активации реагентов.

Изомеризация протекает с образованием наиболее стабильного карбкатиона, например:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—\overset{+}{C}H_2 \rightleftharpoons CH_3—CH_2—CH_2—\overset{+}{C}H—CH_3 \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons CH_3—CH_2—\overset{+}{C}H—CH_2—CH_3$$

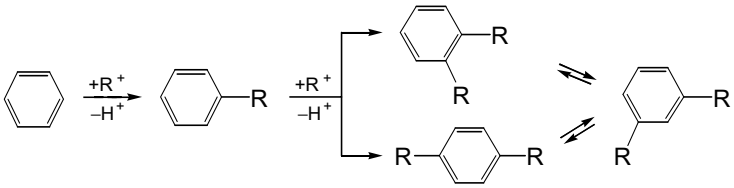
Поэтому при алкилировании ароматического кольца всегда образуется смесь изомерных алкилароматических углеводородов.

Реакционная способность бензольного кольца при алкилировании по Фриделю–Крафтсу качественно подобна другим реакциям электрофильного замещения. Так, активирующее влияние алкильных групп при катализе $AlCl_3$ изменяется следующим образом:

$$\underset{3,0}{C_6H_4(CH_3)_2} > \underset{2,2}{C_6H_5—CH_3} > \underset{1,8}{C_6H_5—C_2H_5} > \underset{1,4}{C_6H_5—CH(CH_3)_2} > \underset{1,0}{C_6H_6}$$

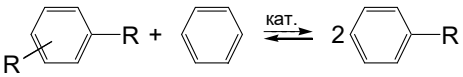
Электроноакцепторные заместители сильно дезактивируют ароматическое кольцо. Электронодонорные заместители ориентируют замещение

главным образом в *пара*- и *орто*-положениях, хотя при повышенных температурах и при катализе хлоридом алюминия накапливается в заметных количествах наиболее термодинамически стабильный *мета*-изомер, образующийся по реакциям изомеризации – миграцией алкильных групп по ароматическому кольцу:



При более высокой температуре изомеризация катализируется и протонными кислотами (особенно в случае алкилфенолов).

Полиалкилбензолы в присутствии катализаторов алкилирования склонны вступать в переалкилирование:



Понижение селективности алкилирования ароматических углеводородов отчасти связано с кислотной полимеризацией олефинов и процессами конденсации по ароматическому кольцу.

Алкилирование ароматических соединений хлорпроизводными и олефинами является экзотермическим и обратимым процессом. Энтальпия и константа равновесия близки при алкилировании бензола олефинами разной молекулярной массы. Так, при 800 К значение константы равновесия составляет порядка 10^{-1}, а при 473 К – 10^{3}–10^{5}. Энтальпия реакции $\Delta H°$ составляет 90–140 кДж/моль.

В конце XX в. при алкилировании ароматических углеводородов олефинами, в частности бензола, получили применение гетерогенные катализаторы на основе цеолитов (ZSM-5, ZSM-22, цеолиты типа Y). Процессы проводятся в газовой или жидкой фазах при повышенных температурах 250–450 °С и давлении 1,5–3,0 МПа.

В присутствии гомогенных и гетерогенных кислотных катализаторов помимо основной реакции алкилирования протекают в той или иной мере нежелательные побочные реакции:

– кислотная олигомеризация олефинов через стадию образования карбкатионов;

– алкилирование бензола олигомерами с образованием более тяжелых побочных алкилированных бензолов;

– полиалкилирование;

– реакции гидридного переноса, например:

$$R – C^{+}H – C_6H_5 + C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightleftharpoons C_6H_5C^{+}(CH_3)_2 + RCH_2C_6H_5$$

$$C_6H_5C^+(CH_3)_2 + C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5C(CH_3)_2 - C_6H_5 + H^+$$

В промышленности алкилирование ароматических углеводородов проводят в жидкой фазе при 10–40 °С (катализатор – протонная кислота) и при 80–140 °С (катализатор – апротонная кислота), в газовой фазе при 150–250 °С (катализатор – фосфорная кислота на носителе), 200–450 °С (катализатор – цеолиты).

10.1.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛ- И ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

Этил- и изопропилбензол относятся к многотоннажным продуктам алкилирования бензола этиленом и пропиленом соответственно.

Этилбензол в промышленности получают главным образом алкилированием бензола этиленом на $AlCl_3$ и гетерогенных катализаторах (цеолитах):

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \xrightleftharpoons{AlCl_3} C_6H_5{-}C_2H_5$$

В 30-е гг. XX в. этим процессом активно занималась фирма BASF. Первая промышленная установка по получению этилбензола была построена в США в 1936 г. фирмой Dow Chemical. В 1990-е гг. были реализованы процессы на гетерогенных катализаторах – цеолитах.

На рубеже XX–XXI в. производство этилбензола в мире превысило 20 млн т в год. Мощности установок по этилбензолу достигают 500 тыс. т в год и выше.

Процесс алкилирования в присутствии $AlCl_3$ проводят под давлением при 80–130 °С в реакторах колонного типа при молярном соотношении *бензол* : *этилен* = (2–3):1. При пребывании сырья в реакционной зоне при 130 °С в течение 60 мин обеспечивается практически полная конверсия этилена. Для получения катализатора используется $AlCl_3$, осушенный бензол и алкилбензольная фракция (моно- и диалкилбензолы). В качестве инициирующих добавок для образования катализатора применяют HCl, C_2H_5Cl. Содержание $AlCl_3$ в исходной шихте (каталитическом комплексе) в промышленной практике составляет 10–25 % мас. Содержание каталитического комплекса в реакционной смеси составляет 20–30 % мас.

Различные варианты производства этилбензола имеют отличительные особенности, но в основе этих процессов лежат общие принципы, сводящиеся к следующему. В реакционной системе присутствуют три фазы – газообразный этилен, жидкие ароматические углеводороды (бензол и алкилбензолы) и жидкий катализаторный комплекс. Реакция протекает в катализаторном комплексе, между которым и органической фазой устанавливается равновесие. По завершении реакции жидкий продукт охлаждают и разделяют на два слоя. Нижний слой – катализаторный слой – возвращают в реакцию. Хлорид алюминия теряется из реакционной системы двумя путями – за счет растворения в органическом слое и при выгрузке части отработанного катализаторного комплекса для замены на свежий. Катализаторный

комплекс отдельно подвергают гидролизу, чтобы получить водный раствор хлорида алюминия, отводимого с установки, а органический продукт подлежит возврату в реакционную систему. Органический продукт, выводимый из секции алкилирования, промывают для удаления растворенного в нем хлорида алюминия и соляной кислоты. Промытый алкилат разделяют на фракции в ректификационных колоннах с получением целевого продукта.

Выход этилбензола достигает 94–95 % при расходе 5–10 кг $AlCl_3$ на 1 т моноалкилбензола.

Фирмой Monsanto в 1964 году был пущен процесс гомогенного высокотемпературного (160–200 °С) алкилирования бензола этиленом мощностью 750 тыс. т в год, при котором катализаторный слой в реакторе отсутствует. Небольшое количество катализатора используется однократно и выводится из реакционной системы. Теплота реакции утилизируется.

Активными катализаторами алкилирования бензола являются гетерогенные катализаторы: оксид алюминия, модифицированный трехфтористый бор, цеолиты, содержащие редкоземельные элементы.

На рис. 10.1 представлена технологическая схема производства этилбензола алкилированием бензола этиленом в паровой фазе на цеолитном катализаторе.

В верхнюю часть секционированного реактора алкилирования Р-1 непрерывно подается смесь свежего этилена и возвратного бензола, нагретого в трубчатой печи *1* до 370–450 °С. Другая часть бензола поступает из печи подогрева *1* в промежутки между секциями реактора алкилирования с температурой 240–300 °С, что позволяет регулировать температурный режим в реакционной зоне экзотермического процесса.

В реакторе Р-1 в присутствии цеолитсодержащего катализатора алкилирование проводится при температуре 370–450 °С, давлении 1,7–2,4 МПа и массовом соотношении бензол : этилен не ниже 19:1.

Алкилат из реактора поступает в теплообменник *3*, где отдает теплоту на нагрев возвратного бензола, и направляется на ректификацию в колонну К-1. В колонну К-1 также поступает кубовая жидкость из ректификационной колонны К-2, представляющая собой продукт разделения алкилата переалкилирования (транс-алкилирования) полиалкилбензолов бензолом.

Переалкилирование осуществляется в реакторе полочного типа Р-2, заполненного цеолитным катализатором, при температуре 420–450 °С, давлении 1,7–2,4 МПа и массовом соотношении полиалкилбензолы (главным образом диэтилбензолы) : бензол не ниже 7.

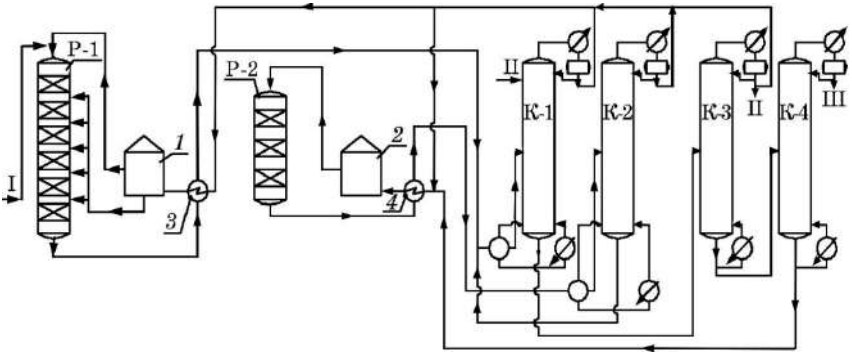


Рис. 10.1. Технологическая схема производства этилбензола:
1, 2 – печи подогрева; *3, 4* – теплообменники; Р-1 – реактор алкилирования; Р-2 – реактор переалкилирования; К-1, К-2, К-3, К-4 – ректификационные колонны; I – этилен; II – бензол; III – этилбензол.

Пары с верха колонны К-1 с температурой 170–185 °С проходят конденсатор, и далее сконденсировавшийся углеводород (конденсат) направляется в емкость, где разделяется на два потока. Один поток подается в колонну К-1 в виде флегмы, а другой – возвратный бензол – идет на алкилирование и транс-алкилирование. В верхней части колонны К-1 предусмотрена подача свежего бензола, используемого для алкилирования.

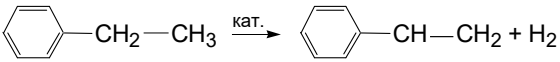
Кубовая жидкость колонны К-1 далее подвергается разделению в ректификационной колонне К-3 с целью выделения бензола, возвращаемого на алкилирование, и смеси этилбензола с полиалкилбензолами. Смесь высококипящих продуктов алкилирования бензола этиленом из куба колонны К-3 направляется на ректификацию в колонну К-4 с получением этилбензола ректификата и смеси полиалкилбензолов (главным образом диэтилбензолов). Этилбензол поступает в емкости хранения, а полиалкилбензолы – на переалкилирование.

На установке производства этилбензола также предусмотрено выделение толуольной фракции и частичного отделения «тяжелых» полиалкилбензолов, что не показано на технологической схеме.

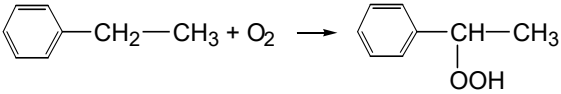
Этилбензол имеет высокую чистоту (не менее 99,8 %). Выход целевого продукта достигает 99 % от теоретического. Процесс осуществляется в жидкой фазе при 185–240°С, 2–4 МПа и молярном соотношении бензола к этилену 2,0÷4,0.

Реакции алкилирования и переалкилирования протекают с высокой селективностью. Выход целевого продукта достигает 99,7%. Процесс реализован в США.

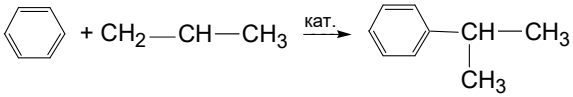
Этилбензол находит применение главным образом в производстве стирола:



и гидропероксида этилбензола в «Халкон»-процессе:



Изопропилбензол в России получают алкилированием бензола пропиленом на $AlCl_3$:



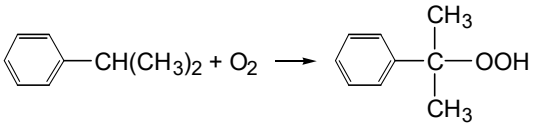
Алкилирование осуществляется по схеме, аналогичной процессу получения этилбензола.

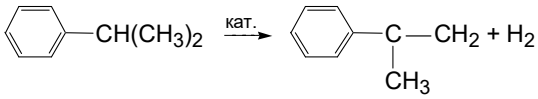
За рубежом основное количество изопропилбензола производят этим же способом на гетерогенном фосфорнокислом катализаторе или цеолитах. Алкилирование осуществляют в адиабатическом полочном реакторе в присутствии пирофосфорной кислоты (75 %), нанесенной на кизельгур (25 %), силикагель или алюмосиликаты. Ортофосфорная кислота также является активным катализатором алкилирования. Однако метафосфорная кислота, образующаяся при дегидратации ортофосфорной кислоты в условиях алкилирования, неактивна. Поэтому для поддержания активности катализатора в реакционную зону вместе с исходным сырьем вводят воду (0,06–0,08 % мас.). Недостатком катализатора на основе кислот фосфорной кислоты является невозможность переалкилирования образующихся полиалкилбензолов.

Процесс алкилирования проводят при температуре около 200 °С, давлении 2,8–4,2 МПа, мольном соотношении бензол/пропилен, равном (4–10)/1, объемной скорости подачи сырья 0,5–3,5 $ч^{-1}$.

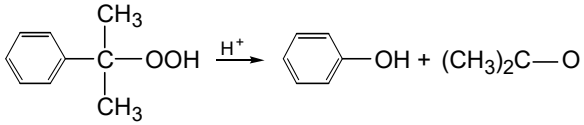
В 1990-е годы получило развитие алкилирование бензола пропиленом на цеолитах в паровой и жидкой фазе по аналогии с производством этилбензола.

Изопропилбензол используется для синтеза гидропероксида изопропилбензола и α-метилстирола:





На основе гидропероксида изопропилбензола в промышленности в больших количествах получают фенол и ацетон:



В настоящее время только для получения фенола и ацетона производится свыше 17 млн т в год изопропилбензола.

Алкилированием бензола высшими олефинами (C_{10}–C_{13}) в настоящее время в промышленности получают смесь соответствующих моноалкилбензолов – основного сырья для производства поверхностно-активных веществ – линейных алкилбензолсульфонатов, мировое производство которых превышает 3 млн тонн в год.

В качестве катализаторов для алкилирования бензола высшими олефинами применяют главным образом $AlCl_3$ и HF. На $AlCl_3$ алкилирование проводят при молярном отношении бензол : олефин = 7,5:1 при температуре 45–50 °С. Выход алкилбензолов составляет около 90 % на исходные олефины.

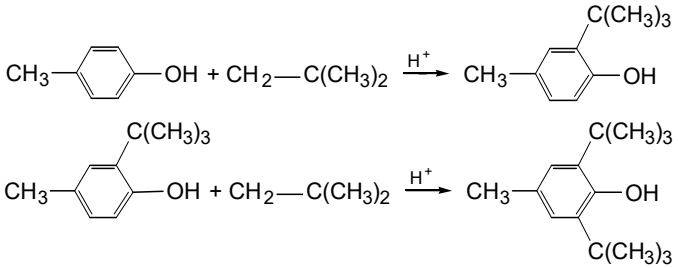
На ООО «Киришинефтеоргсинтез» в 1996 г. организовано производство алкилбензолов алкилированием бензола высшими олефинами (C_{10}–C_{13}) в растворе HF при температуре 50–60 °С, давлении 0,4–0,6 МПа, молярном соотношении бензол : олефин = 8:1 и соотношении HF/углеводороды, равном 1,5/1. При этом происходит практически полная конверсия олефинов с селективностью 93 %.

В настоящее время линейные алкилбензолы также получают на гетерогенных катализаторах по технологии Detal process, разработанной фирмами CEPSA и UOP.

HF, кроме катализатора алкилирования, является экстрагирующим агентом побочных продуктов (тяжелых ароматических соединений).

Фтористый водород по шкале Гаммета имеет кислотность $H_o = –15{,}05$, т. е. является суперкислотой. Однако небольшой избыток фторид-ионов резко снижает кислотность HF.

В меньших объемах в промышленности производят другие алкилароматические углеводороды. Здесь можно отметить важную реакцию алкилирования *пара*-крезола 2-метилпропеном с целью получения 4-метил-2,6-ди*трет*-бутилфенола (ионола) – антиоксиданта, широко используемого для стабилизации различных материалов:



10.2. АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОПАРАФИНОВ ОЛЕФИНАМИ

10.2.1. ХИМИЯ И КАТАЛИЗАТОРЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Алкилирование изопарафинов олефинами является важнейшим промышленным процессом получения высокооктановых компонентов бензина.

Процесс алкилирования был открыт в России в 1932 г. в Ленинграде в Государственном институте высоких давлений В. Н. Ипатьевым с сотрудниками. В качестве катализатора применили $AlCl_3$, промотированный HCl. Это открытие положило начало многочисленным исследованиям алкилирования изопарафинов и поискам возможных катализаторов.

В настоящее время в промышленности процессы алкилирования основаны на использовании гомогенных и гетерогенных катализаторов, главным образом 98–100 %-ной H_2SO_4 и HF, комплексов хлорида алюминия.

Первая промышленная установка алкилирования изобутана низшими олефинами в присутствии серной кислоты была введена в эксплуатацию в США в 1938 г. на заводе в Бейтауне, а в России – в 1942 г. в Грозном. Фтористоводородное алкилирование получило последующее промышленное внедрение в 1942 г. в США.

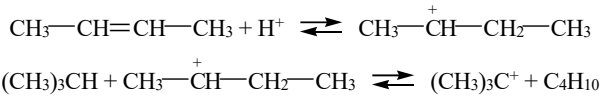
В XXI в. предполагаются к промышленному внедрению процессы алкилирования на твердых суперкислотных катализаторах. В частности, фирма UOP в 1990-е гг. создала технологию процесса алкилирования изобутана олефинами C_3–C_5 на базе твердого суперкислотного катализатора, которая конкурирует с традиционными процессами сернокислотного алкилирования.

В мире на начало XXI в. эксплуатируются свыше 220 установок алкилирования, общей производительностью превышающих 80 млн т алкилата, из них более 120 установок приходится на фтористоводородное алкилирование различными олефинами и около 100 установок – на сернокислотное.

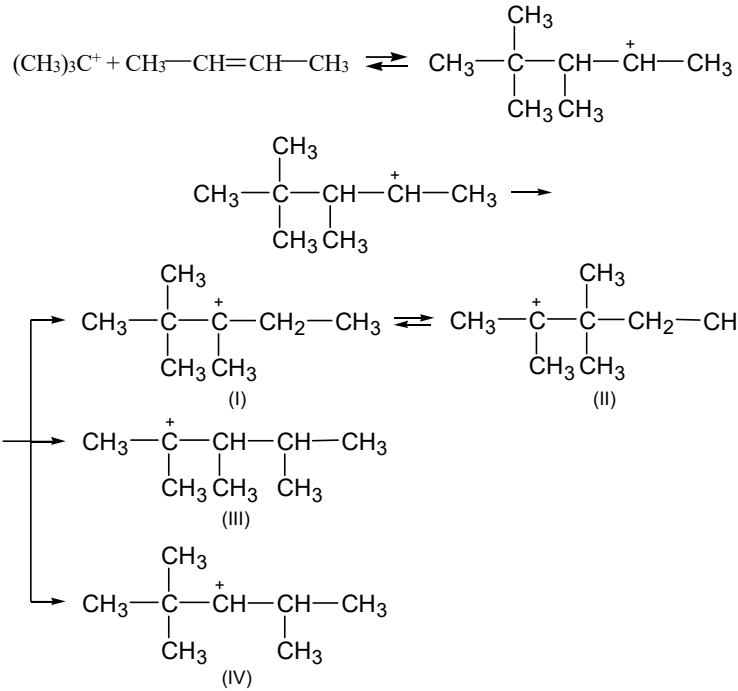
Алкилирование изопарафинов олефинами протекает по ионно-цепному механизму, впервые сформулированному Л. Шмерлингом в 1944 г.

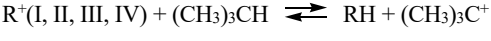
Для случая, например, алкилирования изобутана бутеном-2 в присутствии катализатора – сильной протонной кислоты – механизм реакции можно представить следующим образом:

1. Зарождение цепи (образование карбкатионов):



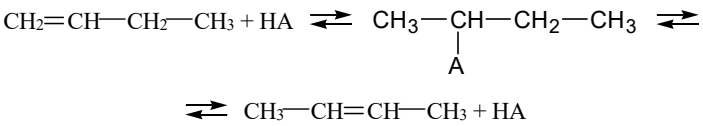
2. Продолжение цепи:



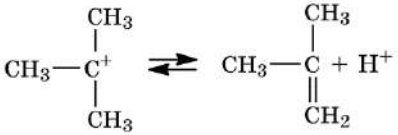


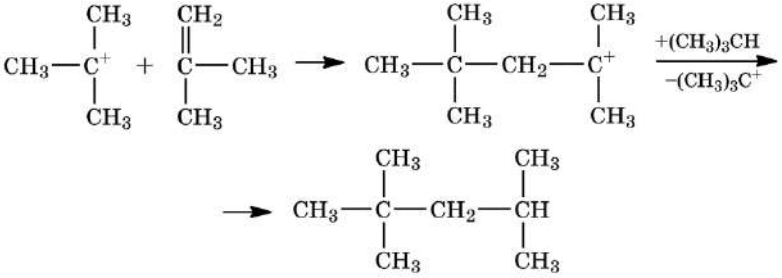
3. Обрыв цепи:

При алкилировании изобутана бутеном-1 в присутствии H_2SO_4 или HF получается алкилат с октановым числом таким же, как и для случая бутена-2. По-видимому, это связано с протеканием миграции двойной связи:



В условиях алкилирования протекают различные побочные реакции: автоалкилирование, деструктивное алкилирование, перераспределение водорода, полимеризация и деполимеризация. Например, алкилирование при недостатке олефина в реакционной смеси приводит к дополнительному расходу изопарафина:





Было установлено, что автоалкилирование зависит от применяемого олефина и возрастает с увеличением его молекулярной массы и разветвленностью от 0,16 для пропилена до 0,42 для гексена-1 и 0,78 для 4-метилпентена-2.

Применение избытка парафина (примерно в 4–6 раз) подавляет побочные реакции и положительно влияет на выход алкилата. Увеличение времени контакта также способствует повышению выхода алкилата и содержанию фракции C_8 в алкилате при одновременном росте октанового числа.

Так как взаимная растворимость изобутана и 98–100 %-ной серной кислоты низкая (не более 0,1 % мас., при 13 °С), то для поддержания высокой скорости алкилирования необходимо интенсивное перемешивание реакционной смеси. При этом октановые характеристики получаемого алкилата находятся в прямой пропорциональной зависимости от степени диспергирования.

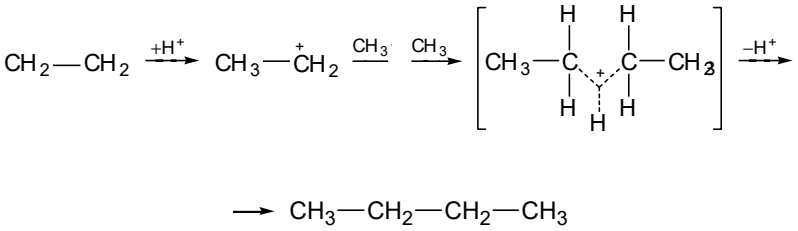
Термодинамическая вероятность алкилирования изобутана разными олефинами падает в ряду:

$$CH_2{=}CH_2 > CH_2{=}CH{-}CH_3 > CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 >$$
$$> CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 > CH_2{=}C(CH_3)_2,$$

в то время как по реакционной способности олефины располагаются в обратном порядке.

Использование суперкислот также позволяет провести алкилирование нормальных парафинов олефинами. Установлено, что в результате реакции

этилена с этаном в качестве единственного продукта образуется *н*-бутан по схеме:



В настоящее время в промышленности алкилированию подвергают главным образом изобутан и изопентан низшими олефинами (C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8) в присутствии 98–100 %-ной H_2SO_4 или безводного HF. При катализе серной кислотой реакцию проводят при 0–10 °С, а с фтористым водородом – при 20–30 °С под небольшим давлением. Объемная скорость подачи сырья 0,3 $ч^{-1}$ при продолжительности контакта 20–30 мин (H_2S0_4) или 5–10 мин (HF). Объемное соотношение катализатор/углеводород поддерживают на уровне 1/1.

Равновесная реакция алкилирования практически необратима при низких температурах (300 К и ниже) и протекает с большим выделением теплоты (75–100 кДж на 1 моль алкилата).

При алкилировании в присутствии HF расходуется около 1 кг HF на тонну алкилата, в то время как в присутствии серной кислоты расход кислоты значительно выше и составляет около 100 кг на тонну алкилата. При этом необходимо отметить, что алкилирование с использованием катализатора HF является более опасным производством.

При алкилировании изобутана различными олефинами образуются алкилаты с разными октановыми числами (табл. 10.1).

Лучшим сырьем (особенно для сернокислотного алкилирования) являются бутены нормального строения. Значительным преимуществом фтористоводородного процесса алкилирования является лучшее качество алкилата на пропиленовом или обогащенном пропиленом сырье без значительного увеличения расхода катализатора.

Для проведения процесса алкилирования используются различные по конструкции реакторы (алкилаторы), в которых должно быть обеспечено хорошее перемешивание реакционной смеси и съем реакционной теплоты. Наиболее эффективными оказались каскадные самоохлаждающие реакторы, один из вариантов которых представлен на рис. 10.2.

ТАБЛИЦА 10.1

Октановые числа алкилатов при алкилировании изобутана олефинами в присутствии H_2SO_4 и HF

МОЧ – моторное октановое число; ИОЧ – исследовательское октановое число

Олефины	Сернокислотное алкилирование		Фтористоводородное алкилирование	
	МОЧ	ИОЧ	МОЧ	ИОЧ
Пропилен	88–90	89–92	88–91	91–93
Бутен-1	94–95	98–100	91–92	94–95
Бутен-2	94–95	98–99	93–94	97–98
2-Метилпропен	88–89	90–91	90–91	94–92
Пентен-1	91	92–93	90	91–92

В реакторе имеется несколько реакционных зон, снабженных мешалками, и две отстойные зоны. В каждую из реакционных зон подается смесь олефинов и изобутана. В таком типе реактора теплота реакции снимается за счет испарения части реагирующих компонентов, а постоянство температуры поддерживается изменением количества испаряющейся жидкости.

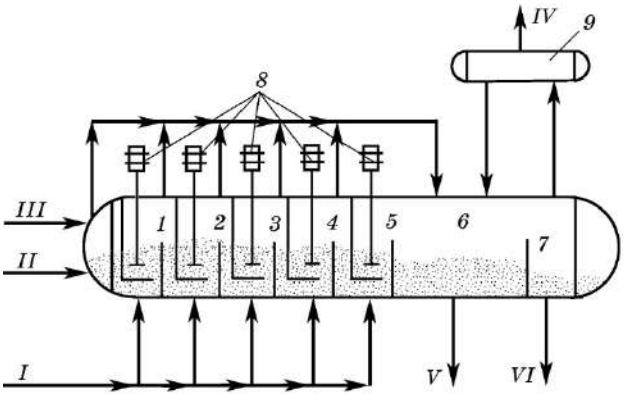


Рис. 10.2. Каскадный самоохлаждающий реактор алкилирования изопарафинов олефинами:

1–5 – секции реактора; *6, 7* – отстойные зоны; *8* – перемешивающие устройства; *9* – сепаратор;
I – сырье; II – серная кислота; III – рециркулирующий изобутан; IV – пары изобутана на компрессию; V – серная кислота; VI – углеводороды на разделение.

В альтернативной технологии алкилирования компании STRATCO используется контакторный реактор, представляющий собой теплообменный

аппарат, в котором находится внутренняя циркуляционная труба, трубный пучок для хладагента и смесительное лопастное колесо. Углеводородное сырье и серная кислота поступают со стороны лопастного колеса в циркуляционную трубу. Хорошее смешение и высокие скорости циркуляции обеспечивают изотермичность и селективность химического процесса, высокое качество получаемого алкилата.

Важнейшим достижением последних лет в получении изопарафинов (алкилбензинов) является алкилирование изобутана олефинами на твердых катализаторах при пониженных температурах от 0 до 20 °С. В качестве катализаторов предлагаются твердые кислотные и суперкислотные катализаторы, состав которых не раскрывается.

10.2.2. ТЕХНОЛОГИЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОПАРАФИНОВ ОЛЕФИНАМИ

Наибольшее распространение в промышленности нашли применение, как отмечалось выше, процессы сернокислотного и фтористоводородного алкилирования изобутана олефинами. В последние годы ведутся активные разработки с использованием гетерогенных катализаторов.

Процесс фтористоводородного алкилирования, разработанный фирмой UOP, по реакции изобутана с пропиленом, бутенами и/или амиленами протекает с образованием высокооктанового алкилата, используемого в качестве компонента моторных топлив. Основными продуктами являются изопарафины C_8, с незначительным количеством изопарафинов C_7 и C_9, а также более легких и тяжелых парафинов. Для лучшей работы установки алкилирования содержание примесей в сырье не должно превышать: серы – 20 мг/т, воды – 20 мг/т, бутадиена – 3 мг/т, C_{6+} – 0,1 % по жидкому объему.

Принципиальная технологическая схема процесса HF-алкилирования изобутана олефинами C_3–C_5 представлена на рис. 10.3.

Исходная смесь, содержащая олефины и изобутан, подвергается осушке в аппарате *1*. Далее полученная смесь дополнительно смешивается с возвратным изобутаном и направляется на алкилирование в дифференциальный гравитационный реактор *2*. Подаваемая в реактор смесь диспергируется в подвижном слое жидкой HF за счет разности плотностей углеводородов и кислоты.

Полное превращение олефинов в алкилат происходит достаточно быстро при температуре в реакторе 27–43 °С, давлении от 590 до 820 кПа и соотношении изобутан : олефин (8–13):1. Образовавшийся алкилат и катализатор из реакционной зоны поднимаются в верхнюю часть реактора и направляются в кислотоотстойник *3*, где катализатор отделяется в виде жидкой фазы и самотеком через холодильник возвращается в реактор. Углеводородная фаза, содержащая пропан, избыточный изобутан, *н*-бутан, алкилат и небольшое количество HF, поступает в секцию фракционирования.

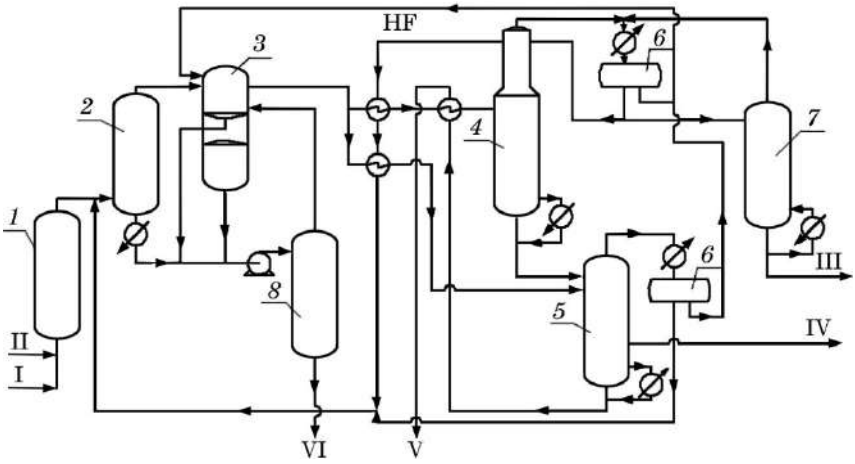


Рис. 10.3. Принципиальная технологическая схема процесса HF-алкилирования изобутана олефинами:

1 – аппарат осушки; *2* – реактор; *3* – кислотоотстойник; *4* – депропанизатор; *5* – деизобутанизатор; *6* – сборники; *7* – колонна отгонки кислоты; *8* – колонна вторичной отгонки кислоты;
I – олефин; II – изобутан; III – пропан; IV – *н*-бутан; V – алкилант; VI – кислоторастворимое масло (продукт полимеризации олефина).

Пропан – побочный продукт и, возможно, примесь в сырье, HF отводятся как верхний продукт секции фракционирования (колонны *4, 5*). Кислотная фаза отделяется в сборнике *6* секции фракционирования и возвращается в кислотоотстойник. Кислота, оставшаяся в кубе колонны фракционирования *4*, отгоняется в колонне *5*, отделяется в сборнике *6* и возвращается в кислотоотстойник. Пропан подвергается очистке от кислоты и выводится с установки. В деизобутанизаторе 5 проводится выделение *н*-бутана и алкилата в виде нижнего продукта колонны фракционирования. Товарный алкилат используется для компаундирования базового автобензина.

Технология сернокислого алкилирования достаточно подробно описана в учебной литературе [2, 4, 5].

Процесс сернокислого алкилирования по реакции изобутана с низшими олефинами (C_3–C_5) в присутствии кислотного катализатора – концентрированная серная кислота (98–100%), как и в случае фтористоводородного алкилирования, протекает с образованием высокооктанового алкилата.

Лучшим сырьем являются бутены нормального строения, не содержащие в своем составе изобутилен.

Сернокислотное алкилирование предпочтительно в том случае, когда в качестве сырья используется бутан-бутеновая фракция каталитического крекинга, после ее переработки на установке производства метил-*трет*-бутилового эфира (см. следующую главу).

Принципиальная технологическая схема процесса H_2SO_4-алкилирования представлена на рис. 10.3а.

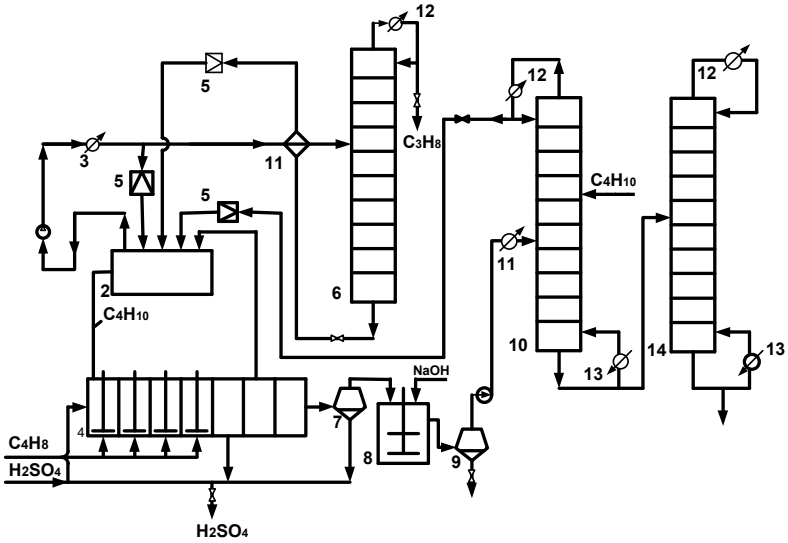


Рис. 10.3а. Принципиальная технологическая схема процесса H_2SO_4-алкилирования изобутаном низшими олефинами:
1 – компрессор; *2* – емкость; *3* – конденсатор; *4* – реактор; *5* – дроссельные вентели; *6* – депропанизатор; *7*, *9* – сепараторы; *8* – нейтрализатор; *10* – деизобутанизатор; *11* – теплообменники; *12* – конденсаторы-дефлегматоры; *13* – кипятильник; *14* – дебутанизатор.

Олефиновое сырье (C_4H_8), циркулирующий изобутан (C_4H_{10}), оборотная и свежая серная кислота подаются в реактор-алкилатор (в STRATCO-процессе реагенты поступают в контактный реактор со стороны лопастного колеса в циркуляционную трубу), который работает в режиме самоохлаждения. Мешалки (в STRATCO-процессе наличие циркуляционной трубы с перемешивающим устройством – лопастным колесом) обеспечивают хороший контакт с серной кислотой. Теплота реакции снимается за счет испарения части избыточного изобутана, пары которого попадают в емкость *2*, служащую одновременно ресивером и сепаратором. Далее газовая фаза емкости *2* непрерывно забирается компрессором *1*, сжимается до 0,6 МПа и конденсируется в водяном холодильнике *3*. При дросселировании вентилем *5* до 0,2 МПа происходит понижение температуры потока, причем часть изобу-

тана испаряется и разделяется в емкости *2* (температура в емкости составляет около 4°С). Жидкий изобутан из емкости *2* снова направляется в алкилатор, завершая холодильный цикл.

При непрерывной работе установки в изобутане накапливается пропан, образующийся при деструкции углеводородов при алкилировании, а также присутствующий в небольшом количестве в исходных углеводородных фракциях. Поэтому в холодильном изобутановом цикле предусмотрен депропанизатор *6*, представляющий собой ректификационную колонну. В колонне отгоняют пропан от отчасти циркулирующего изобутана, который после дросселирования возвращается в емкость *2*.

Реакционная смесь, выходящая из реактора *4*, содержит избыточный изобутан, углеводороды C_5–C_7 и выше, подается в сепаратор *7* для отделения остатков серной кислоты. Кислоту возвращают в алкилатор и частично выводят из системы, заменяя на свежую кислоту. Углеводородная смесь из сепаратора *7* подвергается нейтрализации 10 %-ном раствором щелочи в аппарате *8* с последующим разделением в сепараторе *9*. Нейтрализованная смесь углеводородов направляется в деизобутанизатор *10* вместе со свежим изобутаном (C_4H_{10}). Верхний продукт, обогащенный изобутаном, возвращается в реактор, а кубовый продукт выводится в дебутанизатор *14*, в котором получают *н*-бутан и алкилат.

Если высокая чистота товарного *н*-бутана не требуется, иногда достаточна более простая система, состоящая из деизобутанизатора.

Технологическая схема алкилирования изобутана олефинами на гетерогенном кислотном катализаторе приведена на рис. 10.4.

Исходное олефиновое сырье (например, пропилен, бутены и амилены) предварительно подвергается очистке в секции *1* от примесей (диены и кислородсодержащие соединения). Очищенное сырье и циркулирующий возвратный изобутан смешивается с реактивированным катализатором в нижней части лифт-реактора *2*. Реагирующие компоненты и катализатор поднимаются по стояку, в котором протекает алкилирование. Катализатор процесса обладает высокой кислотностью, способствующей протеканию основной реакции алкилирования за время в течение нескольких минут при температуре около 25 °С. Катализатор и реагенты в ходе реакции хорошо перемешиваются и легко разделяются вверху реактора. На выходе из лифт-реактора катализатор отделяется от жидких углеводородов и опускаются в холодную зону реактивации. Алкилат направляется в секцию фракционирования *3*, где отделяется от углеводородов C_3–C_4. В холодную зону реактивации катализатора, находящуюся во взвешенном состоянии, вводится изобутан, насыщенный водородом. Реактивированный катализатор снова поступает в нижнюю часть лифт-реактора.

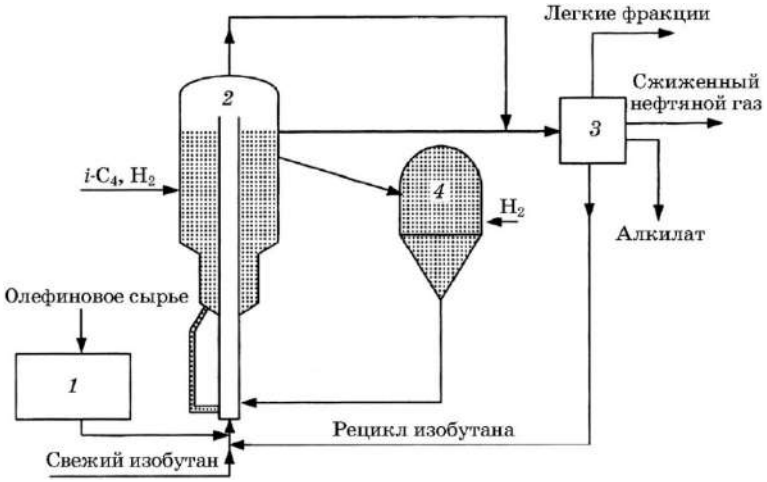


Рис. 10.4. Технологическая схема алкилирования изобутана олефинами на кислотном гетерогенном катализаторе:

1 – секция предварительной подготовки сырья; *2* – реактор алкилирования; *3* – секция фракционирования; *4* – регенератор.

В процессе алкилирования изобутана олефинами на поверхности катализатора образуется некотрое количество прочно адсорбированных веществ. Последние подвергаются гидрированию и десорбции при повышенной температуре в регенераторе *4* в среде водорода. Процесс регенерации высокоэффективен, а катализатор практически полностью восстанавливается. Из регенератора реактивированный катализатор стекает в нижнюю часть лифт-реактора.

Разработанный твердый суперкислотный катализатор получил внедрение в конце 1990-х гг. (фирма UOP) при алкилировании изобутана легкими олефинами, в так называемом алкилен-процессе. В алкилен-процессе получается алкилат, имеющий высокие октановые числа по исследовательскому (97,0) и моторному (94,2) методам, низкое давление паров, не содержит ароматических соединений, диолефинов.

10.3. *о*-АЛКИЛИРОВАНИЕ СПИРТОВ ОЛЕФИНАМИ

Процесс *о*-алкилирования занимает важное место в промышленных методах получения простых эфиров с использованием реакций:

– алкилирования спиртов и фенолов хлорпроизводными;

– алкилирования спиртов олефинами.

Процесс *о*-алкилирования низших спиртов олефинами получил самостоятельное промышленное развитие в 1970–80-х гг. в связи с производством оксигенатов – высокооктановых кислородсодержащих компонентов

моторных топлив, к которым относятся простые эфиры. Ряд простых эфиров характеризуется высокими октановыми числами (ИОЧ – исследовательское октановое число, МОЧ – моторное октановое число, ДОЧ – дорожное октановое число, среднеарифметичсекое значение ИОЧ и МОЧ).

Метил- и этил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ и ЭТБЭ), метил-*трет*-амиловый эфир (МТАЭ), диизопропиловый эфир (ДИПЭ) имеют следующие антидетонационные характеристики:

Эфир	ИОЧ	МОЧ
МТБЭ	118	100
ЭТБЭ	117	102
МТАЭ	111	98
ДИПЭ	112	98

В 1973 г. была пущена первая промышленная установка производства метил-*трет*-бутилового эфира в г. Равенна (Италия) мощностью 100 тыс. т в год, а в 1986 г. в г. Фобург (Германия) осуществлено производство метил-*трет*-амилового эфира мощностью 400 тыс. т в год.

В качестве углеводородного сырья синтеза эфиров используются пропилен, изобутилен и изоамиленсодержащие фракции процессов каталитического крекинга высококипящих нефтяных фракций, пиролиза углеводородных газов и бензиновых фракций, коксования нефтяных остатков, а также фракций, получаемых при дегидрировании изобутана и изопентана. Сырье алкилирования подвергается гидроочистке от диеновых углеводородов.

10.3.1. ХИМИЯ И КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА

Реакция алкилирования спиртов олефинами относится к кислотно-каталитическому обратимому процессу, который сопровождается выделением теплоты. Например, при получении метил-*трет*-бутилового эфира

$$CH_3OH + CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3 \rightleftharpoons CH_3{-}O{-}C(CH_3){-}CH_3$$

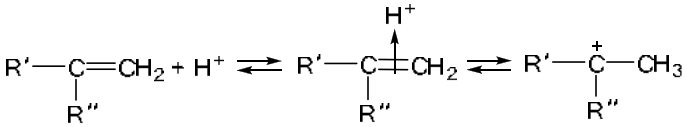
тепловой эффект $\Delta H^{\circ}_{400} = -75{,}6$ кДж/моль.

Равновесие смещается вправо при повышении давления и снижении температуры. При температуре ниже 100 °С реакция практически необратима.

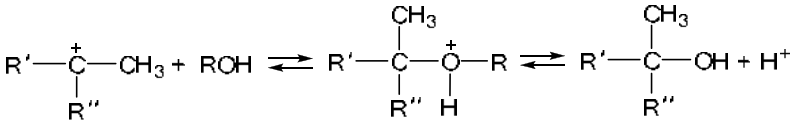
Для ускорения процесса алкилирования можно использовать гомогенные (серная, фосфорная), гетерогенные (оксиды алюминия, аморфные алюмосиликаты и синтетические цеолиты, сульфированные катионообменные смолы) кислотные катализаторы. В частности, при производстве метил-*трет*-бутилового эфира применяется иммобилизованный катализатор – сульфированные ионообменные смолы (например, сульфокатионный со стиролдивинилбензольной матрицей) при температуре около 100 °С.

Механизм алкилирования спиртов олефинами включает следующие стадии:

– активация кислотой-катализатором олефина:



– взаимодействие карбкатиона с молекулой спирта (нуклеофилом):



Основная реакция алкилирования сопровождается побочными процессами:

– димеризация (олигомеризация) олефина;

– гидратация олефина с образованием спирта;

– межмолекулярная дегидратация спирта с образованием простого эфира.

10.3.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕТИЛ-*ТРЕТ*-БУТИЛОВОГО ЭФИРА (МТБЭ)

В качестве углеводородного сырья в процессе синтеза МТБЭ наибольшее применение получила бутан-бутеновая фракция процессов каталитического крекинга и пиролиза. Предварительно сырье подвергается гидроочистке от диеновых углеводородов. Реакция изоолефина со спиртом проводится при небольшом массовом избытке последнего по отношению к олефину. Бутены нормального строения не вступают в реакцию с метанолом. При недостатке спирта против стехиометрии возможна быстрая олигомеризация (димеризация) олефина с выделением большого количества теплоты и образованием полимерных продуктов, вызывающих дезактивацию катализаторов. Вода участвует в прямой гидратации олефинов.

В мировой практике синтеза диалкиловых эфиров используются прямоточные трубчатые и реакционно-ректификационные реакторы, а также каскад двух реакторов, например бóльшая часть реакции протекает в адиабатическом реакторе со стационарным или кипящем слоем катализатора и завершается в реакционно-ректификационном аппарате, состоящем из средней реакционной зоны, заполненной катализатором, верхней и нижней ректификационных зон с массообменными устройствами (тарелками или насадками). В реакционно-ректификационном аппарате происходит отделение эфира от непрореагировавших компонентов сырья.

Использование реакционно-ректификационного реактора осуществляется в процессах алкилирования при невысокой концентрации олефина в сырье (20 % и ниже). При этом степень конверсии изоолефина достигает 97–99 %.

Принципиальная технологическая схема алкилирования метанола изобутиленом в реакционно-ректификационном реакторе представлена на рис. 10.5.

Исходное углеводородное сырье (бутан-бутеновая фракция, очищенная от сернистых соединений и диеновых углеводородов) в смеси с метанолом поступает в верхнюю часть реакционно-ректификационного реактора Р-1, состоящего из средней реакторной зоны, разделенной на три слоя катализатора, и верхней и нижней ректификационной зон с двумя тарелками в каждой. Предварительно реакционная смесь подогревается в теплообменнике до 60 °С. В верхнюю часть реактора подается также подогретый метанол. Температура в реакционной зоне составляет около 100 °С.

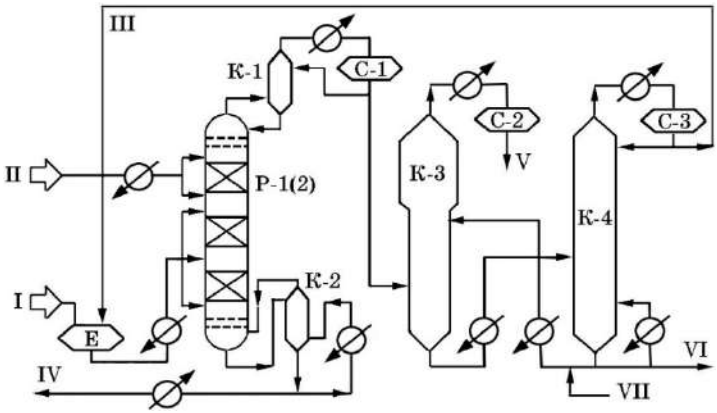


Рис. 10.5. Принципиальная технологическая схема установки получения метил-*трет*-бутилового эфира:

Р-1 – реакционно-ректификационный реактор; С-1, С-2, С-3 – сепараторы; К-3 – экстракционная колонна; К-1 – конденсационная колонна; К-2 – отпарная колонна; К-4 – ректификационная колонна, Е – емкость метанола;
I – сырье (бутан-бутеновая фракция); II – свежий метанол; III – циркулирующий метанол; IV – метил-*трет*-бутиловый эфир; V – отработанная бутан-бутеновая фракция; VI – сброс воды; VII – раствор щелочи.

Жидкие продукты, состоящие из метил-*трет*-бутилового эфира с примесью метанола и углеводородов, выводятся из нижней части реактора в отпарную колонну К-2, где выделяется целевой продукт – МТБЭ.

Паровая фаза, отбираемая с верха реактора, направляется в колонну К-1, в которой происходит конденсация метил-*трет*-бутилового эфира. Несконденсировавшиеся в колонне пары (отработанная бутан-бутеновая фракция, метанол, следы МТБЭ), пройдя систему теплообменников, поступают в сепаратор С-1. Конденсат сепаратора, состоящий из бутан-бутеновой фракции и метанола, направляется в экстракционную колонну К-3,

где при температуре 40 °С и давлении 0,9 МПа проводится извлечение метанола водой.

Отработанная бутан-бутеновая фракция выводится с верха экстракционной колонны, охлаждается и направляется в товарный парк.

Водометаноловый раствор колонны К-3, пройдя теплообменник, в дальнейшем подвергается ректификации в колонне К-4 при давлении 0,02–0,06 МПа, температуре в кубе 120 °С и верха колонны около 70 °С. Метанол, выводимый с верха колонны К-4, используется как рецикл в процессе алкилирования изобутилена, а из куба колонны выводится вода.

Ведущими фирмами-разработчиками установок МТБЭ можно назвать такие, как CDTECH, ARCO, SNAM, UOP–HUELS, UOP–KOCH, BD, SHELL, IFP, TEXACO, «ЯРСИНТЕЗ» и др. На начало XXI в. было зарегистрировано около 140 установок производства МТБЭ общей мощностью свыше 20 млн т в год. Технологии получения МТБЭ отличаются друг от друга в основном типом реакционного устройства.

В связи с запретом выпуска МТБЭ в США получило широкое развитие производство этил-*трет*-бутилового эфира (ЭТБЭ).

Глава 11

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ И ДИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Димеризация, олигомеризация и полимеризация низших олефинов, сопряженных диенов и ацетиленовых углеводородов в присутствии катализаторов (кислотных и основных, гомогенных металлокомплексных, гетерогенных на основе переходных металлов) позволяют эффективно использовать доступное сырье (этилен, пропилен, бутены, амилены, пропан-пропиленовую и бутан-бутиленовую фракции, ацетилен, дивинил и др.) для производства полупродуктов многотоннажного органического синтеза, стереорегулярных полимеров, высокооктановых топлив, смазочных масел, растворителей и т. п.

11.1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

11.1.1. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Радикальной полимеризацией называется цепной процесс последовательного соединения молекул мономера с участием свободных радикалов, приводящий к образованию макромолекул.

Когда смешивают и подвергают полимеризации два или несколько низкомолекулярных веществ – мономеров, цепной процесс называется *сополимеризацией*, а макромолекула, содержащая звенья всех мономеров, – *сополимером*.

Вещества с молекулярной массой от 500 до 5000 называют *олигомерами*, а вещества с молекулярной массой порядка 10 000 и выше принято называть высокомолекулярными соединениями, или *полимерами*.

Радикальная олигомеризация, связанная с внедрением повторяющегося фрагмента М мономера между двумя фрагментами соединения X–Y (телогена) и приводящая к набору теломеров $(X–(M)_n–Y$, где $n = 2 \div 40)$, называется *теломеризацией*.

По радикальному механизму полимеризуются соединения с двойной C=C-связью, такие как этилен, винилхлорид, винилацетат, тетрафторэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, стирол, бутадиен и др. Некоторые ненасыщенные мономеры не способны к радикальной полимеризации вследствие стерических затруднений.

Реакция радикальной полимеризации относится к сильно экзотермическим процессам. Поэтому в технологии полимеризации должен быть предусмотрен эффективный метод съема теплоты реакции и перемешивания реакционной смеси.

Радикальной полимеризацией получают три наиболее многотоннажных полимера: полиэтилен высокого давления, поливинилхлорид и полистирол. В промышленности также проводят сополимеризацию этилена и стирола с различными полярными мономерами, синтезируют полиакрилаты и полиметакрилаты, ряд каучуков и других полимеров. Так, сополимер бутадиен – стирол, в настоящее время являющийся основным синтетическим каучуком общего назначения, политетрафторэтилен и другие виниловые полимеры производятся методами радикальной полимеризации.

Существует четыре основных метода радикальной полимеризации олефинов.

1. **Блок-полимеризация** (полимеризация в массе), представляющая реакцию инициатора радикального типа с чистым мономером. Она обычно проводится в две стадии, сначала до низкой степени конверсии при низкой температуре, а затем при более высокой температуре для увеличения подвижности реакционной смеси. Таким методом получают поливинилхлорид, полистирол и полиметилметакрилат.

Полиэтилен низкой плотности (920–930 кг/м^3; он же полиэтилен высокого давления!) получают полимеризацией этилена в массе непрерывным методом в трубчатом реакторе змеевикового типа (длина труб достигает 350–1500 м) при давлении 150–300 МПа и температуре 240–280 °С в присутствии инициатора (0,003 % об. кислорода). Оптимальная продолжительность реакции составляет 1–3 мин., дальнейшее увеличение ее не влияет на конверсию этилена в полиэтилен.

Современные установки по производству полиэтилена высокого давления имеют мощность до 150 тыс. т в год и выше, например, на Северодонецком химическом комбинате – 240 тыс. т в год.

Этим методом в конце XX в. производилось около 75 % всего полиэтилена. Мировое производство превышало 30 млн т в год.

Другой многотоннажный полимер – полистирол – получают также блочным методом (в массе) путем радикальной полимеризации стирола в присутствии инициаторов (пероксиды, 2,2′-азо-*бис*-изобутиронитрил) или без них (термическая полимеризация). Полимеризация мономера сначала осуществляется до степени превращения стирола 0,7–0,8 в двух полимеризаторах смешения соответственно при 120 и 125 °С, а затем в реакторе вытеснения при 125–200 °С до степени конверсии 0,95.

В зависимости от условий проведения процесса различают газо-, жидко- и твердофазную полимеризацию.

2. **Полимеризация в суспензии** проводится в системе *вода – суспендированный жидкий мономер*. Величина капель суспендированного мономера определяет физические свойства полимера. Реакция контролируется путем

введения таких суспендирующих агентов, как поливиниловый спирт, желатин или водорастворимые производные целлюлозы, которые предотвращают слипание мономер-полимерных частиц.

Радикальный инициатор должен быть растворим в мономере.

Этим методом получают поливинилхлорид, полистирол и другие полимеры. Большая часть поливинилхлорида производится суспензионным методом, обеспечивающим образование полимера со сравнительно узким молекулярно-массовым распределением. Отвод теплоты реакции осуществляется через дисперсионную среду – водяную фазу. Например, полимеризацию стирола в суспензии в зависимости от получаемого продукта (гомополимер, сополимер) и природы инициатора осуществляют при 50–130 °С в течение 9–12 ч и повышенном давлении.

Разновидностью суспензионного метода полимеризации является блочносуспензионная полимеризация стирола. Она широко применяется для производства ударопрочного полистирола и полимера, предназначенного для получения пенополистирола.

3. **Полимеризация в эмульсии** проводится в системе *вода – мономер*. В качестве эмульгаторов используют сульфоэфиры высших жирных кислот, мыла жирных кислот, соли линейных и разветвленных алкилсульфатов, алкиларилсульфонатов и др. Эмульгатор оказывает влияние на скорость полимеризации и свойства латекса. Инициаторами являются окислительно-восстановительные системы, растворимые в воде. Эмульсионная полимеризация используется при производстве полиакрилатов, поливинилхлорида, поливинилацетата и бутадиен-стирольного каучука.

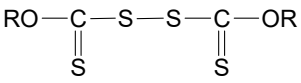
Например, бутадиен-стирольные синтетические каучуки (СКС) получают сополимеризацией бутадиена и стирола в эмульсии по низкотемпературному или высокотемпературному методу.

В промышленности нашел наибольшее развитие низкотемпературный процесс, проводимый в водной эмульсии при температуре 5–8 °С в каскаде реакторов смешения (12 последовательно соединенных аппаратов смешения).

Процесс сополимеризации протекает в присутствии инициирующей окислительно-восстановительной системы (например, гидропероксид изопропилбензола и активатор – комплексная соль железа(II) с трилоном Б).

В эмульсию, поступающую в полимеризатор, вводят инициатор, активатор и регулятор полимеризации.

В качестве регуляторов полимеризации, ограничивающих рост макромолекул и препятствующих образованию разветвленных цепей, применяют диксантогенаты состава



, где $R = —C_2H_5, —CH(CH_3)_2$

или меркаптаны (додецилмеркаптан). Для остановки процесса сополимеризации в образовавшийся латекс на заключительной стадии вводится стоппер – диметилдитиокарбонат натрия или диэтилгидроксиламин.

Выделение каучука СКС из латекса проводится воздействием смеси 25 %-ного раствора хлорида натрия и 2 %-ной серной кислоты.

Полимеризация винилхлорида в эмульсии, так же как и в суспензии, осуществляется в водной среде, но в присутствии поверхностно-активных веществ (натриевые или калиевые соли стеариновой, олеиновой и других кислот) и инициаторов, растворимых в воде. Большое значение при эмульсионной полимеризации имеет pH среды (обычно pH = 8÷8,5).

Вследствие низкой растворимости мономера в воде полимеризация в водном растворе практически не происходит. Она начинается в мицеллах эмульгатора, где концентрация мономера высока.

Преимущества эмульсионной полимеризации по отношению к другим методам связаны с хорошим отводом выделяющейся теплоты реакции, проведением процесса полимеризации с высокой скоростью, высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением полимерных частиц.

4. **Полимеризация в растворе.** В этом случае полимеризация мономера осуществляется в растворителе, который должен быть инертен к процессу переноса растущей радикальной цепи. Этот метод применяется для полимеризации этилена, винилацетата и акрилонитрила. Так, например, полимеризация винилацетата в растворе – наиболее распространенный процесс, так как в этом случае получают раствор полимера, пригодный для применения в виде клея или лака, а также для переработки в поливиниловый спирт. Процесс проводят в метиловом или этиловом спирте, ацетоне, этилацетате при 60–70 °С в присутствии инициатора – 2,2′-азо-*бис*-изобутиронитрила.

Поливиниловый спирт наиболее широко применяется для производства поливинилацеталей.

Пленки поливинилового спирта почти полностью непроницаемы для газов.

Волокна из поливинилового спирта (винол) отличаются высокой прочностью и пластичностью, используются для изготовления приводных ремней, шнуров, сетей, ниток для хирургических целей.

Большое распространение получили волокна из сополимеров акрилонитрила (85 %) с винилацетатом (15 %), так называемое волокно акрилон.

Выпускаемые промышленностью полимерные материалы содержат различные добавки, улучшающие или модифицирующие физические свойства полимеров (стабилизаторы, пластификаторы, наполнители).

Кинетика и механизм радикальной полимеризации

Радикальная полимеризация относится к цепным неразветвленным реакциям и включает четыре основные стадии: зарождение цепи, продолжение (рост) цепи, перенос цепи и обрыв цепи.

Зарождение (инициирование) цепи при радикальной полимеризации заключается в образовании свободных радикалов, которые, присоединяясь к мономеру, инициируют рост макромолекулы.

Образование первичных радикалов можно осуществлять непосредственным энергетическим воздействием (теплота, ультрафиолетовое или ионизирующее облучение) или чаще при взаимодействии мономера с радикалами, образующимися при распаде радикальных инициаторов (пероксиды, гидропероксиды, азосоединения). При инициированной полимеризации часто используют окислительно-восстановительное инициирование, например:

1. $H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow HO^{\bullet} + Fe^{3+} + OH^-$

   $HO^{\bullet} + CH_2{=}CH{-}X \longrightarrow HO{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}X$

2. $ROOH + Fe^{2+} \longrightarrow RO^{\bullet} + Fe^{3+} + OH^-$

   $RO^{\bullet} + CH_2{=}CH{-}X \longrightarrow RO{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}X$

3. $S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \longrightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet} + Fe^{3+}$

   $SO_4^{\bullet} + CH_2{=}CH{-}X \longrightarrow SO_4{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}X$

4. Обратимая окислительно-восстановительная система:

$$Ox + \ce{Fe^{2+}} \longrightarrow Ox^{\bullet} + \ce{Fe^{3+}}$$

$$Red + \ce{Fe^{3+}} \longrightarrow Red^{\bullet} + \ce{Fe^{2+}}$$

где Ox – окислитель; Red – восстановитель; $\ce{Fe^{2+}}$, $\ce{Fe^{3+}}$ – растворимые комплексные соединения железа.

Стадия инициирования радикальной полимеризации включает две реакции:

$$(InC)_2 \xrightarrow{k_i} 2R^{\bullet}$$

$$R^{\bullet} + M \longrightarrow RM^{\bullet}$$

где M – мономер; $RM^{\bullet}$ – первичный мономерный радикал.

Скорость инициирования равна

$$r_i = k_i[(InC)_2]$$

Рост полимерного радикала происходит на стадии продолжения цепи как ряд последовательных быстрых стадий присоединения мономерных звеньев:

$$RM_1^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} RM_2^{\bullet}$$
$$RM_i^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} RM_{i+1}^{\bullet}$$

Скорость реакции продолжения (роста) цепи выражается уравнением

$$r_v = k_p [M][RM_i^{\bullet}]$$

При этом предполагается, что реакционная способность не зависит от длины радикала ($RM_i^{\bullet}$).

Кинетические параметры реакции продолжения цепи для некоторых мономеров приведены в табл. 11.1.

ТАБЛИЦА 11.1

Константы скорости (при 60 °С) и энергии активации реакций продолжения и обрыва цепи при радикальной полимеризации

Мономер	Продолжение цепи		Обрыв цепи	
	k_p, л/(моль·с)	E_p, кДж/моль	$k_t \cdot 10^{-7}$, л/(моль·с)	E_t, кДж/моль
Бутадиен	100	39,0	–	–
Стирол	180	30,6	0,3	8,0
Метилметакрилат	750	19,7	1,8	5,0
Акрилонитрил	2500	–	25,0	–
Винилацетат	3700	26,5	2,9	13,4
Винилхлорид	12300	15,5	230	17,6

Константа роста цепи (k_p) зависит от двух факторов: реакционной способности мономера и макрорадикала, которые, как правило, изменяются в противоположных направлениях. Так, реакционная способность мономера при наличии в его молекуле сопряженных связей повышается, а макрорадикала – уменьшается.

Из этих двух факторов определяющим является активность макрорадикала.

Реакционная способность мономеров и радикалов также зависит от полярного и стерического факторов.

Важность стерических эффектов проявляется в затрудненности полимеризации для большинства 1,2-дизамещенных олефинов.

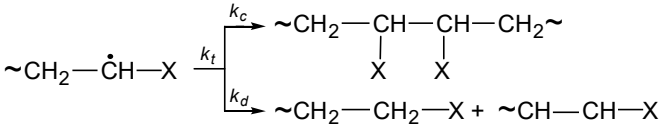
Присоединение мономеров при радикальной полимеризации происходит преимущественно по типу «голова к хвосту»:

$$\sim CH_2—\dot{C}H—X + CH_2=CH—X \longrightarrow \sim CH_2—CHX—CH_2—\dot{C}HX$$

Замещенная группа $—\dot{C}H—X$ рассматривается как «голова» повторяющегося звена.

При радикальной полимеризации не происходит стереорегулярного присоединения.

Обрыв цепи возможен по реакции рекомбинации или диспропорционирования макрорадикалов:



Скорость реакции обрыва цепи выражается уравнением

$$r_t = 2k_t [M_i^{\bullet}]^2,$$

где k_t – константа скорости обрыва цепи.

От соотношения между константами скорости роста ($k_р$), рекомбинации (k_c) и диспропорционирования (k_d) макрорадикалов зависит средняя степень полимеризации $\overline{P}_\omega$, которая определяется отношением скоростей роста и обрыва цепи $\overline{P}_\omega = r_v / r_t$.

Константа скорости реакции обрыва цепи (k_t,) на начальных стадиях превращения имеет порядок 10^6–10^7 л/ (моль·с). С глубиной процесса (увеличением вязкости реакционной смеси) обрыв цепи контролируется диффузией макрорадикалов.

При этом отмечается ускорение полимеризации (гель-эффект или эффект Тромсдорфа-Норриша) как следствие увеличения вязкости среды. С увеличением вязкости раствора скорость обрыва снижается примерно на один-два порядка, а скорость стадии роста цепи практически не изменяется. В результате наблюдается увеличение скорости реакции вплоть до полного израсходования реагентов.

Молекулярная масса образующегося полимера зависит не только от скорости и способа гибели макрорадикала, но и от скорости реакции передачи цепи.

Передача цепи – это элементарная стадия, приводящая к переносу активного центра от растущего макрорадикала на любую другую молекулу (А) (растворитель, мономер, полимер, инициатор) с образованием макромолекулы и нового активного центра:

$$M_i^{\bullet} + A \xrightarrow{k_{пер}} M_i + A^{\bullet}$$

Обычно реакция переноса цепи приводит к продолжению кинетической цепи на новом активном центре $A^{\bullet}$. В противном случае имеет место ингибирование или торможение радикальной полимеризации.

Реакция передачи цепи конкурирует с реакцией роста цепи, поэтому для количественной характеристики передачи цепи используют константу передачи:

$$C = k_{пер}/k_р$$

При начальных стадиях превращения радикальная полимеризация происходит с постоянной скоростью. При условии квазистационарности свободных радикалов выполняется равенство $r_i = r_t$, что позволяет определить концентрацию активных центров:

$$k_i [(\text{InC})_2] = 2k_t [\text{M}_i^{\bullet}]^2$$

$$[\text{M}_i^{\bullet}] = \sqrt{\frac{k_i [(\text{InC})_2]}{2k_t}}$$

Тогда скорость цепной реакции (расходования мономера) можно записать в виде

$$r_{\text{v}} = -\frac{\text{d}[\text{M}]}{\text{d}\tau} = k_{\text{p}} [\text{M}][\text{M}_i^{\bullet}] = \frac{k_{\text{p}} k_i^{1/2}}{(2k_t)^{1/2}} [\text{M}] [(\text{InC})_2]^{1/2}$$

Это простое кинетическое уравнение отвечает следующим условиям:

1. Обрыв цепи происходит только за счет взаимодействия двух макрорадикалов.
2. Реакция переноса цепи не происходит.
3. Макрорадикалы имеют одинаковую реакционную способность.
4. Разветвление цепи, ингибирование и другие осложнения отсутствуют.

С повышением температуры заметную роль начинает играть реакция деполимеризации, т. е. распада макрорадикала на мономер и радикал:

$$\text{RM}_{i+1}^{\bullet} \xrightarrow{k_{\text{деп}}} \text{RM}_i^{\bullet} + \text{M}$$

Вблизи верхней предельной температуры ($T_{\max}$) реакция роста цепи обратима, т. е. $k_{\text{р}}/k_{\text{деп}} = K$. Тогда для реакции полимеризации в растворе (массе) при достижении равновесия (полимеризация$\rightleftarrows$ деполимеризация) можно записать термодинамическое уравнение:

$$\Delta H^{\circ} - T_{\max} \Delta S^{\circ} = - RT_{\max} \ln K^{\circ}$$

или

$$T_{\max} = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ} + R \ln[\overline{\text{M}}]},$$

где $[\overline{\text{M}}]$ – концентрация мономера в растворе при достижении равновесия; ΔH° и ΔS° – изменение соответственно стандартных энтальпии и энтропии при полимеризации мономера в растворе с образованием полимера в растворе.

Предельная температура полимеризации в массе для стирола 583 К, для метилметакрилата – 493 К, для α-метилстирола – 334 К.

Средняя молекулярная масса полимера или средняя степень полимеризации $\overline{\text{P}}_{\omega}$ с учетом реакции переноса цепи равна

$$\overline{P}_{\omega} = \frac{r_{\text{v}}}{r_t + r_{\text{пер}}}$$

В условиях квазистационарности и обрыва цепи диспропорционированием справедливо уравнение

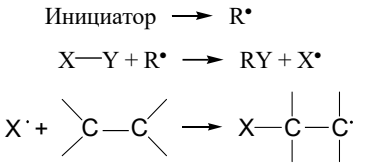
$$\frac{1}{\overline{P}_\omega} = \frac{2k_t r_v}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]},$$

где C_M и C_S – константы передачи цепи на мономер и растворитель (S).

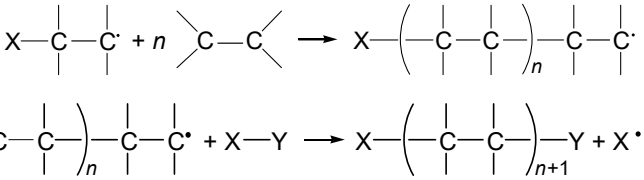
При значительной скорости передачи цепи возможно осуществление процесса теломеризации (оборванной или регулируемой полимеризации), при котором накапливаются теломеропродукты со сравнительно небольшой цепью, образовавшейся из исходных олефинов. Свободнорадикальной теломеризации мономеров способствуют вещества, в которых связь X–Y легко подвергается гомолитическому разрыву.

Инициаторами теломеризации являются пероксиды, азосоединения, кислород, а также УФ- или γ-облучение. Механизм реакции теломеризации в общем виде можно представить схемой:

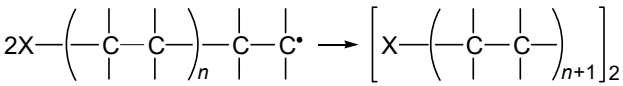
Инициирование цепи:



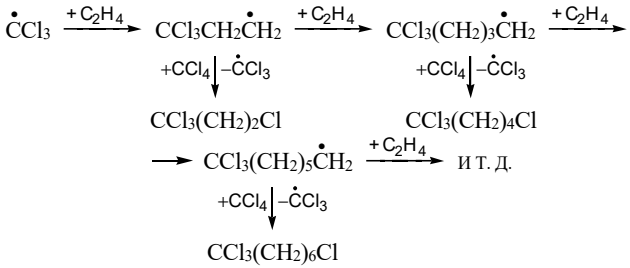
Рост цепи (передача цепи и теломеризация):



Обрыв цепи:



Например, при теломеризации этилена с тетрахлорметаном протекают реакции:



В промышленности по реакции теломеризации осуществлен синтез разветвленных жирных кислот:

$$CH_3COOH + (N + M)\,CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{[(CH_3)_3C]_2O_2}$$
$$\longrightarrow [H(CH_2{-}CH_2)_N]\,[H(CH_2{-}CH_2)_M]CHCOOH$$

Кинетической характеристикой теломеризации является частная константа передачи цепи, равная

$$C_п = \frac{k_{пер}}{k_р},$$

где $k_{пер}$ – константа скорости передачи цепи; $k_р$ – константа скорости роста теломерного радикала с n мономерными звеньями.

Если обозначить через N_i молярную долю каждого теломера, то для любого из них справедливо следующее соотношение:

$$\frac{dN_i}{d\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = C_п\beta_A,$$

где β_A – соотношение концентраций теломера (А) и общего реагента (например, этилена).

Состав теломеров при известных значениях β_A определяется по формуле

$$N_i = \frac{C_п\beta_A}{\prod_{i=1}^{\infty}(1 + C_п\beta_A)}$$

При проведении сополимеризации мономеров кинетика и механизм процесса усложняются. Например, если в системе одновременно присутствуют два мономера M_1 и M_2, то в этом случае в продолжении цепи участвуют четыре элементарные реакции: $R_1^{\bullet} + M_1$ (k_{11}), $R_1^{\bullet} + M_2$ (k_{12}), $R_2^{\bullet} + M_1$ (k_{21}), $R_2^{\bullet} + M_2$ (k_{22}), где $R_1^{\bullet}$ и $R_2^{\bullet}$ – макрорадикал с концевым звеном M_1 и M_2 соответственно.

Тогда уравнение состава сополимера можно представить следующим образом:

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \frac{r_1[M_1]+[M_2]}{r_2[M_2]+[M_1]} \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]},$$

где n_1 и n_2 – содержание мономерных звеньев M_1 и M_2 соответственно в сополимере; $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$ – константы сополимеризации.

Для подавления или торможения радикальной полимеризации могут быть использованы ингибиторы (хиноны, гидрохинон и другие диоксибензолы, ароматические нитросоединения, сера и др.).

11.1.2. ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

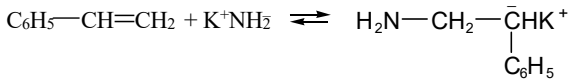
Для получения полимеров из некоторых α-замещенных олефинов могут быть использованы анионные или катионные катализаторы. Типичными анионными катализаторами являются сильные основания (алкоголяты, амиды, нафталид натрия и др.), а катализаторами катионной полимеризации – протонные кислоты (H_2SO_4, H_3PO_4 и др.) и кислоты Льюиса ($AlCl_3$, BF_3, $SbCl_5$ и др.). Ионная полимеризация – это цепной процесс, который ведут карбанионы или карбкатионы, протекающий с большой скоростью. Обычно полимеризацию проводят при пониженной температуре в низкокипящих растворителях с отводом теплоты реакции.

Анионная полимеризация

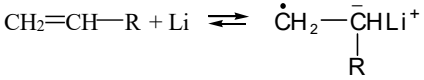
К анионной полимеризации способно большинство ненасыщенных соединений, содержащих в α-положении электроноакцепторные группы (—CH=CH_2, —C_6H_5, —COOR, —CN, —NO_2 и др.), α-оксиды, карбонильные соединения, лактамы и другие гетероциклические соединения.

В подавляющем большинстве случаев инициирование осуществляется щелочными и щелочноземельными металлами (M) или их соединениями при взаимодействии с мономером с образованием активного анионного центра, связанного с противоионом (A^-M^+). При этом один из углеродных атомов активной частицы может иметь радикальную природу и инициировать радикальную полимеризацию.

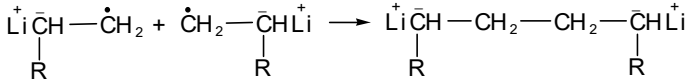
Соединения щелочных и щелочноземельных металлов инициируют анионную полимеризацию по типу кислотно-основного взаимодействия, например:

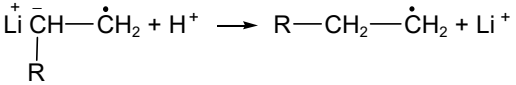


Инициирование в присутствии щелочного металла может протекать с образованием ион-радикала по реакции окисления-восстановления:

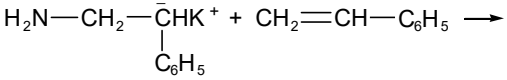


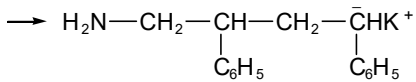
При возникновении ион-радикала в зависимости от температуры и природы среды полимеризация может протекать по ионному или радикальному механизму:





Рост цепи (макроиона) заключается в последовательном внедрении молекулы мономера между противоположно заряженными ионами с перемещением заряда на новое звено:

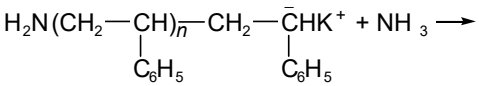


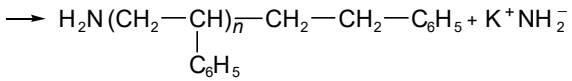


Карбанион нельзя рассматривать как совершенно свободную частицу. Противоион металла и его окружение заметно влияют на реакционную способность карбаниона.

Участие противоиона в актах роста цепи обуславливает большие возможности воздействия на микроструктуру полимера, вплоть до образования в некоторых случаях стереорегулярных и оптически активных полимеров. В наибольшей степени ориентирующее влияние противоиона проявляется в углеводородной среде, где в присутствии лития, наиболее стереоспецифического из щелочных металлов, образуются 1,4-полидиены (с преобладанием *цис*-структуры в случае изопрена или равным содержанием *цис*- и *транс*-структур в случае бутадиена), а образованию изотактического полиметилметакрилата в наибольшей степени способствует барий. Электронодонорные соединения, насыщающие координационную сферу противоиона, благоприятствуют 1,2-(3,4)-присоединению диенов и образованию синдиотактического полиметилметакрилата.

Обрыв цепи растущего макроаниона может протекать, например, по реакции





В ионных процессах энергия активации роста цепи меньше, чем в радикальноцепных. Поэтому при низких температурах будет происходить ионная полимеризация, а при повышенных – радикальноцепная.

В присутствии веществ кислотного характера и растворителей, содержащих подвижный атом водорода, ионная полимеризация подавляется, и рост полимерной цепи происходит по радикально-цепному механизму.

Часто в присутствии щелочных металлов процесс полимеризации протекает как по ионному, так и радикально-цепному механизму.

В промышленности анионная полимеризация получила развитие в 50-е годы XX в. и применяется главным образом для синтеза эластомерных материалов – 1,4- и 1,2-полибутадиена, бутадиен-стирольного термоэластопласта, статистического сополимера бутадиена со стиролом. Полимеризацию проводят в растворе в присутствии литиевых инициаторов. Так, фирма Shell использует литиевые катализаторы для получения изопренового каучука.

Методами анионной полимеризации синтезируют также олигомеры бутадиена с концевыми функциональными группами, полиэтиленоксид и др.

Катионная полимеризация

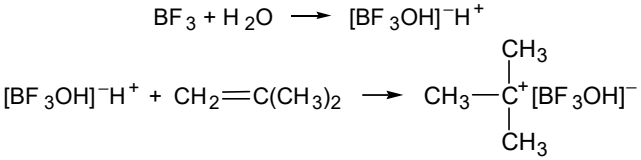
К катионной полимеризации наиболее склонны олефины, имеющие в α-положении к двойной связи электронодонорные заместители (например, 2-метилпропен, α-метилстирол, винилалкиловые эфиры, изопрен), некоторые гетероциклические соединения.

Катионная полимеризация олефинов протекает через карбениевые ионы в присутствии протонных кислот (H_2SO_4, H_3PO_4 и др.), апротонных кислот ($AlCl_3$, BF_3, $SbCl_5$ и др.) с участием сокатализаторов (протоносодержащих веществ: вода, спирты, кислоты и др.).

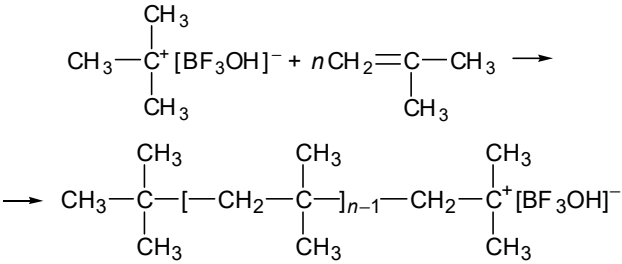
При катионной полимеризации гетероциклических соединений в росте цепи участвуют наряду с мономером ониевые ионы (оксониевые, аммониевые и др.). Основы теории катионной полимеризации были заложены в 30-е гг. XX столетия в работах Ф. Уитмора, Х. Меервейна и Р. Томаса.

Примером катионной полимеризации может служить полимеризация 2-метилпропена, катализируемая фторидом бора в присутствии следов воды, которая протекает по следующему механизму.

1. Инициирование цепи:

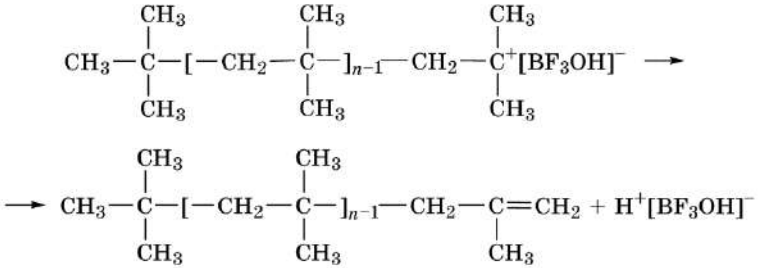


2. Рост цепи:



Реакция роста заключается в присоединении молекул мономера с регенерацией активного центра на конце цепи.

3. Обрыв цепи:



Обрыв цепи и образование макромолекулы происходит путем отрыва протона от макрокатиона с регенерацией катализатора.

Молекулярная масса продуктов катионной полимеризации часто невысока, что обусловлено передачей и обрывом цепи при взаимодействии активного центра с противоионом, мономером, полимером, растворителем и примесями. Наиболее заметное ограничение роста цепи при катионной полимеризации олефинов связано с высокой активностью карбкатионов.

Катионную полимеризацию используют для многотоннажного производства технически важных полимеров и олигомеров 2-метилпропена бутилкаучука, статистического сополимера триоксана и этиленоксида, поливинилизобутилового эфира. Так, например, низкомолекулярный полиизобутилен с молекулярной массой 300–5000 получают полимеризацией 2-метилпропена из углеводородных фракций (C_4-газов каталитического крекинга и пиролиза нефтепродуктов) в присутствии сильных кислот Бренстеда, кислот Льюиса (галогениды металлов, $Al(C_2H_5)_2Cl$ и др.).

Высокомолекулярный полиизобутилен с молекулярной массой 70 000–225 000, а также полиизобутилен с молекулярной массой 8700–25 000 получают при температурах от –80 °С до –100 °С в присутствии кислот Льюиса (BF_3, $AlCl_3$ и др.) в растворителе (изопентан, метилхлорид или этилхлорид).

Так как полиизобутилены практически не содержат двойных связей, то они исключительно стойки к действию кислот, щелочей и других агрессивных сред.

Низкомолекулярный полиизобутилен применяют как загущающую присадку к смазочным маслам и консистентным смазкам, для пропитки изоляционной бумаги и других волокнистых материалов.

Композиции полиизобутилена с битумом, асфальтом, гудроном используют для гидроизоляции мягкой кровли, трубопроводов и др.

При проведении катионной сополимеризации в присутствии кислот Льюиса при температуре от –80 °С до –95 °С 2-метилпропена с небольшим количеством изопрена получают бутилкаучуки с общей формулой $[—C(CH_3)_2CH_2]_n—[—CH_2—C(CH_3)=CH—CH_2—]_m$. Непредельность каучука составляет 0,6–3 % мол. Отличительная особенность бутилкаучуков – низкая воздухо- и паропроницаемость, высокая тепло-, свето-, озоностойкость, устойчивость к действию кислот, щелочей.

11.1.3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ И ЦИГЛЕРА–НАТТА

Гомогенные и гетерогенные катализаторы широко используются для проведения полимеризации этилена, α-олефинов, диеновых углеводородов и других ненасыщенных соединений.

В 1954 г. сотрудники фирмы «Филипс» Дж. Хоген и Р. Блекс обнаружили, что однокомпонентный катализатор оксид хрома(VI), нанесенный на алюмосиликат, при температурах от комнатной до 200 °С активно вызывает полимеризацию этилена с образованием высокомолекулярного полимера. В дальнейшем была проведена сополимеризация этилена с бутеном-1, гексеном-1 и другими α-олефинами.

Позже фирмой «Амоко» для полимеризации этилена в промышленность были внедрены промотированные молибденовые и ванадиевые катализаторы.

Д. Натта распространил эту реакцию на пропилен, применив в качестве катализатора при получении изотактического полипропилена фиолетовую по цвету кристаллическую фазу α-трихлорида титана и сокатализатор триалкилалюминий (триэтилалюминий). Стереоспецифичность полимеризации пропилена в изотактический полипропилен наблюдается также в присутствии γ- и δ-$TiCl_3$, кристаллических по фазовому состоянию и фиолетовых по цвету. β-$TiCl_3$ (коричневый по цвету) обладает умеренной активностью и низкой стереоспецифичностью.

Химия процессов полимеризации, особенно на гетерогенных катализаторах, весьма сложна, в ней много спорного, например по механизму стадии роста цепи, идущей через образование С–С-связи.

Полимеризация этилена

В промышленности полиэтилен высокой плотности (линейный полимер с плотностью около 0,95) получают полимеризацией этилена на катализаторах Циглера–Натта – $TiCl_4$–$Al(C_2H_5)_3$, α-$TiCl_3$–$Al(C_2H_5)_3$, MoO_3/носитель + $Al(C_2H_5)_3$ и других при температуре ниже 100 °С и давлении 0,7–2,1 МПа в низкокипящем растворителе, а также на однокомпонентном катализаторе CrO_3 на носителе (катализатор фирмы «Филипс»).

В настоящее время полиэтилен высокой плотности получают преимущественно на катализаторе CrO_3, химически связанном с носителем (например, алюмосиликат, диоксид кремния). Гетерогенный катализатор имеет большую удельную поверхность. Для полимеризации требуются умеренные температура (65–180 °С) и давление (2–3 МПа).

Катализатор довольно чувствителен к каталитическим ядам – вода, кислород, органические и неорганические соединения, содержащие гетероатомы (O, N, S, галогены). Большинство гетероатомных соединений полярны и образуют прочные связи с активными центрами полимеризации.

Полимеризацию этилена проводят либо в растворе (растворитель достаточно летуч – низшие парафиновые углеводороды, циклогексан), либо в суспензии или газовой фазе. В качестве разбавителя для суспендирования катализатора используют плохо растворяющий полиэтилен низкокипящий углеводород, который растворяет газообразный этилен и отводит теплоту реакции к охлаждаемым стенкам реактора.

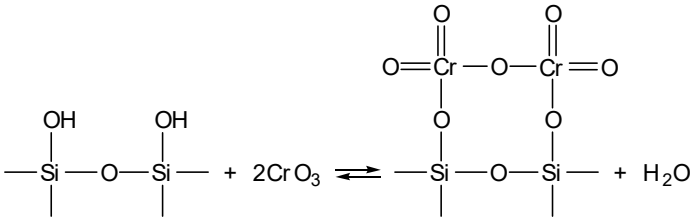
Процесс полимеризации в газовой фазе осуществляют в кипящем слое катализатора. Для полимеризации этилена в растворе в непрерывном режиме применяют реакторы с мешалками, а при суспензионной полимеризации – циркуляционные реакторы. В последнем случае катализатор, мономер и разбавитель непрерывно вводят в реактор, а полимер непрерывно удаляют. Температура реакции регулируется охлаждающим агентом. Обычно концентрация этилена в жидкости составляет 2–6, а концентрация полимера – от 25 до 35 % мас. Конверсия этилена за проход превышает 95 %.

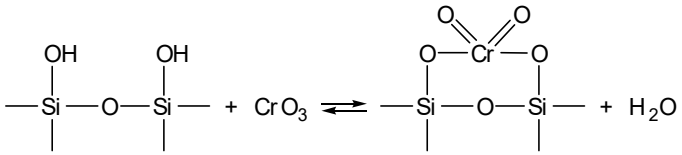
Полиэтилен, получаемый в растворе и суспензии, линеен и имеет высокую молекулярную массу (10^4–10^6). В зависимости от условий проведения реакции плотность полимера изменяется в диапазоне 0,923–0,965. Молекулярно-массовое распределение полимеров можно регулировать, модифицируя катализатор или изменяя условия процесса полимеризации.

Образование линейных полимеров этилена на оксиднохромовом катализаторе не позволяет предположить свободнорадикальный механизм полимеризации, так как инициаторы свободнорадикальных процессов отравляют катализатор. Отсутствие боковых цепей указывает на стереоспецифический механизм реакции.

Гетерогенный катализатор имеет большую удельную поверхность (450 $м^2/г$), хром находится в состоянии Cr(VI) на носителе. От размера и концентрации хрома(VI) в катализаторе зависят каталитическая активность и

молекулярная масса образующегося полимера. Количество Cr(VI) в катализаторе может варьироваться от нескольких сотых процента до 0,5–1 %. Как правило, хром диспергируют на носителе из водных растворов методом пропитки (оксидом хрома(VI), хроматом, бихроматом, нитратом, сульфатом, галогенидами хрома и т. д.) с последующей сушкой и нагреванием в потоке воздуха при температуре 500–1000 °C. На поверхности носителя образуются силилхроматы:

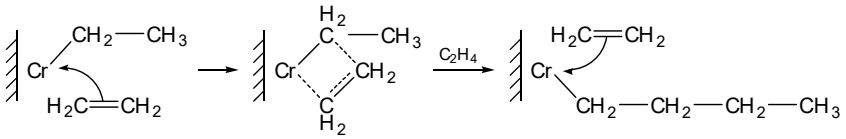




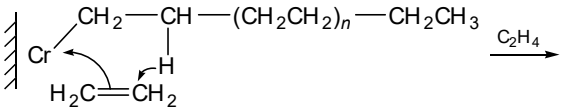
При концентрации хрома в катализаторе выше 5 % происходит образование Cr_2O_3, который инертен при полимеризации α-олефинов.

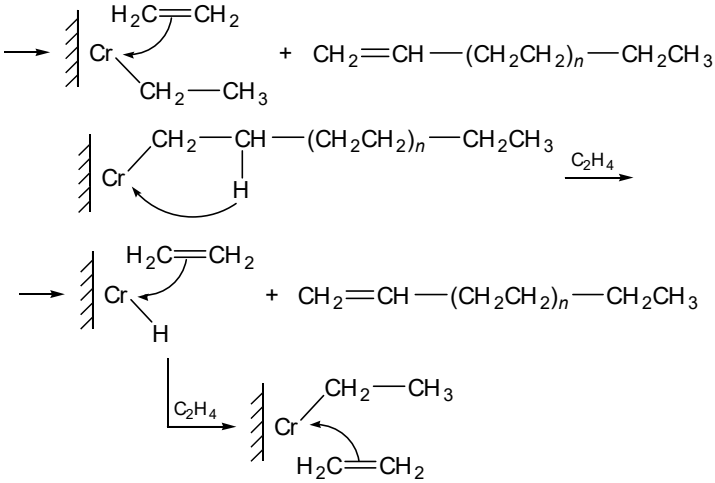
Активированный оксиднохромовый катализатор при контакте с этиленом при повышенных температурах (95–150 °C) вступает в окислительно-восстановительные реакции с образованием хрома(II). Полагают, что хром в восстановленной форме является активным центром полимеризации α-олефинов, в частности этилена.

Рост полимерной цепи можно представить следующим образом:

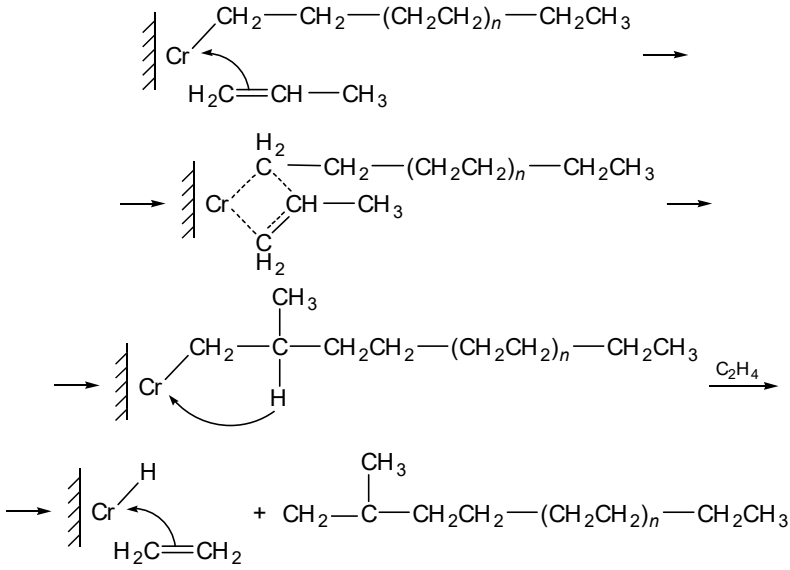


Обрыв цепи возможен по реакции переноса гидрид-иона:





Добавленный к этилену α-олефин внедряется в полимер следующим образом:



Образование более низкомолекулярных полимеров при сополимеризации α-олефинов с этиленом указывает на то, что каталитические комплексы с α-олефинами более склонны к обрыву цепи.

Перспективными катализаторами полимеризации этилена и α-олефинов являются Ti–Mg-каталитические системы, содержащие электронодонорные добавки (аллиловый спирт, акриловая кислота, бутилхлорид, хлорбензол и др.). Эти системы относятся к нанесенным (в роли носителя выступает $MgCl_2$).

Полимеризация пропилена

В промышленности полимеризацию пропилена проводят с использованием высокостереоспецифического катализатора Циглера–Натта – галогенида титана (обычно α-$TiCl_3$) в комбинации с сокатализатором – триалкилалюминием или диэтилалюминийхлоридом. Молярное соотношение, например, $(C_2H_5)_2AlCl$: $TiCl_3$ = 4:1. Стереоспецифичность катализатора уменьшается с ростом длины алкильной группы в R_3Al и возрастает с увеличением атомной массы галогенида в R_2AlX. Молекулярная масса полимера составляет $(3 \div 5) \cdot 10^5$ и может достигать 10^6. Для регулирования молекулярной массы полимера в реакционную среду вводят водород.

При полимеризации пропилена образуются три стереоизомера – изотактический (с температурой плавления 170–175 °С), синдиотактический (с температурой плавления 130–135 °С) и атактический полипропилен. Наибольший спрос приходится на изотактический полипропилен, промышленное производство которого началось в 1957 г. Себестоимость этого полимера значительно ниже, чем синдиотактического. Изотактический полипропилен сочетает в себе высокую эластичность и прочность с повышенной термостойкостью и твердостью. Эти свойства делают его пригодным для производства упаковочного материала, волокна, пленки, а также для использования в автомобильной промышленности.

Полимеризацию пропилена проводят в суспензии, в растворе и в массе (жидкофазная или газофазная).

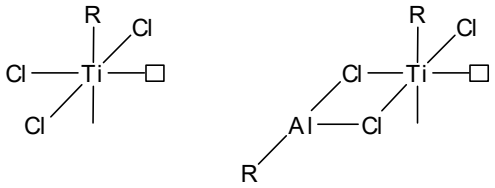
В промышленности наибольшее распространение получила суспензионная полимеризация пропилена в углеводородном растворителе (изобутан, бутан, пентан, гексан и ксилол). Процесс проводят при температуре 50–75 °С, давлении 0,35–1,0 МПа в присутствии водорода. Содержание изотактического стереоизомера в полимерах, как правило, превышает 90 %.

Полимеризацию пропилена в растворе проводят при температуре 110–150 °С и давлении около 7,0 МПа. Повышение температуры процесса приводит к увеличению выхода атактического полипропилена.

При полимеризации в массе или жидком мономере жидкий пропилен является и растворителем, и реагентом. Процесс протекает при температуре 55–80 °С и давлении 2–3 МПа. Большая часть реакционной теплоты отводится при кипении исходного пропилена. Изотактичность полипропилена, полученного при полимеризации в массе, как правило, выше, чем при суспензионной полимеризации.

Газофазную полимеризацию пропилена проводят в реакторе с кипящим слоем, в который вводят катализатор в виде суспензии в углеводороде. Нередко катализатор наносят на инертный носитель – полипропилен. Давление и температура в реакторе близки к давлению и температуре, используемым при полимеризации в массе.

Предложено много механизмов, описывающих полимеризацию пропилена и других α-олефинов с участием монометаллических (I) и биметаллических (II) активных центров:



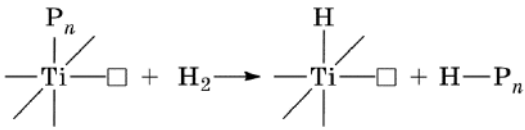
(I) (II)

где R – алкил; □ – вакансия.

В настоящее время общепринято, что при полимеризации этилена и α-олефинов на катализаторах Циглера – Натта рост цепи идет по σ-связи переходный металл (в частности, Ti) – углерод, а не по связи Al–C.

При образовании изотактического полипропилена на стадии роста цепи решающую роль играют стерические ограничения, накладываемые гетерогенной системой.

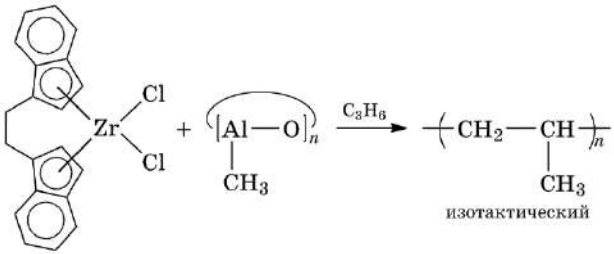
Водород является эффективным агентом передачи цепи, но не влияет на активность катализатора:



В настоящее время ведутся исследования и разработки технологии катализаторов Циглера – Натта. Уделяется большое внимание получению гомогенных катализаторов для производства изотактического полипропилена. Гомогенная система, обладающая активностью и показателем стереорегулярности на уровне нанесенных (например, на $MgCl_2$) гетерогенных катализаторов, представляла бы больший интерес для промышленности. Она исключила бы многие трудности, присущие гетерогенной системе, такие как неоднородность по эффективности, истирание частиц, необходимость точного измерения условий работы реактора.

В 1980-е гг. в промышленность были внедрены Ti–Mg-катализаторы с добавками электронодонорных соединений (простые и сложные эфиры, фосфоркремнийсодержащие соединения и др.) при проведении стереоспецифической полимеризации пропилена.

В 1985 г. В. Каминский (США) опубликовал данные о том, что гомогенный катализатор, получаемый из хирального, содержащего этиленовое звено, рацемата бис(инденил)цирконийхлорида в сочетании с циклическим олигомером метилалюмоксаном $[Al(CH_3)O]_n$ в качестве сокатализатора позволяет получить полипропилен с высокой степенью изотактичности:



Высокая степень изотактичности (> 95 %) была определена методом ^{13}C-ЯМР высокого разрешения. Обнаружение стереоспецифического гомогенного катализа в конечном счете может привести к детальному пониманию механизма стереоспецифической полимеризации на катализаторе Циглера–Натта.

11.2. ДИМЕРИЗАЦИЯ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ

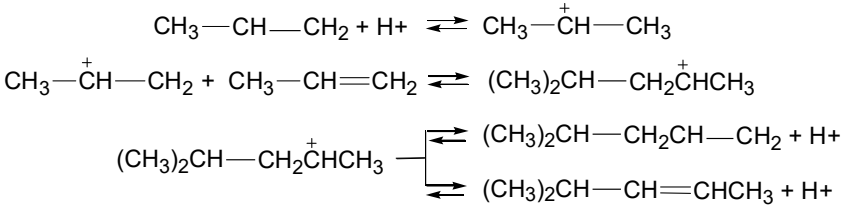
11.2.1. ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ КИСЛОТАМИ И ОСНОВАНИЯМИ

А. М. Бутлеровым в 1873 г. впервые было показано, что изобутилен под действием серной кислоты подвергается димеризации. Из димеров изобутилена большое значение имеет 2,2,4-триметилпентен, который при гидрировании превращается в 2,2,4-триметилпентан (изооктан) – ингредиент моторного топлива с октановым числом 100.

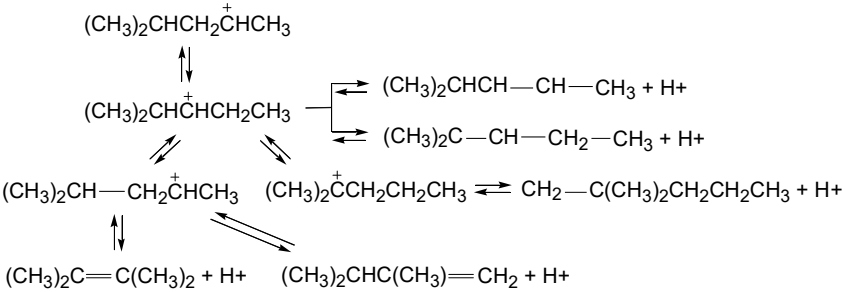
Начиная с 30-х гг. в XX в. в промышленности в присутствии кислотных катализаторов стали получать жидкие олигомеры на основе пропилена и бутенов, используемые для производства моторных топлив, смазочных масел и синтетических моющих средств. Так, В. Н. Ипатьевым с сотрудниками был разработан промышленный кислотный катализатор на основе фосфорной кислоты, нанесенной на кизельгур, для проведения олигомеризации низших олефинов C_3–C_5. Позже в различных лабораториях мира было показано, что каталитически активной формой катализатора при олигомеризации олефинов является смесь орто- и пирофосфорной кислот на носителе (например, угле, кварце). При взаимодействии фосфорной кислоты с носителем – SiO_2 при 170–180 °С образуются практически нелетучие кремнийфосфаты. В процессе последующей сушки и пропарки твердой

массы при 300–400 °С формируется катализатор, отвечающий стехиометрическому составу $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$. В готовом катализаторе содержится 57–64 % кислоты (из них – 15–20 % в свободном состоянии и 5–10 % связана водой). Свободная кислота прочно сорбируется на носителе (например, кизельгуре).

Кислотно-каталитический процесс олигомеризации олефинов на поверхности кислотного катализатора на примере пропилена можно представить следующим карбкатионным механизмом реакций:



Изогексильный карбкатион также склонен к быстрой изомеризации (позиционный и скелетный) с последующим отщеплением протона:



Изомерные карбкатионы $C_6H_{13}^+$ легко вступают в реакцию с пропиленом с образованием карбкатионов $C_9H_{19}^+$, которые далее превращаются в карбкатионы $C_{12}H_{25}^+$. Из карбкатионов $C_9H_{19}^+$ и $C_{12}H_{25}^+$ при отщеплении протона образуются соответствующие разветвленные олефины. Продукты димеризации пропилена состоят в основном из 2-метилпентенов и 2,3-диметилбутена. Состав тримеров и тетрамеров при олигомеризации пропилена довольно сложен.

Реакционная способность моноолефинов при кислотной олигомеризации убывает в ряду

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 > CH_2{=}CHCH_2CH_3 > CH_3CH{=}CHCH_3 > CH_3CH{=}CH_2$$

Этилен под действием кислотных катализаторов вступает в олигомеризацию с большим трудом.

Олигомеризация олефинов C_3–C_4 на фосфорнокислотном катализаторе в промышленности проводится при температуре 180–230 °С и давлении 1,7–8 МПа в реакторах трубчатого и башенного (цилиндрическая колонна) типа, аппарате «труба в трубе». Степень превращения олефинов составляет 80–92 %. Реакция экзотермична, и требуется эффективный съем теплоты реакции.

В конце XX столетия фирмой UOP (США) был разработан процесс димеризации и содимеризации 2-метилпропена (изобутилена) с олефинами C_2–C_5 на твердом кислотном катализаторе в изолефины с последующим гидрированием в изопарафины.

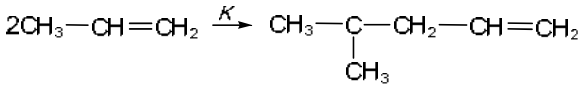
В 1997 г. была разработана технология производства изооктана (2,2,4-триметилпентана) димеризацией изобутилена в жидкой фазе на кислотном катализаторе, полученном нанесением кислоты на ионообменную смолу (компания Fortum в г. Порвоо, Финляндия). Образование олигомеров ингибируется кислородсодержащими полярными компонентами в реакционной смеси (вода, спирты), регулирующими активность катализатора и селективность образования олигомеров (олефинов). Далее олигомеры (димеры) гидрируют в изооктан.

В результате предложенной двухстадийной технологии получаются высокооктановые продукты (октановое число по моторному методу – 94, а исследовательскому методу – 99).

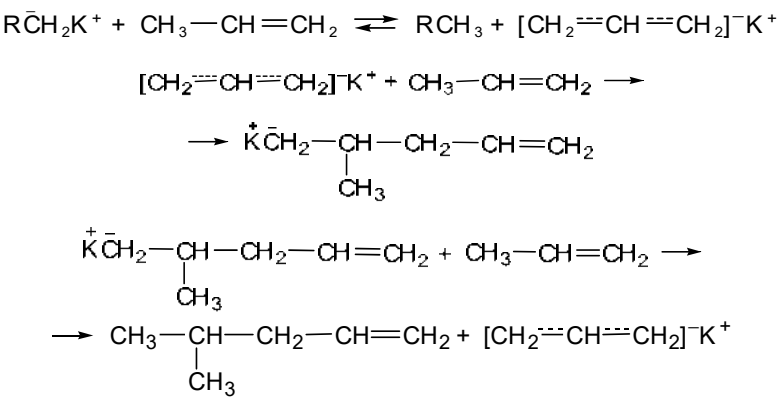
При олигомеризации изобутилена с получением олигомеров с молекулярной массой от 300 до 3000 процесс проводят в присутствии кислоты Льюиса (хлорида алюминия) при температурах от –50 до 20 °С. Полимер под названием октол в основном имеет регулярную линейную структуру типа «голова к хвосту» и используется в качестве электроизоляционных масел, основы масел для холодной прокатки цветных металлов, смазки подшипников скольжения и т. д.

Олигомеризацию олефинов C_6–C_{12} и выше проводят также в присутствии кислот Льюиса, главным образом хлорида алюминия, модифицированных спиртами, эфирами, кислотами, при температурах от 20 до 200 °С. Получаемые олигомеры используются в качестве смазок и углеводородных масел, характеризующихся низкими температурами застывания и высокими индексами вязкости.

В промышленности разработаны процессы димеризации и содимеризации олефинов C_2–C_5 на гетерогенных щелочных металлических катализаторах с целью получения мономеров. Так, процесс селективной димеризации пропилена в 4-метилпентен-1 осуществляется на гетерогенном катализаторе типа щелочной металл (Na, K) – карбонат щелочного металла (поташ) в двухступенчатом адиабатическом реакторе с промежуточным охлаждением реакционных газов при 150–170 °С, давлении около 10 МПа и конверсии олефинов в каждой ступени реактора 6–10 %:



Механизм димеризации можно представить следующей схемой:



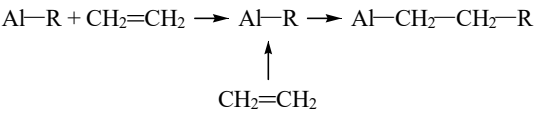
По аналогичной схеме на щелочных металлах проводится содимеризация этилена с пропиленом, бутенами и нормальными пентенами.

11.2.2. ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

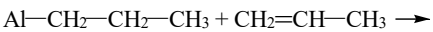
В 50-е гг. XX в. К. Циглер открыл реакцию присоединения олефинов по связи Al–C и показал возможность каталитической димеризации α-олефинов с участием алкилалюминия. При этом этилен в присутствии триэтилалюминия подвергается олигомеризации в смесь олефинов C_4–C_{20} с преобладанием высших олигомеров.

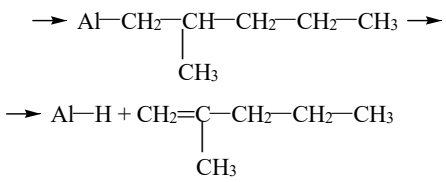
На основе алюминийорганического синтеза был освоен промышленный способ получения высших олефинов нормального строения – «Алфен»-процесс, разработанный в США фирмой Continental Oil. В основе процесса лежат реакции алюминийорганических соединений, связанные с ростом углеродной цепи и далее вытеснением алкильной группы из цепи.

Реакция роста углеродной цепи состоит во внедрении молекулы олефина по связи Al–C через стадию образования донорно-акцепторного комплекса:



В случае гомологов этилена внедрение происходит с присоединением к алюминию наиболее гидрированного атома углерода:





На этой реакции основана димеризация, например пропилена, если используется стадия вытеснения димера добавлением в реакционную зону соединений никеля.

Последовательный рост алкильных групп (олигомеризация) происходит статистически. Так, в результате олигомеризации этилена из триэтилалюминия и этилена образуются алюминийалкилы с разной длиной цепи:

$$Al{-}C_2H_5 + nCH_2{=}CH_2 \rightarrow Al{-}(-CH_2{-}CH_2-)_n{-}C_2H_5$$

При этом содержание алкильных групп разной длины цепи соответствует согласно правилу распределения Пуассона.

Реакция вытеснения алкильных групп заключается в первичном расщеплении алюминийалкилов на олефин и алюминийгидрид:

$$Al{-}(-CH_2{-}CH_2-)_n{-}C_2H_5 \rightarrow Al{-}H + CH_2{=}CH{-}(-CH_2{-}CH_2-)_n{-}C_2H_5$$

Реакция осуществляется либо при повышенной температуре (200–300 °С), либо в присутствии катализаторов (например, диспергированный никель или никель на носителе).

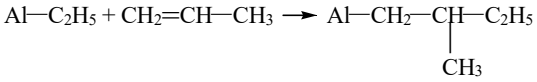
В технологии, основанной на раздельном осуществлении реакций роста углеродной цепи и вытеснения алкильных групп, используется двухстадийный способ алюминийорганического синтеза α-олефинов. Реакции роста цепи алюминийалкилов, например при олигомеризации этилена, проводят в реакторе при температуре 100–130 °С и давлении 9 МПа, а реакции вытеснения в другом аппарате в атмосфере этилена термическим путем при 280–300 °С или каталитическим способом в присутствии никеля. Выход фракции α-олефинов C_{10}–C_{18} составляет 75–80 %.

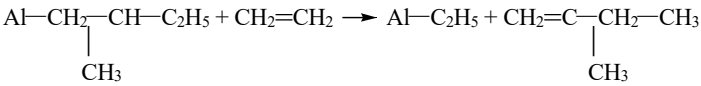
Одностадийный синтез α-олефинов проводится в одном реакторе при температуре около 200 °С, когда скорости роста и вытеснения алкильных групп соизмеримы.

При одностадийном способе синтеза α-олефинов выход фракции C_{10}–C_{18} составляет 45–50 %. При этом отмечается образование α-олефинов ниже C_{10} (20–30 %) и выше C_{18} (30–20 %).

При димеризации *н*-бутенов, в частности бутена-1, в присутствии триэтилалюминия образуется 2-этилгексен-1 в качестве основного продукта.

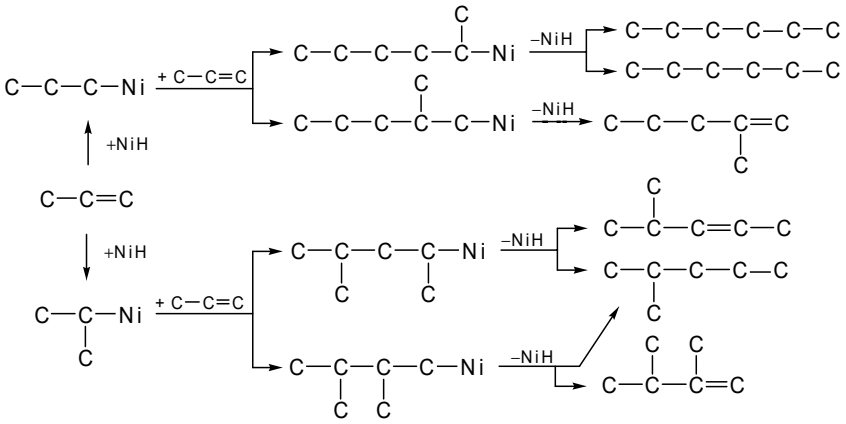
При содимеризации этилена с пропиленом в две стадии образуется 2-метилбутен-1:





На первой стадии пропилен присоединяется к триэтилалюминию при 160 °С и 4 МПа, на второй стадии осуществляется вытеснение 2-метилбутена-1 при 70 °С и 5 МПа этиленом в присутствии 5 % Ni на кизельгуре с одновременной регенерацией триэтилалюминия. Селективность 2-метилбутена-1 составляет 85 %.

При димеризации пропилена в присутствии каталитических систем на основе алкилалюминийгалогенидов и солей никеля (катализатором является гидридный никелевый комплекс) образуется смесь изомерных гексенов по схеме:



Димеризацией и олигомеризацией сопряженных диенов можно получать различные углеводороды с циклической и линейной структурой.

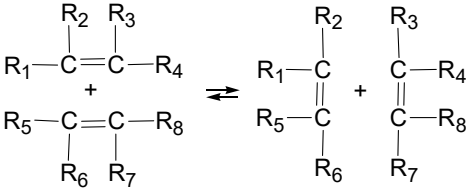
В промышленности из дивинила в присутствии гомогенного катализатора $Ni(CO)_4(POPh)_3$ при 165 °С и 4 МПа в растворителе образуется циклооктадиен-1,5. В присутствии циглеровского катализатора $TiCl_4$ – $Al(C_2H_5)_2Cl$ при 50–60 °С образуется циклододекатриен-1,3,5 с выходом до 90–95 %.

Факторами, определяющими направление реакции на основе моноенов и сопряженных диенов, являются природа переходного металла, лигандное окружение в металлокомплексе и условия синтеза.

Глава 12

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ (МЕТАТЕЗИС) ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Диспропорционирование (метатезис) олефиновых углеводородов – это реакция обмена алкилиденовых остатков между двумя молекулами олефина:



Диспропорционирование олефиновых углеводородов впервые было открыто Р. Бенксом и Г. Бейли в 1964 г. при использовании гетерогенных катализаторов, содержащих оксиды вольфрама, молибдена или рения, нанесенных на оксид алюминия.

Диспропорционирование олефинов с участием гомогенных катализаторов было обнаружено несколько позже, в 1967 г. В этом случае катализаторы в основном представляют системы циглеровского типа $ML_n – M_1R$, где M = W, Mo, Re; M_1 = Al, Mg, Si, Sn, Li, а лиганды L = CO, Cl^-.

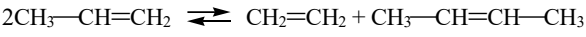
Гомогенные каталитические системы позволяют проводить процесс диспропорционирования более селективно, чем в присутствии гетерогенных катализаторов, вызывающих побочные реакции крекинга, изомеризации и др. Для метатезиса наибольшее распространение получили хлориды молибдена(VI) и вольфрама(VI) в присутствии алкильных соединений непереходных металлов (Al, Mg).

В диспропорционирование вступают также моноены с функциональными группами, диены и ацетилены. Отмечается, что реакционная способность олефинов понижается в ряду:

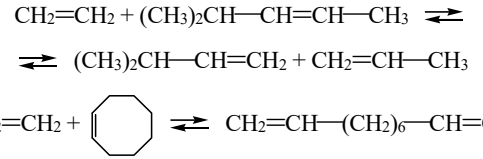
$$CH_2{=}CH_2 > RCH{=}CH_2 > R_2C{=}CH_2$$

Диспропорционирование олефинов – термодинамически обратимая реакция, которая протекает в широком интервале температур (20–100 °С и выше).

В промышленности внедрен ряд процессов диспропорционирования олефинов, в частности метатезис пропилена (процесс триолефин фирмы Phillips, 1966 г.) на гетерогенном катализаторе:



Разновидностью процесса диспропорционирования является этенолиз – диспропорционирование олефина с внутренним положением двойной связи с этиленом, например:

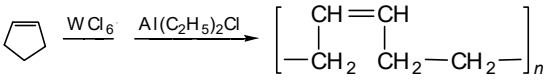


Таким образом получают высшие α-олефины (C_{11}–C_{14}) из олефинов с внутренней двойной связью и этилена.

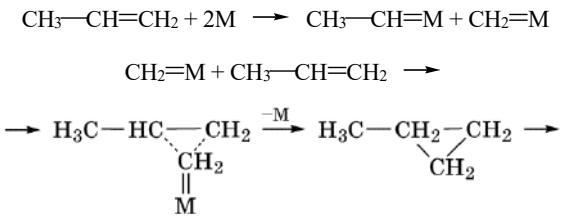
Начиная с 1990-х гг. наблюдался повышенный спрос на пропилен по сравнению с этиленом и бутенами. В связи с этим использование этенолиза олефинов – диспропорционирование олефинов с участием этилена, в частности бутена-2 и этилена, дает возможность существенно улучшить рентабельность эксплуатации установок пиролиза и каталитического крекинга углеводородного сырья увеличением выхода пропилена за счет вовлечения бутенов в процесс диспропорционирования (метатезиса) с этиленом (процесс, обратный триолефин-процессу). В частности, компания ABB Lummus Global организовала производство пропилена путем метатезиса этилена и бутена-2.

В 2004 г. компания Sabina (США), организовав совместное предприятие компаний BASF и Fina, осуществила аналогичное производство пропилена в составе олефинового завода с единой производственной линией.

Реакция метатезиса также используется при полимеризации циклоолефинов, например:



Механизм диспропорционирования олефинов остается дискуссионным (карбеновый или циклобутановый). Тем не менее наиболее правдоподобным представляется цепной карбеновый механизм через циклопропановое или металлциклобутановое кольцо:

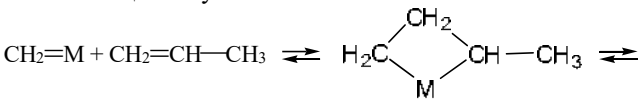


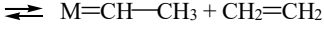
$$\longrightarrow \quad CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

$$CH_2{=}M + CH_3{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}CH{=}M + CH_2{=}CH_2$$

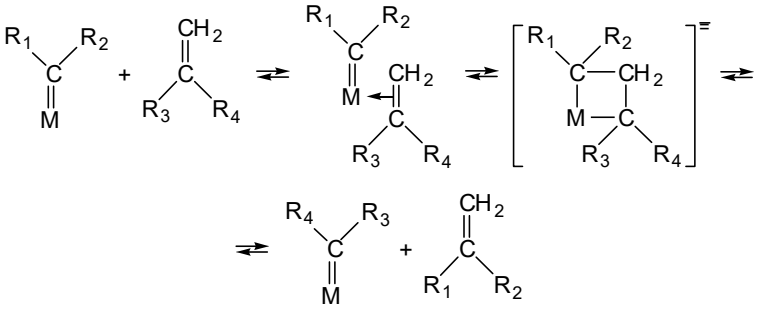
$$CH_3{-}CH{=}M \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + M$$

Производные циклопропана получены стехиометрической реакцией металлкарбеновых комплексов с некоторыми олефинами. Возможно также образование металлциклобутанового комплекса:



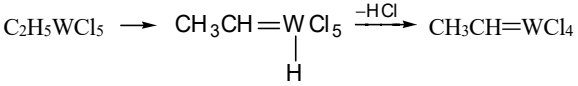


Образование металлциклобутанового комплекса может рассматриваться как реакция миграции лиганда, происходящая через четырехцентровое промежуточное переходное состояние:



Образование активного карбенового катализатора, например на основе вольфрама, можно представить схемой:

$$WCl_6 + C_2H_5AlCl_2 \longrightarrow C_2H_5WCl_5 + AlCl_3$$



Комплексы благородных металлов, такие как $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdCl]_2$, $[RhCl(CO)_2]_2$ и $RuCl_2(PPh_3)_3$, являются хорошими гомогенными катализаторами диспропорционирования олефинов при низких температурах (10–30 °C).

Глава 13

ГИДРАТАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

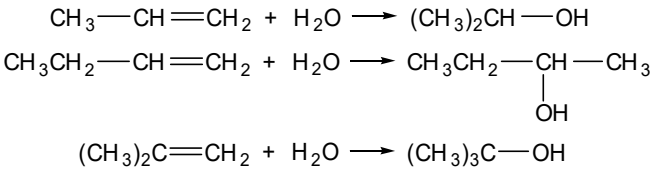
13.1. ХИМИЯ И КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА

Гидратация олефинов – это каталитический процесс присоединения молекулы воды к двойной связи молекулы олефина с образованием спирта.

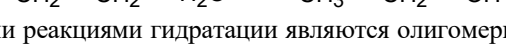
Процесс гидратации широко распространен в промышленном органическом синтезе, главным образом при получении низших спиртов C_2–C_4.

Спирты применяют в качестве растворителей, экстрагентов, промышленных продуктов органического синтеза, в производстве полимеров и других областях.

Присоединение воды к олефинам протекает по правилу Марковникова, и, таким образом, из пропилена образуется изопропиловый спирт, из бутиленов – вторичный бутиловый спирт, а из изобутилена – третичный бутиловый спирт:



Только при гидратации этилена образуется первичный спирт – этанол:



Побочными реакциями гидратации являются олигомеризация олефина (образование низкомолекулярных полимеров) и образование простого эфира.

Гидратация олефинов обратима и протекает с выделением теплоты. Тепловой эффект зависит от строения исходного олефина и его молекулярной массы и составляет для этилового спирта при парофазном процессе – 45,6 кДж/моль, для изопропилового спирта – 51,4 кДж/моль.

Как показывает стехиометрия реакций, равновесие зависит от давления, так как процесс гидратации протекает с уменьшением объема.

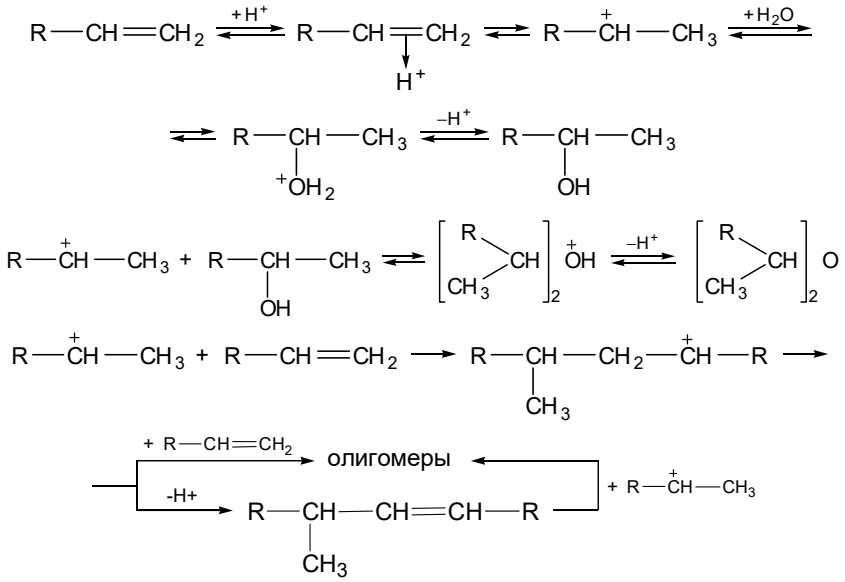
Таким образом, повышению равновесного выхода спиртов благоприятствуют повышение давления и понижение температуры процесса.

В промышленности гидратацию олефинов проводят в присутствии гомогенных кислотных катализаторов – кислот Бренстеда (главным образом в присутствии H_2SO_4) и гетерогенных кислотных катализаторов (H_3PO_4 на носителях, например силикагеле, алюмосиликатах, цеолитах). Чаще всего ис-

пользуют широкопористый силикагель, обработанный водяным паром, с целью снижения удельной поверхности и уменьшения побочных реакций. Среди гетерогенных кислотных катализаторов также используют сульфокатиониты (например, сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом), оксид вольфрама на носителях. Эти катализаторы применяют при жидкофазной гидратации олефинов.

Гидратацию олефинов на гетерогенных катализаторах называют прямой гидратацией, так как происходит непосредственное присоединение воды к олефину с участием катализатора.

Гидратация олефинов и образование побочных продуктов относятся к кислотно-каталитическим процессам. При прямой гидратации олефинов реакция протекает на поверхности гетерогенного катализатора (например, в тонкой пленке фосфорной кислоты на поверхности носителя). Процесс кислотно-каталитического превращения олефина в спирт и протекание побочных реакций на поверхности катализатора можно представить схемой:



Электрофильный механизм гидратации олефинов определяет изменение реакционной способности олефинов в следующем ряду:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 > CH_3CH_2{-}CH{=}CH_2 > CH_3{-}CH{=}CH_2 > H_2C{=}CH_2$$

Наименее реакционноспособным при гидратации является этилен.

Метод получения синтетического этилового спирта сернокислотной гидратацией этилена, распространенный в 1940–1960-х гг., был полностью заменен прямой гидратацией этилена на фосфорнокислый катализатор.

Впервые процесс прямой гидратации был разработан в 1930-е гг. в Государственном институте высокого давления в Ленинграде (А. А. Вайншгейд, Э. М. Коган, А. А. Введенский). Однако в промышленности процесс был реализован фирмой Shell в начале 1950-х гг. на фосфорной кислоте, нанесенной на диатомит, при температуре 300 °С, давлении 7 МПа и молярном отношении $C_2H_4 : H_2O = 0{,}6{:}1$.

Прямая гидратация этилена в нашей стране получила развитие в 1956 г. на Уфимском заводе синтетического спирта. В дальнейшем производство синтетического спирта было организовано в Орске, Новокуйбышевске и других городах.

С 1965 г. в нашей стране было полностью прекращено использование пищевого этанола для технических целей. При этом, однако, не исключается биохимический процесс синтеза этилового спирта из растительного сырья, который используется в мировой практике.

13.2. ТЕХНОЛОГИЯ ГИДРАТАЦИИ ЭТИЛЕНА

В промышленности прямую газофазную гидратацию этилена проводят при 260–300 °С, давлении 7–8 МПа и некотором избытке этилена по отношению к водяному пару [(1,4–1,6):1]. Это позволяет поддерживать приемлемую степень конверсии олефина (8–10 %), а на поверхности носителя – необходимую концентрацию фосфорной кислоты, не ниже 83 %. Фосфорная кислота на поверхности носителя находится в жидком состоянии в виде пленки. Выход спирта составляет около 95 %.

Принципиальная технологическая схема прямой гидратации этилена приведена на рис. 13.1.

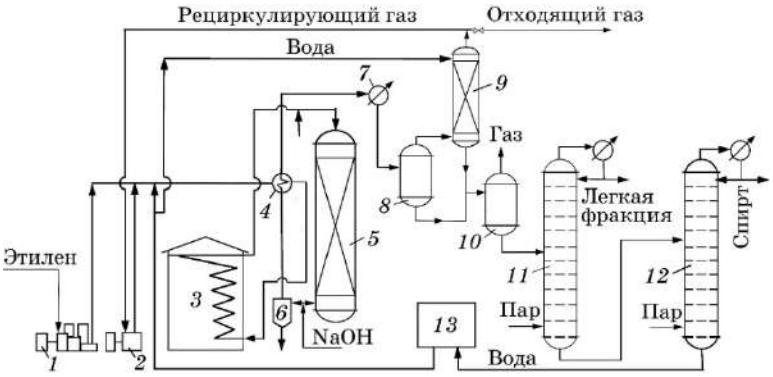


Рис. 13.1. Принципиальная технологическая схема прямой гидратации этилена:
1, 2 – компрессоры; *3* – трубчатая печь; *4* – теплообменник; *5* – реактор; *6* – солеотделитель; *7* – холодильник; *8, 10* – сепараторы; *9* – абсорбер; *11* – колонна отгонки легкой фракции; *12* – этанольная колонна; *13* – установка ионнобменной очистки оборотной воды.

Процесс гидратации проводят в аппарате колонного типа непрерывного действия, который внутри футерован слоем меди или биметаллом сталь–медь. Смесь олефина и паров воды, предварительно нагретая до температуры реакции, сверху поступает в реактор, заполненный катализатором. С низа реактора через перфорированную коническую воронку, на которой находится насадка для улавливания кислоты, отводится реакционная смесь.

Исходное сырье – свежий и циркулирующий этилен – подвергается компримированию до 7–8 МПа в компрессорах *1* и *2* с последующим смешением с циркулирующим водным конденсатом, поступающим с установки *13* ионообменной очистки оборотной воды. Далее водноэтиленовая смесь заданного состава смешивается перед теплообменником *4*, в котором нагревается до температуры около 215 °С и направляется в трубчатую печь *3*. В верхнюю часть адиабатического реактора гидратора 5 вводится смесь этилен – вода с температурой 280–300 °С. В реакторе происходит повышение температуры на 10–20 °С из-за экзотермичности реакции. В процессе реакции в реакционные газы переходит часть катализатора – фосфорной кислоты, нанесенной на носитель. Для нейтрализации кислых реакционных газов на выходе из реактора в реакционную массу впрыскивается водный раствор NaOH. Образовавшиеся фосфаты отделяют в аппарате *6*, а газы через систему теплообменников *4, 7* поступают в сепаратор высокого давления *8*, где происходит разделение смеси на газовую и жидкую фазы.

Газы направляются в низ абсорбера *9*, орошаемого водой, для извлечения этилового спирта и побочных кислородсодержащих продуктов, а жидкая фаза, вытекающая из абсорбера и сепаратора, подвергается дросселированию и разделению на газ и жидкость в сепараторе низкого давления *10*. Водный раствор этилового спирта и побочных продуктов реакции, выводимых из сепаратора низкого давления, подвергается разделению в ректификационных колоннах *11* и *12*. В колонне *11* отгоняют наиболее летучие диэтиловый эфир и ацетальдегид, а в колонне *12* – этиловый спирт в виде азеотропной смеси (95 % спирта и 5 % воды). Из куба колонны *12* отбирают воду, которую направляют на ионообменную очистку от солей. Очищенная вода используется в синтезе этилового спирта.

Газы, выходящие из абсорбера *9* и содержащие в основном непревращенный этилен, в виде рецикла поступают на смешение со свежим этиленом. Часть газа-рецикла сбрасывают в линию топливного газа, чтобы избежать накопления инертных примесей.

В настоящее время при прямой гидратации этилена предложен цеолитсодержащий катализатор, не содержащий фосфорную кислоту. Процесс проводят при температуре 250–300 °С, давлении 8 МПа, объемной скорости 2000 $ч^{-1}$. При конверсии этилена до 7 % селективность составляет 95–98 %.

Мировое производство этанола на начало XXI в. превысило 40 млн т в год. В ближайшие годы предполагается увеличение мощностей производства этилового спирта с использованием возобновляемых источников сырья

(зерно, кукуруза, рисовая солома, отходы лесной промышленности, крахмал, сахарный тростник и свекла) путем их гидролиза или спиртового брожения. Это связано с приминением спирта в качестве альтернативного источника энергии. Ряд стран Америки, Европы, Азии и Австралии используют этанол в качестве добавки к бензину.

Прямую газофазную гидратацию пропилена осуществляют при температуре около 200 °С и давлении 2–3 МПа. При жидкофазном процессе на сульфокатионитном катализаторе реакцию проводят при 130–150 °С, давлении 6–10 МПа и молярном соотношении $H_2O : C_3H_6$ = (12,5–15):1. Выход спирта достигает 94 % при степени конверсии олефина 75–80 %.

Аналогичным образом проводят гидратацию олефинов с четырьмя углеродными атомами.

Наряду с производством изопропилового спирта прямой гидратацией пропилена получила развитие технология синтеза диизопропилового эфира из пропилена и воды на гетерогенных катализаторах кислотного типа, используемого в качестве высокооктановой добавки к автобензинам.

Глава 14

ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗАХ

14.1. ХИМИЯ И КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Процессы окисления молекулярным кислородом относятся к одним из наиболее многотоннажных методов химической переработки углеводородов из природного сырья (нефти, углеводородных газов, газового конденсата, угля, сланцев) в различные ценные кислородсодержащие продукты органического синтеза: гидропероксиды, спирты, карбонильные соединения, кислоты, сложные эфиры.

Так, например, мировое производство этиленоксида, ацетальдегида и винилацетата из этилена, адипиновой кислоты и циклогексанона из циклогексана, фталевых кислот из ксилолов, фенола и ацетона из изопропилбензола через гидропероксид изопропилбензола составляет миллионы тонн в год.

Окисление в жидкой фазе по сравнению с газофазным характеризуется следующими преимуществами:

1. Высокой скоростью окислительных превращений при сравнительно низких температурах (100–250 °С) и большой селективностью.

2. Легкостью отвода теплоты реакций и более простым регулированием температуры.

3. Возможностью использования концентрированных углеводородных смесей, что снижает взрывоопасность процесса.

4. Более низкими капитальными и энергетическими затратами на производство единицы продукции.

При разработке технологии процесса чрезвычайно важной задачей является выбор оптимальных условий проведения реакции, так как от этого зависит как выход целевых продуктов, так и размер капитальных затрат на промышленное оформление процесса. Рациональный путь нахождения таких оптимальных условий отчасти связан с выявлением кинетических закономерностей и механизма окислительных превращений.

Реакции окисления органических соединений молекулярным кислородом практически термодинамически необратимы в широком интервале температур и протекают с большим выделением теплоты. Энтальпия реакции

возрастает с повышением глубины окисления, особенно при образовании карбоновых кислот из углеводородов. Наибольший тепловой эффект будет иметь место при полном окислении углеводородов в диоксид углерода и воду, а наименьший – в гидропероксиды. Экзотермичность процессов окисления определяется строением окисляемого субстрата и глубиной протекания реакций.

В современных технологических схемах предусматривается утилизация теплоты реакции. Осуществление процессов окисления углеводородов связано с некоторыми трудностями. Во-первых, реакция окисления должна проводиться вне пределов взрываемости смеси воздуха (кислорода) с окисляемыми реагентами. Во-вторых, разделение и выделение некоторых продуктов в чистом виде является очень сложным и дорогостоящим процессом.

При проведении процессов окисления органических соединений в жидкой фазе молекулярным кислородом необходимо иметь в виду, что для предотвращения газового взрыва концентрация кислорода в отходящих газах, как правило, не должна превышать 4–5 % об. Данные по пределам взрываемости некоторых углеводородов в смеси с кислородом и воздухом приведены в табл. 14.1.

ТАБЛИЦА 14.1

Пределы взрываемости некоторых углеводородов, водорода и аммиака в смеси с кислородом и воздухом, % об.

Соединение	В воздухе		В кислороде	
	нижний	верхний	нижний	верхний
Метан	5	15	5	59
Этан	3	15	3	66
Пропан	2	9	–	–
Бутан	2	9	–	–
Этилен	3	29	3	80
Пропилен	2	21	2	53
Бутилен	2	9	–	–
Бутадиен	2	12	–	–
Бензол	1	8	–	–
Толуол	1	7	–	–
Ксилолы	1	6	–	–
Водород	4	75	4	94
Аммиак	16	27	15	79

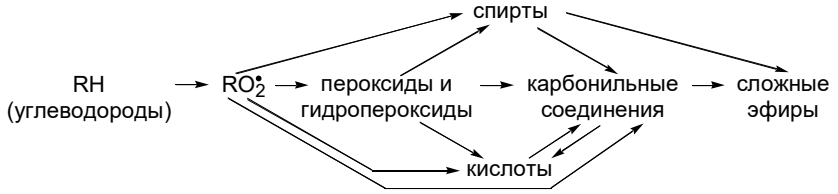
Необходимо иметь в виду, что пределы воспламенения и взрыва имеют приближенные значения и меняются с температурой и способами инициирования воспламенения.

Процессы окисления являются весьма сложными, носят автоускоренный характер, связанный с распадом промежуточных продуктов гидропероксидов (пероксидов) на свободные радикалы.

Взаимные превращения молекулярных продуктов свободных радикалов обуславливают специфику окислительного процесса.

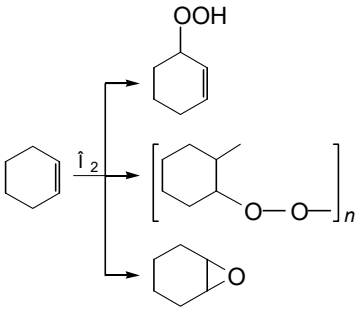
Использование в качестве катализаторов окисления ионов переходных металлов, металлокомплексов, а также растворителей приводит к появлению новых маршрутов химических реакций, к протеканию реакций ионного типа.

Последовательность образования продуктов окисления углеводородов молекулярным кислородом в жидкой фазе можно представить следующей схемой, дополняющей традиционную схему Лангенбека – Притцкова:

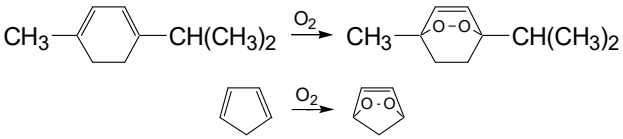


Как видно из приведенной схемы, одним из первичных молекулярных продуктов окисления являются пероксиды, в частности гидропероксиды.

Принципиальная возможность автоокисления углеводородов при сравнительно мягких условиях впервые была показана в 1879 г. немецким химиком С. Энглером. Позже, в 1897 г., С. Энглер и академик А. Н. Бах независимо друг от друга развили теоретические представления об относительно легко протекающем автоокислении органических соединений. Они установили, что в первичных продуктах автоокисления имеется О–О-связь, т. е. образуются пероксидные соединения. Необходимо отметить, что теория Баха–Энглера вскрыла только качественную сторону сложного автоокислительного превращения органических соединений в пероксиды не известной в то время структуры. В последующие годы пероксидная теория получила экспериментальное подтверждение (было доказано строение пероксидных соединений) в работах большинства исследователей, как у нас в стране, так и за рубежом. Было показано, что при автоокислении насыщенных олефиновых, алкилароматических, гидроароматических и кислородсодержащих соединений образуются гидропероксиды – первичные молекулярные продукты. Однако при автоокислении ненасыщенных и ароматических углеводородов наряду с гидропероксидами в качестве первичных продуктов образуются пероксидные соединения другой структуры. Например, при автоокислении циклогексена возможна атака не только на аллильную С–Н-связь, но и на двойную связь с образованием пероксидов и оксидов:

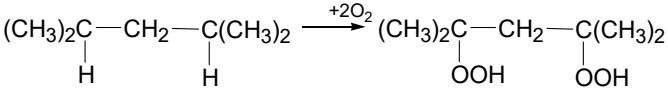


Диеновые углеводороды способны присоединить молекулу кислорода с образованием эндоциклических пероксидов:



или полимерных пероксидов, имеющих строение:

При автоокислении разветвленных парафиновых углеводородов с двумя третичными С–Н-связями в качестве первичных молекулярных продуктов наряду с моногидропероксидами отмечено также образование дигидропероксидов:



Образование гидропероксидов происходит по радикально-цепному механизму. При этом возможно вырожденное разветвление цепи.

Теория вырожденно-разветвленных цепных реакций автоокисления впервые была разработана Н. Н. Семеновым в 1930 г. и в дальнейшем получила развитие в трудах отечественных и зарубежных ученых (Н. М. Эмануэля и его школы, Ф. Майо, Г. Рассела, Дж. Говарда, К. Ингольда и др.)

Эта теория позволила количественно обосновать механизм образования пероксидов и других кислородсодержащих соединений, а также вскрыть особенности протекания процесса автоокисления углеводородов во времени. Было показано, что из трех основных механизмов химических реакций – молекулярного, ионного и радикального (цепного) – наиболее выгодным в энергетическом отношении является радикально-цепной.

На радикально-цепной характер процессов жидкофазного автоокисления органических соединений указывают многие экспериментальные данные:

1. Автоокисление в жидкой фазе стимулируется светом. Квантовый выход при фотохимическом окислении оказывается намного больше единицы.

2. Автоокисление можно ускорить, вводя инициаторы, распадающиеся на свободные радикалы. Такими инициаторами могут служить пероксиды, гидропероксиды, различные соединения.

3. Добавление малых количеств ингибиторов, которые обрывают цепи, реагируя со свободными радикалами, тормозит автоокисление в течение некоторого времени – периода индукции, который оканчивается по израсходовании ингибитора.

4. Введение солей переходных металлов приводит к ускорению окисления, так как ионы переходных металлов разрушают гидропероксиды с образованием радикалов.

5. Для неинициированного окисления характерно автоускорение, обусловленное образованием гидропероксидов, распадающихся на свободные радикалы.

Существование свободных радикалов было зарегистрировано методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при инициированном окислении изопропилбензола, *втор*-бутилбензола, 2,7-диметилоктана и других соединений.

В результате многочисленных исследований была установлена принципиальная схема автоокисления. Она включает стадии зарождения цепи, продолжения цепи, вырожденного разветвления и обрыва цепи. В самом общем виде схема актоокисления может быть представлена следующей совокупностью элементарных стадий.

Реакции зарождения цепей:

$$RH + O_2 \xrightarrow{k_0} R^\bullet + HO_2^\bullet$$

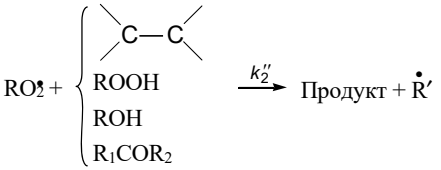
$$2RH + O_2 \xrightarrow{k_0'} 2R^\bullet + H_2O_2$$

Реакции продолжения цепей:

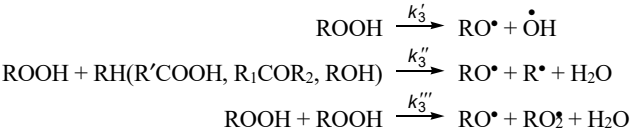
$$R^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_1} RO_2^\bullet$$

$$RO_2^\bullet + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + R^\bullet$$

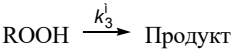
$$RO_2^\bullet \xrightarrow{k_2'} R'CHO + R''O^\bullet$$



Реакции вырожденного разветвления цепей:



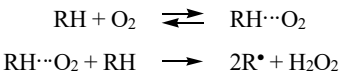
Реакции молекулярного распада гидропероксида:



Реакции обрыва цепей:

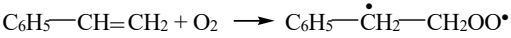
Зарождение цепей в процессе жидкофазного автоокисления осуществляется, как правило, при бимолекулярном взаимодействии растворенного кислорода с органическим соединением.

Тримолекулярный механизм зарождения цепи осуществляется через промежуточную стадию образования комплекса по схеме:



Образование таких комплексов доказано спектрофотометрически. Тримолекулярная реакция зарождения цепи была установлена на примере окисления тетралина и индена.

Для непредельных углеводородов, в частности для стирола, образование радикалов происходит при взаимодействии кислорода с двойной связью олефина:



В начальном периоде окисления скорость зарождения цепей (r_0) мала. Например, в циклогексане при 120 °С и $[O_2] = 10^{-2}$ моль/л $r_0 \approx 10^{-10}$ моль/(л · с). Это может быть одной из причин длительных периодов индукции при окислении органических соединений.

Продолжение цепей – расходование исходного вещества и образование продуктов реакции окисления без исчезновения свободной валентности. Цепная реакция окисления в жидкой фазе осуществляется как чередование двух элементарных актов. Алкильный радикал ($R^{\bullet}$), образовавшийся на стадии зарождения цепи:

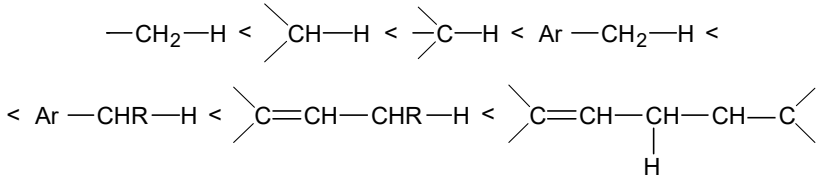
$$\text{Инициатор} \longrightarrow R^{\bullet}$$
$$R^{\bullet} + RH \longrightarrow R^{\bullet} + RH$$

очень быстро и практически без энергии активации реагирует с кислородом, превращаясь в пероксильный радикал ($RO_2^{\bullet}$). Константа скорости реакции составляет 10^7–10^9 л/(моль·с).

Взаимодействие радикала ($RO_2^{\bullet}$) с исходным соединением приводит к образованию гидропероксида. Энергия активации реакции образования гидропероксида (E) составляет от 17 до 50 кДж/моль. Между энергией активации E и энергией связи D(R–H) существует линейную зависимость:

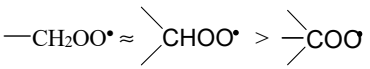
$$E = -113 + 0{,}45D(\text{R—H}),\ \text{кДж/моль}$$

Чем прочнее связь R–H, тем медленнее идет реакция образования гидропероксида, константа скорости которой на несколько порядков меньше, чем константа скорости взаимодействия $R^{\bullet}$ с кислородом. Поэтому концентрация радикалов $RO_2^{\bullet}$ в окисляющейся среде в присутствии кислорода значительно превышает концентрацию радикалов $R^{\bullet}$, и скорость реакции продолжения цепей определяется скоростью реакции пероксильного радикала с углеводородом. По своей реакционной способности при атаке пероксильными радикалами различные C–H связи располагаются в последовательности:

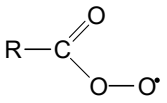


Таким образом, преимущественным местом атаки молекулы при автоокислении арилалканов является α-положение боковой цепи по отношению к ароматическому ядру, а для олефинов – аллильное положение. Кроме того, для углеводородов всех классов справедлива следующая последовательность в изменении способности к замещению атомов водорода, находящихся при разных углеродных атомах: третичный > вторичный > первичный.

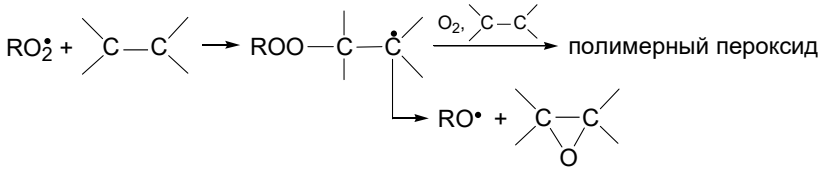
Активность пероксильных радикалов выражена слабо, но зависит от структуры остатка R:



Третичные пероксильные радикалы примерно в три раза менее активны, чем вторичные и первичные, что объясняется стерическими препятствиями, которые создают алкильные заместители. Очень высокая реакционная способность ацилпероксирадикалов



является основной причиной того, что альдегиды окисляются значительно быстрее углеводородов и других органических соединений. Пероксильный радикал может присоединяться по двойной связи непредельных соединений с образованием полимерного пероксида или оксида олефина:



Возникающие при окислении углеводородов пероксильные радикалы с увеличением глубины процесса начинают взаимодействовать не только с исходным углеводородом, но и с продуктами его превращения. Реакция радикала $RO_2^{\bullet}$ с пероксидами, спиртами, карбонильными соединениями представляет собой взаимодействие двух диполей, проявляющееся через неспецифическую и специфическую сольватацию, на которое существенное влияние оказывает среда. Рассмотрение этого вопроса выходит за рамки книги.

В процессах окисления органических соединений в жидкой фазе наряду с основной реакцией продолжения цепи

$$RO_2^{\bullet} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\bullet}$$

в некоторых случаях протекает также изомеризация пероксильных радикалов, сопровождающаяся распадом радикала с разрывом С–С-связи и образованием карбонильных соединений и оксирадикалов:

$$RO_2^{\bullet} \longrightarrow R'CHO + R''O^{\bullet}$$

Вырожденное разветвление цепей – образование свободных радикалов (инициирование цепей) в результате превращения стабильных продуктов цепной реакции окисления гидропероксидов. При таком способе инициирования новые цепи возникают через промежуток времени, значительно превосходящий время существования цепи. При автоокислении углеводородов в жидкой фазе время развития цепи (стадия продолжения цепи) обычно лежит в диапазоне от десятых долей до нескольких секунд, а среднее время жизни гидропероксида, распадающегося на радикалы, $\tau_{ROOH} = k_3^{1} = 10^5$–$10^7$ с. Следовательно, цепочка успевает многократно повториться, прежде чем

продукт (в конкретном случае гидропероксид) распадается на радикалы. В таком случае цепную вырожденно-разветвленную реакцию окисления, как уже отмечалось ранее, можно рассматривать как цепную неразветвленную автоинициированную реакцию, в ходе которой накапливаются продукты-инициаторы. Гидропероксид в окисляющихся углеводородах распадается на радикалы по наиболее слабой O–O-связи.

Вырожденное разветвление цепей может осуществляться не только за счет мономолекулярного распада гидропероксида, но и по бимолекулярной реакции с участием углеводорода, причем скорость разветвления линейно растет с ростом концентрации последнего. С уменьшением прочности связи C–H в молекуле углеводорода скорость распада гидропероксида на радикалы увеличивается, что связано со снижением энергии активации реакции.

При высоких концентрациях гидропероксидов, что особенно характерно для окисления α-олефинов, распад гидропероксидов и, следовательно, вырожденное разветвление цепей осуществляются по реакции, протеканию которой способствует образование ассоциатов с участием водородных связей:

$$ROOH + ROOH \rightleftharpoons [ROOH\cdots \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O}}OR] \longrightarrow RO^{\bullet} + RO_2^{\bullet} + H_2O$$

Межмолекулярные водородные связи ослабляют O–O-связи в димерах и тем самым уменьшают энергию распада гидропероксида на радикалы. При больших степенях превращения в разветвлении цепей начинают принимать участие продукты, накапливающиеся в реакционной смеси. Существенное влияние на распад гидропероксидов оказывают органические кислоты, способные образовывать с гидропероксидами комплекс, распадающийся на свободные радикалы более быстро, чем исходный гидропероксид:

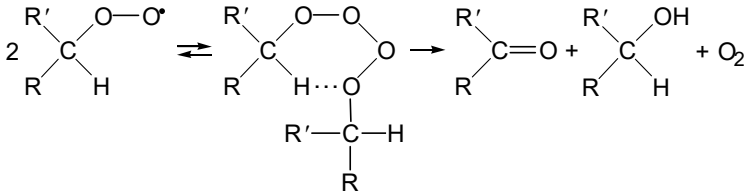
$$ROOH + 2R'COOH \rightleftharpoons [ROOH\cdots 2R'COOH] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow RO^{\bullet} + \dot{O}H + 2R'COOH$$

В некоторых случаях нецепной распад гидропероксида может включать в себя не только разложение ROOH на радикалы – вырожденное разветвление цепей, но и молекулярный распад, приводящий к образованию стабильных продуктов реакции.

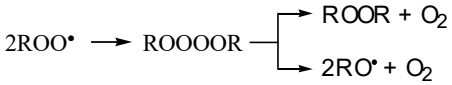
Обрыв цепей – гибель свободных радикалов с образованием молекулярных продуктов. В жидкофазных реакциях в подавляющем большинстве случаев он осуществляется по механизму рекомбинации или диспропорционирования. Квадратичный обрыв цепи при окислении углеводородов представляет собой достаточно сложный процесс, протекающий по многостадийному механизму.

Реакция $R^{\bullet} + R^{\bullet}$ играет роль в обрыве цепей лишь при малых парциальных давлениях кислорода.

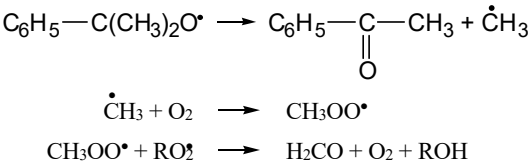
Реакция обрыва цепи между двумя вторичными или первичными пероксирадикалами протекает по механизму Рассела через диалкилтетраоксид, который затем образует наряду с молекулами карбонильного соединения и спирта молекулу синглетного кислорода:



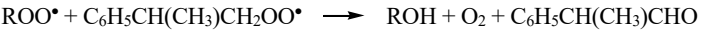
Третичные пероксильные радикалы, вероятно, взаимодействуют по схеме:



Третичные алкоксильные радикалы ($RO^{\bullet}$) распадаются с образованием кетона и низкомолекулярного первичного радикала, который далее принимает участие в перекрестных реакциях диспропорционирования с радикалами $ROO^{\bullet}$. Например, при распаде кумилоксирадикала образуется радикал $\dot{C}H_3$:



При окислении кумола методом хемилюминесценции было показано, что большую роль в обрыве цепи играют первичные пероксильные радикалы кумола $C_6H_5CH(CH_3)CH_2OO^{\bullet}$, принимающие участие в перекрестных реакциях диспропорционирования:



Соли и комплексы переходных металлов с переменной валентностью катализируют автоокисление углеводородов и разложение соответствующих гидропероксидов. В результате распада гидропероксида появляются радикалы, которые в присутствии кислорода инициируют автоокисление углеводородов. Для механизма распада гидропероксидов принята общая схема, предложенная впервые Ф. Габером и Дж. Вейсом для частного случая разложения пероксида водорода (1932):

$$M^{n+} + ROOH \longrightarrow RO^{\bullet} + M^{(n+1)+} + OH^{-}$$

$$M^{(n+1)+} + ROOH \longrightarrow ROO^{\bullet} + M^{n+} + H^{+}$$

Эта схема позволяет предвидеть, что каталитическое действие будут оказывать только такие соединения металлов, которые образуют моновалентную (например, Co^{2+}/Co^{3+}, Fe^{2+}/Fe^{3+}, Mn^{2+}/Mn^{3+}, Cu^{+}/Cu^{2+}) редокс-систему. Фактически все сильнодействующие катализаторы окисления или разложения гидропероксидов образуют моновалентные редокс-системы.

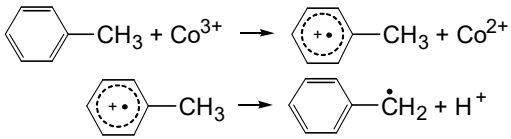
В большинстве случаев соли и комплексы кобальта и марганца, используемые в промышленных процессах окисления, отличаются особенно высокой каталитической активностью.

Наряду с распадом гидропероксида в присутствии катализатора большую роль может играть образование свободных радикалов при взаимодействии катализатора с исходными веществами – кислородом и углеводородом (активация кислорода и углеводорода). Основную роль в зарождении цепи окисления в присутствии катализатора играет, по-видимому, активация кислорода:

$$M^{n+} + O_2 \longrightarrow M^{n+}\cdots O_2$$

$$M^{n+}\cdots O_2 + RH \longrightarrow M^{n+} + R^{\bullet} + HO_2^{\bullet}$$

Некоторые соединения переходных металлов (например, соли трехвалентного кобальта) являются настолько сильными окислителями, что могут реагировать с углеводородами, например с толуолом, по схеме:



Действие катализатора заметно проявляется при невысоких температурах процесса. С ростом температуры различие в скоростях катализируемого и некатализируемого окисления уменьшается. При высоких температурах цепной процесс развивается и в отсутствие катализатора.

В реакциях окисления катализаторы не только инициируют цепи, но, находясь в низшем валентном состоянии, также могут быть ингибиторами, что объясняется их реакцией с пероксильными радикалами:

$$RO_2^{\bullet} + M^{n+} \longrightarrow ROO^{-} + M^{n+1}$$

Соли металлов переменной валентности или их комплексы очень часто влияют не только на скорость окисления, но и на состав образующихся продуктов, т. е. выполняют регулирующую функцию. Регулирующая функция

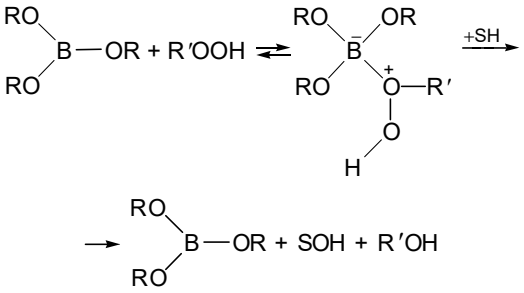
катализатора может быть связана, с одной стороны, с направленным разложением гидропероксида с образованием молекулярных продуктов, с другой стороны – с участием иона металла-катализатора в реакции продолжения цепи, например:

$$R_2CHOO^{\bullet} \xrightarrow{M^{n+}} R_2C{=}O + \dot{O}H$$

В 1950-е гг. А. Н. Башкировым с сотрудниками, а также другими исследователями было показано, что добавки борной кислоты и ее эфиров вызывают предпочтительное образование спиртов с неизменным углеродным скелетом не только при окислении парафиновых углеводородов, но также и при окислении циклопарафинов, например циклогексана, циклододекана и алкилциклогексанов. Решающим фактором в увеличении селективности окисления насыщенных углеводородов (повышении выхода спиртов с неизменным углеродным скелетом) в присутствии борной кислоты и алкилборатов является действие названных соединений бора на распад гидропероксида. Борная кислота и ее эфиры увеличивают скорость разложения алкилгидропероксидов и способствуют образованию спиртов. Присутствующие растворители (R′H, SH) гидроксилируются по реакции:

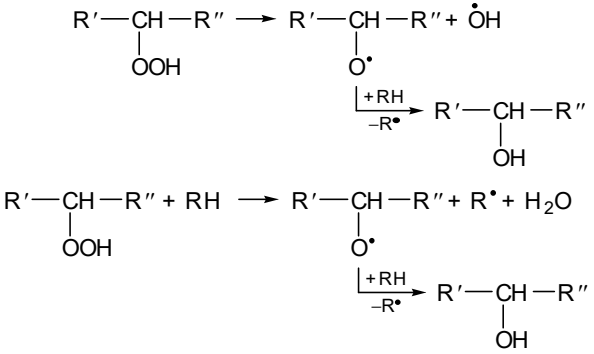
$$ROOH + R'H \longrightarrow ROH + R'OH,$$

причем из *н*-парафинов образуются вторичные спирты, а из ароматических углеводородов – фенолы. Реакция, по-видимому, протекает по ионному механизму:

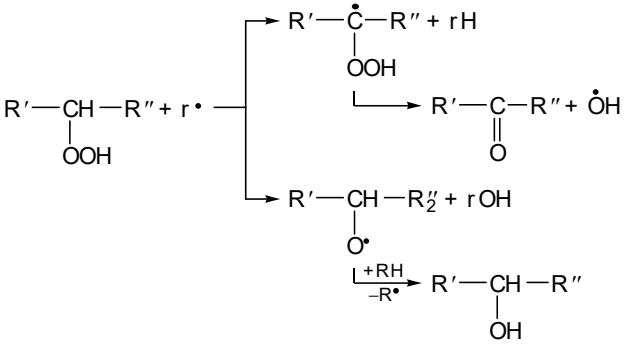


Этот нерадикальный механизм распада гидропероксидов поясняет, почему окисление углеводородов в присутствии соединений бора необходимо проводить при значительно более высоких температурах (≥ 150 °C), чем окисление без катализаторов или в присутствии солей Co(II) или Mn(II) (120–130 °C). Следовательно, соединения бора не являются катализаторами окисления, они лишь повышают селективность при окислении насыщенных углеводородов (увеличение выхода спиртов) и олефинов (увеличение выхода эпоксидов), способствуя нерадикальному окислению углеводородов промежуточно образующимся гидропероксидом. Алкилароматические углеводороды не могут быть окислены в присутствии соединений бора.

Образование спиртов и карбонильных соединений при окислении углеводородов в отсутствие катализаторов главным образом связано с распадом гидропероксидов. При распаде вторичных гидропероксидов образуются в основном спирты и кетоны, содержащие то же число атомов углерода, что и исходный гидропероксид. Распад может осуществляться по мономолекулярной и бимолекулярной реакциям:

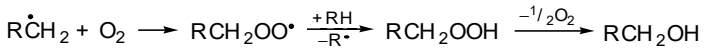


а также под действием свободных радикалов (индуцированное разложение):

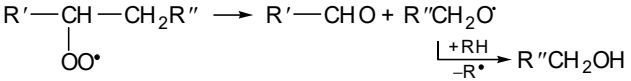


При окислении парафиновых углеводородов нормального строения и метиларенов образуются первичные спирты. Источником образования первичных спиртов могут быть:

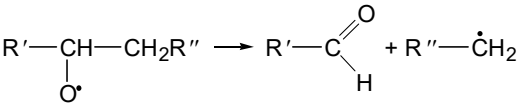
1) первичные алкильные радикалы:

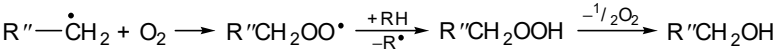


2) пероксильные радикалы:

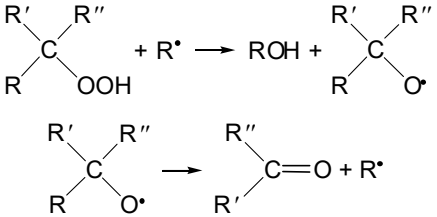


3) вторичные алкоксирадикалы:

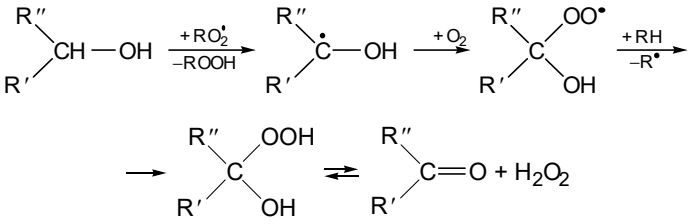




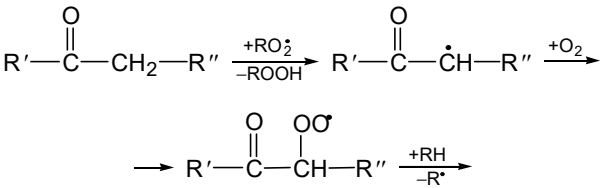
Третичные гидропероксиды при цепном разложении дают кроме спирта с тем же числом углеродных атомов также спирт и кетон с меньшим числом атомов углерода за счет деструкции углерод-углеродной связи:

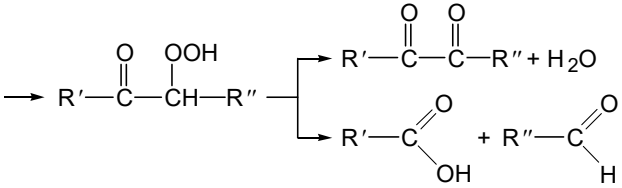


Вторичные спирты превращаются в кетоны цепным путем, причем гидроксильная группа ослабляет соседнюю С–Н-связь, которая главным образом и подвергается окислению по схеме:

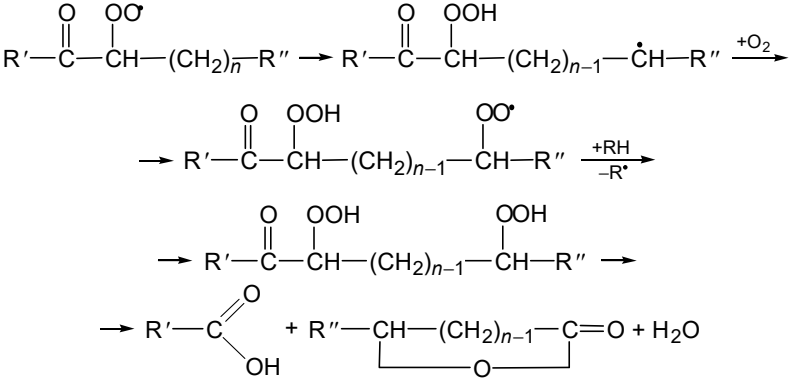


Кетоны также окисляются по цепному механизму через стадию образования соответствующего гидропероксида. Атака кислорода направлена преимущественно на С–Н-связь, находящуюся в α-положении к карбонильной группе:

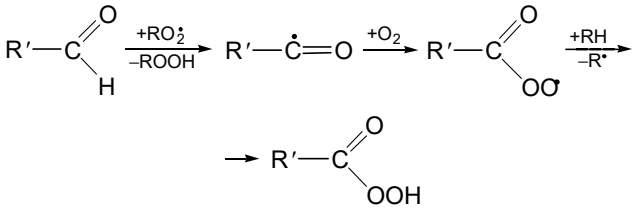




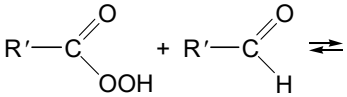
Кроме того, α-кетопероксильный радикал способен подвергаться внутримолекулярной изомеризации с последующим превращением в кислоту и лактон:

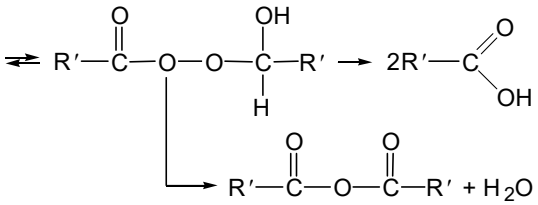


Альдегиды окисляются в кислоты достаточно легко уже при комнатной температуре по цепному механизму. В настоящее время доказано, что образование надкислоты происходит по свободнорадикальному цепному механизму:



Надкислота далее реагирует с альдегидом по обратимой реакции с образованием промежуточного пероксида, распадающегося затем на две молекулы кислоты или на ангидрид и воду:





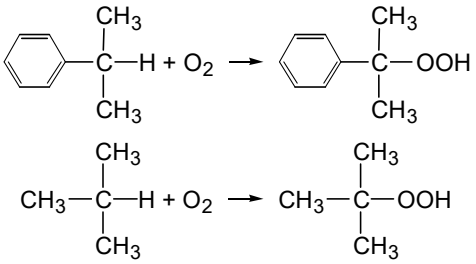
Так как окисление парафиновых углеводородов не является селективным и может происходить по любой метиленовой группе, то образующиеся в ходе реакции вторичные спирты и кетоны представляют собой смесь всех возможных изомеров.

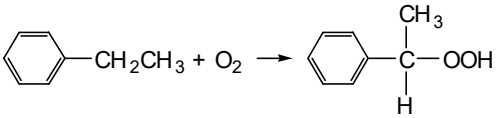
При окислительном превращении кетонов расщепляются С–С-связи не только в α-, но и в β- и γ-положениях к карбонильной группе, и образуется набор всех кислот от C_2 до C_{n-2}, что существенно влияет на селективность окисления парафиновых углеводородов в высшие карбоновые кислоты.

14.1.1. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В МОНОГИДРОПЕРОКСИДЫ. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛА И АЦЕТОНА

В начале 40-х гг. XX в. Х. Хоком и С. Лангом было установлено, что вторичные алкилароматические и гидроароматические углеводороды окисляются с образованием в качестве первичного молекулярного продукта гидропероксида, в котором ООН-группа связана с углеродным атомом, непосредственно примыкающим к ароматическому кольцу. Третичный гидропероксид далее может распадаться под влиянием сильных кислот на фенол и кетон. Последнее обстоятельство послужило толчком к разработке в СССР в 1949 г. в г. Дзержинске (авторы П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов, Р. Ю. Удрис), а позже в Канаде и Франции (1953), в США и ФРГ (1954) промышленного способа производства фенола и ацетона гидропероксильным методом на основе изопропилбензола (кумола).

В промышленности моногидропероксиды получают главным образом окислением изопропилбензола, изобутана и этилбензола:



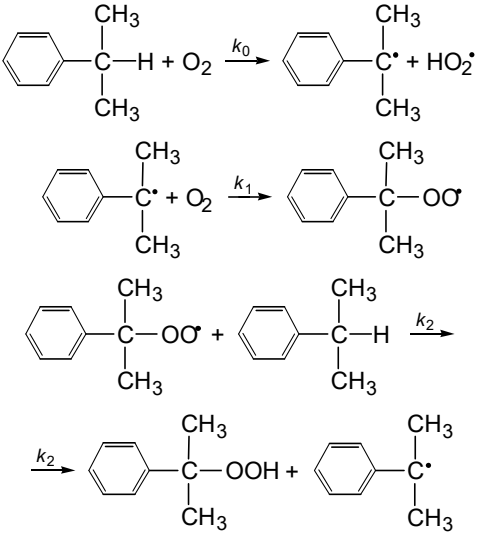


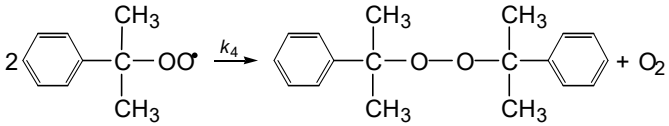
Эти процессы относятся к многотоннажным производствам. Окисление изопропилбензола является типичным примером окисления углеводородов в гидропероксиды. Важнейшая его особенность – высокий выход гидропероксида, связанный в первую очередь со значительной его устойчивостью по сравнению со вторичными, например гидропероксидом этилбензола.

Изопропилбензол сравнительно легче окисляется молекулярным кислородом, чем насыщенные углеводороды и этилбензол. Это связано с относительно небольшой прочностью третичной С–Н-связи в α-положении к ароматическому кольцу.

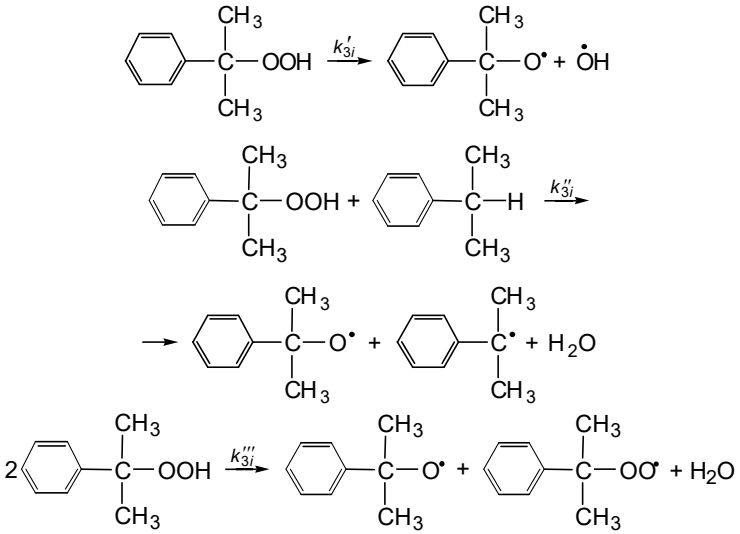
При окислении изопропилбензола следует различать две температурные области автоокисления: низкотемпературную – ниже 70–80 °С, в которой гидропероксид вполне устойчив и окисление протекает по закону цепной неразветвленной реакции; высокотемпературную, в которой происходит распад гидропероксида на радикалы и окисление протекает по закону цепных вырожденно-разветвленных реакций.

Механизм жидкофазного окисления изопропилбензола в низкотемпературной области в кинетическом режиме можно представить следующей схемой:





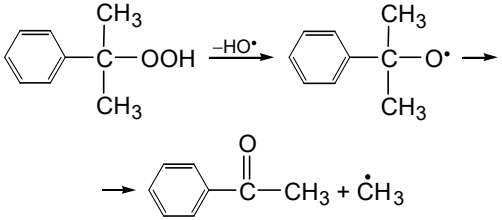
При температуре выше 80 °С гидропероксид начинает заметно разлагаться на свободные радикалы, и окисление изопропилбензола идет по схеме цепного вырожденного разветвленного процесса:



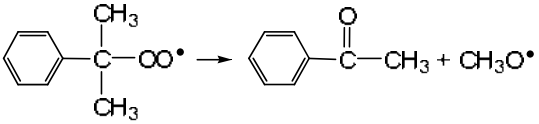
где $k_{3i} = k'_{3i} + k''_{3i}[C_6H_5CH(CH_3)_2] + k'''_{3i}[C_6H_5C(CH_3)_2OOH]$ – суммарная константа скорости образования свободных радикалов.

Распад гидропероксида сопровождается образованием диметилфенилкарбинола.

В ходе окисления также образуется ацетофенон по реакции распада гидропероксида, например:



и при распаде пероксильного радикала:



Дифференциальная селективность образования гидропероксида (без учета распада гидропероксида) равна:

$$\varphi_{ROOH}^{RH} = \frac{k_2[RO_2^{\bullet}][RH] - k_3[ROOH]}{k_2[RO_2^{\bullet}][RH] + fk_3[ROOH]}$$

где [RH] – концентрация изопропилбензола; [ROOH] – концентрация гидропероксида изопропилбензола; f – вероятность выхода радикалов в объем при распаде гидропероксида изопропилбензола.

Принимая во внимание, что длина кинетической цепи равна

$$\nu = \frac{k_2[RO_2^{\bullet}][RH]}{fk_3[ROOH]},$$

получим

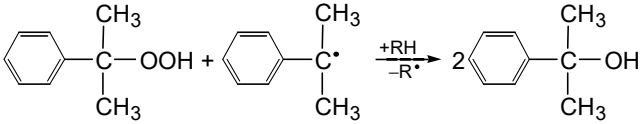
$$\varphi_{ROOH}^{RH} = \frac{\nu - 1/f}{\nu + 1}$$

Тогда выражение интегральной селективности образования гидропероксида изопропилбензола можно представить в следующем виде:

$$\Phi_{ROOH}^{RH} = \frac{1}{X_{RH}} \int_0^{X_{RH}} \frac{\nu - 1/f}{\nu + 1} dX_{RH}$$

Таким образом, при больших длинах кинетических цепей $\nu \gg 10$ и вероятности выхода свободных радикалов в объем распада гидропероксида, близкой к единице, т. е. $f = 1$, селективность образования гидропероксида приближается к теоретической, т. е. к 100 %.

Однако если имеет место цепной распад гидропероксида, например по реакции с углеводородными радикалами в переходной или диффузионной области окисления:



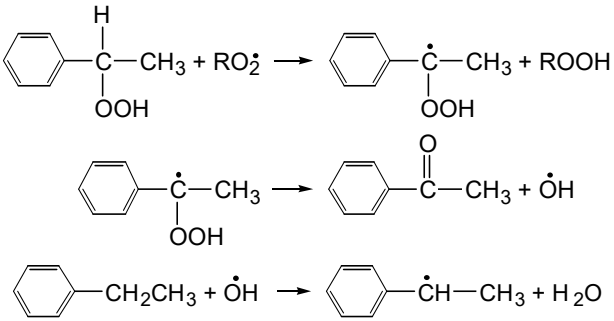
то дифференциальная и интегральная селективности образования гидропероксида будут уменьшаться:

$$\varphi_{ROOH}^{RH} = \frac{\nu - \nu_1 - 1/f}{\nu + \nu_1 + 1}$$

$$\Phi_{ROOH}^{RH} = \frac{1}{X_{RH}} \int_0^{X_{RH}} \frac{\nu - \nu_1 - 1/f}{\nu + \nu_1 + 1} dX_{RH},$$

где ν_l – длина кинетической цепи цепного распада гидропероксида.

При окислении этилбензола образующийся гидропероксид частично распадается по цепному механизму с участием пероксильных радикалов в кинетическом режиме:



Поэтому при окислении этилбензола и других углеводородов, содержащих вторичные С–Н-связи, получить гидропероксид с высокой селективностью представляется трудной задачей.

При окислении углеводородов в гидропероксиды ингибиторы (фенолы, ароматические амины, сернистые соединения) сильно тормозят процесс. Поэтому исходный углеводород должен быть тщательно очищен от нежелательных примесей.

В. М. Потехиным с сотрудниками было показано, что соли щелочноземельных металлов, *орто*-фенантролиновые комплексы Zn^{2+}, Cd^{2+} и другие ускоряют окисление жирноароматических углеводородов в гидропероксиды, сохраняя высокую селективность процесса. Ускоряющее действие связано с увеличением скорости образования свободных радикалов и величины f в результате частичного распада гидропероксидов.

Гидропероксид изопропилбензола в промышленности получают окислением изопропилбензола двумя методами: окислением в жидкой фазе самого углеводорода и в водно-щелочной эмульсии.

По первому способу окисление изопропилбензола проводится в тарельчатой реакционной колонне или каскаде реакторов при температуре 110–120 °С, давлении 0,3–0,5 МПа, скорости накопления гидропероксида 5–7 % в час и конверсии углеводорода 25–30 %.

В зависимости от условий окисления и концентрации гидропероксида количество продуктов его разложения составляет 0,5–5 %. На действующих заводах количество побочных продуктов колеблется в пределах 5–8 %. Для

повышения скорости и селективности процесса в реакционную колонну можно вводить небольшое количество воды для «отмывки» от кислот.

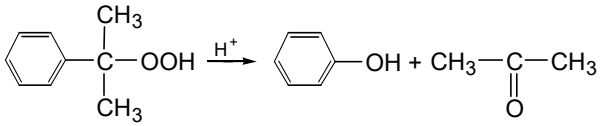
По второму способу окисление изопропилбензола проводится в каскаде реакторов в водно-щелочной эмульсии (1 %-ный раствор соды) при температуре 90 °С, давлении 0,5–1 МПа, pH среды 8,5–10,5 в присутствии поверхностно-активных веществ и при интенсивном перемешивании.

По достижении конверсии 25–30 % реакционную массу направляют на концентрирование гидропероксида (до 90–93 %) и последующее разложение.

Окисление изопропилбензола в водно-щелочных эмульсиях происходит с более высокими скоростями и выходами гидропероксида, чем при гомогенном окислении. Наличие примесей в исходном сырье значительно меньше влияет на скорость эмульсионного процесса, чем при гомогенном окислении, что является важным преимуществом проведения реакции в эмульсии.

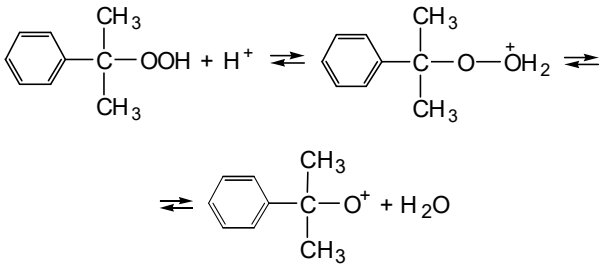
Выход гидропероксида по первому и второму способам окисления углеводорода составляет соответственно 93 и 96 %. Побочными продуктами реакции являются спирт – диметилфенилкарбинол, кетон – ацетофенон. В небольших количествах образуются бензойная и муравьиная кислоты, фенол.

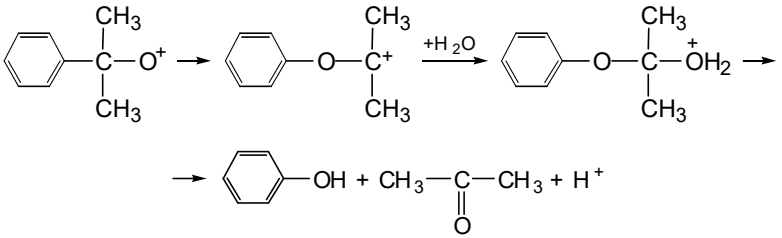
Гидропероксид изопропилбензола используется главным образом для получения фенола и ацетона при его кислотном разложении (реакция Хока и Ланга):



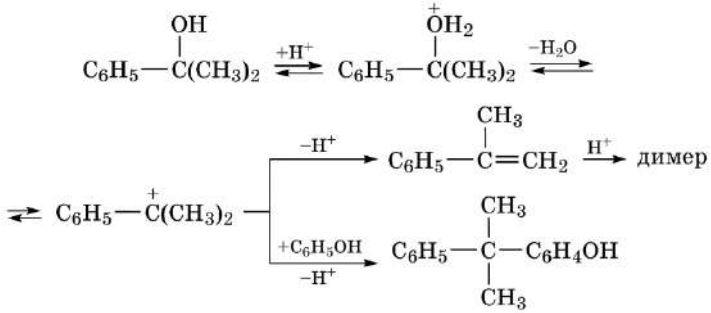
Реакция был открыта в начале 40-х гг. XX в. Р. Ю. Удрисом (СССР), Х. Хокком (Германия) независимо друг от друга.

Механизм этого процесса предполагает образование оксониевого иона, который превращается в стабильные продукты по схеме:





Помимо основной реакции распада гидропероксида протекает ряд побочных процессов, приводящих к образованию α-метилстирола и его димеров, кумилфенола, дифенилолпропана и оксида мезитила, а также некоторого количества ацетола, смол и незначительного количества других соединений. Ацетофенон и диметилфенилкарбинол, присутствующие в сыром концентрате гидропероксида, также вступают в реакции кислотно-каталитического превращения, например:



При кислотном разложении гидропероксида в небольших количествах образуется ацетол (CH_3COCH_2OH), который отрицательно влияет на качество товарного продукта – фенола. Механизм его образования остается неясным.

Разложение гидропероксида обычно ведется непрерывным методом при температуре 50–90 °С с раздельной подачей гидропероксида и серной кислоты в аппарат или каскад аппаратов с последующей нейтрализацией и ректификацией продуктов расщепления.

Для экономичности кумольного процесса существенное значение имеют использование побочных продуктов и их реконверсия в фенол. Особенно это относится к фенольной смоле, образующейся при кислотном разложении гидропероксида, гидрированием которой можно получить до 80 % ценных химических продуктов, в том числе до 49 % изопропилбензола и 23 % фенола.

Единичные мощности установок по производству фенола кумольным методом составляют 100–150 тыс. т в год фенола и выше (Германия, США). В настоящее время кумольным методом получают до 90 % фенола с общим мировым объемом свыше 10 млн т в год.

Технологическая схема окисления изопропилбензола по первому способу, включающая стадию синтеза гидропероксида и его последующего кислотного разложения, представлена на рис. 14.1.

Исходное сырье – изопропилбензол, очищенный от примесей серосодержащих соединений, фенола, соединений переходных металлов, подается в тарельчатую реакционную колонну *1* или каскад двух-трех последовательно соединенных реакторов. Для снятия реакционной теплоты окислительные колонны снабжаются водяными холодильниками, позволяющими поддерживать температуру по высоте реактора (например, температура жидкости в верхней части реактора составляет 120 °С, а нижней – 105 °С).

Окисление изопропилбензола проводится подогретым воздухом, предварительно очищенным от загрязнений и механических примесей, который подается в нижнюю часть реактора под давлением 0,4–0,6 МПа. Свежий и оборотный изопропилбензол в смеси с инициатором окисления – гидропероксидом изопропилбензола, подогретые в теплообменнике *4*, подаются из сборника *5* на верхнюю тарелку реактора.

Отработанный воздух, содержащий летучие побочные продукты (формальдегид, муравьиная кислота с верха реактора), проходит холодильник *2* и поступает в сепаратор *12*, где происходит разделение на газовую и жидкую фазы. Газы выводятся в атмосферу, а конденсат направляется на щелочную промывку в емкость *3*. Углеводородный слой сливается в сборник *5*, а водная фаза используется для промывки газовой фазы.

Из нижней части реактора выводится оксидат, который содержит до 30 % гидропероксида изопропилбензола. Оксидат отдает свое тепло в теплообменнике *4*, дросселируется до остаточного давления 4 кПа и поступает на двухступенчатую ваккум-ректификацию для концентрирования гидропероксида (используются две реакционные вакуум-колонны) до концентрации 88–93 %.

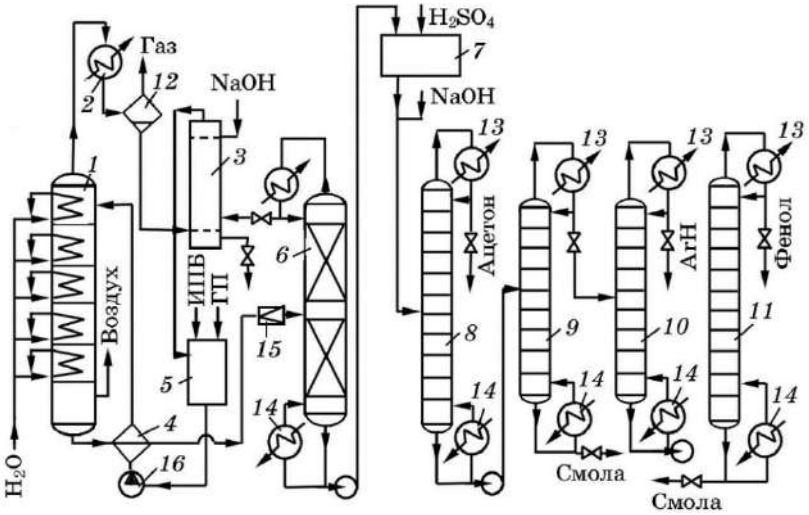


Рис. 14.1. Технологическая схема получения фенола и ацетона из изопропилбензола:

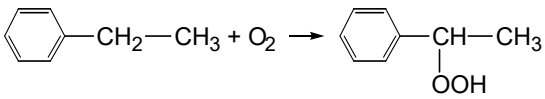
1 – реакционная колонна; *2, 13* – холодильники; *3* – промыватель-сепаратор; *4* – теплообменник; *5* – сборник; *6, 8–11* – ректификационные колонны; *7* – узел кислотного разложения гидропероксида; *12* – сепаратор; *14* – кипятильники; *15* – дроссельный вентиль; *16* – насос.

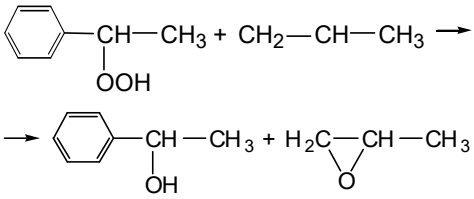
Концентрированный на гидропероксиде оксидат подвергается кислотному разложению (например, 0,1 % H_2SO_4) с образованием главным образом фенола и ацетона в реакционном узле *7*, о чем было сказано ранее.

Продукты кислотного разложения гидропероксида после нейтрализации щелочью подвергаются разделению методом ректификации с получением чистых веществ: ацетона при атмосферном давлении в колонне *8*, фенола при пониженном давлении в колонне *11*.

Побочные продукты 2-метилстирол и ацетофенон также выделяют из продуктов кислотного разложения гидропероксида. Фенольная смола подвергается утилизации, например гидрированию на алюмокобальтмолибденовом катализаторе с получением фенола и изопропилбензола. Гидрирование проводится при температуре 350 °С и давлении 4 МПа.

Гидропероксид этилбензола в промышленности получают главным образом для последующего эпоксидирования α-олефинов в соответствующие оксиды («Халкон»-процесс):

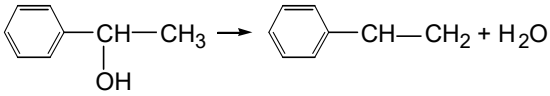




Окисление этилбензола осуществляется при избытке подаваемого воздуха, обеспечивающего необходимую концентрацию растворенного кислорода в жидкой фазе, что требует проведения процесса под давлением при температуре 130–160 °С.

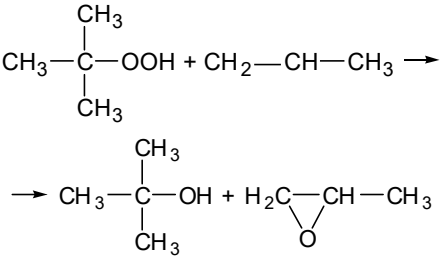
В промышленности окисление проводится до степени превращения углеводорода 7–13 %, что соответствует 85–90 % селективности по этилбензолу. В реакции побочно образуются ацетофенон и метилфенилкарбинол.

Оксидат, содержащий 14 % гидропероксида и 4–5 % побочных продуктов, направляется на эпоксидирование олефинов в присутствии молибденовых катализаторов при 100–110 °С. Образующийся при эпоксидировании спирт подвергается дегидратации:



Окисление изобутана проводится в жидкой фазе при 125–150 °С под давлением около 5 МПа. Наибольший выход гидропероксида составляет 90–96 % при 130 °С и степени превращения углеводорода 5 %. Побочным продуктом реакции является *трет*-бутиловый спирт.

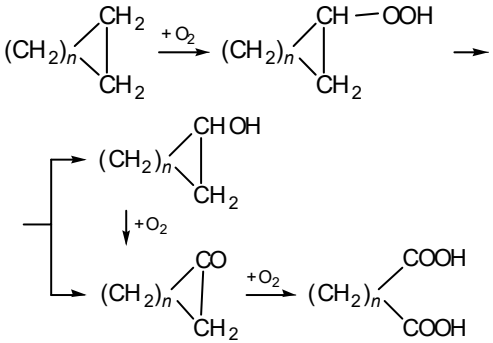
Гидропероксид изобутана используется в качестве инициатора радикальных реакций и эпоксидирующего агента терминальных олефинов в «Халкон»-процессе, например:



Эпоксидирование пропилена проводится в присутствии катализатора – нафтената молибдена.

14.1.2. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

В химии окисления циклопарафиновых и парафиновых углеводородов молекулярным кислородом имеется много общего. В случае окисления циклогексана (в дальнейшем подтвержденном на примере других циклопарафинов) наблюдается следующая последовательность образования основных продуктов:



Реакция автоокисления циклопарафиновых углеводородов ($n > 2$) сопровождается образованием гидропероксида – первичного молекулярного продукта.

Скорость образования гидропероксида в зависимости от числа углеродных атомов в кольце имеет сложную закономерность: наибольшая скорость приходится на средние циклы (C_8–C_{10}), при переходе к большим циклам (C_{12}) скорость реакции падает.

Основное практическое значение окисления циклопарафиновых углеводородов состоит в получении циклических кетонов и дикарбоновых кислот с 5–12 атомами углерода.

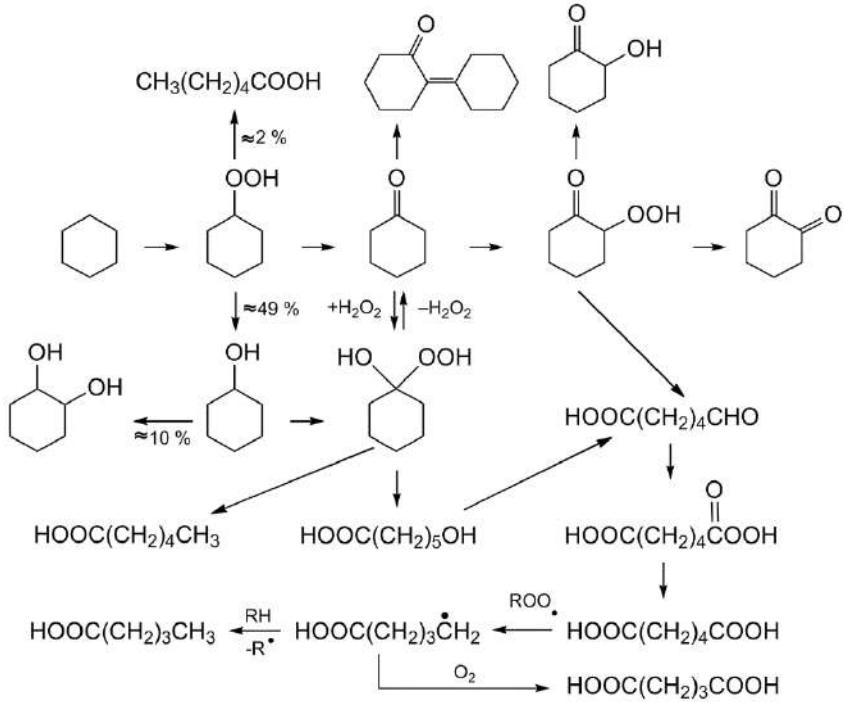
Циклические кетоны и дикарбоновые кислоты являются исходными веществами при синтезе полиамидов и полиамидных волокон, синтетических смазочных материалов и т. д.

Окисление циклогексана

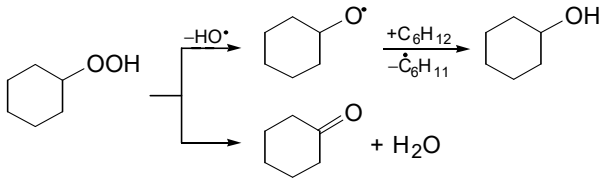
Первые работы по окислению циклогексана появились в середине 30-х гг. XX в. Дальнейшее развитие работ было связано с проблемой получения циклогексанона и адипиновой кислоты – полупродуктов для производства синтетических волокон (найлон-6, найлон-66).

Основными продуктами автоокисления циклогексана являются циклогексилгидропероксид, циклогексанол, циклогексанон и адипиновая кислота. В значительно меньших количествах образуются моно- и дициклогексиладипат, альдегид капроновой кислоты, 1,2-циклогександиол, 1,2-циклогександион, оксикапроновая кислота, низшие моно- и дикарбоновые кислоты.

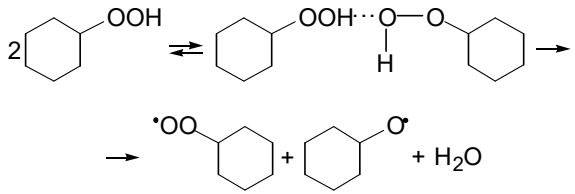
Схему окисления циклогексана можно представить в следующем виде:



В зависимости от условий окисления циклогексана (катализатор, температура, концентрация ROOH) распад циклогексилгидропероксида протекает по мономолекулярному механизму:



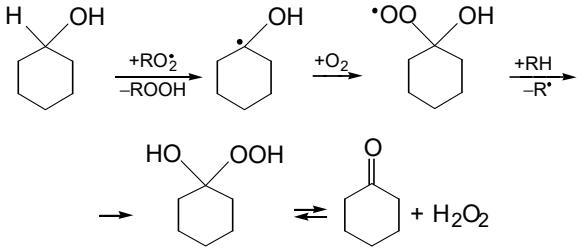
или по бимолекулярному механизму:



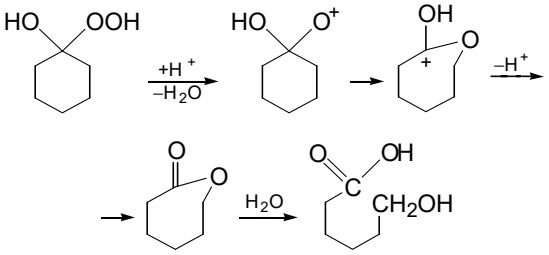
С увеличением глубины превращения циклогексана образующиеся кислородсодержащие продукты (спирт, кетон, кислота) начинают оказывать заметное влияние на скорость и направление распада гидропероксида.

Циклогексанол, циклогексанон, как и гидропероксид, являются промежуточными продуктами и, в свою очередь, подвергаются дальнейшим превращениям, вступая в различные реакции молекулярного, радикального и ионного типов.

Окисление циклогексанола протекает по радикально-цепному механизму с образованием 1,1-оксициклогексилгидропероксида, циклогексанона и пероксида водорода:

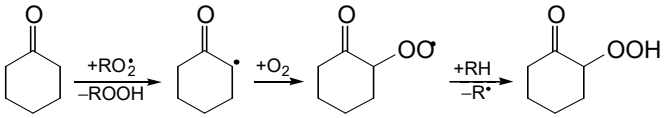


Оксициклогексилгидропероксид неустойчив, и поэтому его не удается выделить. Ионный распад 1,1-оксициклогексилгидропероксида под действием кислот приводит к образованию ε-капролактона (или ε-оксикапроновой кислоты):

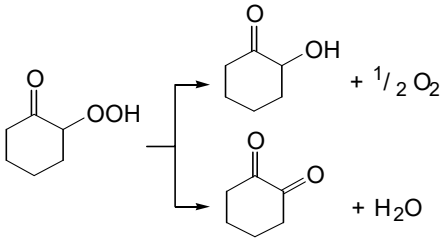


На глубоких стадиях окисления циклогексана циклогексанол вступает также в реакции этерификации, образуя в основном кислый и средний циклогексиладипат и циклогексилформиат. При небольшой глубине превращения исходного углеводорода циклогексанол количественно превращается в циклогексанон.

Первичным продуктом окисления циклогексанона является кетогидропероксид, который образуется по радикальному механизму:



α-Кетогидропероксициклогексанон далее распадается без разрыва С–С-связи с образованием дикетона и кетоспирта:



При разрыве С–С-связи образуются моноальдегид адипиновой кислоты, ε-капролактон, адипиновая, глутаровая и валериановая кислоты, а также оксид и диоксид углерода.

При окислении циклогексанона затрагиваются также и другие углеродные атомы кольца, хотя в меньшей мере, с образованием низших моно- и дикарбоновых кислот, оксициклогексанона и диоксоциклогексана.

Все изложенное показывает, насколько многообразны химические превращения, происходящие при окислении циклогексана.

Повысить селективность процесса окисления циклогексана можно, останавливая его на стадии образования гидропероксида или циклогексанола и циклогексанона.

Инициирование окисления циклогексана можно осуществлять термически и фотохимически, а также применяя катализаторы – растворимые соли переходных металлов (в основном стеарат кобальта) и инициирующие добавки (например, циклогексанон). Соли металлов по инициирующему действию можно расположить в следующий ряд:

$$Co > Cr > Mn > Fe, \quad Al > Pb$$

В промышленности применяют в основном кобальтовые и марганцевые соли: нафтенаты, лауринаты, стеараты.

Основными продуктами каталитического окисления циклогексана являются циклогексанон, циклогексанол и адипиновая кислота. Катализатор заметно изменяет их соотношение. В присутствии стеаратов кобальта, марганца и меди наблюдается как последовательное, так и параллельное образование спирта, кетона и гидропероксида, что объясняется взаимодействием катализатора с пероксильными радикалами.

Наиболее важными являются реакции катализатора с гидропероксидом (инициирование) и с пероксильными радикалами (участие катализатора в

продолжении цепи). Именно эти две реакции обеспечивают высокую скорость окисления и характерный для катализируемого окисления циклогексана состав продуктов. При использовании в качестве катализатора соединений V^{+4}, Cr^{+3} и Mo^{+6} селективность окисления циклогексана до циклогексанона значительно повышается по сравнению с применяемым в промышленности стеаратом кобальта. Высокий выход циклогексанона обусловлен селективным разложением гидропероксида до кетона и отсутствием взаимодействия катализатора с пероксильными радикалами. По селективности окисления циклогексана до циклогексанона катализаторы располагаются в ряд:

$$Cr > V > Mo > Co$$

За последние годы разработано несколько промышленных технологических схем окисления циклогексана, которые отличаются условиями процесса (температура, давление, продолжительность реакции и т. д.), аппаратурным оформлением, а также методами обработки реакционной смеси.

Окисление циклогексана с целью получения циклогексанола и циклогексанона проводят в широком температурном интервале от 130 до 200 °С. Давление практически не влияет на выход и состав продуктов окисления, и по технологическим соображениям его поддерживают в интервале 1–2 МПа (в зависимости от температуры процесса). Оптимальная концентрация катализатора (нафтенаты и стеараты кобальта) составляет 10^{-3}–10^{-4} % мас. от количества циклогексана. Время пребывания продуктов в зоне реакции не должно превышать 25–30 мин при температуре процесса >150 °С, а конверсия должна составлять около 5 %. В этом случае селективность по спирту и кетону составляет 75–80 %, а их соотношение равно 1:3. При больших глубинах превращения увеличивается образование побочных продуктов (в основном адипиновой кислоты, низших дикарбоновых и монокарбоновых кислот).

Принципиальная технологическая схема окисления циклогексана воздухом под давлением 1–2 МПа, при температуре 140–160 °С в присутствии нафтенатов или стеаратов Со представлена на рис. 14.2.

Свежий очищенный циклогексан, поступающий с установки гидрирования бензола, и оборотный циклогексан, поступающий из отделения ректификации и содержащий около 1 % циклогексанона, смешиваются в промежуточном сборнике. Из промежуточной емкости циклогексан с добавкой катализатора (нафтената Со) через подогреватель под давлением поступает в реактор *1*.

Окисление циклогексана проводится в каскаде последовательно соединенных по жидкости барботажных колоннах (3–4 колонны) или секционированном реакторе барботажного типа с внутренним теплообменом. Теплота реакции снимается за счет испарения избыточного циклогексана и использования теплообменников, встроенных вовнутрь реактора.

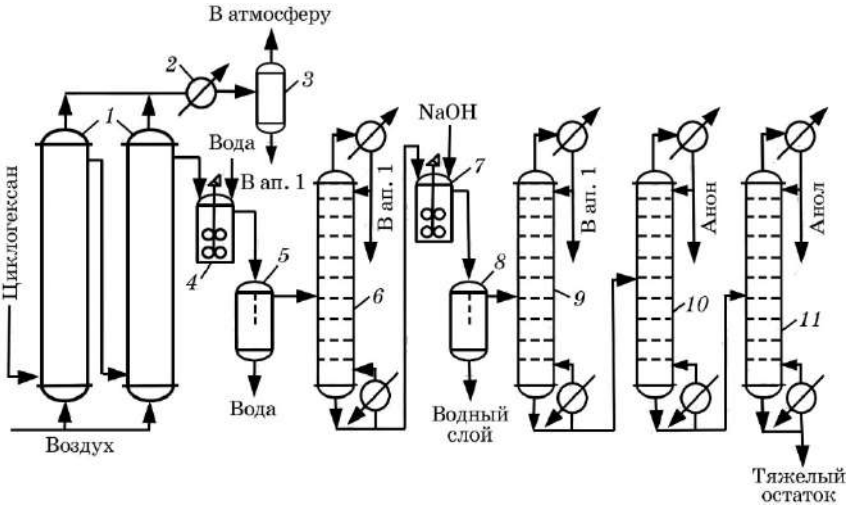


Рис. 14.2. Технологическая схема окисления циклогексана в смесь циклогексанона и циклогексанола:

1 – окислительные колонны; *2* – холодильник; *3, 5, 8* – сепараторы; *4, 7* – смесители; *6, 9, 10, 11* – ректификационные колонны.

Конверсия циклогексанона в каскаде реакторов составляет 10–15 %, в секционированном реакторе 4–5 %.

Реакционные газы, содержащие азот, оксиды углерода, непрореагировавший циклогексан, уходят из верхней части реактора *1*, охлаждаются в холодильнике *2* и поступают в сепаратор *3*, где отделяется сконденсировавшийся циклогексан с примесью воды и других продуктов окисления. Отделенный от воды циклогексан направляется обратно на окисление. Реакционные газы из сепаратора *3* поступают на абсорбцию циклогексана (на рисунке не показано), а затем выбрасываются в атмосферу.

Жидкая реакционная смесь (оксидат) направляется в смеситель *4* для извлечения водой большей части растворенных кислот. После отделения от кислот в сепараторе *5* органический слой поступает в ректификационную колонну *6*, где отгоняется непрореагировавший циклогексан в таком количестве, чтобы в кубе колонны концентрация гидропероксида не превышала 4 %. Кубовая жидкость из колонны *6* в дальнейшем подвергается обработке водным раствором щелочи в блоке омыления (на рисунке показан смеситель *7*) при температуре 70–75 °С с последующей промывкой органической массы водой и выделением водной фазы в сепараторе *8*. При обработке щелочью происходит нейтрализация кислот, разложение гидропероксида циклогексана и омыление сложных эфиров и лактонов.

Нейтрализованный, омыленный и промытый органический слой подвергается ректификации, в результате которой выделяют непрореагировавший циклогексан (колонна *9*), циклогексанон (колонна *10*) и циклогексанол (колонна *11*). Тяжелый остаток поступает на сжигание.

14.1.3. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛБЕНЗОЛОВ В АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Первые исследования по окислению алкилароматических углеводородов молекулярным кислородом относятся к началу XX в. Позже было установлено, что такие углеводороды, как толуол, этилбензол, изопропилбензол, *о*-, *м*- и *п*-ксилолы, окисляются в присутствии соединений переходных металлов в ароматические карбоновые кислоты. Наряду с кислотами образуются также карбонильные соединения, спирты и другие соединения.

При каталитическом окислении метилбензолов метильная группа сравнительно легко превращается в гидропероксидную и альдегидную группы. Последняя быстро окисляется в карбоксильную группу.

Алкилбензолы с *н*-алкильными группами, содержащими два и более углеродных атома, окисляются в гидропероксиды и апкилфенилкетоны, которые медленно окисляются в ароматические карбоновые кислоты.

Алкилбензолы с *втор*-алкильными группами окисляются по третичному углеродному атому с деструкцией алкильной группы и образованием алкилфенилкетона и алифатического спирта. Кетоны медленно окисляются в кислоты.

трет-Алкилбензолы, не имеющие атома водорода при α-углеродном атоме алкильной группы, устойчивы к окислению молекулярным кислородом и разрушаются под воздействием сильных окислителей, например азотной кислоты.

Таким образом, для получения ароматических карбоновых кислот лучшим сырьем являются толуол и полиметилбензолы.

Развитие промышленного производства ароматических кислот каталитическим окислением молекулярным кислородом метилбензолов относится к 50-м гг. XX в. Так, каталитическим окислением толуола в жидкой фазе осуществляют многотоннажное производство бензойной кислоты, а окислением *п*-ксилола – диметилтерефталата (ДМТ) и терефталевой кислоты.

Три- и тетраметилбензолы являются основным сырьем для получения соответственно три- и тетракарбоновых кислот и их ангидридов.

Окисление толуола

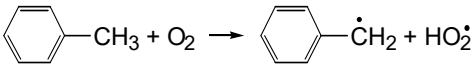
Окисление толуола в промышленности связано главным образом с получением бензойной кислоты. В связи с разработкой новых методов синтеза из бензойной кислоты фенола и капролактама наметилось заметное увеличение спроса на бензойную кислоту.

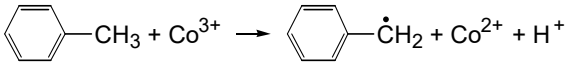
Жидкофазное окисление толуола воздухом проводят при температуре 140–170 °С под давлением 0,4–1,0 МПа. В качестве катализатора используют соединения переходных металлов (марганца, кобальта и др.) в количестве 0,1 % мас. При этом селективность по бензойной кислоте составляет 80–85 % при конверсии толуола 30–50 %. Введение промотирующих добавок (соединений брома) и растворителей (уксусной кислоты) приводит к увеличению выхода бензойной кислоты до 96 % практически при полной конверсии толуола.

Промышленное производство бензойной кислоты окислением толуола в нашей стране было организовано в 1974 г. и предусматривало получение как технической бензойной кислоты, содержащей основного вещества 99,5 %, так и чистой бензойной кислоты с содержанием основного вещества 99,9 %. Реакцию окисления проводят в присутствии кобальт-бромидного катализатора при температуре до 180 °С и давлении до 1,0 МПа.

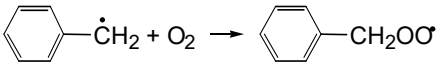
Окисление толуола молекулярным кислородом протекает по цепному механизму с вырожденным разветвлением цепи.

Зарождение цепи в начальный период как некаталитической, так и каталитической, например Co(II), реакции протекает с образованием бензильного радикала:

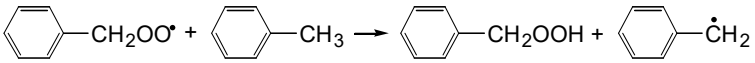


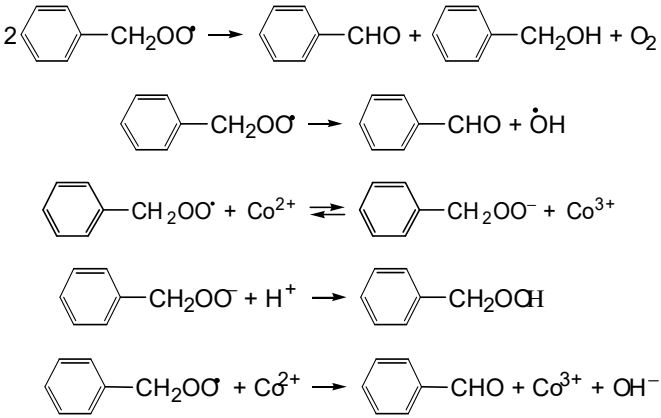


Образующийся бензильный радикал быстро вступает в реакцию с кислородом с образованием пероксильного радикала:

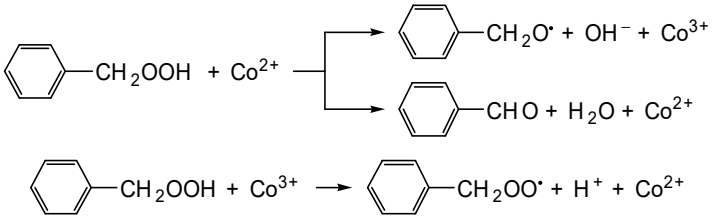


Дальнейшее превращение пероксирадикала возможно по нескольким направлениям:

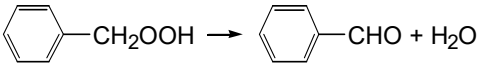




Первичный гидропероксид весьма неустойчив и активно превращается в продукты реакции:

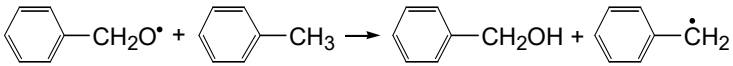


Гидропероксид легко распадается с образованием молекулярных продуктов, главным образом альдегида:

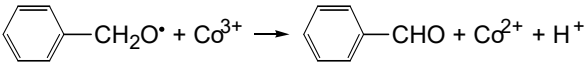


Такому направлению протекания реакции, по-видимому, способствует катализатор.

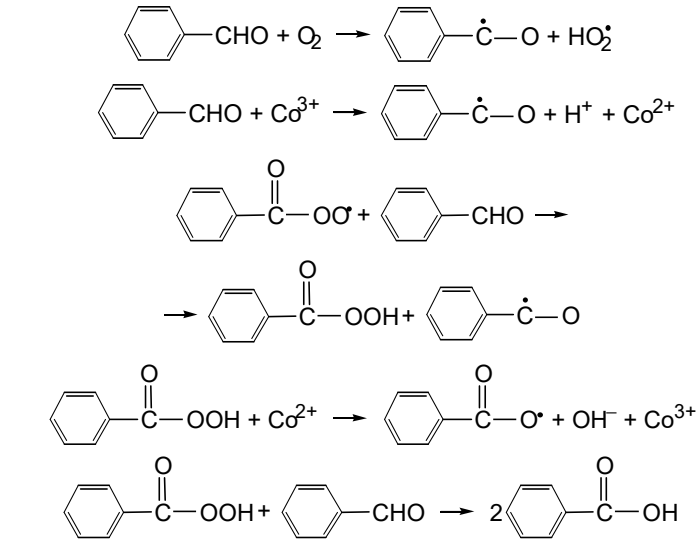
Оксирадикалы при взаимодействии с толуолом образуют спирт:



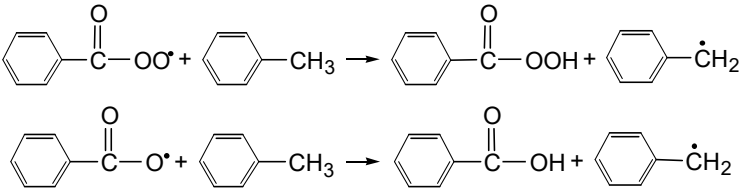
Возможно, что при взаимодействии оксирадикала с Co^{3+} происходит восстановление иона кобальта до Co^{2+} с образованием бензальдегида:



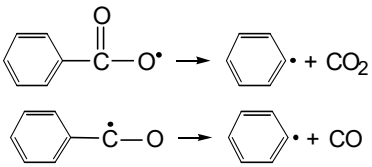
Бензиловый спирт по радикально-цепному механизму окисляется в бензальдегид, а последний быстро через стадию образования надкислоты превращается в бензойную кислоту:



Образующиеся карбоксильные и перацильные радикалы участвуют в реакции передачи цепи с толуолом, генерируя бензильные радикалы:



В процессе окисления толуола радикалы $C_6H_5COO^{\bullet}$ и $C_6H_5C{=}O$ подвергаются соответственно декарбоксилированию и декарбонилированию:



Фенильные радикалы далее участвуют в химических превращениях, образуя побочные продукты.

Для интенсификации и повышения селективности процесса окисления толуола и полиметилбензолов (ксилолов, псевдокумола, дурола и др.) в соответствующие карбоновые кислоты в промышленности используются ко-

бальт-бромидный и кобальт-марганцево-бромидный катализаторы на основе кобальта(II), марганца(II) и соединений брома (например, NaBr) в среде растворителя – уксусной кислоты или смеси карбоновых кислот.

Механизм процесса окисления сложен и недостаточно изучен. Можно считать, что при введении бромид-ионов в реакционную систему появляется новый маршрут окисления углеводородов с участием атомов брома, образующихся в окислительно-восстановительных реакциях:

$$Co^{3+} + Br^- \rightleftharpoons CoBr^{2+} \longrightarrow Co^{2+} + Br^\bullet$$

$$Mn^{3+} + Br^- \rightleftharpoons MnBr^{2+} \longrightarrow Mn^{2+} + Br^\bullet$$

Атомы брома взаимодействуют с CH_3-группой, связанной с ароматическим кольцом, с образованием арилметиленовых радикалов:

$$ArCH_3 + Br^\bullet \longrightarrow Ar\dot{C}H_2 + HBr$$

Дальнейшее превращение арилметиленового радикала и других промежуточных активных частиц с участием катализатора протекает по вышеприведенной схеме.

При повышенной температуре в присутствии растворителя – уксусной кислоты, по-видимому, существенный вклад вносит реакция непосредственного превращения пероксильного радикала в альдегид, минуя стадию образования гидропероксида. Косвенным подтверждением такого направления протекания реакции является большее накопление в реакционной массе альдегидов, чем менее реакционноспособных спиртов (примерно в 5–10 раз).

Окисление метилбензолов в присутствии смешанного кобальт-марганец-бромидного катализатора в уксусной кислоте также приводит к ускорению реакции и значительному увеличению глубины превращения углеводорода с образованием карбоновой кислоты с высоким выходом.

Синергизм совместного каталитического действия соединений кобальта и марганца, по-видимому, связан с тем, что ионы Co^{2+} в уксусной кислоте медленнее реагируют с пероксирадикалами, чем ионы Mn^{2+}. Поэтому более эффективное продолжение цепи происходит с участием ионов марганца по реакциям:

$$ArCH_2O_2^\bullet + Mn^{2+} \begin{cases} \longrightarrow ArCH_2O_2^- + Mn^{3+} \\ \longrightarrow ArCHO + OH^- + Mn^{3+} \end{cases}$$

$$ArCH_2O_2^- + H^+ \longrightarrow ArCH_2OOH$$

$$Mn^{3+} + Br^- \rightleftharpoons MnBr^{2+} \longrightarrow Mn^{2+} + Br^\bullet$$

$$ArCH_3 \xrightarrow[-HBr]{+Br^\bullet} Ar\dot{C}H_2 \xrightarrow{+O_2} ArCH_2O_2^\bullet$$

Гидропероксид быстро разрушается ионами Co^{2+}.

Возможно, что ускорение каталитической реакции связано также с быстрым протеканием окислительно-восстановительного процесса между ионами марганца и кобальта:

$$Mn^{2+} + Co^{3+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + Co^{2+}$$

с последующим взаимодействием Mn^{3+} с бромид-ионами, с большей константой скорости, чем в случае Co^{3+}.

Принципиальная технологическая схема получения бензойной кислоты окислением толуола при температуре 130–140 °С и давлении 0,2–0,3 МПа (катализатор – растворимые соли кобальта 0,1–0,3 %) представлена на рис. 14.3.

В реактор окисления *1* подается толуол и раствор катализатора, которые смешиваются на входе в реакционную зону. В нижнюю часть реактора *1* подается воздух и рециркулирующий толуол из колонны дистилляции *4*. Газообразные продукты реакции и частично толуол выводятся из реактора через систему охлаждения *2* и сепарации *3* , а жидкие продукты поступают в дистилляционную колонну *4*, в которой отгоняется толуол, далее направляемый в реактор *1*. Из нижней части колонны дистилляции отбирается бензойная кислота в смеси с тяжелой фракцией, которые, пройдя сепаратор *7* и осадитель *8*, разделяются. Бензойная кислота из осадителя *8* поступает через теплообменник *9* на фильтр *10*.

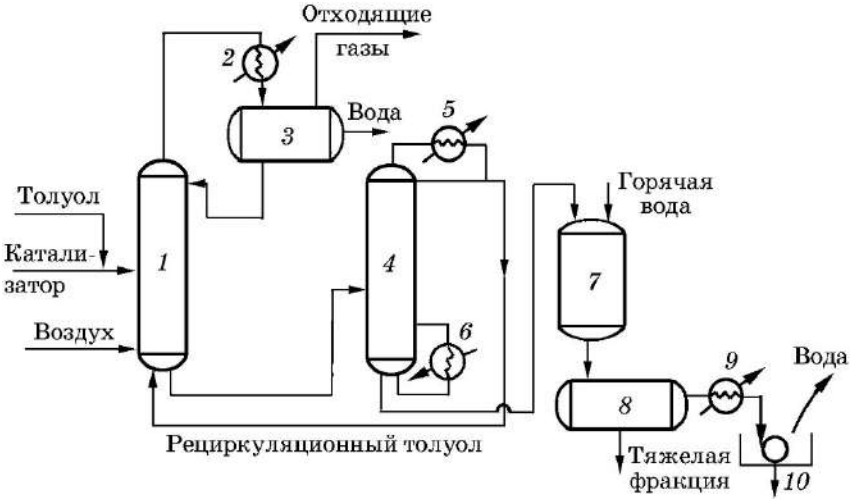


Рис. 14.3. Принципиальная технологическая схема окисления толуола в бензойную кислоту:

1 – реактор; *2, 5, 6, 9* – теплообменники; *3, 7* – сепараторы; *4* – ректификационная колонна; *8* – осадитель; *10* – фильтр.

Проведение окисления толуола с использованием растворителя – уксусной кислоты при температуре 200 °С и давлении 3–5 МПа в присутствии кобальт-марганец-бромидного катализатора позволяет достигнуть практически полной конверсии сырья за один проход в течение 27–28 мин. Выход бензойной кислоты составляет 96 %.

Окисление *п*-ксилола

В промышленности органического синтеза важное место занимает окисление *п*-ксилола в терефталевую кислоту.

В 1939–1941-х гг. английские химики открыли реакцию поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля с образованием полиэфира, способного давать прочное волокно и пленку. Высокие темпы развития производства полиэфирного волокна вызвали интенсивное исследование процесса окисления *п*-ксилола с целью нахождения наиболее эффективных методов получения терефталевой кислоты (ТФК) и ее диметилового эфира (ДМТ).

Мировое производство ДМТ и ТФК в начале XXI в. превысило 30 млн т в год. Предполагается, что темпы прироста будут составлять около 10 % в год.

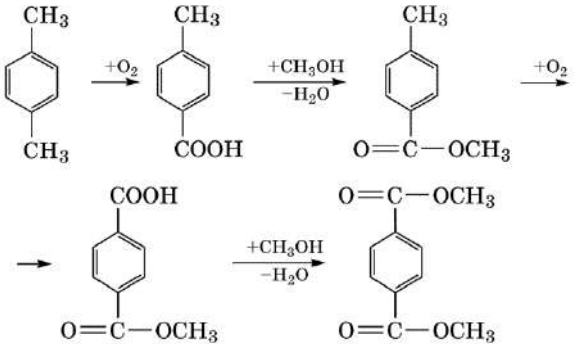
В России в конце 2005 г. в Уфе на предприятии «Полиэф» было введено в строй производство терефталевой кислоты мощностью 230 тыс. т в год. Предприятие является единственным в стране производителем терефталевой кислоты и также выпускает полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

Первые заводы по производству ДМТ (Witten-процесс) появились в 1954 г., и вплоть до 1963 г. диметилтерефталат являлся практически единственным мономером, используемым для получения полиэфирных волокон. Это было обусловлено тем, что процессы, разработанные до 1963 г., не позволяли получать ТФК высокой степени чистоты. Поэтому из нее вырабатывали ДМТ, который благодаря своей сравнительно низкой температуре кипения легко подвергается очистке методом дистилляции и кристаллизации.

В настоящее время разработаны одностадийные процессы, позволяющие получать ТФК высокой степени чистоты.

п-Ксилол и вообще полиметилбензолы сравнительно легко окисляются молекулярным кислородом при температуре 110–120 °С в присутствии солевых катализаторов (кобальта, марганца и др.) по первой метильной группе с образованием монокарбоновой кислоты. Окисление второй CH_3-группы в этих условиях происходит незначительно, так как ее реакционная способность резко понижается под влиянием электроноакцепторной карбоксильной группы. В более жестких условиях (260–280 °С и 7 МПа) можно окислить и вторую CH_3-группу, но выход дикарбоновой кислоты в этом случае не превышает 60 %. Однако если карбоксильную группу перевести в сложноэфирную, то способность к окислению второй метильной

группы значительно увеличится. На этой основе был разработан 4-стадийный промышленный процесс получения ДМТ, состоящий из окисления *п*-ксилола в *п*-толуиловую кислоту, этерификации последней метиловым спиртом, сопряженного окисления эфира *п*-толуиловой кислоты совместно с *п*-ксилолом в моноэфир терефталевой кислоты и его этерификации в диметилтерефталат:



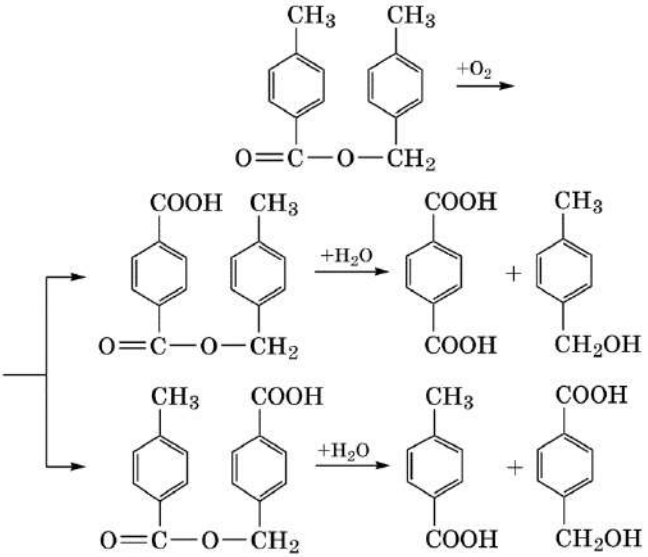
Позже оказалось выгодным в одном реакционном аппарате совмещать окисление *п*-ксилола и метил-*п*-толуилата, а в другом – этерификацию *п*-толуиловой кислоты и монометилтерефталата.

Окисление *п*-ксилола протекает по радикально-цепному механизму. В присутствии катализатора – солей переходных металлов – возможно также развитие ионных и ион-радикальных реакций. Тем не менее образующиеся в процессе окисления метилбензильные радикалы R—$\dot{C}H_2$ (где R = CH_3—C_6H_4—) быстро присоединяют кислород с образованием пероксильных радикалов R—$CH_2OO^{\bullet}$. Последние, взаимодействуя с *п*-ксилолом (или продуктами его окисления), дают гидропероксид *п*-ксилола – очень лабильное соединение, либо распадаются, как и гидропероксид, с образованием альдегидов по рассмотренной выше схеме окисления метильной группы в присутствии катализатора.

С появлением альдегида суммарный процесс развивается как сопряженное окисление углеводорода и альдегида с образованием в конечном счете *п*-толуиловой кислоты.

Несмотря на трудности окисления второй метальной группы *п*-ксилола, в оксидатах всегда обнаруживается терефталевая кислота (в промышленных оксидатах до 15–18 %). Предполагают, что ТФК накапливается через *п*-толуилтолуилат, который образуется в процессе окисления.

п-Толуилтолуилат окисляется до моно-*п*-толуилтерефталата, гидролиз которого приводит к появлению ТФК и *п*-толуилового спирта:



В ходе окисления *п*-ксилола в небольших количествах образуются и другие побочные продукты: вода, оксиды углерода, формальдегид, муравьиная и бензойная кислоты, фенолы, бициклические соединения.

Катализатор в виде растворимой в углеводороде соли металла (резинат, нафтенат, стеарат кобальта, марганца, хрома, возможно, никеля) используют в реакции в количестве 0,05–0,2 %. Температура, необходимая для достижения высокой скорости окисления, обычно находится в пределах 120–200 °С. Выбор температуры иногда обусловлен растворимостью кислоты в реакционной массе.

Катализатор влияет на все стадии окисления *п*-ксилола. Прежде всего он способствует возникновению новых свободных радикалов на стадии инициирования цепей, а в развившейся реакции участвует в разложении пероксидных продуктов, в частности пероксильных радикалов, о чем говорилось ранее.

Выход диметилтерефталата составляет 85–90 % в расчете на исходный *п*-ксилол.

В 1950-х гг. был разработан одностадийный процесс жидкофазного окисления индивидуальных ксилолов и их смесей в дикарбоновые кислоты в среде монокарбоновых алифатических кислот в присутствии катализатора (в основном Co^{2+} и Mn^{2+}) и промотора – бромсодержащей добавки. В присутствии соединений брома наблюдалось не только ускорение процесса, но и окисление, например, *п*-ксилола до ТФК в одну стадию. Установки, работающие по этому методу, имеют единичную мощность 40–70 тыс. т/год.

Варианты одностадийного окисления *п*-ксилола в терефталевую кислоту различаются главным образом применяемыми катализаторами и промоторами. Можно использовать отдельно соли Co^{2+} и Mn^{2+} или их смеси, а в качестве бромсодержащей добавки – неорганические и органические бромиды (бромиды Na^+, K^+, NH_4^+, Co^{2+}, Mn^{2+}, бензилбромид, тетрабромэтан и др.). Окисление проводят в среде уксусной кислоты при температуре 125–275 °С и давлении до 4 МПа. Количество вводимой соли металла и промотора составляет до 0,45 %. Выход ТФК составляет 94–95 %, а ее чистота – 99 %.

Изучение окисления ксилолов в присутствии металлобромидных катализаторов показало, что процесс проходит через два резко разграниченных этапа. Вначале окисляется только одна метильная группа, а затем начинается превращение монокарбоновой кислоты в дикарбоновую, причем на втором этапе окисление протекает медленнее, чем на первом.

При одностадийном методе получения терефталевой кислоты необходима специальная очистка от *п*-карбоксибензальдегида и других примесей. Это достигается:

1) гидрированием технической ТФК в водной среде при высокой температуре и давлении на катализаторах (Pt, Pd, Ni) с последующей кристаллизацией чистой ТФК;

2) этерификацией технической ТФК в диметилтерефталат и перекристаллизацией последнего.

В литературе имеются сведения о возможности прямого синтеза достаточно чистой ТФК, не требующей специальной очистки, благодаря применению кобальт-марганец-бромидного катализатора и оптимальных параметров процесса.

На рис. 14.4 представлена принципиальная технологическая схема окисления *п*-ксилола до ТФК по способу Amoko. В реактор окисления *1*, снабженный мощной мешалкой, непрерывно подается *п*-ксилол, раствор катализатора в уксусной кислоте и воздух. Воздух подается в таком объеме, чтобы содержание кислорода обеспечивало проведение окисления, но исключало возможность образования взрывоопасных концентраций в отходящих газах. Недостаток кислорода в реакционной зоне может привести к образованию недоокисленных частично окрашенных продуктов реакции.

Процесс окисления протекает при температуре около 200 °С и давлении 1,5–3 МПа с использованием кобальт-марганец-бромидного катализатора.

Суспензия ТФК из реактора окисления поступает на кристаллизацию, затем на центрифугу, где осадок технического продукта промывается уксусной кислотой и направляется на сушку. Выход ТФК со стадии окисления более 90 % мол., содержание основного вещества 99,5 %. Фильтрат и промывная уксусная кислота направляются на регенерацию с последующим возвратом кислоты на окисление. Техническая терефталевая кислота после сушки поступает на очистку. Очистка осуществляется гидрированием

паров терефталевой кислоты при высоких температурах и давлении на гетерогенном катализаторе. При этом происходит гидрирование *п*-карбоксибензальдегида в *п*-толуиловую кислоту, а окрашенные примеси поглощаются активированным углем.

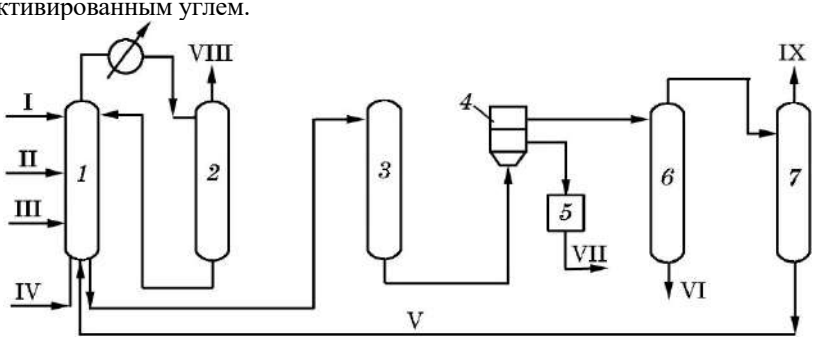


Рис. 14.4. Принципиальная технологическая схема окисления *п*-ксилола (фирма Amoko):

1 – реактор; *2* – газожидкостной сепаратор; *3* – кристаллизатор; *4* – центрифуга; *5* – сушилка; *6* – выпарной аппарат; *7* – колонна для отгонки воды;
I – катализатор; II – *п*-ксилол; III – растворитель; IV – воздух; V – растворитель на рецикл; VI – тяжелый остаток; VII – ТФК; VIII – газы (N_2, CO_2 и др.); IX – вода.

Выход терефталевой кислоты на стадии очистки свыше 95 %.

Основным недостатком существующих одностадийных методов получения терефталевой кислоты является использование токсичных и агрессивных соединений – брома и уксусной кислоты, что вызывает необходимость применения специальных материалов для изготовления реакторов окисления и другой аппаратуры. Поэтому ведутся поиски методов прямого окисления *п*-ксилола до ТФК без бромсодержащих соединений. Наибольшее распространение получили методы с использованием кобальтового или марганцевого катализатора и активирующих добавок: ацетальдегида, паральдегида ($C_6H_{12}O_3$) и метилэтилкетона (разработки американских и японских фирм). Активаторы, легко окисляясь, способствуют увеличению суммарной концентрации свободных радикалов в реакционной смеси и, следовательно, скорости реакций, а также поддержанию катализатора в высшем валентном состоянии (например, трехвалентного кобальта).

Окисление м-ксилола

В промышленности окисление *м*-ксилола молекулярным кислородом проводят с целью получения изофталевой кислоты (ИФК).

Основным потребителем изофталевой кислоты является производство ненасыщенных полиэфирных смол, обладающих повышенной термической стойкостью.

Алкидные смолы на основе изофталевой кислоты используются для получения лаков с высокой твердостью и ударопрочностью. Перспективной областью применения ИФК является производство полиимидных и полиоксадиазольных волокон типа «Фенилон» и «Оксалон».

В промышленности изофталевую кислоту получают жидкофазным каталитическим окислением *м*-ксилола воздухом в уксуснокислой среде по технологии, аналогичной окислению *п*-ксилола. В качестве катализаторов используют ацетаты кобальта(II) и марганца(II), промотированные соединениями брома или ацетальдегидом.

Окисление три- и тетраметилбензолов

В конце 1950-х гг. в промышленности стали производить три- и тетракарбоновые ароматические кислоты окислением соответствующих полиметилбензолов. Источником полиметилбензолов являются фракции ароматических углеводородов, получаемые в нефте- и коксохимии. В настоящее время промышленное применение находят псевдокумол, дурол и мезитилен.

Из псевдокумола получают ангидрид тримеллитовой кислоты, который используется как сырье для получения термостойких пластификаторов. На основе тримеллитовой кислоты и ароматических диаминов производят термостойкие полиамиды, водорастворимые смолы и отвердители эпоксидных смол.

Основная область применения дурола – производство пиромеллитового диангидрида, используемого для получения термостойких волокон, присадок к смазочным маслам, а также красителей.

При окислении мезитилена может быть получена тримезиновая кислота – сырьевой источник для получения термостойких производных типа алкидных смол, пластификаторов, ненасыщенных полиэфиров и т. д.

Промышленное производство три- и тетракарбоновых ароматических кислот и их ангидридов основано на жидкофазном окислении соответствующего углеводорода при температуре 125–275 °С, давлении до 4 МПа в присутствии кобальтового, марганцевого катализаторов или их смесей с добавками соединений брома в среде уксусной кислоты.

Основными побочными продуктами окисления псевдокумола являются метилацетат, метилформиат, оксид и диоксид углерода, а также изомеры диметилбензилацетата, изомеры фталевых кислот, 3-оксифталид, кислоты бифенильного ряда и др.

В отличие от ранее рассмотренных изомеров ксилола, молекула псевдокумола проявляет повышенную реакционную способность к бромированию как по метильной группе, так и в ядро. В продуктах реакции содержится до 0,2 % броморганических соединений. С момента накопления изомеров метилфталевых кислот и тримеллитовой кислоты наблюдается снижение скорости окисления, а при достижении содержания тримеллитовой кислоты в

продуктах реакции 70 %-ная концентрация растворимых солей кобальта и марганца в реакционной смеси уменьшается более чем на 80 %, брома – более чем в 2 раза. При введении в оксидат HBr концентрация растворимых форм кобальта и марганца возрастает, и процесс окисления возобновляется, содержание тримеллитовой кислоты достигает 96 %.

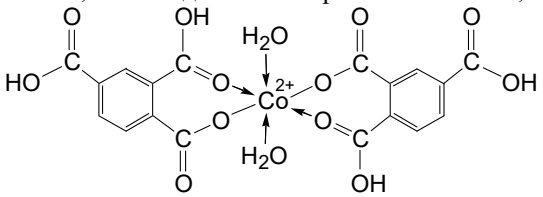
Основными продуктами окисления дурола при 140 °С являются 1,2,4-триметилбензол-3-карбоновая кислота (дуриловая кислота) и изомеры диметилбензолдикарбоновых кислот. Ступенчатое повышение температуры (160, 180 и 220 °С) приводит к увеличению глубины реакции, однако максимальное содержание пиромеллитовой кислоты в продуктах реакции не превышает 50 %.

Побочными продуктами окисления дурола являются бромзамещенные бензолполикарбоновые кислоты, тримеллитовая кислота, фталиды, метилацетат, оксид и диоксид углерода и др.

Фталиды, оксифталиды, метил- и диметилфталевые кислоты, образующиеся при окислении псевдокумола и дурола, тормозят процесс окисления в целом и превращение промежуточных фталевых кислот в целевые продукты (тримеллитовую кислоту при окислении псевдокумола, пиромеллитовую кислоту при окислении дурола) в частности. Например, торможение окисления метилтримеллитовой кислоты, как и в случае окисления метилфталевой кислоты при окислении псевдокумола, обусловлено дезактивацией катализатора продуктами реакции за счет образования нерастворимых комплексов (хелатов).

Увеличение их растворимости на глубоких стадиях окисления достигается вводом HBr в реакционную зону.

В. М. Потехин и В. А. Иванов установили, что метил- и диметилфталевые кислоты, тримеллитовая и пиромеллитовая кислоты с ионами Co(II) и Mn(II) образуют хелатные комплексы, практически не проявляющие каталитическую активность при окислении и выпадающие в осадок. Структура некоторых комплексов (хелатов) была подтверждена элементным и спектральным анализами, а также доказана встречным синтезом, например:



Для проведения в промышленности селективного окисления полиметилбензолов в соответствующие ароматические поликарбоновые кислоты предлагается высокопроизводительный секционированный кожухотрубчатый газлифтный реактор, в котором можно регулировать температуру и расход окислителя – молекулярного кислорода, катализатора и HBr по высоте аппарата.

14.1.4. ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ. ПРОИЗВОДСТВО АЦЕТАЛЬДЕГИДА

Ф. Филлипсом в 1894 г. впервые было показано, что этилен восстанавливает соли палладия, например $PdCl_2$, до металлического палладия, окисляясь при этом до ацетальдегида. Однако эта стехиометрическая реакция не получила применения. Только в 1959 г. Дж. Смитом и В. Хафнером в Германии был разработан каталитический способ получения ацетальдегида из этилена («Вакер»-процесс). Так, при пропускании этилена через водный раствор, содержащий хлорид палладия(II), протекает реакция

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O + PdCl_2 \longrightarrow CH_3CHO + 2HCl + Pd$$

При наличии в растворе хлорида меди(II) палладий регенерируется в соответствии с уравнением:

$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow 2CuCl + PdCl_2$$

Хлорид меди(I) далее окисляется молекулярным кислородом:

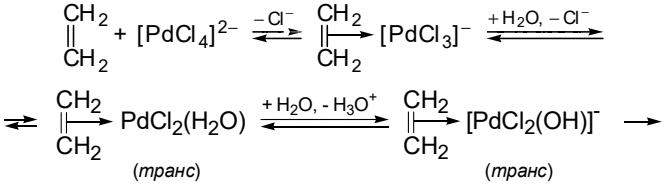
$$4CuCl + O_2 + 4HCl \longrightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O$$

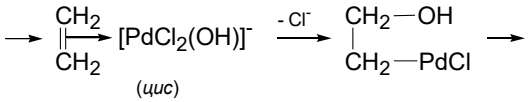
Заслуга разработчиков процесса заключалась главным образом в создании окислительно-восстановительной системы, в которой палладий(0) быстро окисляется в палладий(II), и таким образом реакция окисления этилена по палладию(II) оказывается не стехиометрической, а каталитической:

$$CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{Pd(II),\ Cu(II)} CH_3CHO$$

Синтез ацетальдегида окислением этилена на катализаторе $PdCl_2/CuCl_2$ приводит к выходу альдегида свыше 95 %.

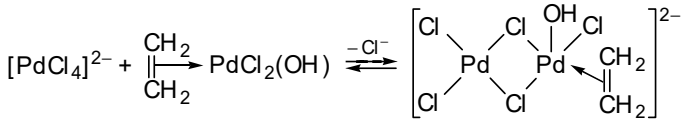
Механизм окисления этилена в присутствии хлорида палладия(II) в водной среде включает промежуточную стадию обратимого замещения хлоридионов в координационной сфере палладиевого комплекса молекулами олефина с образованием π-комплекса, в котором происходит дальнейшее обратимое замещение хлорид-иона в *транс*-положении молекулой воды. Плоско-квадратный комплекс палладия(II) с олефином и водой обратимо отщепляет протон, чем объясняется торможение реакции при больших концентрациях ионов водорода. Торможение реакции высокими концентрациями хлорид-ионов обусловлено первой стадией замещения хлорид-иона в комплексе олефином. Схематично реакцию окисления этилена в ацетальдегид можно представить следующим образом:

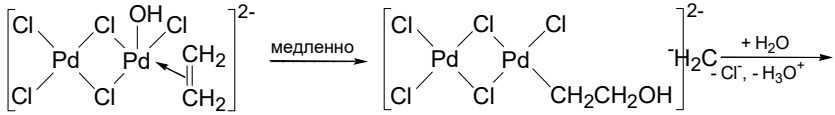


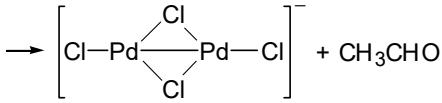


$$\longrightarrow CH_3CHO + Pd(0) + HCl$$

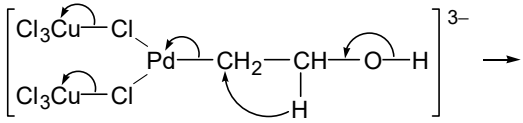
При концентрациях $[(PdCl_4)^{2-}] > 0{,}04$ М число определяющих кинетику элементарных стадий реакций увеличивается. И. И. Моисеевым постулированы следующие дополнительные стадии, в которых участвуют мостиковые структуры:







При высоких концентрациях меди(II) возможно, что хлорид меди(II) участвует в основном процессе окисления этилена без образования Pd(0) через стадию превращения медь(II)–палладий(II)–гидроксиэтильный комплекс:



$$\longrightarrow CH_3CHO + PdCl_2 + 2\,[CuCl_3]^{2-} + H^+$$

Разложение этого комплекса, катализируемое медью, приводит к образованию ацетальдегида и регенерации Pd(II) в каталитическом цикле.

Реакционная способность олефинов изменяется в последовательности:

$$CH_2{=}CH_2 > CH_3{-}CH{=}CH_2 > CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 > CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

В промышленности существуют два варианта технологического оформления процесса окисления этилена в ацетальдегид: одностадийный (карбонилирование этилена и окисление палладия(0) в одном реакторе) и двухстадийный (карбонилирование в одном аппарате, окисление металлического палладия – в другом). Процесс окисления проводится при температуре 90–

120 °С и давлении около 1 МПа. В первом случае в качестве окислителя используется кислород, а во втором – воздух. Скорость окисления, селективность и выход ацетальдегида зависят от условий реакции: состава катализаторного раствора и его кислотности, температуры, соотношения этилена и окисляющего агента (кислорода или воздуха). На практике соотношение $PdCl_2/CuCl_2$ составляет примерно 1:(20÷100).

В России в 1970 г. на Омском заводе синтетического каучука было организовано производство ацетальдегида окислением этилена воздухом по двухстадийной схеме мощностью 270 тыс. т в год. В дальнейшем в связи с недостатками этой схемы была внедрена одностадийная схема.

В настоящее время мировое производство ацетальдегида окислением этилена в присутствии палладиевого катализатора превышает 2 млн т в год.

На рис. 14.5 представлена принципиальная технологическая схема производства ацетальдегида одностадийным окислением этилена.

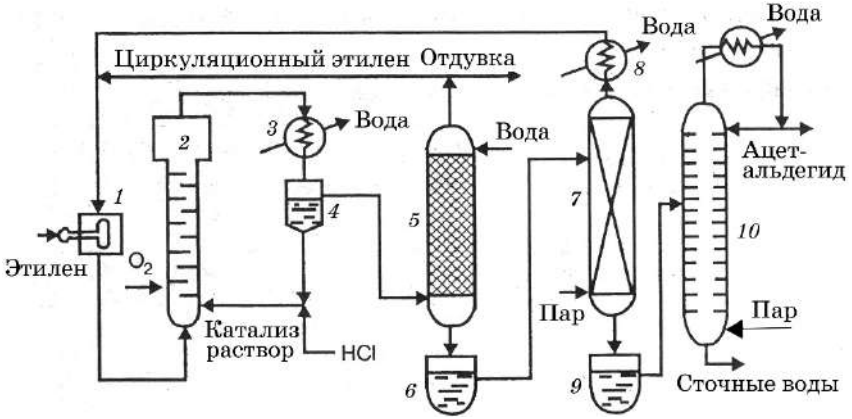


Рис. 14.5. Технологическая схема одностадийного окисления этилена:
1 – смеситель; *2* – реактор; *3* – холодильник-конденсатор; *4* – сепаратор; *5* – водяной скруббер; *6* – сборник конденсата; *7* – отгонная колонна; *8* – обратный конденсатор; *9* – сборник кубового продукта; *10* – ректификационная колонна.

Свежий этилен смешивается с рециркулирующим газом при температуре 90–100 °С, давлении около 1 МПа в смесителе *1* и подается в нижнюю часть барботажного реактора *2*, заполненную катализаторным раствором. В нижнюю часть реактора на высоту около одного метра, где полностью заканчивается поглощение рециркулирующих газов (протекает процесс карбонилирования), вводится технический кислород. Реакционная парогазовая смесь выводится из верхней части реактора и направляется в холодильник-конденсатор *3*, в котором конденсируется вода, содержащая побочные продукты (кротоновый альдегид и др.) и компоненты катализатора. Конден-

сат отделяется в сепараторе *4* и в виде катализаторного раствора возвращается в реактор *2*. Часть катализаторного раствора непрерывно отводится для удаления накапливающихся нежелательных побочных продуктов (на рисунке не показано), вызывающих образование шлама и дезактивацию катализаторного раствора.

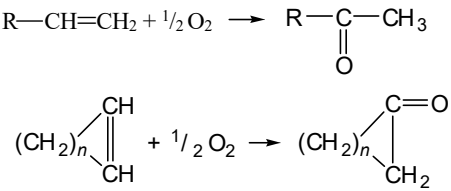
Несконденсировавшаяся парогазовая смесь, содержащая в основном этилен и ацетальдегид, из сепаратора *4* поступает в скруббер *5*, орошаемый водой для извлечения ацетальдегида и других продуктов. Основное количество остаточного газа, в котором присутствуют этилен, немного кислорода и инертные примеси, возвращается на окисление, а часть его выводится для очистки (отдувки).

Конденсат из сборника 6 направляется в отгонную (отпарную) колонну *7*, снабженную обратным холодильником *8*. В колонну подается острый пар для отгонки избытка этилена и кислорода, которые возвращают на окисление.

Сконденсировавшийся кубовый продукт поступает в сборник *9*, а далее подается в ректификационную колонну *10*, в которой острым паром отгоняется ацетальдегид. Большая часть кубовой жидкости колонны *10*, содержащей менее летучие побочные продукты (кротоновый альдегид и др.), направляется на очистку.

Степень превращения этилена за проход 30–50 %.

«Вакер»-процесс применим для окисления большинства моно- и диеновых углеводородов:

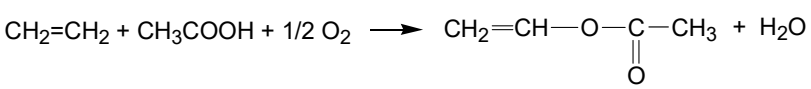


$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + {}^1\!/_2\,O_2 \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO$$

При окислении терминальных олефинов образуются метилкетоны. Так, например, ацетон в промышленности получают путем катализируемого хлоридом палладия(II) окисления пропилена.

Циклические олефины легко окисляются в присутствии палладиевого катализатора в циклические кетоны с хорошими выходами.

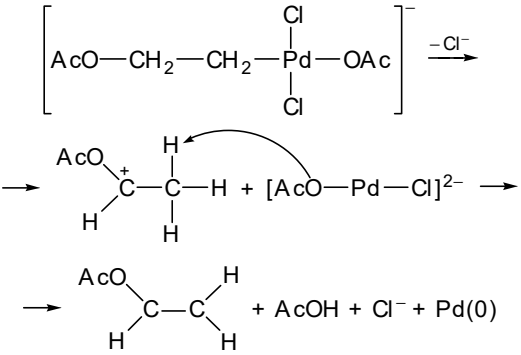
При проведении окисления уксусной кислоты образуется винилацетат:



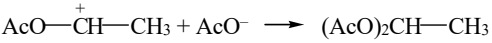
Эта реакция, открытая в 1960 г. И. И. Моисеевым, М. Н. Варгафтиком и Я. К. Сыркиным, легла в основу промышленного метода получения винилацетата. Позже жидкофазный процесс синтеза винилацетата был заменен газофазным с использованием гетерогенного катализатора (Pd на SiO_2, Al_2O_3 или алюмосиликате с добавкой ацетата натрия). Процесс проводится про 160–180 °С, объемное соотношение $CH_3COOH : C_2H_4:O_2 = 8:4:2$ и давлении 0,5–1 МПа. Селективность по винилацетату составляет 92–95 %.

Мировой объем производства винилацетата 7 млн т. в год.

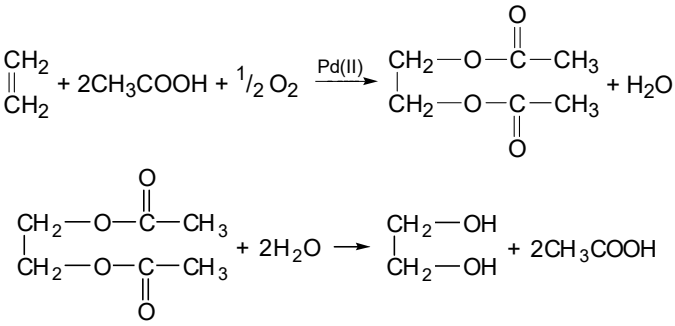
Образование винилацетата окислением этилена в среде уксусной кислоты на палладиевом катализаторе, вероятно, объясняется внутрисферным превращением комплекса следующей структуры:



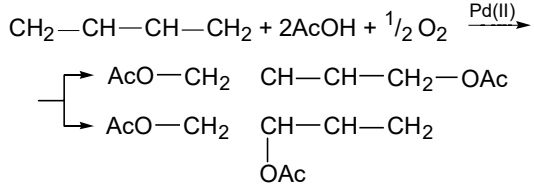
Выход винилацетата существенно зависит от концентрации хлорид-иона. В тех случаях, когда концентрация Cl^- не слишком высока, образуется преимущественно этилидендиацетат:



Ацетоксилированием этилена можно получить диацетат, при гидролизе которого образуется этиленгликоль:



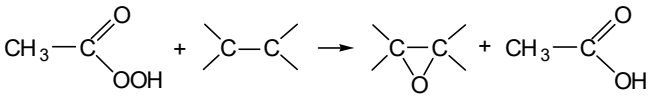
Этот процесс используется в промышленном производстве этиленгликоля. Диацетаты также образуются и при окислении бутадиена:



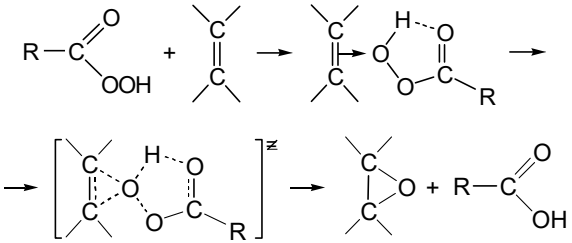
Проведенные в последние годы исследования по окислению и ацетоксилированию ненасыщенных углеводородов в жидкой и паровой фазах на основе палладия показали, что превращения окисляемого субстрата протекают не только с участием комплексов палладия(II), но и катализируются низковалентными формами палладия, а именно: палладием(I) и палладием(0), в особенности коллоидным палладием. Палладий(II) и палладий(0) входят в состав многоатомных палладиевых кластеров. Чаще всего палладий именно в таких соединениях, представляющих собой «ансамбль» из разных валентных форм палладия, обладает большей каталитической активностью, чем моноядерные комплексы палладия(II). Однако механизм реакций, катализируемых кластерами палладия, остается неясным.

14.1.5. ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ. ПРОИЗВОДСТВО ОКСИДА ПРОПИЛЕНА

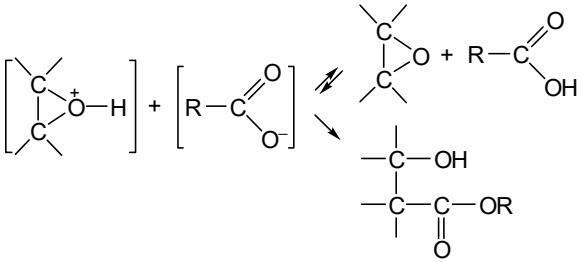
Эпоксидирование олефинов ацилгидропероксидами (перкислотами) впервые было открыто Н. А. Прилежаевым в 1908 г. и называется реакцией Прилежаева:



При изучении механизма эпоксидирования олефинов было установлено, что пероксокислота выступает в качестве электрофильного реагента, взаимодействуя электрофильным атомом кислорода с *π*-электронами олефина:

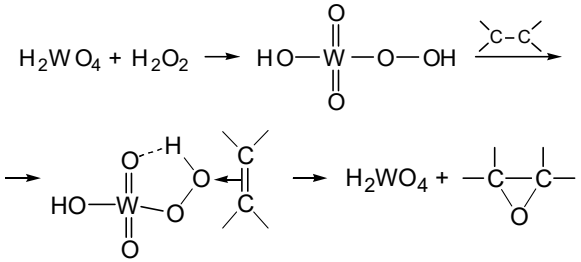


В зависимости от природы олефина и полярности растворителя активированный комплекс может распадаться также с образованием протонированной формы эпоксида, которая далее при взаимодействии с анионом кислоты может переходить в эпоксид или давать моноэфиргликоль:

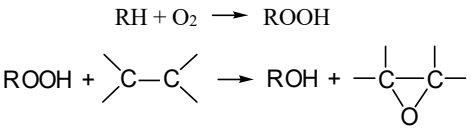


Известны промышленные методы эпоксидирования олефинов с использованием надуксусной кислоты.

Для эпоксидирования водорастворимых соединений с двойной связью (акролеин, аллиловый спирт) было предложено использовать водный раствор пероксида водорода и вольфрамовой кислоты H_2WO_4:



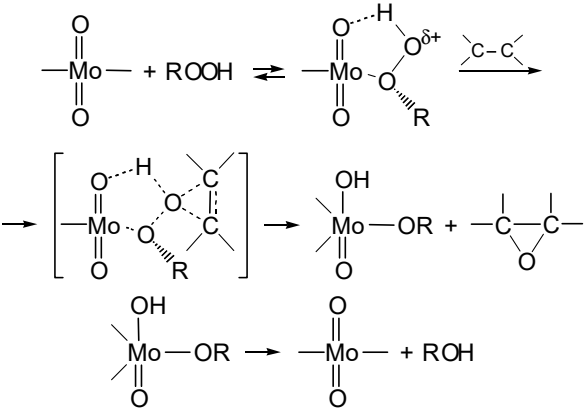
В 1965 г. было открыто эпоксидирование олефинов гидропероксидами, которое в дальнейшем было реализовано в промышленности – «Халкон»-процесс:



Катализаторами эпоксидирования являются комплексы молибдена (например, ацетилацетонат молибдена), вольфрама, ванадия, титана и других переходных металлов, растворимые в реакционной среде. Промышленное применение получил главным образом нафтенат молибдена.

Механизм эпоксидирования олефиновых соединений до настоящего времени остается неизвестным. Полагают, что роль катализатора состоит в

активировании молекулы гидропероксида, который координируется кислородным атомом с переходным металлом, находящимся в одном из высших валентных состояний, например Mo(VI):



Эпоксидирование олефинов проводится промышленно доступными гидропероксидами (гидропероксидами *трет*-бутила, этил-бензола, изопропилбензола). Реакцию осуществляют в жидкой фазе при температуре 90–130 °С и повышенном давлении. Выход эпоксидов, например пропиленоксида при эпоксидировании пропилена гидропероксидом этилбензола, составляет около 95 %.

Образующиеся в ходе реакции кислородсодержащие продукты, в том числе спирт ROH, тормозят эпоксидирование, образуя неактивные комплексы с катализатором.

В стационарных условиях скорость эпоксидирования, например пропилена гидропероксидом этилбензола, описывается уравнением

$$r = \frac{kK_1[\mathrm{Mo^{VI}}][\mathrm{C_3H_6}][\mathrm{ROOH}]}{1 + K_1[\mathrm{ROOH}] + K_2[\mathrm{ROH}] + K_3[\mathrm{H_2O}] + K_4[\mathrm{C_3H_6O}]}$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 – константы равновесия между катализатором и соответственно гидропероксидом, спиртом, водой и оксидом пропилена.

Повышению селективности по гидропероксиду способствует высокая концентрация олефина (повышенное давление по олефину 2,5–4 МПа) и температура 110–130 °С. В этих условиях катализатора берется (1÷5) 10^{-3} моль на моль гидропероксида.

На рис. 14.6. приведена блок-схема производства оксида пропилена каталитическим эпоксидированием пропилена α-фенилэтилгидропероксидом («Халкон»-процесс).

Этилбензол (исходный и возвратный) подается в реактор окисления *1*, снабженный холодильником *2*. Окисление проводится воздухом в барбо-

тажной колонне при температуре около 140 °С и давлении 0,25 МПа в течение 4–6 часов, что соответствует 10–13 %-ной степени конверсии. Основным продуктом окисления является α-фенилэтилгидропероксид. Одновременно за счет разложения гидропероксида образуются в небольшом количестве α-фенилэтанол и ацетофенон.

Оксидат (после охлаждения в холодильнике *2*) поступает в реактор эпоксидирования *3*. В этот же реактор подается пропилен (свежий и возвратный) в 2÷7-кратном избытке по отношению к гидропероксиду.

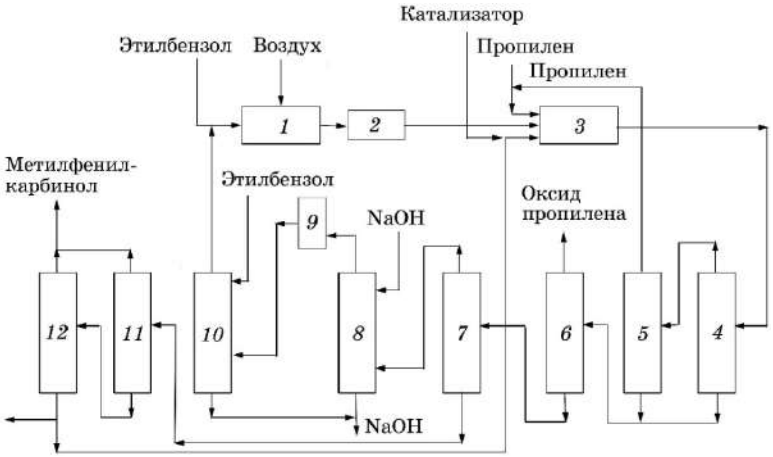


Рис. 14.6. Принципиальная блок-схема эпоксидирования пропилена α-фенилэтилгидропероксидом («Халкон»-процесс):

1 – реактор окисления; *2* – холодильник; *3* – реактор эпоксидирования; *4, 5* – ректификационные колонны отделения пропилена; *6* – колонна ректификации окиси пропилена; *7* – ректификационная колонна отделения этилбензола; *8* – колонна промывания этилбензол NaOH; *9* – колонна отделения воды; *10* – колонна повторного промывания этилбензола водой; *11* – колонна отделения спирта; *12* – колонна выделения катализатора.

Процесс эпоксидирования пропилена протекает в присутствии катализатора (нафтената молибдена) при температуре 110 °С и давлении 2,5 МПа в течение 1,5 часов. За это время происходит практически полная конверсия гидропероксида с селективностью по оксиду пропилена, равной 75 %, по ацетону – 10 %, по фенолу – 1 %.

Реакционная смесь после эпоксидирования, содержащая 19 % пропилена, 55 % этилбензола, 4 % оксида пропилена, 9 % метилфенилкарбинола, 0,2 % фенола и 1,6 % ацетофенола, направляется на регенерацию.

Выделение пропилена проводится в двух последовательных колоннах *4* и *5*. Колонна *4* работает при 38 °С и 0,15 МПа, колонна *5* – при минус 33 °С и 0,08 МПа.

После отгонки пропилена осуществляется ректификация оксида пропилена в колонне *6* при 23 °С и 480 мм рт. ст. Вакуумная колонна *7*, работающая при 30 мм рт. ст., используется для отделения этилбензола, который возвращается на окисление. При этом проводится очистка рециркулируемого этилбензола водным раствором NaOH в колонне *8* с последующим отделением водного слоя в колонне *9* и повторном промывании в колонне *10*.

Кубовый остаток колонны *7* сначала подвергается ректификации в колонне *11* при 150 °С и 10 мм рт. ст. для выделения спирта, а затем в колонне *12* проводится выделение катализатора, который возвращается в реакционную систему.

В описанном процессе оксид пропилена и спирт метилфенилкарбинол образуются в соотношении 1 : 2,3. В промышленности спирт дегидратируют на гетерогенных кислотных катализаторах с получением стирола. При этом на 1 т пропиленоксида получается 2,6–2,7 т стирола.

Мировое производство пропиленоксида в начале XXI в. составило около 10 млн т в год. Пропилеоксид используется при получении полиэфирполилолов (65%), пропиленгликоля (20%), гликолевых эфиров (5%) и др.

14.2. ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Процесс окисления углеводородов в газовой фазе молекулярным кислородом происходит по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением.

Первая работа в этой области относится к концу XIX в. (В. Бон и др.). В дальнейшем благодаря работам отечественных и зарубежных ученых (Н. Н. Семенов и его школа, В. Я. Штерн, А. Б. Налбандян, С. Пиз, Д. Ньюиттон, Б. Льюис, Г. Эльбе, В. Норриш, С. Хиншельвуд и др.) были вскрыты основные закономерности и механизм окисления различных классов углеводородов в газовой фазе.

При газофазном окислении углеводородов условно можно выделить две температурные области, заметно различающиеся по механизму протекания процессов.

Для окисления в области температур 250–400 °С, называемой также областью холодных пламен, характерно образование олефинов, гидропероксидов, спиртов, карбонильных соединений и др. Окисление в этой области протекает как автокаталитическое с появлением люминесценции, а также вспышек или медленно распространяющихся волн свечения в голубой области спектра, получивших названия холодных пламен. Источником света является электронно-возбужденный альдегид. В ходе реакции наблюдается небольшой разогрев реакционной массы, как правило, не превышающий 100–200 °С.

Холодное пламя в дальнейшем сменяется горячим воспламенением, приводящим к выгоранию основной массы углеводородов.

В области температур 300–400 °С наблюдается так называемый отрицательный температурный коэффициент скорости реакции, т. е. увеличение температуры приводит к уменьшению скорости процесса окисления углеводородов.

Окисление углеводородов при температуре свыше 450 °С характеризуется горячим воспламенением углеводородов (режим горения). Основными продуктами являются CO_2 и H_2O, а также CO. Обычно в зависимости от условий процесс переходит в тепловой взрыв или происходит самовоспламенение, сопровождающееся распространением пламени со скоростью до 100–300 м/с или разогревом реакционной массы до 1500–2100 °С. Механизму горения углеводородов можно приписать черты, сходные с чертами механизма горения водорода.

Для углеводородов с числом углеродных атомов больше трех существуют три предела воспламенения по давлению P_1, P_2, P_3; воспламенение происходит при давлении $P_1 < P < P_2$ и $P > P_3$.

Окисление углеводородов в газовой фазе при 300–450 °С (медленное окисление) протекает с разрывом С–С-связи и образованием различных низкомолекулярных кислородсодержащих соединений (альдегидов, кетонов, первичных спиртов и др.). Примерный состав продуктов газофазного окисления этана, пропана, *н*-бутана и изобутана приведен в табл. 14.2.

Среди продуктов окисления также отмечаются непредельные углеводороды и метан. Так, например, при окислении пропана наряду с кислородсодержащими соединениями образуются этилен, пропилен и метан.

Наиболее подробно было изучено окисление метана.

В. И. Веденеевым с соавторами предлагается следующая схема механизма окисления метана при температуре ниже 500 °С и пониженных давлениях (табл. 14.3). Согласно приведенной схеме окисление метана молекулярным кислородом протекает по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением цепей.

ТАБЛИЦА 14.2

Состав продуктов окисления насыщенных углеводородов C_2–C_4, % (мол.) от исходного сырья

Продукты	Исходное сырье			
	Этан	Пропан	*н*-Бутан	Изобутан
Метанол	15–60	25–50	8–25	5–25
Формальдегид	5–20	10–15	5–12	5–10
Ацетальдегид	1–6	11–20	2–10	2–4
Этанол	1–8	2–4	–	–
Ацетон	–	3–7	1–6	15–35
Гликоли	–	–	5–15	1–10
Другие кислородсодержащие соединения	1–4	3–6	7–25	3–27

ТАБЛИЦА 14.3

Механизм окисления метана при низких давлениях (< 1,0 МПа)

	Реакция	A	n	E
1	$CH_4 + O_2 \longrightarrow \dot{C}H_3 + H\dot{O}_2$	10^{-10}	0	234,3
1a	$CH_4 + O_2 \longrightarrow \dot{C}H_3 + H\dot{O}_2$	$6 \cdot 10^{-20}$	0	84,0
2	$\dot{C}H_3 + H\dot{O}_2 \longrightarrow CH_4 + O_2$	10^{-12}	0	0
3	$\dot{C}H_3 + O_2 \longrightarrow CH_3OO^{\bullet}$	$5 \cdot 10^{-13}$	0	0
4	$CH_3OO^{\bullet} \longrightarrow \dot{C}H_3 + O_2$	$2{,}2 \cdot 10^{-13}$	0	131,0
5	$\dot{O}H + CH_4 \longrightarrow \dot{C}H_3 + H_2O$	$1{,}32 \cdot 10^{-17}$	1,92	11,25
6	$2CH_3OO^{\bullet} \longrightarrow 2CH_3O^{\bullet} + O_2$	$1{,}71 \cdot 10^{-13}$	0	0
7	$2CH_3OO^{\bullet} \longrightarrow CH_2O + CH_3OH + O_2$	$7{,}4 \cdot 10^{-14}$	0	0
8	$CH_3OO^{\bullet} + \dot{C}H_3 \longrightarrow 2CH_3O^{\bullet}$	$4{,}5 \cdot 10^{-11}$	0	0
9	$CH_3OO^{\bullet} + H\dot{O}_2 \longrightarrow CH_3OOH + O_2$	$7{,}7 \cdot 10^{-14}$	0	–10,9
10	$\dot{C}H_3 + H\dot{O}_2 \longrightarrow CH_3O^{\bullet} + \dot{O}H$	$3 \cdot 10^{-11}$	0	0
11	$H\dot{O}_2 + H\dot{O}_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	$2{,}2 \cdot 10^{-13}$	0	–5,15
12	$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow C_2H_6$	$3 \cdot 10^{-11}$	0	0
13	$CH_3O^{\bullet} + H\dot{O}_2 \longrightarrow CH_3OH + O_2$	$1{,}7 \cdot 10^{-11}$	0	0
14	$CH_3O^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + \dot{C}H_3$	10^{-12}	0	46,0
15	$CH_3O^{\bullet} + O_2 \longrightarrow CH_2O + H\dot{O}_2$	10^{-13}	0	10,9
16	$CH_3O^{\bullet} + M \longrightarrow CH_2O^{\bullet} + H^{\bullet} + M$	10^{-9}	0	92,0
17	$CH_3OO^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow CH_3OOH + \dot{C}H_3$	10^{-12}	0	90,0
18	$CH_3OO^{\bullet} + CH_2O \longrightarrow CH_3OOH + H\dot{C}O$	$4{,}7 \cdot 10^{-13}$	0	50,2
19	$H\dot{O}_2 + CH_2O \longrightarrow H_2O_2 + H\dot{C}O$	$2 \cdot 10^{-12}$	0	46,0
20	$\dot{C}H_3 + CH_2O \longrightarrow CH_4 + H\dot{C}O$	$1{,}4 \cdot 10^{-12}$	0	29,1
21	$CH_3O^{\bullet} + CH_2O \longrightarrow CH_3OH + H\dot{C}O$	10^{-12}	0	15,1
22	$\dot{O}H + CH_2O \longrightarrow H_2O + H\dot{C}O$	$1{,}25 \cdot 10^{-11}$	0	0,73
23	$H^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow \dot{C}H_3 + H_2$	$1{,}3 \cdot 10^{-11}$	0	49,9
24	$H^{\bullet} + O_2 + M \longrightarrow H\dot{O}_2 + M$	10^{-32}	0	–4,2
25	$H^{\bullet} + CH_2O \longrightarrow H_2 + H\dot{C}O$	$3{,}27 \cdot 10^{-11}$	0	15,4
26	$H\dot{C}O + O_2 \longrightarrow H\dot{O}_2 + CO$	$5{,}5 \cdot 10^{-11}$	–0,4	0
27	$H\dot{C}O + M \longrightarrow H^{\bullet} + CO + M$	$4 \cdot 10^{-10}$	0	71,0

Продолжение табл. 14.3

Реакция	A	n	E
28 $CH_3OOH \longrightarrow CH_3O^{\bullet} + {}^{\bullet}OH$	$4 \cdot 10^{-14}$	0	179,9
29 $H_2O_2 + M \longrightarrow 2{}^{\bullet}OH + M$	$2 \cdot 10^{-7}$	0	190,4
30 ${}^{\bullet}OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H^{\bullet}$	$1{,}06 \cdot 10^{-7}$	2,0	6,23
31 $HO_2^{\bullet} + H_2 \longrightarrow H_2O_2 + H^{\bullet}$	$5{,}6 \cdot 10^{-12}$	0	93,3
32 $CH_3OO^{\bullet} + H_2 \longrightarrow CH_3OOH + H^{\bullet}$	$3{,}6 \cdot 10^{-12}$	0	93,3
33 $CH_3O^{\bullet} + H_2 \longrightarrow CH_3OH + H^{\bullet}$	$3{,}6 \cdot 10^{-12}$	0	41,8
34 ${}^{\bullet}CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_4 + H^{\bullet}$	$3{,}6 \cdot 10^{-12}$	0	45,2
35 $CH_3OO^{\bullet} + CH_3O^{\bullet} \longrightarrow CH_3OOH + CH_2O$	$1{,}5 \cdot 10^{-12}$	0	0
36 $HO_2^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow {}^{\bullet}CH_3 + H_2O_2$	$3 \cdot 10^{-12}$	0	90,0
37 ${}^{\bullet}CH_3 + CH_3OH \longrightarrow CH_4 + {}^{\bullet}CH_2OH$	$3{,}3 \cdot 10^{-13}$	0	41,0
38 $CH_3OO^{\bullet} + CH_3OH \longrightarrow CH_3OOH + {}^{\bullet}CH_2OH$	$5 \cdot 10^{-13}$	0	60,3
39 ${}^{\bullet}CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_2O + HO_2^{\bullet}$	$2 \cdot 10^{-12}$	0	0
40 $CH_3OH + HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + {}^{\bullet}CH_2OH$	$1{,}5 \cdot 10^{-12}$	0	60,3
41 ${}^{\bullet}OH + CH_3OH \longrightarrow H_2O + {}^{\bullet}CH_2OH$	$5{,}7 \cdot 10^{-12}$	0	5,9
42 ${}^{\bullet}OH + CH_3OH \longrightarrow H_2O + CH_3O^{\bullet}$	$1{,}7 \cdot 10^{-11}$	0	13,8
43 $CH_3O^{\bullet} + CH_3OH \longrightarrow CH_3OH + {}^{\bullet}CH_2OH$	$6{,}6 \cdot 10^{-13}$	0	22,2
44 $H^{\bullet} + CH_3OH \longrightarrow H_2 + {}^{\bullet}CH_2OH$	$2{,}2 \cdot 10^{-11}$	0	22,0
45 $H^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow {}^{\bullet}OH + H_2O$	$3 \cdot 10^{-10}$	0	26,4
46 ${}^{\bullet}OH + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$	$3{,}7 \cdot 10^{-12}$	0	2,16
47 $H^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow H_2 + HO_2^{\bullet}$	$1{,}7 \cdot 10^{-11}$	0	20,8
48 $CH_3OO^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow CH_3OOH + HO_2^{\bullet}$	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$	0	54,4
49 $CH_3O^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow CH_3OH + HO_2^{\bullet}$	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$	0	16,7
50 ${}^{\bullet}CH_3 + H_2O_2 \longrightarrow CH_4 + HO_2^{\bullet}$	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$	0	11,7
51 ${}^{\bullet}OH + CO \longrightarrow H^{\bullet} + CO_2$	$2{,}5 \cdot 10^{-17}$	1,3	–3,2
52 $HO_2^{\bullet} + CO \longrightarrow {}^{\bullet}OH + CO_2$	$1{,}7 \cdot 10^{-10}$	0	96,0
53 $CH_3O^{\bullet} + CO \longrightarrow {}^{\bullet}CH_3 + CO_2$	$2{,}6 \cdot 10^{-11}$	0	49,4
54 $2CH_3O^{\bullet} \longrightarrow CH_3OH + CH_2O$	$3 \cdot 10^{-11}$	0	0
55 ${}^{\bullet}CH_3 + CH_3O^{\bullet} \longrightarrow CH_4 + CH_2O$	$2{,}8 \cdot 10^{-11}$	0	0
56 ${}^{\bullet}CH_3 \longrightarrow$ мол. продукты	0,5	0	–

Продолжение табл. 14.3

Реакция	*A*	*n*	*E*
57 $CH_3OO^{\bullet} \longrightarrow$ мол. продукты	0,5	0	–
58 $HO_2^{\bullet} \longrightarrow$ мол. продукты	0,5	0	–
59 $CH_3OOH \longrightarrow$ мол. продукты	$5{,}7 \cdot 10^{-2}$	0	–
60 $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O$	$2{,}85 \cdot 10^{-2}$	0	–
61 $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$	$2{,}85 \cdot 10^{-2}$	0	–
62 $H^{\bullet} + O_2 \longrightarrow \dot{O}H + O$	$3{,}7 \cdot 10^{-10}$	0	70,3
63 $\dot{C}H_3 + O_2 \longrightarrow CH_3O^{\bullet} + O$	$4 \cdot 10^{-11}$	0	121,3
64 $CH_2O + O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet} + H\dot{C}O$	$4 \cdot 10^{-11}$	0	163,0
65 $O + CH_4 \longrightarrow \dot{C}H_3 + \dot{O}H$	$2 \cdot 10^{-10}$	0	45,18
66 $O + CH_2O \longrightarrow \dot{O}H + H\dot{C}O$	$2{,}94 \cdot 10^{-11}$	0	12,8
67 $O + CH_3OH \longrightarrow \dot{O}H + \dot{C}H_2OH$	$1{,}62 \cdot 10^{-11}$	0	18,8
68 $O + H_2O_2 \longrightarrow \dot{O}H + HO_2^{\bullet}$	$1{,}13 \cdot 10^{-12}$	0	16,6
69 $O + H_2O_2 \longrightarrow \dot{O}H + H^{\bullet}$	$1{,}8 \cdot 10^{-20}$	2,8	24,8

П р и м е ч а н и е. Константы скоростей реакций представлены в виде $k = AT^n e^{\frac{-E}{RT}}$. Размерности: E – кДж/моль; A: для мономолекулярных реакций – $с^{-1}$, для бимолекулярных реакций – $см^3 \cdot молекула^{-1} \cdot с^{-1}$, для тримолекулярных реакций – $см^6 \cdot молекула^{-2} \cdot с^{-1}$. Реакции (1а), (56–61) – гетерогенные; константы, приведенные для реакций (56–61), относятся к 728 К.

Окисление метана происходит главным образом через стадию образования метилпероксильных радикалов $CH_3OO^{\bullet}$, которые далее участвуют в реакциях по различным маршрутам. Кинетика процесса характеризуется коротким индукционным периодом (доли секунды) на начальной стадии окисления и последующим быстрым ускорением в развившейся реакции, переходящей в воспламенение. В области максимальной скорости реакции метан в основном (более 90 %) расходуется по реакции (5).

На начальной стадии окисления метана образование свободных радикалов $\dot{C}H_3$ и $HO_2^{\bullet}$ происходит по реакции (1). Образование метилгидропероксида протекает на стадии продолжения цепи по реакциям (3), (17), (18), а обрыв цепи – по бимолекулярной реакции (7). Дополнительное генерирование свободных радикалов связано с распадом гидропероксида – вырожденное разветвление (28), (29).

ТАБЛИЦА 14.4

Оптимальные параметры образования кислородсодержащих соединений при окислении углеводородов C_1–C_4

Углеводород	P, МПа	T, °С	$[C_nH_{2n+2}]/[O_2]$	Конверсия углеводорода, %
Метан	10	450	30	2
Этан	5	360	10	5
Пропан	2	280	1	20
Бутан	0,9	260	1	20

В развившейся реакции, когда наблюдается заметное образование продуктов – метанола, формальдегида и пероксида водорода по различным каналам, образование метилгидропероксида происходит также по быстрым реакциям (18), (38), (48). В разветвлении цепей принимает активное участие не только метилгидропероксид, но также формальдегид и пероксид водорода по реакциям (64) и (29). При этом скорость процесса резко увеличивается, наблюдается саморазогрев реакционной смеси, который может перейти в воспламенение.

Схема механизма окисления метана при высоких давлениях (более 1,0 МПа) существенно не отличается от схемы, представленной в табл. 14.3.

Однако при этом необходимо отметить, что при повышенных давлениях вследствие высокой концентрации метана и медленной диффузии радикалов к стенкам реактора всегда выполняется условие

$$\varphi = k_{17}[CH_4] - k_{57} > 0$$

Поэтому на начальном этапе процесс развивается по цепному разветвленному механизму.

При повышении давления реакционной смеси увеличивается вклад бимолекулярных реакций с участием продуктов [CH_2O, CH_3OH, H_2O_2 реакций (18), (38), (48)], а также реакций квадратичного обрыва цепей (7), (11).

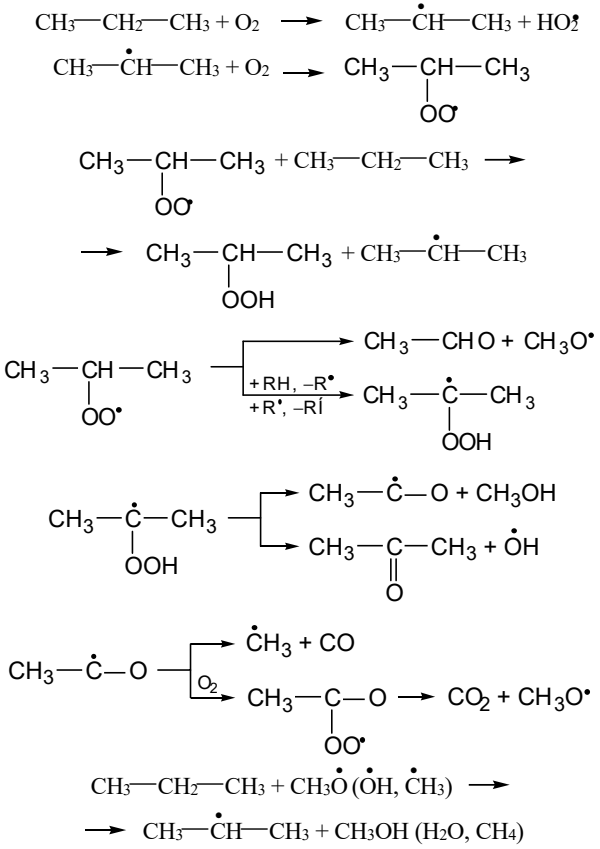
Был проведен количественный анализ модели окисления метана с целью установления механизма образования и превращения основных продуктов – метанола и формальдегида, который сводится к следующему.

В образование и расходование метанола основной вклад вносят реакции (14), (38), (40) и (49). Формальдегид образуется главным образом по реакциям (15) и (39). При этом формальдегид преимущественно образуется не по реакции окисления метанола (39), а в независимых параллельных реакциях, прежде всего в реакции (15). Скорость его образования превышает скорость образования метанола. Однако скорость расходования формальдегида значительно выше скорости расходования метанола, и поэтому на практике наблюдается низкий выход альдегида по сравнению с выходом спирта.

В общем процесс окисления характеризуется умеренной селективностью по кислородсодержащим продуктам (до 70 %) при низкой конверсии (2–3 %).

Отмечается, что при окислении насыщенных углеводородов C_1–C_4 в оптимальных условиях (см. табл. 14.4) может быть достигнута селективность образования кислородсодержащих веществ (спиртов, альдегидов, кетонов, кислот) не менее 50 %.

Повышение давления кислорода приводит к снижению селективности процесса, однако заметно повышается конверсия углеводорода в полезные продукты (≈2 % для метана, этана и 20 % для пропана, бутана, пентана). Образование кислородсодержащих соединений, например, при окислении пропана в газовой фазе, можно представить следующей схемой:



Окисление также протекает и по первичному атому углерода с образованием кислородсодержащих соединений:

$$CH_3—CH_2—CH_2OO^{\bullet} + RH \longrightarrow CH_3—CH_2—CH_2OOH + R^{\bullet}$$

$$CH_3—CH_2—CH_2OO^{\bullet} \longrightarrow CH_3—CH_2O^{\bullet} + CH_2O$$

$$CH_3—CH_2O^{\bullet} \longrightarrow \overset{\bullet}{C}H_3 + CH_2O$$

$$CH_3—CH_2O^{\bullet} + RH \longrightarrow CH_3—CH_2OH + R^{\bullet}$$

$$\overset{\bullet}{C}H_3 + O_2 \longrightarrow CH_3OO^{\bullet} \longrightarrow CH_2O + \overset{\bullet}{O}H$$

Окисление при температуре выше 300 °С сопровождается образованием главным образом олефинов по реакции

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow \text{олефин} + HO_2^{\bullet}$$

Дж. Нокс обнаружил, что на начальных стадиях окисления низших парафиновых углеводородов селективность по олефинам составляет до 80 %. В дальнейшем олефины подвергаются быстрому окислению с образованием альдегидов.

Окисление олефиновых, циклопарафиновых и ароматических углеводородов протекает аналогично по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением цепи. В газовой фазе происходят как мономолекулярные (изомеризация, распад), так и бимолекулярные реакции, приводящие к образованию низкомолекулярных соединений.

Процесс газофазного окисления метана в формальдегид не нашел применения в промышленности вследствие высокой реакционной способности формальдегида.

В различных лабораториях мира ведутся интенсивные исследования окисления метана в метанол при повышенных давлениях.

В промышленности проводят окисление пропана, бутанов и их смесей. Источниками пропана и бутанов являются природные и попутные нефтяные газы, газы нефтепереработки.

Окисление углеводородов C_3–C_4 можно проводить либо воздухом, либо кислородом, получая главным образом кислородсодержащие продукты: формальдегид, ацетальдегид, уксусную кислоту и смесь веществ, которые применяются в качестве растворителей.

Существуют различные технологические схемы окисления углеводородов C_3–C_4 в газовой фазе. Сущность процесса окисления сводится к следующему. Предварительно проводится смешивание воздуха или кислорода с окисляемыми углеводородами или их смесью и затем добавляют рециркулирующий газ. Смесь нагревают до температуры 350–370 °С при давлении 0,7–1,0 МПа и направляют в реактор, представляющий длинную трубу из малоуглеродистой стали. За счет экзотермического эффекта температура в реакционной зоне повышается до 425–455 °С, что является оптимальным для получения кислородсодержащих продуктов. Из реактора газовая смесь поступает на «закалку» и далее в систему разделения и очистки.

Степень превращения исходного сырья за один проход составляет 20–25 %.

Умеренное давление (0,7–1,0 МПа) подавляет образование олефинов и расширяет температурную область, в которой могут быть получены хорошие выходы продуктов. Окисление при высоких давлениях и низких температурах позволяет получить максимум продуктов с тем же числом углеродных атомов в молекуле, что и в исходном углеводороде. Увеличение давления приводит к изменению в составе продуктов в сторону повышения выхода спиртов за счет альдегидов. Так как большинство кислородсодержащих продуктов окисляется легче, чем исходное сырье, то получению высоких их выходов будут благоприятствовать низкое соотношение *кислород* : *углеводород*, время контакта 0,25–2,0 с и небольшая степень конверсии сырья за проход.

В газофазном окислении углеводородов гомогенные катализаторы не нашли широкого промышленного применения.

В последние годы появились работы по газофазному окислению насыщенных углеводородов C_5–C_8. Получаемые кислородсодержащие соединения могут найти применение в различных областях хозяйства в качестве растворителей, химических реагентов, полупродуктов, в производстве поверхностно-активных веществ и т. д.

14.3. ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Гетерогенно-каталитическое окисление молекулярным кислородом органических соединений в газовой фазе широко используется в промышленности. Этим методом окисляют метанол в формальдегид, этилен в этиленоксид, пропилен в акролеин и акриловую кислоту, бензол и нафталин соответственно в малеиновый и фталевый ангидриды. Бензолполикарбоновые кислоты и их ангидриды также получают газофазным окислением на катализаторах.

По аналогии с окислительным аммонолизом метана в синильную кислоту в 1970-е гг. был разработан синтез нитрилов уксусной, акриловой, бензойной и фталевых кислот на основе соответствующих олефиновых и ароматических углеводородов.

С 1980 г. ведутся большие исследования по селективному окислению метана и его низших гомологов в кислородсодержащие соединения и олефины. Например, окислительной димеризацией метана в присутствии оксидов редкоземельных элементов при температуре 600–800 °С при атмосферном давлении получаются этилен и этан. При конверсии метана 20 % селективность по этилену и этану составляет около 80 % (по этилену около 60 %).

Процессы окисления и окислительного аммонолиза характеризуются высокой экзотермичностью. Поэтому при конструировании реакционных аппаратов предусматривается хороший отвод теплоты реакции, ее утилизация и исключение зон перегрева.

На рис. 14.7 представлены различные схемы реакционных аппаратов гетерогенно-каталитического окисления и окислительного аммонолиза.

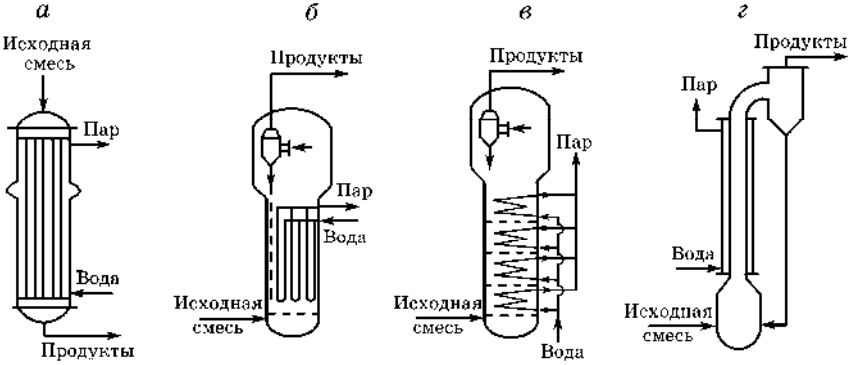


Рис. 14.7. Реакторы гетерогенно-каталитического окисления:

а – трубчатый аппарат со стационарным слоем катализатора; *б* – аппарат с псевдоожиженным слоем катализатора; *в* – аппарат с секционированным слоем псевдоожиженного катализатора; *г* – аппарат с восходящим потоком катализатора.

14.3.1. ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА

Окислением этилена молекулярным кислородом на гетерогенных катализаторах получают этиленоксид:

$$CH_2{=}CH_2 + 0{,}5O_2 \xrightarrow{Ag} H_2C\!-\!CH_2 \quad (O)$$

Прямое каталитическое окисление этилена воздухом в этиленоксид на серебряном катализаторе впервые было осуществлено в 1937 г. фирмой «Юнион Карбайт» (США). В настоящее время в мире производится свыше 12 млн т в год этиленоксида.

Этиленоксид является одним из важнейших многотоннажных продуктов органического синтеза и широко используется для синтеза многих веществ (этиленгликоля, полиэтиленгликолей, моноэфиров этиленгликоля и полиэтиленгликолей, этаноламинов, полимеров и других соединений).

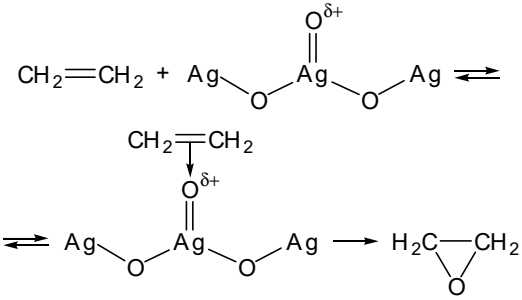
Хлоргидридный метод получения этиленоксида на основе этилена утратил промышленное значение.

Окисление этилена протекает по двум направлениям: до этиленоксида (парциальное окисление) и до $CO_2 + H_2O$ (глубокое окисление).

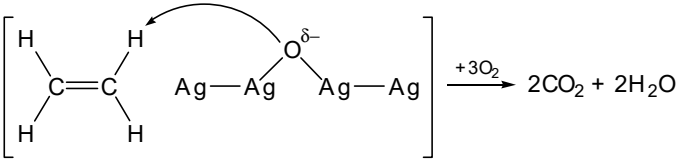
В механизме гетерогенно-каталитического окисления важную роль играет форма адсорбированного кислорода и окисляемых веществ.

Использование спектральных методов позволило установить, что этиленоксид образуется с участием как атомарного кислорода поверхности, так и подповерхностного кислорода, который поддерживает зарядовое состояние серебра Ag^{n+} (возможно Ag^{3+}).

Считают, что «электрофильный» кислород участвует в реакции образования этиленоксида по схеме:

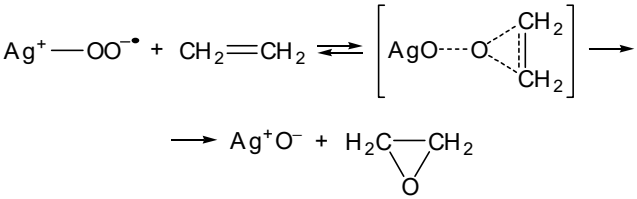


а «нуклеофильный» кислород дает комплекс с этиленом, являющийся промежуточным соединением в реакции глубокого окисления:



Основными предшественниками CO_2 являются ацетаты, формиаты, оксалаты и карбонаты.

Предлагается также альтернативная схема механизма образования оксида этилена путем взаимодействия этилена с молекулярным адсорбированным кислородом на поверхности серебра:

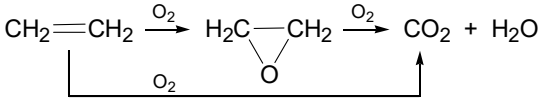


По-видимому, в зависимости от условий реакции и поверхностных свойств катализатора реализуется тот или иной маршрут образования этиленоксида, а возможно, оба маршрута вместе.

Каталитическое окисление этилена в промышленности осуществляют воздухом или кислородом при температуре 220–280 °С и давлении 1–3 МПа. В качестве катализатора используют металлическое серебро (10–15 %),

нанесенное на α-Al_2O_3 с низкой удельной поверхностью. Частичное отравление катализатора хлорсодержащими добавками (например, дихлорэтаном) увеличивает селективность катализатора.

На серебряном катализаторе из всех возможных путей при окислении преимущественно происходит образование этиленоксида и полное окисление этилена в CO_2 и H_2O. Установлено, что CO_2 образуется как из этилена, так и из этиленоксида:



Скорость окисления этиленоксида в CO_2 и H_2O достаточно высока, что обуславливает значительное падение селективности при повышении степени превращения этилена и температуры реакции (выше 280 °С).

При оптимальных условиях проведения процесса окисления этилена воздухом селективность образования оксида этилена составляет 60–65 %, а при окислении кислородом – 70–75 %.

Ввиду значительной зависимости селективности от степени превращения этилена и большого теплового эффекта в промышленности наибольшее распространение получили трубчатые реакторы, охлаждаемые водным конденсатом под давлением или другими теплоносителями. Реакторы с псевдоожиженным слоем катализатора не получили применения.

Необходимо отметить, что производство этиленоксида окислением этилена кислородом имеет высокие экономические показатели, превосходящие способ, основанный на применении воздуха.

При создании технологии процесса окисления этилена в этиленоксид необходимо учитывать, что этилен и этиленоксид с кислородом образуют в широких пределах концентраций взрывоопасные смеси.

Технологическая схема окисления этилена в этиленоксид техническим кислородом приведена на рис. 14.8.

Свежий этилен и кислород перед поступлением в трубчатый реактор, заполненный серебряным катализатором, смешивается с рециркулирующим газом, подогретым в теплообменнике *2* реакционными газами. Поступающая на окисление смесь содержит 20–30 % об. этилена, 7–8 % об. кислорода и 4–5 % об. диоксида углерода, а также инертные газы (азот, аргон и др.). Процесс окисления сильно экзотермичен, поэтому теплота реакции снимается водяным конденсатом с выработкой в парогенераторе пара с давлением около 2 МПа. Температура в реакционной зоне поддерживается в интервале 250–270 °С, давление около 2 МПа и объемная скорость 4000–10 000 $ч^{-1}$.

Реакционные газы, выходящие из верха реактора и содержащие около 2 % об. этиленоксида, охлаждаются в теплообменниках *2, 4* и поступают в

абсорбер *5* на полное улавливание оксида этилена и частично диоксида углерода. Газ после абсорбера разделяют на два потока: один поступает непосредственно на рециркуляцию, а другой – в абсорбер *6* на очистку от CO_2 водным раствором поташа. Очищенный газ используется в рецикле для процесса окисления.

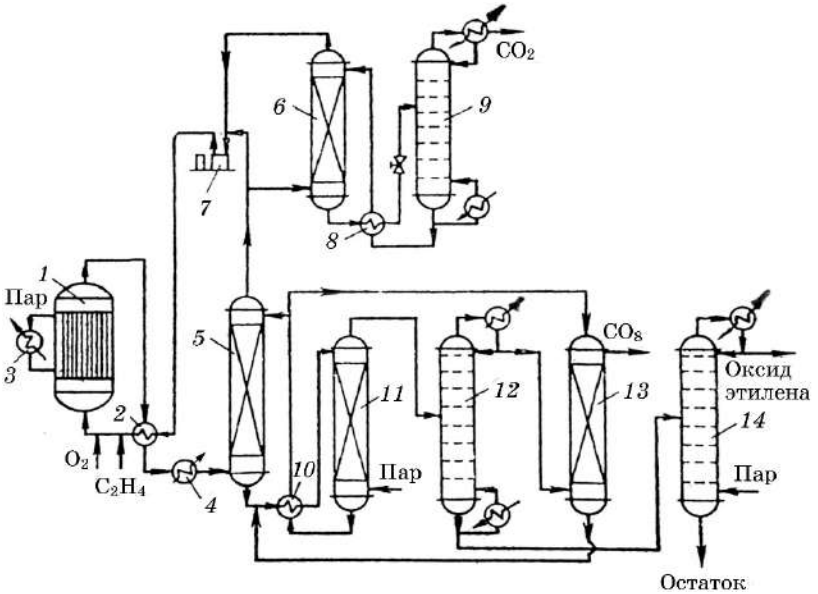


Рис. 14.8. Принципиальная технологическая схема окисления этилена в этиленоксид техническим кислородом:

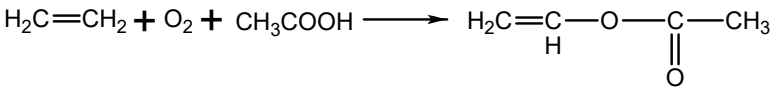
1 – реактор; *2, 4, 8, 10* – теплообменники; *3* – парогенератор; *5, 6, 13* – абсорберы; *7* – циркуляционный компрессор; *9* – десорбер; *11* – отпарная колонна; *12, 14* – ректификационные колонны.

Насыщенный углекислотой раствор поташа подвергается регенерации: подогревается в теплообменнике *8*, дросселируется до 0,5 МПа, и при нагревании в десорбере *9* отгоняется диоксид углерода.

Выделение этиленоксида из водного раствора куба колонны *5* проводится в отпарной колонне *11*, в которой отгоняется этиленоксид, CO_2 и часть воды.

Пары отпарной колонны направляют на ректификацию в колонну *12* для выделения диоксида углерода и частично этиленоксида. Последний поглощают из газа водой в абсорбере *13*, возвращая водный раствор в колонну *11*. Кубовая жидкость колонны *12* используется для ректификации в колонне *14* для получения чистого этиленоксида.

При гетерогенно-каталитическом окислении этилена молекулярным кислородом на палладиевом катализаторе в среде уксусной кислоты образуется винилацетат.



В промышленных условиях процесс окисления, реализованный в 1967 г., осуществляется при 160–180 °С и 0,5–1,0 МПа окислением этилена, кислорода и паров уксусной кислоты через слой катализатора (0,1–0,2% палладия на оксиде алюминия или силикагеля с добавкой соли щелочного металла, например, ацетата натрия). Объемное соотношения $CH_3COOH : C_2H_4 : O_2 = 8:4:1$. Конверсия реагентов за один проход составляет 15–30% на уксусной кислоте, 10–15% по этилену и 60–70% по кислороду. Селективность по винилацетату 91–92%. Окисление проводят с использованием чистого кислорода, а не воздуха, так как процесс осуществляется при рециркуляции реагентов (требуется отсутствие инертов в паровой фазе).

Побочным продуктом в основном является диоксид углерода. В небольших количествах образуется ацетальдегид, этилацетат, этилидендиацетат, полимеры.

Механизм окисления этилена в винилацетат на гетерогенном катализаторе аналогично гомогеннокаталитическому окислению этилена в уксусной кислоте на катализаторе $PdCl_2$.

Принципиальная технологическая схема парофазного окисления этилена в винилацетата представлена на рис. 14.8а.

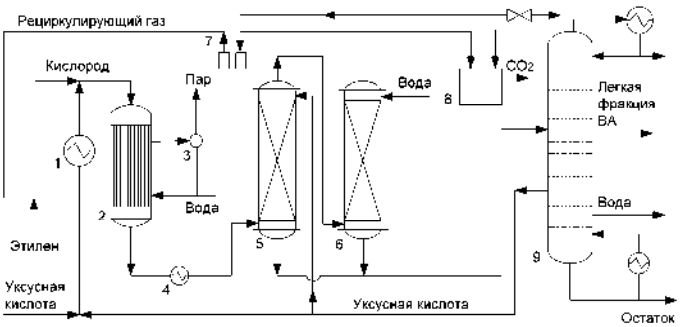


Рис. 14.8а. Технологическая схема синтеза винилацетата из этилена:
1 – паровой нагреватель; *2* – реактор; *3* – паросборник; *4* – холодильник; *5, 6* – скрубберы; *7* – циркуляционный компрессы; *8* – блок карбонатной очистки из диоксида углерода; *9* – система ректификационных колонн.

Смесь свежих и рецирциркулирующих этилена и уксусной кислоты подогревается в паровом подогревателе *1*, смешивается с кислородом и направляется в верхнюю часть трубчатого реактора *2* со стационарным слоем катализатора. Теплота реакции отводится в теплообменнике с получением водяного пара в сборнике *3*. Продукты реакции выводятся с низа реактора, охлаждаются в холодильнике *4* и направляются на промывку в последовательно соединенные скрубберы *5* и *6* для улавливания винилацетата рециркулирующей уксусной кислотой (в скруббере *5*) и уксусной кислоты водой (в скруббере *6*). Большая часть промытого газа направляется обратно на окисление, а другая часть используется для выделения диоксида углерода в блоке карбонатной очистки *8*. Блок содержит абсорбер для извлечения CO_2 горячим раствором поташа и десорбер, в котором отдувается из насыщенного раствора поташа диоксид углерода.

Смесь жидких продуктов из куба скрубберов *5* и *6* направляется в систему ректификационных колонн (на рисунке показана одна колонна) для выделения товарного винилацетата уксусной кислоты, воды и тяжелых продуктов. Последние направляются на сжигание.

Необходимо заметить, что до 1967 г. винилацетат в промышленности получали главным образом ацетоксилированием ацетилена на гетерогенном катализаторе (например, ацетате цинка), нанесенном на пемзу, Al_2O_3, SiO_2.

14.3.2. ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНА

Окислением пропилена на гетерогенных катализаторах получают акролеин и акриловую кислоту:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+O_2} CH_2{=}CH{-}CHO$$

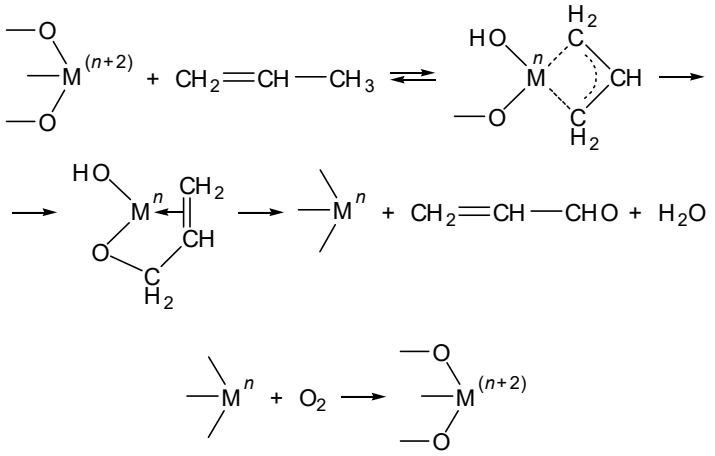
$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+O_2} CH_2{-}CH{-}CHO \xrightarrow{+O_2} CH_2{-}CH{-}COOH$$

Акролеин применяется для получения акриловой кислоты и ее эфиров, аллилового спирта, синтетического глицерина и других веществ. Эфиры акриловой кислоты используют в реакциях полимеризации и сополимеризации для получения полимеров с заданными свойствами.

Реакция окисления пропилена на $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$ протекает через образование π-аллильного комплекса. Предшественником π-аллильного комплекса является π-олефиновый комплекс.

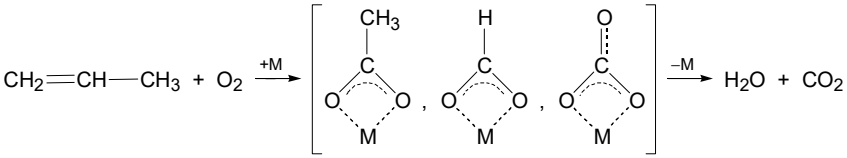
Центрами адсорбции олефина в виде π-комплексов на оксидах могут быть не только ионы металлов, но и поверхностные кислотные центры бренстедовского типа.

Окислительное превращение пропилена в акролеин можно представить схемой:

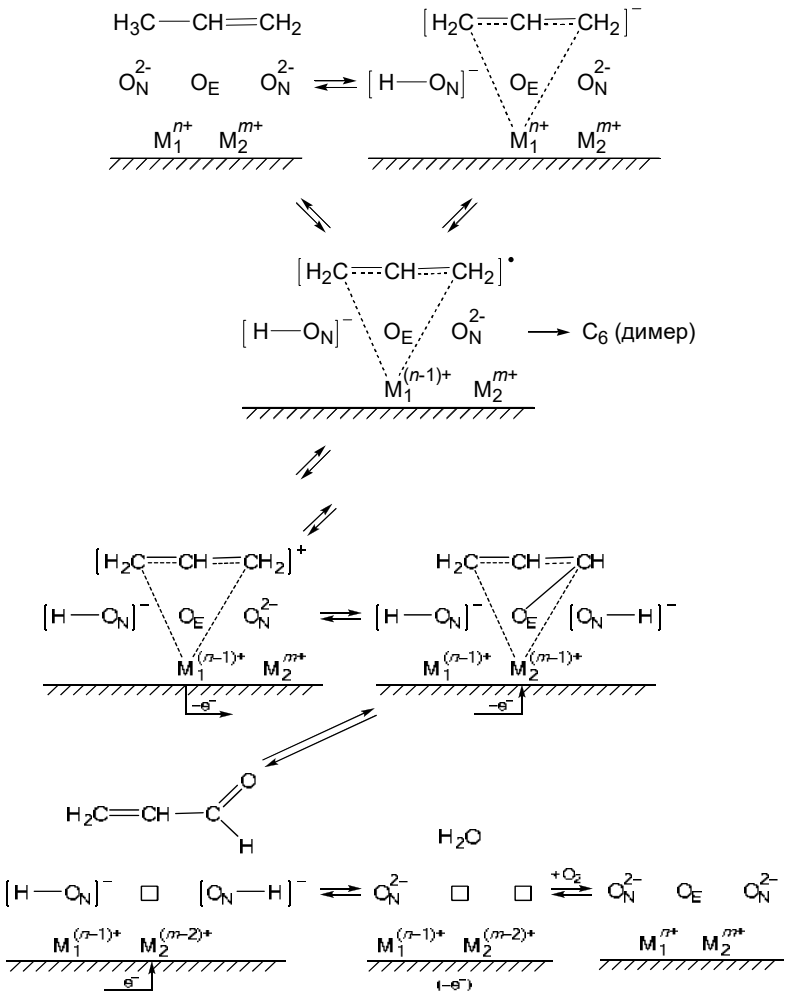


Окисление пропилена происходит на молибдате висмута (Bi_2MoO_6 и $Bi_2Mo_3O_{12}$).

Образование продуктов глубокого окисления протекает через стадию превращения карбонатно-карбоксилатных комплексов на поверхности катализатора:



Г. К. Боресков и В. Д. Соколовский приводят более детальную схему стадийного механизма парциального окисления пропилена в акролеин на молибденсодержащих катализаторах:



где O_N^{2-} – нуклеофильный кислород; O_E – электрофильный кислород решетки катализатора.

Олефин активируется путем диссоциации С–Н-связи с участием нуклеофильного кислорода O_N^{2-} поверхности катализатора. Образование кислородсодержащего соединения происходит при присоединении кислорода, обладающего электрофильными свойствами (O_E). Этот кислород должен быть связан с высокозарядным катионом. Существенное значение имеет заряд промежуточного аллильного комплекса.

Работами ИХФ им. Н. Н. Семенова показано, что использование многокомпонентных катализаторов при окислении пропилена позволяет повысить селективность процесса. Основу катализатора составляет молибдат висмута.

Приводится обобщенная кинетическая схема механизма окисления пропилена (изобутилена) молекулярным кислородом на многокомпонентном катализаторе.

1) $O_2 + X \rightleftarrows O_{абс}$;

2) $O_{адс} + \square_0 \rightarrow X + O_L$;

3) $O_L \rightarrow O'_L$;

4) $C_3H_6 + Z \rightleftarrows C_3H_{6,\,адс}$;

5) $C_3H_{6,\,адс} + O'_L \rightarrow C_3H_4O + \square_0$;

6) $C_3H_{6,\,адс} + O_{адс} \rightarrow CO_2 + CO + Z + X$,

где X – центр адсорбции кислорода; Z – центр адсорбции олефина; O_L – подвижный кислород решетки вблизи центров адсорбции кислорода; O'_L – подвижный кислород вблизи центров реакции; $\square_0$ – вакансии кислорода в поверхностных слоях катализатора.

Представленной кинетической схеме отвечают уравнения скорости накопления акролеина, образования моно- и диоксида углерода.

$$r_{C_3H_4O} = \frac{k_2K_1P_{O_2} \cdot k_5K_4P_{C_3H_6}}{k_2K_1P_{O_2} + k_5K_4P_{C_3H_6}} - k_7P_{C_3H_4O},$$

$$r_{CO} = k_{6(CO)}P_{C_3H_6} \cdot P_{O_2} + k_{7(CO)} \cdot P_{C_3H_4O} \cdot P_{O_2},$$

$$r_{CO_2} = k_{6(CO_2)}P_{C_3H_6}P_{O_2} + k_{7(CO_2)}P_{C_3H_4O} \cdot P_{O_2},$$

где $k_6 = k_{6(CO)} + k_{6(CO_2)}$, $k_7 = k_{7(CO)} + k_{7(CO_2)}$.

Окисление пропилена в акролеин проводят воздухом или техническим кислородом при температуре 320–500 °С и давлении 0,1–1 МПа с добавлением водяного пара (25–50 %), который способствует повышению селективности реакции и предотвращает образование взрывоопасных газовых реакционных смесей.

В качестве катализаторов используют оксиды металлов (например, $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$; $Bi_2O_3 \cdot MoO_3 \cdot P_2O_5$), содержащие промоторы (оксиды теллура и меди). На этих катализаторах достигается высокая селективность (до 90 %) при малом времени контакта (1–2 с) и температуре 400–500 °С.

Катализатор молибдат висмута был разработан Р. К. Грасселли на фирме Sohio (США) в 1960 г.

Побочными продуктами окисления являются ацетальдегид, ацетон, уксусная и акриловая кислоты, CO и CO_2.

Реакцию проводят главным образом в трубчатых реакторах со стационарным слоем катализатора, охлаждаемого расплавом солей.

Для получения акриловой кислоты используют одностадийный процесс окисления пропилена в акриловую кислоту и двухстадийный процесс: окисление пропилена в акролеин и окисление акролеина в акриловую кислоту. Двухстадийная схема получила наибольшее распространение, так как существенно повышается селективность образования акриловой кислоты.

На стадии окисления акролеина в акриловую кислоту используют висмутмолибденовые катализаторы с различными промоторами (теллур, кобальт и др.). Реакцию проводят при температуре 200–300 °С при времени контакта 0,5–2 с, что обеспечивает селективность выше 90 %.

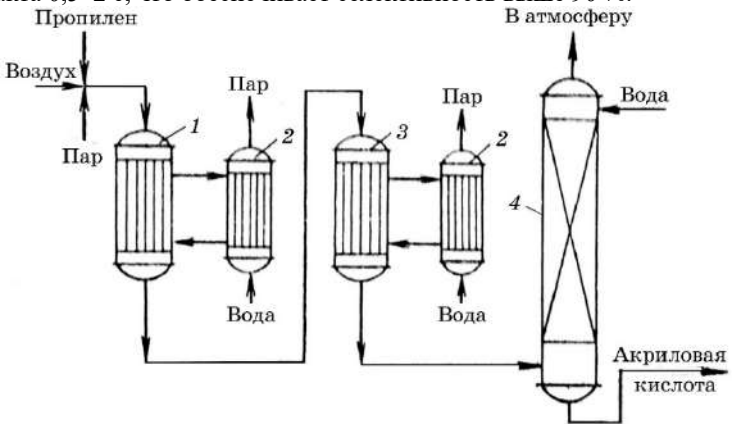


Рис. 14.9. Технологическая схема двухстадийного процесса окисления пропилена в акриловую кислоту:

1 – реактор первой стадии; *2* – котел-утилизатор; *3* – реактор второй стадии; *4* – абсорбер.

Технологическая схема двухстадийного процесса окисления пропилена в акриловую кислоту приведена на рис. 14.9.

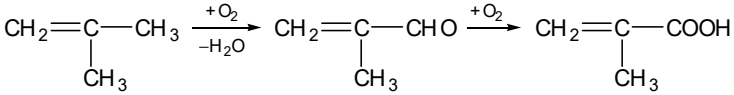
Исходное сырье – смесь пропилена, воздуха и водяного пара при объемном соотношении (в %) (4÷7) : (50–70) : (25–40) поступает в реактор *1* первой стадии окисления. В трубчатом реакторе при температуре 300–400 °С происходит образование главным образом акролеина. Реакционные газы далее направляются в трубчатый реактор второй стадии, где при температуре 250–300 °С идет превращение акролеина в акриловую кислоту.

Так как процесс окисления экзотермический, то теплота реакции отводится в котел-утилизатор *2* с использованием в качестве теплоносителя расплава неорганических солей. В котле-утилизаторе вырабатывается пар, используемый на установке.

Горячие реакционные газы подвергаются охлаждению в водяном абсорбере *4*, где происходит поглощение акриловой кислоты. Отработанный газ сбрасывается в атмосферу.

Выделение акриловой кислоты из водных растворов осуществляется экстракцией полярными низкокипящими органическими растворителями с последующей ректификацией. В верху ректификационной колонны отводится растворитель, а из куба акриловая и уксусная кислота – побочный продукт окисления пропилена. Выход акриловой кислоты составляет 80–85 %.

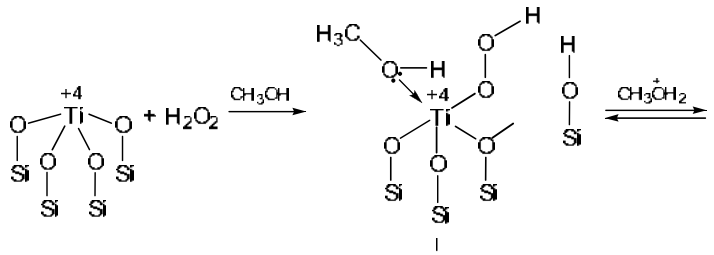
Аналогично окислению пропилена в промышленности на гетерогенных катализаторах проводят окисление 2-метилпропена в метакролеин и метакриловую кислоту:

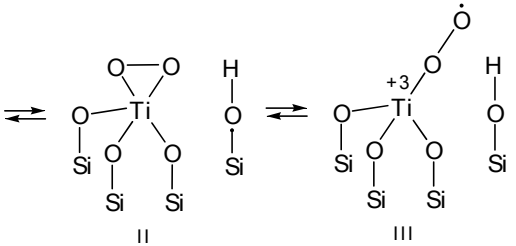


Стадия окисления метакролеина в метакриловую кислоту менее селективна, чем при окислении акролеина в акриловую кислоту. При 250–300 °С, атмосферном давлении и степени превращения метакролеина 80–90 % селективность по метакриловой кислоте не превышает 80 %.

В конце XX в. в промышленности получило развитие окисление пропилена в пропиленоксид пероксидом водорода в метаноле в присутствии гетерогенного титан-силикалитного катализатора при температурах 40–80 °С под давлением не выше 1,0 МПа. Селективность процесса выше 96 % практически при полной конверсии H_2O_2. Реакция сильно экзотермическая.

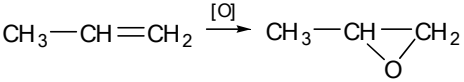
При взаимодействии пероксида водорода и метанола на поверхности титан-силикалитного катализатора образуются гидропероксидные (I), пероксидные (II) и супероксидные (III) группы:





II III

В дальнейшем пропилен эпоксидируется активированным кислородом в комплексах (I, II, III) с образованием продукта:



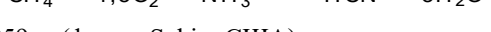
Технология процесса была разработана фирмами BASF и Dow.

Эпоксидированию на титан-силикалитном катализаторе подвергаются и высшие олефины, ненасыщенные соединения с функциональными группами.

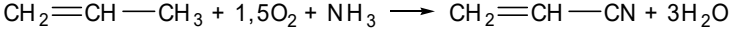
14.3.3. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ ПРОПИЛЕНА

Окислительный аммонолиз – это окисление углеводородов молекулярным кислородом в присутствии аммиака:

Впервые окислительный аммонолиз был реализован Л. Андрюсовым в 1930-х гг. на примере метана:



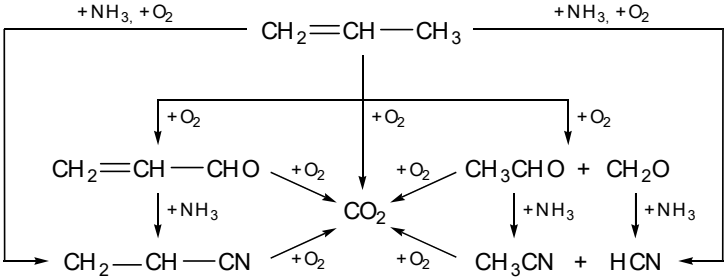
Позже, в 1959 г. (фирма Sohio, США) в промышленность был внедрен метод окислительного аммонолиза пропилена с целью получения акрилонитрила – промышленного продукта при синтезе акрилатов, акриламида и других веществ:



Процесс окислительного аммонолиза пропилена проводят в реакторах со взвешенным слоем катализатора (на основе висмутфосформолибденового катализатора с добавками различных оксидов Co, Ni, As, Te и др.) при температуре 370–500 °C и давлении 0,2–1,4 МПа. Селективность по акрилонитрилу составляет 80–85 %. Побочными продуктами являются синильная кислота и ацетонитрил, которые получают как товарные продукты.

В промышленности также используются трубчатые реакторы со стационарным слоем катализатора.

Образование промежуточных и конечных продуктов можно представить следующей схемой:



Механизм окислительного аммонолиза пропилена достаточно сложен и далек от полной ясности. Можно полагать, по крайней мере в первом приближении, что процесс протекает по двум маршрутам. По одному маршруту на поверхности катализатора происходит окисление пропилена в акролеин, который затем по реакции с аммиаком образует акрилонитрил:

$$CH_2{-}CH{-}CH_3 \xrightarrow{+O_2} CH_2{-}CH{-}CHO \xrightarrow[-H_2O]{+NH_3} CH_2{-}CH{-}CN$$

По другому маршруту на поверхности катализатора из пропилена образуется π-аллильный комплекс, который по реакции с аммиаком и его промежуточными формами (содержащими группы $-NH_2$, $\rangle NH$) с участием катионов висмута и молибдена, ионов кислорода кристаллической решетки через ряд окислительно-восстановительных стадий превращается в акрилонитрил с высокой селективностью.

Как и в случае пропилена, окислительным аммонолизом производят динитрилы *изо*- и *тере*-фталевой кислот из *м*- и *п*-ксилола или их смесей.

Наиболее эффективными катализаторами для этого процесса оказались смеси оксидов ванадия и хрома, ванадия и молибдена, ванадия, титана, молибдена и висмута. Реакцию проводят при температуре 350–480 °С и атмосферном давлении в реакторах со стационарным или взвешенным слоем катализатора.

Принципиальная технологическая схема окислительного аммонолиза пропилена представлена на рис. 14.10.

Исходное сырье – пропиленовая фракция и аммиак, находящийся в жидком состоянии, испаряют в аппаратах *1* и *2* и в виде смеси направляют в нижнюю часть реактора *3*, в котором катализатор находится в псевдоожиженном состоянии. Для окисления в низ реактора также подается воздух, при этом поддерживается объемное соотношение $C_3H_6 : NH_3 : O_2$ в пределах $1 : (0{,}9 \div 1{,}1) : (1{,}8 \div 2{,}4)$.

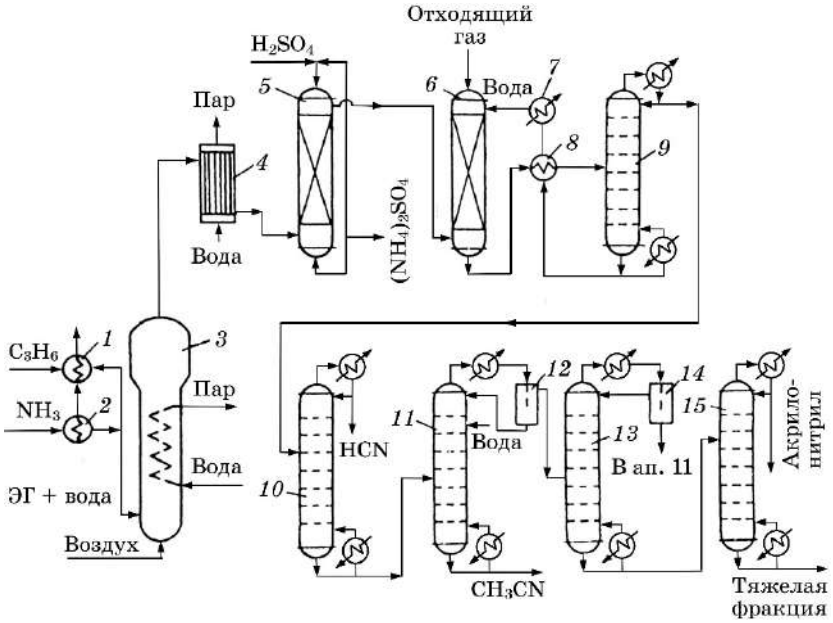


Рис. 14.10. Принципиальная технологическая схема окислительного аммонолиза пропилена:

1, 2, 7, 8 – теплообменники; *3* – реактор; *4* – котел-утилизатор; *5, 6* – абсорберы; *9, 10, 11, 13, 15* – ректификационные колонны; *12* – сепаратор.

Окислительный аммонолиз пропилена проводится при температуре 420–470 °С, давлении около 0,2 МПа и времени контакта ≈6 с, что позволяет обеспечить степень превращения олефина свыше 80 %. Основным продуктом реакции является акрилонитрил, побочными – ацетонитрил и синильная кислота. Селективность процесса по акрилонитрилу составляет 80–85 %. Для поддержания температурного режима в реакционной зоне в реакторе имеются встроенные теплообменники для снятия теплоты реакции, охлаждаемые кипящим водяным конденсатом. За счет реакционного тепла генерируется пар высокого давления, используемый на установке.

Реакционные газы, выходящие из верхней части реактора, проходят котел-утилизатор *4*, где генерируется пар среднего давления и далее очищается от аммиака в абсорбере *5* с помощью циркулирующего раствора сульфата аммония, содержащего серную кислоту. После аммиачной очистки газ направляется на абсорбцию водой акрилонитрила, ацетонитрила, синильной кислоты в аппарате *6*. Отходящие газы сбрасываются в атмосферу или дожигаются в печи в зависимости от его состава, а водный раствор продуктов окислительного аммонолиза

пропилена подвергают отгонке смеси нитрилов от воды в отпарной колонне *9*. Смесь продуктов (акрилонитрил, ацетонитрил и синильная кислота) поступает на ректификацию, вода из куба колонны *9*, пройдя через теплообменную систему, возвращается в абсорбер *6*.

На стадии разделения смеси нитрилов во избежание полимеризации акрилонитрила к смеси добавляют ингибитор.

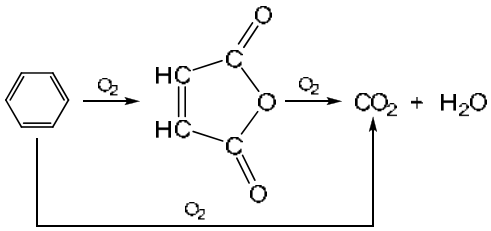
При ректификации в первую очередь отгоняют наиболее летучую синильную кислоту в колонне *10*. Из кубовой жидкости в колонне *11* отгоняют азеотропную смесь акрилонитрил – вода, оставляя в кубе водный раствор ацетонитрила с примесями (циангидриды формальдегида и ацетальдегида).

Водный акрилонитрил подвергают азеотропной осушке в колонне *13*, в которой получают водный и акрилонитрильный слои. Сухой акрилонитрил из куба поступает на ректификацию в колонну *15* с получением акрилонитрила требуемой чистоты.

14.3.4. ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Газофазным гетерогенно-каталитическим окислением ароматических углеводородов в промышленности получают ангидриды ди- и тетракарбоновых кислот (малеиновый и фталевый ангидриды, пиромеллитовый диангидрид), которые находят широкое применение в производстве пластификаторов, полимерных материалов и др.

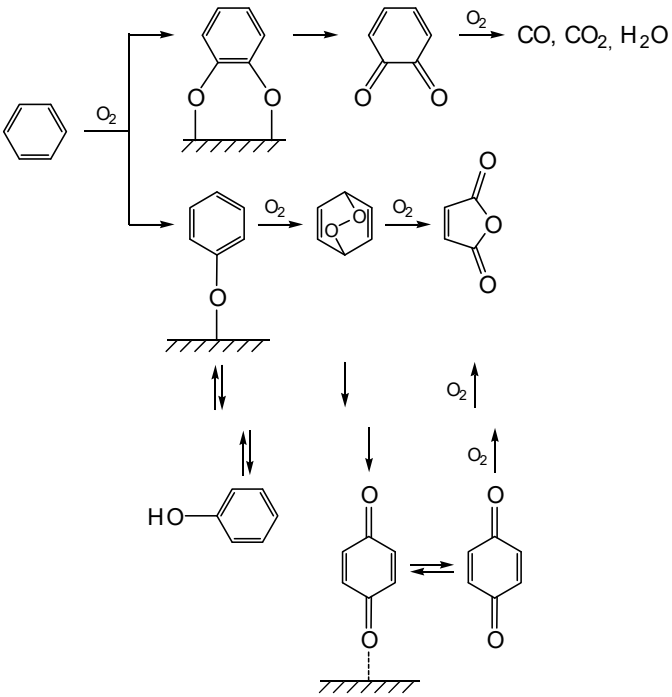
Так, малеиновый ангидрид получают окислением бензола в трубчатом реакторе при температуре 350–400 °С в присутствии смеси оксидов ванадия и молибдена, нанесенных на оксид алюминия:



Выход малеинового ангидрида составляет 70–75 %.

Спектральными методами было показано, что при окислении бензола на поверхности катализатора находятся в адсорбированном состоянии фенол, хинон, малеиновый ангидрид и карбокислоты.

Образование продуктов реакции можно представить следующей схемой:



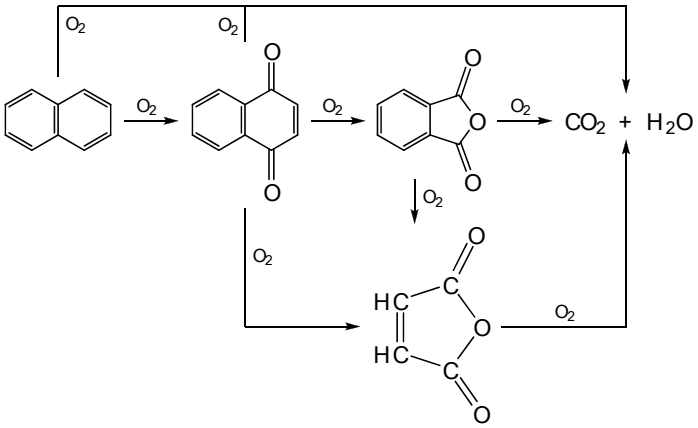
В промышленности малеиновый ангидрид также получают газофазным окислением *н*-бутана на стационарном или псевдоожиженном оксидном ванадий-фосфорном катализаторе (Huntsman, Louza, Scientific, Design).

Мировые мощности по производству малеинового ангидрида составляют около 2,0 млн т в год (Китай, Западная Европа, США, Япония и др.). В России производство малеинового ангидрида составляет несколько десятков тысяч т в год.

Малеиновый ангидрид является одним из востребованных продуктов органического синтеза. Основная доля ангидрида идет на получение ненасыщенных полиэфирных смол (около 50 %) и бутандиона (около 20 %), добавки к смазочным маслам и т. д.

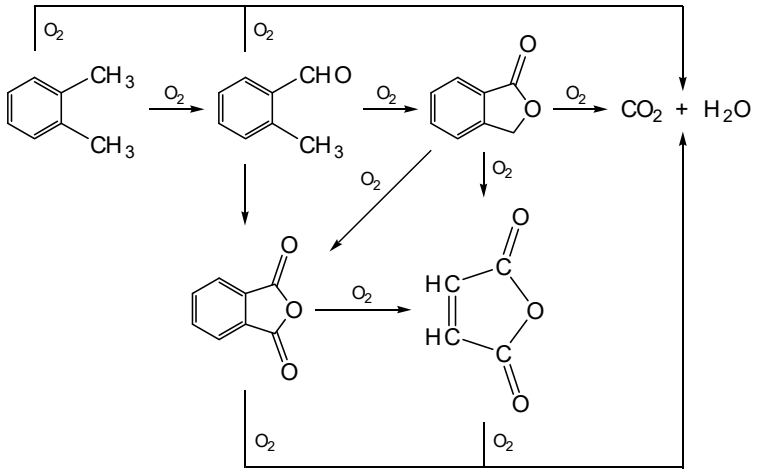
Газофазным окислением нафталина в трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора (V_2O_5 с добавкой K_2SO_4 на силикагеле) при атмосферном давлении и температуре 300–400 °С производят фталевый ангидрид, выход которого составляет около 90 %. Основными побочными продуктами являются малеиновый ангидрид и 1,4-нафтохинон.

Образование фталевого ангидрида можно представить следующей схемой:



В промышленности фталевый ангидрид также получают газофазным окислением *о*-ксилола на ванадиевотитановом катализаторе при 370–400 °С, на котором выход целевого продукта составляет 70–75 %. Кроме того, образуется около 5–8 % малеинового ангидрида.

Окисление *о*-ксилола в соответствующие ангидриды кислот можно представить схемой:



Технологическая схема газофазного окисления нафталина или *о*-ксилола представлена на рис. 14.11.

Расплавленный нафталин при температуре около 100 °С испаряют в паровом испарителе *2* и смешивают с подогретым в аппарате *1* воздухом. Воздух, насыщенный парами нафталина до концентрации 8–10 %, поступает в трубчатый реактор *4* со стационарным слоем катализатора.

Дополнительно подогретый в теплообменнике *3* воздух также подается в реактор *4*. Теплота реакции снимается расплавом солей (например, нитрит-нитратной смесью) с использованием пара высокого давления (до 5 МПа) в котле-утилизаторе *5*.

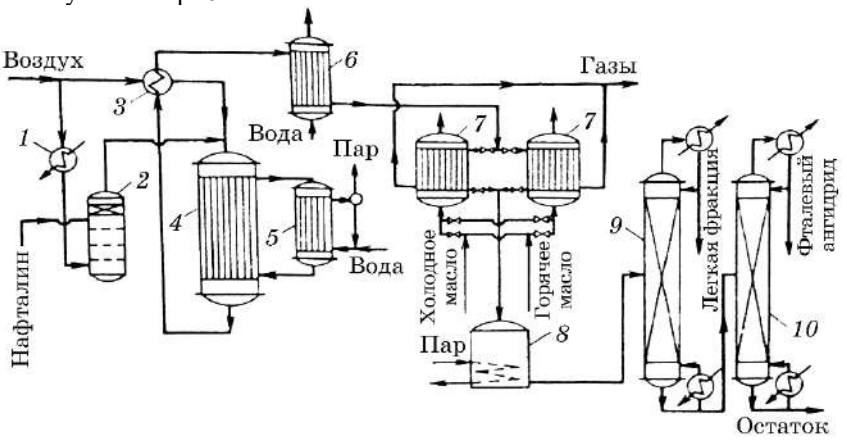


Рис. 14.11. Технологическая схема газофазного окисления нафталина или *о*-ксилола:

1 – подогреватель; *2* – испаритель; *3, 6* – теплообменники; *4* – реактор; *5* – котел-утилизатор; *7* – конденсаторы; *8* – емкость; *9, 10* – ректификационные колонны.

Выходящие снизу из реактора газы охлаждают в системе теплообменников *3, 6* и пропускают через переключающийся конденсатор *7*, в котором происходит конденсация фталевого ангидрида в виде твердых кристаллов. Один такой конденсатор обогревают паром, в то время как в другом происходит накопление фталевого ангидрида в твердом виде. Расплавленный фталевый ангидрид стекает из конденсатора в промежуточную емкость *8* и далее направляется на очистку в две последовательно работающие ректификационные колонны *9, 10*. Легкую фракцию колонны *9* и тяжелый остаток куба колонны *10* сжигают. Из колонны *10* в виде дистиллята выводят чистый фталевый ангидрид.

Остаточный газ после конденсаторов *7* в случае окисления нафталина сжигают в печи, а при окислении *о*-ксилола газ обрабатывают водой в абсорбере с извлечением малеинового ангидрида в виде малеиновой кислоты. Водный раствор кислоты далее поступает в дегидрататор, где при нагревании до 140 °С отгоняется вода. При этом происходит дегидратация малеиновой кислоты до малеинового ангидрида, который очищают перегонкой в вакууме.

Мировой объем производства фталевого ангидрида превышает 3 млн т в год.

Фталевый ангидрид применяется в производстве алкидных смол, пластификаторов, красителей и т. д.

В промышленности предлагается также проводить окисление бензола и его производных связанным кислородом. Институтом катализа им. Г. К. Борескова совместно с американскими исследователями осуществлено селективное гидроксилирование бензола закисью азота в фенол на цеолите Fe–ZSM-5 при температуре 400–450 °С. Селективность по закиси азота составляет 85 %. Гидроксилирующим агентом бензола выступает так называемый α-кислород, образующийся при разложении закиси азота на активных центрах цеолита с участием железа, по-видимому, биядерный комплекс Fe……O……Fe.

Итальянские исследователи в 1980-е гг. предложили титан-силикалитный катализатор (TS-1) для промышленного процесса гидроксилизирования фенола пергидролем при температуре ниже 100 °С с получением эквимолярной смеси пирокатехина и гидрохинона. Процесс проводится в избытке фенола ($C_{C_6H_5OH} : C_{H_2O_2} > 3$) и в присутствии растворителя (ацетон, вода).

14.3.5. ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА

Первые прикладные исследования по гетерогенно-каталитическому окислению метанола относятся к 80-м гг. XIX в. Так, из смеси метанол – воздух на катализаторе платина на асбесте был получен формальдегид с выходом до 48,5 %. Позже, в начале XX в., С. А. Фокин и Е. И. Орлов подробно изучили различные катализаторы окисления метанола в формальдегид. Наиболее активными оказались Cu, Ag и их сплавы. Исследования Е. И. Орлова явились основополагающими при создании промышленной технологии окисления метанола в формальдегид.

Газофазным окислением метанола воздухом в промышленности в больших количествах производят формальдегид, который применяют для получения ряда полимеров, промежуточных веществ для синтеза изопрена, многоатомных спиртов (например, пентаэритрита) и других веществ. Мировое производство формальдегида этим методом составляет свыше 14 млн т в год.

Реакция окисления метанола протекает с выделением большого количества теплоты:

$$CH_3OH + 0{,}5O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O$$

Для предотвращения глубокого окисления спирта (формальдегид легко окисляется до CO и CO_2) и снятия теплового эффекта процесс ведут при недостатке кислорода на гетерогенном катализаторе Ag, осажденном на γ-Al_2O_3 или Ag и Cu (в виде сетки или стружек). Наибольшее распространение получил серебряный катализатор, на котором активно

протекает не только окисление, но и эндотермическая реакция дегидрирования метанола:

$$CH_3OH \longrightarrow HCHO + H_2$$

Для сбалансирования процесса по тепловому эффекту, т. е. проведения процесса с небольшим экзотермическим эффектом, превращение метанола в формальдегид на 55 % проводят через стадию окисления и на 45 % – через стадию дегидрирования. Это позволяет вести процесс в адиабатических реакторах при температуре 500–600 °С и времени контакта 0,01–0,03 с. Выход формальдегида на пропущенное сырье составляет 80–85 % при степени превращения спирта 85–90 %. Исходный метанол-ректификат содержит не менее 10–12 % мас. воды, служащей для подавления ряда побочных реакций с образованием CH_4, CO, HCOOH.

Преобладающее количество формальдегида в нашей стране, а ранее в СССР, вырабатывается по технологии, использующей пемзосеребряный катализатор. Соединения железа, хлора и серы являются ядами для катализатора.

В промышленности также нашел применение способ газофазного окисления метанола в формальдегид в избытке воздуха при температуре 350–430 °С на оксидном железомолибденовом катализаторе $MoO_3 \cdot Fe_2(MoO_4)_3$. Селективность по формальдегиду составляет 95–96 % при степени превращения метанола 99 %. Процесс окисления проводится в трубчатом реакторе и характеризуется достаточно низкими расходными коэффициентами по сырью и энергии.

Формальдегид (метаналь, муравьиный альдегид) – бесцветный газ с острым раздражающим запахом, с температурой кипения 19,2 °С. С воздухом образует взрывчатые смеси с пределами воспламеняемости 5,5 и 34,7 % об. Формальдегид хорошо растворим в воде, спиртах, нерастворим в алифатических углеводородах. Легко полимеризуется, образуя твердый полимер (параформ) с оксиметиленовыми группами (от 8 до 100).

Товарный продукт – 37 %-ный водный раствор формальдегида (формалин), содержащий 6–15 % об. метанола для предотвращения полимеризации формальдегида.

Глава 15

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

15.1. СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

15.1.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ О СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОМ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Промышленные многотоннажные процессы прямого галогенирования, такие как хлорирование и фторирование, являются важнейшими методами химической переработки углеводородного сырья. Галогенированию, например хлорированию молекулярным хлором, подвергаются как газообразные насыщенные и ненасыщенные углеводороды, так и жидкие (парафиновые, нафтеновые и ароматические) углеводороды.

Прямое фторирование углеводородов и их производных относится к сильно экзотермическим процессам, часто сопровождаемым деструкцией С–С-связей. Поэтому реакцию проводят при низких температурах в условиях сильного разбавления: разбавляют инертными газами, а фторируемое соединение – инертными к фтору органическими растворителями.

Продукты галогенирования углеводородов широко используются как полупродукты органического синтеза (хлорпроизводные метана – CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, аллилхлорид и металлилхлорид, дихлорбутены, бензилхлорид и др.), растворители (метилхлорид, тетрахлоруглерод, продукты хлорирования этана и этилена).

Фторорганические соединения применяют для синтеза хладонов (насыщенные фторуглероды, часто содержащие атомы хлора), поверхностно-активных веществ (например, синтез на основе перфторангидридов перфторалканкарбоновых кислот и перфторалкансульфокислот), фторопластовых слаборастворимых сополимеров фторолефинов с виниловыми мономерами; термостойких и химически стойких полимеров на основе фторолефинов и т. д.

Некоторые галогенпроизводные (хлорированные парафины) используются для синтеза поверхностно-активных веществ типа алкиларенсульфонатов, пластификаторов. Хлорированием полимеров (полиэтилена, полипропилена, каучука) получают модифицированные полимеры, лаки, лакокрасочные покрытия, клеи и другие материалы.

В качестве галогенирующих агентов в основном используются свободные галогены (Cl_2, F_2) и безводные галогенводороды (HCl, HF). Последние применяются в ионнокаталитических реакциях.

Хлор и фтор получают электролизом соответственно водного раствора поваренной соли и расплава бифторида калия KHF_2.

Реакции галогенирования (замещения и присоединения) сильно экзотермичны и практически необратимы. Ниже приведены значения стандартных энтальпий реакций замещения и присоединения F_2, Cl_2, Br_2:

$$RCH_3 \xrightarrow[-HX]{+X_2} RCH_2X - \Delta H^\circ_{298,зам}$$

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{+X_2} CH_2X{-}CH_2X - \Delta H^\circ_{298,прис}$$

X	$-\Delta H^\circ_{298,зам}$, кДж/моль	$-\Delta H^\circ_{298,прис}$, кДж/моль
F	460	540
Cl	105	184
Br	34	92

Как видно из приведенных данных, тепловой эффект уменьшается в ряду $F_2 > Cl_2 > Br_2$.

Тепловой эффект фторирования (замещения и присоединения) превышает энергию разрыва связей C–C, C–H, что приводит к глубокому превращению углеводородов (крекингу, образованию углерода, низших фторуглеродов), если не принять особых мер по отводу теплоты реакции.

При проведении галогенирования F_2, Cl_2, Br_2 необходимо учитывать, что галогены обладают повышенной токсичностью, а фтор и хлор с углеводородами образуют взрывоопасные смеси в широком диапазоне концентраций. При увеличении числа атомов галогена в молекуле взрывоопасность соединений снижается.

15.1.2. ХЛОРИРОВАНИЕ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Хлорирование парафиновых углеводородов в промышленности осуществляют в газовой и жидкой фазах. Независимо от молекулярной массы углеводорода происходит последовательное замещение атомов водорода на хлор, например:

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CCl_4$$

Хлорированием в газовой фазе получают хлорпроизводные метана, аллил- и металлилхлорид, дихлорбутан.

При хлорировании метана целевыми продуктами являются метиленхлорид, хлороформ, тетрахлорметан или их смеси. Выход целевого продукта определяется соотношением исходных реагентов. Так, при синтезе метиленхлорида молярное отношение метана к хлору берут равным 4:1, а при получении хлороформа – 0,8:1. Хлорирование метана проводят при 500–

550 °С в реакторах с керамической футеровкой в автотермическом режиме. Высокая степень гомогенизации реакционной смеси исключает образование локальных зон высокотемпературных полей, приводящих к тепловому взрыву.

При исчерпывающем хлорировании метана при 480–550 °С побочно образуется этилентетрахлорид:

$$2CH_4 + 6Cl_2 \longrightarrow CCl_2{=}CCl_2 + 8HCl$$

По этому методу в промышленности производят этилентетрахлорид в США и Франции.

Этан хлорируют при 400 °С при недостатке галогена. При этом образуется преимущественно этилхлорид с небольшой примесью 1,1-дихлорэтана:

$$CH_3{-}CH_3 + Cl_2 \begin{cases} \longrightarrow CH_3{-}CH_2Cl \\ \longrightarrow CH_3{-}CHCl_2 \end{cases}$$

Однако в промышленности этилхлорид в значительных количествах получают каталитически гидрохлорированием этилена.

Хлорированием пропана и пентана в избытке углеводорода при 300–400 °С получают смеси хлорсодержащих производных соответствующих углеводородов.

Хлорирование высших парафиновых углеводородов представляет значительный интерес для практики, так как этим методом получают, например, хлорпарафин-13, содержащий 12–14 % хлора во фракции C_{12}–C_{16} парафиновых углеводородов, которая направляется на производство поверхностно-активных веществ. Жидкие хлорпарафины, содержащие 40–49 % хлора, используются в качестве пластификаторов, а твердый хлорпарафин, содержащий 70–72 % хлора, применяется как добавка к пластическим массам для придания им огнестойкости.

В промышленности жидкофазное хлорирование проводят путем барботирования газообразного хлора через жидкую реакционную массу. Реакция протекает с участием растворенного хлора при 90–120 °С.

При хлорировании высокомолекулярных парафиновых углеводородов хлор распределяется статистически по всей углеродной цепи, так как вторичные углеродные атомы реагируют практически с одинаковой относительной скоростью. Так, при хлорировании *н*-додекана образуется приблизительно 8,5 % 1-хлордодекана и по 18,3 % 2-, 3-, 4-, 5- и 6-хлордодекана.

Хлорирование парафиновых углеводородов протекает по радикально-цепному неразветвленному механизму.

Образование свободных радикалов на стадии зарождения цепи при газофазном хлорировании протекает при гомолитическом разрыве связи в молекуле хлора:

$$Cl_2 + \text{стенка} \longrightarrow Cl^{\bullet} + Cl\ (\text{адс})$$

При жидкофазном хлорировании образование свободных радикалов, по-видимому, протекает по бимолекулярной реакции хлора с углеводородом (RH):

$$Cl_2 + RH \longrightarrow Cl^{\bullet} + HCl + R^{\bullet}$$

На стадии продолжения цепи образуются продукты реакции с участием атомов хлора и алкильных радикалов $R^{\bullet}$:

$$Cl^{\bullet} + RH \longrightarrow R^{\bullet} + HCl$$

$$R^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow Cl^{\bullet} + RCl$$

Обрыв цепи при хлорировании метана протекает главным образом на атомах хлора, а при хлорировании более высокомолекулярных парафиновых углеводородов – на алкильных радикалах. Иногда отмечается перекрестный обрыв цепи. Кислород ингибирует хлорирование, так как образуются менее активные радикалы $RO_2^{\bullet}$ и $ClO_2^{\bullet}$.

15.1.3. ХЛОРИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В промышленности хлорированием олефинов получают аллилхлорид, металлилхлорид, дихлорбутены: 1,4-дихлобутен-2 и 1,2-дихлорбутен-3, винилхлорид.

Хлорированием пропилена получают 1,2-дихлорпропан:

$$CH_2{=}CH_2{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_3$$

Продукт применяют при синтезе полисульфидного каучука и как фумигант.

Аллилхлорид образуется при высокотемпературном хлорировании пропилена при 500 °С:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

Чтобы избежать образования полихлорпроизводных, пропилен берут в избытке ($[C_3H_6]_0 : [Cl_2]_0 = 5:1$).

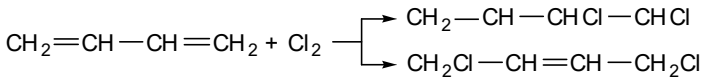
Для получения максимального выхода аллилхлорида и исключения взрывоопасных зон процесс ведут в адиабатическом режиме в реакторе с высокими линейными скоростями потоков пропилена и хлора в точке смешения.

Аллилхлорид является полупродуктом для получения аллилового спирта, аллиловых эфиров, эпихлоргидрина и синтетического глицерина.

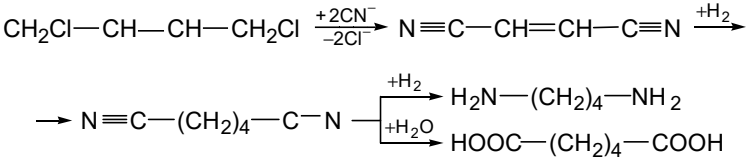
Металлилхлорид, так же как и аллилхлорид, получают газофазным хлорированием при 500 °С 2-метилпропена:

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH_2Cl + HCl$$

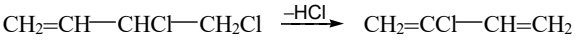
При взаимодействии бутадиена-1,3 с хлором в эквимолекулярных соотношениях или при избытке углеводорода образуется смесь двух изомеров:



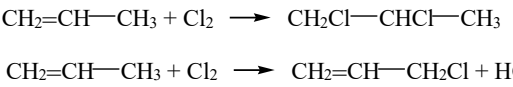
Дихлорбутены имеют большое значение как промежуточные продукты органического синтеза. Так, 1,4-изомер является основой для получения адиподинитрила, гексаметилендиамина и адипиновой кислоты:



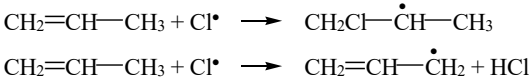
Из 1,2-изомера может быть получен хлоропрен:



Реакция свободнорадикального хлорирования олефинов может протекать как реакция присоединения, так и замещения, например:



Образующиеся на стадии зарождения цепи атомы хлора на стадии продолжения цепи вступают в параллельные элементарные реакции присоединения по двойной связи и замещения атома водорода у аллильного углеродного атома:



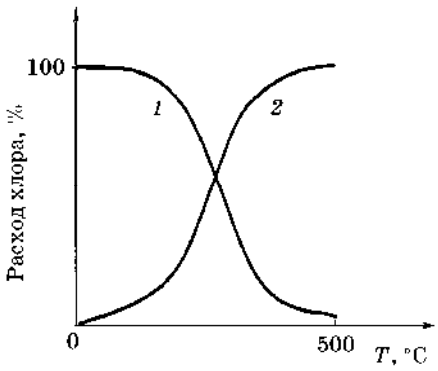


Рис. 15.1. Соотношение реакций присоединения (*1*) и замещения (*2*) при хлорировании пропилена

Состав продуктов определяется этими лимитирующими стадиями, так как последующие элементарные реакции протекают относительно быстро:

$$CH_2Cl—\dot{C}H—CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl—CHCl—CH_3 + Cl^{\bullet}$$

$$CH_2=CH—\dot{C}H_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2=CH—CH_2Cl + HCl + Cl^{\bullet}$$

Энергия активации присоединения атома хлора по двойной связи значительно меньше энергии активации реакции отрыва атомом хлора атома водорода от С–Н-связи. В результате этого при высокой температуре преимущественно идет замещение, а при более низкой – присоединение хлора (рис. 15.1).

Для большинства олефинов имеется некоторая температура, при которой замещение начинает преобладать над присоединением (критическая температура хлорирования олефинов). Она равна 270–350 °С для этилена, 250–300 °С для пропилена, 170–200 °С для бутена-2.

При хлорировании олефинов обычно образуется смесь продуктов замещения в разных положениях молекулы. Так, при заместительном хлорировании пропилена образуется 96 % аллилхлорида и 4 % 1- и 2-хлорпропиленов. При этом также образуются полихлорсодержащие насыщенные и ненасыщенные соединения.

15.1.4. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ВИНИЛХЛОРИДА И АЛЛИЛХЛОРИДА

Винилхлорид относится к многотоннажным продуктам органической технологии, получаемым на основе углеводородных газов (этан, этилен, ацетилен). Объем его мирового производства в начале XXI в. превысил 30 млн т. До 98 % всего выпускаемого винилхлорида потребляется на получение поливинилхлорида (ПВХ).

Промышленное производство винилхлорида было осуществлено в Германии в конце 1920-х гг. на фирме «БАСФ». В основе производства лежала реакция гидрохлорирования ацетилена, открытая немецким химиком Ф. Клатите в 1912 г. В 1930–40-х гг. было осуществлено производство винилхлорида в газовой фазе на катализаторе $HgCl_2/C$ по реакции

$$CH{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2=HCl,$$

которое получило развитие в США, Японии, Великобритании, Франции.

В 1950-е гг. в промышленность был внедрен метод щелочного дегидрохлорирования дихлорэтана в винилхлорид в жидкой фазе.

$$CH_2Cl—CH_2Cl + NaOH \longrightarrow CH_2=CHCl + NaCl + H_2O$$

Метод характеризуется простотой технологической схемы, что и определило широту его использования. Однако в 1960-х гг. процесс потерял свое значение в промышленности в связи с большим расходом щелочи (NaOH) и низким показателем использования хлора (образование хлорида натрия, который не подлежал квалифицированной утилизации).

В мировой промышленной практике в 1960–70-е гг. получило развитие производство винилхлорида по так называемому сбалансированному методу, который включал в себя окислительное и прямое хлорирование этилена, пиролиз промежуточного продукта дихлорэтана по реакциям:

$$CH_2{=}CH_2 + 2HCl + 0{,}5O_2 \rightarrow ClCH_2{-}CH_2Cl + H_2O$$

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2{-}CH_2Cl$$

$$ClCH_2{-}CH_2Cl \rightarrow CH_2{=}CHCl + HCl$$

Итоговое уравнение:

$$2CH_2{=}CH_2 + Cl_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow 2CH_2{=}CHCl + H_2O$$

Окислительное хлорирование этилена проводится при 210–250 °С в присутствии катализатора Дикона (хлорид меди на носителях, например оксид алюминия, силикагель, алюмосиликат). Выход дихлорэтана по этилену составляет 95–98 %, по HCl – 98–99 %, при конверсии этилена свыше 98 %.

Окислительное хлорирование этилена схематично можно представить в виде окислительно-восстановительной реакции с участием катализатора

$$C_2H_4 \rightarrow C_2H_4Cl_2 \qquad 2CuCl_2 \rightarrow Cu_2Cl_2 \qquad H_2O \rightarrow 2HCl + 0{,}5O_2$$

Прямое хлорирование этилена проводится в среде кипящего дихлорэтана при температуре 90–110 °С, давлениях 0,3–0,5 МПа и характеризуется высокой селективностью (99,0–99,9 %). Теплота реакции используется для ректификации образующегося дихлорэтана.

Пиролиз 1,2-дихлоэтана проводится термическим путем при температуре около 500 °С и давлении 1,5–2,5 МПа.

Термолиз 1,2-дихлоэтана протекает по радикально-цепному механизму

$$CH_2Cl{-}CH_2Cl \rightarrow CH_2Cl{-}\dot{C}H_2 + Cl^{\bullet}$$

$$Cl^{\bullet} + CH_2Cl{-}CH_2Cl \rightarrow CH_2Cl{-}\dot{C}HCl + HCl$$

$$CH_2Cl{-}\dot{C}HCl \rightarrow CH_2{=}CHCl + Cl^{\bullet} \text{ и т. д.}$$

$$2CH_2Cl{-}\dot{C}HCl \rightarrow CHCl = CHCl + CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

$$2CH_2Cl{-}\dot{C}HCl \rightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2Cl$$

Блок-схема сбалансированного процесса получения винилхлорида в промышленности представлена на рис. 15.2.

Основными стадиями процесса являются окислительное и прямое хлорирование этилена, пиролиз дихлорэтана, азеотропная осушка дихлорэтана-сырца, ректификация дихлорэтана и винилхлорида.

Процесс окислительного хлорирования этилена проводится в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора при температуре 235–250 °С. Исходные реагенты (этилен, воздух, хлороводород) до поступления в реактор нагреваются до 140–160 °С. Теплота реакции снимается встроенным теплообменным устройством. Частицы катализатора улавливаются в трехступенчатом циклоне.

Основным продуктом реакции является дихлорэтан, побочным – хлорорганические соединения, вода, оксиды углерода, непрореагировавшие этилен, кислород и хлороводород.

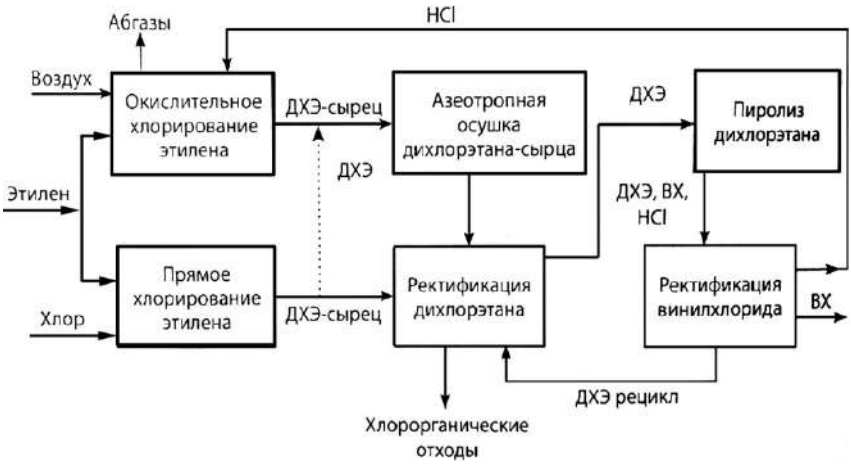


Рис. 15.2. Блок-схема производства винилхлорида

Выходящий из реактора реакционный газ подвергается «закалке» с последующей сепарацией на газовую и жидкую фазы. Газовая фаза (оксиды углерода, этилен, дихлорэтан, кислород, инерты) возвращается в реактор оксихлорирования. Жидкая фаза – дихлорэтан-сырец, предварительно подогретая до 85–95 °С, направляется на стадию осушки и отгонку легкокипящих примесей. Осушенный дихлорэтан поступает на ректификацию с получением дихлорэтана-ректификата, содержащего не более 0,4 % высококипящих примесей.

Стадия прямого хлорирования этилена в дихлорэтан осуществляется в барботажном секционированном газлифтном аппарате с встроенной циркуляционной трубой. Реактор заполняется жидкой кипящей реакционной массой, состоящей в основном из дихлорэтана и в меньшей степени трихлорэтана, являющегося продуктом побочной реакции хлорирования дихлорэтана. В реактор подается этилен и хлор с избытком этилена 5–10 % мол.

Теплота реакции используется для ректификации дихлорэтана как синтезируемого на этой стадии, так и получаемого на стадии прямого хлорирования этилена.

Выделяемый при ректификации дихлорэтан в дальнейшем нагревают до 110–130 °С и направляют в печь пиролиза. Пиролиз проводится при температуре 485–505 °С, давлении около 1,6 МПа при степени превращения сырья 50–55 %. Продукты пиролиза поступают в колонну «закалки» пирогаза.

При прохождении горячих газов через слой закалочной жидкости происходит снижение температуры газов пиролиза до 175–185 °С. В закалочной колонне осуществляется также очистка продуктов пиролиза от кокса, смолистых и высококипящих соединений, которые концентрируются в кубе колонны.

Парогазовый поток, выходящий из закалочной колонны, проходящий систему теплообменников и конденсаторов (сепараторов) в виде жидкости, поступает на ректификацию. Из куба ректификационной колонны выводится смесь высококипящих соединений, смол и кокса, содержащая до 10 % дихлорэтана, и направляется на сжигание.

Сверху колонны отбирается дистиллят с температурой до 90 °С, который направляется на ректификацию. Конденсат подвергается ректификации в трех последовательно соединенных колоннах с выделением хлороводорода, винилхлорида-сырца и винилхлорида-ректификата.

В производстве винилхлорида по сбалансированной схеме предусмотрена стадия хлорирования рециклового дихлорэтана, что не показано на блок-схеме. Назначение этой стадии – очистка дихлорэтана от примесей легкокипящих непредельных соединений (хлорэтилены, бензол, хлоропрен и др.). Последние подвергают хлорированию с образованием высококипящих полихлоридов.

Производство аллилхлорида, как и винилхлорида, относится к многотоннажной органической технологии. Принципиальная технологическая схема производства аллилхлорида газофазным хлорированием пропилена при температуре около 500 °С представлена на рис. 15.3.

Исходное сырье – жидкий хлор – поступает в испарительный аппарат *1* и далее, пройдя подогреватель *2*, направляется на смешение с другим сырьевым источником – пропиленом. Полученная смесь при соотношении $Cl_2 : C_3H_6$ как 1:5 поступает в верхнюю часть хлоратора. При этом пропилен в смеси с пропиленом-рециклом до поступления в хлоратор нагревают в трубчатой печи *3* до 350 °С.

Хлоратор представляет собой пустотелую трубу со значительным отношением ее высоты к диаметру. Для получения максимального выхода аллилхлорида процесс проводят в адиабатическом режиме с высокими линейными скоростями потоков пропилена и хлора в реакторе. Избыток пропилена в реакционной зоне способствует снятию теплоты реакции. Полная конверсия хлора достигается за 1–2 с. Наряду с основной реакцией протекает ряд побочных: присоединение хлора и хлорводорода по двойной связи, термическое дегидрохлорирование, пиролиз и конденсация.

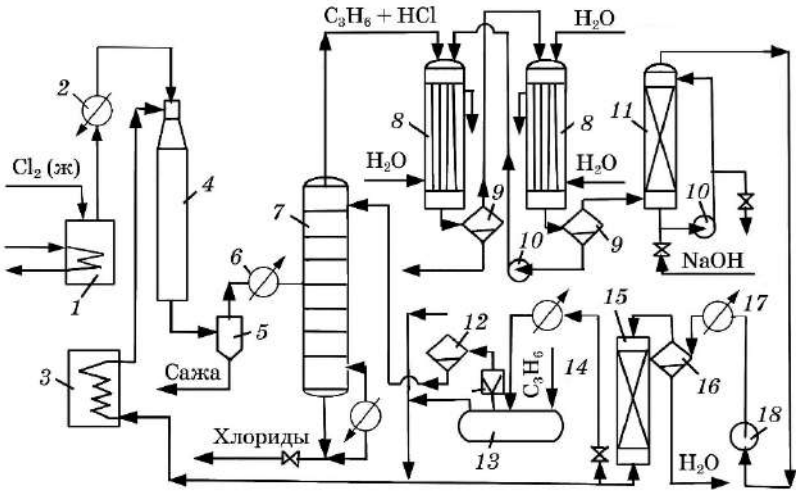


Рис. 15.3. Принципиальная технологическая схема производства аллилхлорида газофазным хлорированием пропилена:

1 – испаритель; *2* – подогреватель; *3* – трубчатая печь; *4* – хлоратор; *5* – циклон; *6, 17* – холодильники; *7* – отпарно-конденсационная колонна; *8* – пленочные абсорберы; *9, 12, 16* – сепараторы; *10* – циркуляционные насосы; *11* – щелочной скруббер; *13* – емкость жидкого пропилена; *14* – конденсатор; *15* – адсорбер-осушитель; *18* – дроссель.

Продукты хлорирования пропилена покидают хлоратор с температурой около 500 °С и поступают в циклон *5*, где отделяются кокс и сажа. После охлаждения в холодильнике *6* реакционная смесь подвергается разделению в отпарно-конденсационной колонне *7*. Колонна орошается жидким пропиленом, за счет испарения которого газ охлаждается с образованием жидкой фазы из хлорсодержащих продуктов. Пропилен и хлорводород с верха колонны *7* поступают в пленочный кожухотрубный абсорбер *8*, где HCl поглощается водой с получением концентрированной соляной кислоты. Газ, представляющий непревращенный пропилен, направляется на дополнительную очистку от HCl в скруббер *11* и далее подвергается сжатию в компрессоре *18* до давления 1,5–2,0 МПа. Сжатый пропилен охлаждают в холодильнике и отделяют от сконденсировавшейся воды в сепараторе *16* и затем осушают в адсорбере *15* на Al_2O_3.

Осушенный пропилен используют в процессе хлорирования и при ректификации в колонне *7*.

Смесь хлорпроизводных из колонны *7* направляют в колонны ректификации с получением технически чистого аллилхлорида, хлорпропилена и дихлоридов.

По аналогичной схеме хлорированием изобутилена производят в промышленности металлилхлорид.

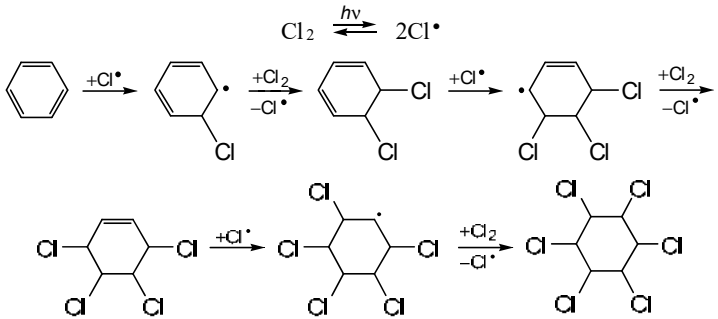
Металлилхлорид используется в качестве промежуточного продукта при синтезе аминов, спиртов, сложных эфиров, пластмасс, а также применяется в сельском хозяйстве как эффективный инсектицид для обеззараживания зерновых продуктов.

15.1.5. ХЛОРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

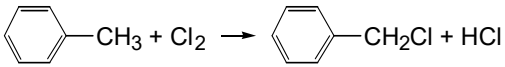
Ароматические углеводороды хлорируются по радикально-цепному механизму термически или фотохимически в отсутствие катализаторов ионных реакций ($FeCl_3$, $AlCl_3$ и др.). Металлическая поверхность реактора также может способствовать протеканию реакций хлорирования по ионному механизму.

Ароматические углеводороды, не содержащие алкильных заместителей, вступают в реакцию присоединения по ароматическому кольцу. Так, хлорированием бензола в жидкой фазе получают гексахлорциклогексан, используемый в качестве инсектицида.

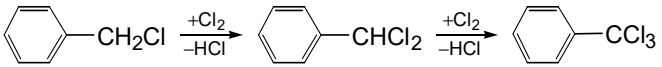
Реакция протекает по радикально-цепному механизму, включающему следующие стадии:



Свободнорадикальное хлорирование толуола протекает по метильной группе как реакция замещения с образованием бензилхлорида:



Влияние атома хлора, уже введенного в алифатическую цепь, сравнительно невелико и лишь в небольшой степени затрудняет дальнейшее замещение водорода. Бензилхлорид склонен к дальнейшему хлорированию по заместителю ароматического кольца:



Общим правилом при радикально-цепном хлорировании алкилароматических углеводородов в боковую цепь является то, что хлор преимущественно направляется в α-положение. Так, при хлорировании пропилбензола в жидкой фазе под влиянием света при 25 °С в основном образуется α-хлорпропилбензол. Меньше получается β- и еще меньше γ-замещенного. Введение в реакционную систему CS_2 значительно повышает селективность реакции – образуется 81,5 % α-замещенного хлорсодержащего соединения. Однако при освещении и 160 °С начинает преобладать вступление хлора в β-положение – образуется 48,5 % β-хлорпропилбензола.

Продукты хлорирования толуола представляют практический интерес. Бензилхлорид используется в больших количествах как алкилирующий агент. Бензилиденхлорид при гидролизе образует бензальдегид, а бензотрихлорид – бензойную кислоту. Бензотрихлорид также применяют для получения бензоилхлорида:

15.2. ИОННОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ионнокаталитическое хлорирование углеводородов осуществляется в присутствии апротонных кислот ($AlBr_3$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_3$, $ZnCl_4$ и др.). Все эти катализаторы необходимы для получения из галогенов электрофильных частиц, которые, возможно, образуются по схеме:

$$Cl_2 + FeCl_3 \rightleftharpoons \overset{\delta+}{Cl}\cdots Cl\cdots \overset{\delta-}{FeCl_3} \rightleftharpoons Cl^+[FeCl_4]^-$$

Однако нет прямых доказательств того, что при этой реакции образуется в виде кинетически независимой частицы катион галогена. Более вероятно, что действие катализаторов сводится лишь к поляризации молекулы галогена с образованием электрофильной частицы.

В качестве органических реагентов при галогенировании используют олефины, ацетилен, ароматические соединения.

При кислотном катализе хлорирования олефиновых углеводородов образуются дихлорсодержащие производные соответствующих углеводородов:

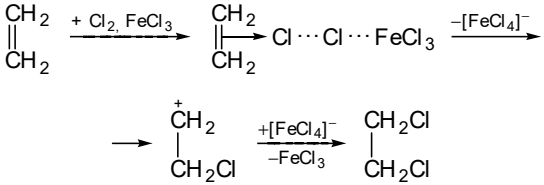
$$R{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} R{-}CHCl{-}CH_2Cl$$

Наиболее многотоннажным продуктом является 1,2-дихлорэтан, который широко используется для производства мономеров (винилхлорид), растворителей (три- и тетрахлорэтилен), этилендиамина, полисульфидного каучука.

Синтез 1,2-дихлорэтана осуществляется в реакторе колонного типа путем барботирования газообразных реагентов (C_2H_4 и Cl_2) через жидкий продукт ($CH_2Cl–CH_2Cl$), в котором протекает химический процесс. Реакцию проводят при 70–100 °С в присутствии катализатора $FeCl_3$:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

Механизм процесса состоит в электрофильном присоединении активированной молекулы хлора к этилену с промежуточным образованием π- и σ-комплексов:



Скорость реакции описывается кинетическим уравнением:

$$r = k\,[Cl_2]\,[C_2H_4]\,[FeCl_3]$$

Реакционная способность олефинов зависит от стабильности промежуточного катиона и изменяется в следующем порядке:

$$R{-}CH{=}CH_2 > CH_2{=}CH_2 > CH_2{=}CHCl$$

Хлорированием пропилена получают 1,2-дихлорпропан:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_3$$

Продукт применяют при синтезе полисульфидного каучука и как фумигант.

Ацетилен в присутствии $FeCl_3$ весьма легко присоединяет молекулярный хлор с выделением большого количества теплоты:

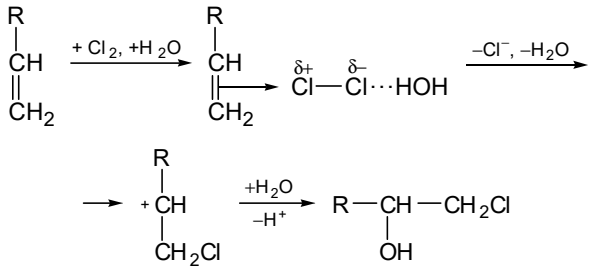
$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{+Cl_2} CHCl{=}CHCl \xrightarrow{+Cl_2} CHCl_2{-}CHCl_2$$

1,1,2,2-Тетрахлорэтан используют для производства растворителя – трихлорэтилена.

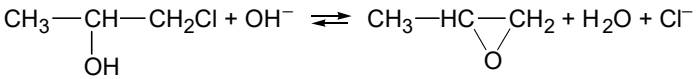
В промышленности хлорированием олефинов в водной среде получают хлоргидрины:

$$R{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2Cl + HCl$$

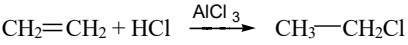
Вероятно, что в этом случае электрофильным агентом, атакующим двойную связь, является активированная полярной молекулой воды молекула хлора:



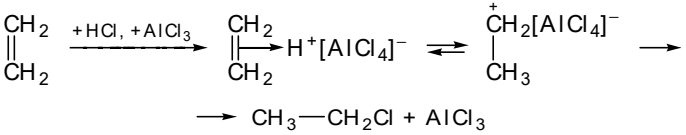
В частности, при хлоргидринировании пропилена образуется пропиленхлоргидрин $CH_3CH(OH)CH_2Cl$, из которого далее при обработке щелочью получают пропиленоксид:



Гидрогалогенирование олефиновых углеводородов и ацетилена имеет большое практическое значение. Так, гидрохлорированием этилена при температуре ниже 40 °С в присутствии $AlCl_3$ получается этилхлорид:



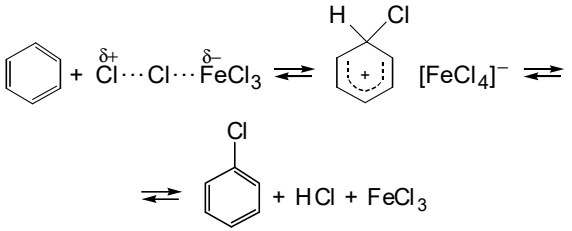
Механизм реакции электрофильный и может быть представлен следующими стадиями:



Реакционная способность галогенводородов уменьшается в ряду

$$HI > HBr > HCl > HF$$

В промышленности широко используется хлорирование ароматических соединений. Катализаторами хлорирования ароматических углеводородов в ядро являются апротонные кислоты. Механизм реакции электрофильный и может быть представлен схемой:



Электронодонорные заместители активируют ароматическое кольцо и направляют заместители преимущественно в *орто*- и *пара*-положения. Электроноакцепторные группы (─NO_2, ─C≡N и т. д.) дезактивируют ядро и направляют заместители предпочтительно в *мета*-положение. Хлорирование очень чувствительно к влиянию заместителей. Так, толуол хлорируется значительно легче, чем бензол, а фенол вступает в реакцию в отсутствие катализатора.

Среди множества используемых в промышленности реакций хлорирования в ароматическое кольцо хлорирование бензола имеет наибольшее значение. Как правило, процесс проводят с использованием в качестве катализатора хлорида железа(III), образующегося при взаимодействии хлора и металлического железа, загружаемого в реактор в виде железных колец, обрезков листового железа и т. д. Образующийся безводный $FeCl_3$ растворяется в реакционной массе, и поэтому реакция протекает как гомогенно-каталитическая. При проведении реакции очень важно применять сухие бензол и хлор, чтобы избежать гидролиза катализатора с образованием соляной кислоты, вызывающей коррозию реактора. Поэтому реагенты подвергают предварительной осушке.

В промышленности хлорирование бензола проводят, как правило, в жидкой фазе непрерывным методом в хлораторе, представляющем собой трубу, заполненную стальными и керамическими кольцами. Температура в реакторе поддерживается на уровне 76–83 °С. Реагенты подаются в нижнюю часть реактора, а реакционная масса выводится из верхней части и направляется через теплообменную аппаратуру на ректификацию. При этом хлороводород улавливается водой.

При проведении хлорирования в реакторах периодического действия высокая экзотермичность процесса снимается путем испарения части бензола из реакционной зоны. Температура реакции поддерживается близкой к температуре кипения бензола.

Основное количество хлорбензола, вырабатываемого промышленностью, расходуется на производство фенола и на получение нитро- и динитрохлорбензолов, а также используется в качестве растворителя.

При получении хлорбензола побочно образуются дихлорбензолы, представляющие смесь орто-, пара- и мета-изомеров в соотношении 40 %, 55 % и 5 %. Из смеси кристаллизацией выделяют *п*-дихлорбензол, который используется в качестве инсектицида. Остаток от кристаллизации является техническим *о*-дихлорбензолом, применяемым в качестве растворителя.

Глава 16

НИТРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Нитрование низших парафиновых и олефиновых углеводородов, нафтенов и аренов имеет большое практическое значение. Получаемые при нитровании нитросоединения применяются как полупродукты органического синтеза (нитроспирты, нитроолефины) и растворители (нитрометан, нитроэтан, нитропропан, нитробензол), компоненты (присадки) ракетного и дизельного топлива.

Ароматические моно- и динитропроизводные используются в производстве анилина, красителей, пластических масс и синтетических волокон, лекарственных соединений и др.

Полинитросоединения применяются в технике взрывчатых веществ и производстве ракетных топлив.

16.1. НИТРОВАНИЕ НИЗШИХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Прямое нитрование парафиновых углеводородов при нагревании с разбавленной азотной кислотой впервые было проведено М. И. Коноваловым в 1893 г. в Московском университете.

После классических работ Коновалова нитрование парафиновых углеводородов не получило развитие вплоть до 1930 г., когда Хасс с сотрудниками в университете Пудрю начал проводить исследования по газофазному нитрованию парафиновых углеводородов.

В настоящее время применяются следующие промышленные методы нитрования парафиновых углеводородов:

– в газовой фазе при 350–500 °С с помощью 40–70 %-ной азотной кислоты;

– в жидкой фазе при 100–200 °С азотной кислотой разной концентрации;

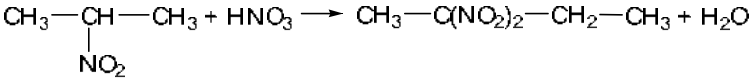
– в жидкой или газовой фазе тетраоксидом азота.

При нитровании парафиновых углеводородов нитрогруппа вступает в любое положение в исходном углеводороде, замещая атомы водорода при различных углеводородных атомах, реакционная способность которых изменяется в ряду:

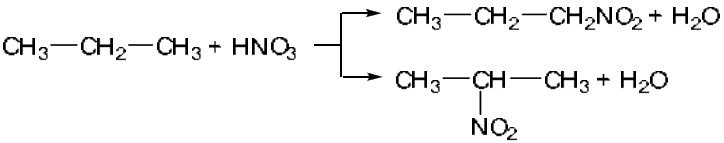
трет- > *втор-* > *перв-*

Повышение температуры приводит к выравниванию реакционной способности С–Н-связей.

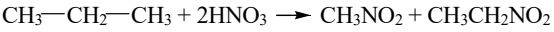
Нитрогруппа сильно препятствует дальнейшему замещению, поэтому при газофазном нитровании, осуществляемым, как правило, с избытком углеводорода (3÷10:1) динитропроизводные не образуются. Однако в случае жидкофазного процесса мононитросоединения растворяются лучше в азотной кислоте, чем исходный углеводород, и наблюдается образование динитропроизводных:



При газофазном нитровании всегда образуются низшие нитропарафины, например



При этом протекают побочные реакции нитрования:



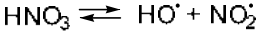
окисления исходного углеводорода с образованием кислородсодержащих соединений (спирты, карбонильные соединения, кислоты), оксидов углерода.

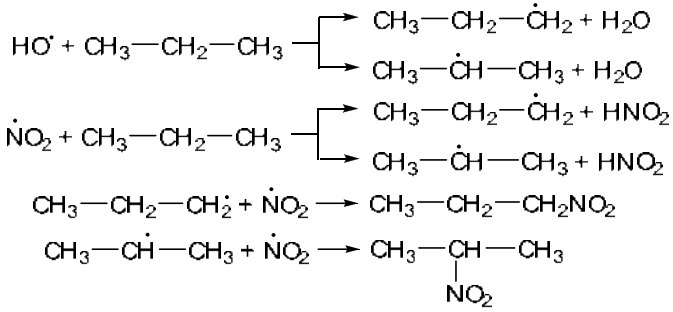
Выход нитропродуктов по азотной кислоте не превышает 50–80 % в зависимости от условий проведения процесса и строения исходного углеводорода.

Образование нитропарафинов и продуктов окисления по азоту при использовании азотной кислоты является более высоким, а образование нитропарафинов по исходному углеводороду и оксидов углерода – более низким, чем в случае тетраоксида азота.

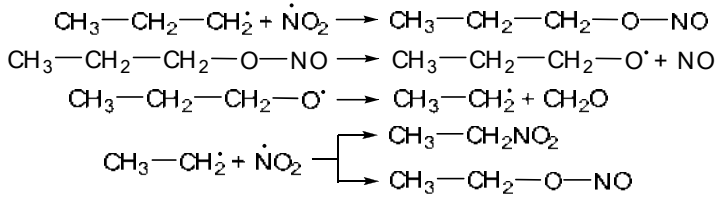
Из газофазных процессов нитрования парафиновых углеводородов промышленное значение получило нитрование пропана. Реакция проводится при 400–450 °С и давлении 0,5–1,0 МПа с использованием 40–70 %-ной азотной кислоты в реакторе адиабатического типа. Теплота реакции расходуется на нагревание исходного углеводорода и испарение азотной кислоты, которую впрыскивают в реактор через форсунки, расположенные в разных точках по высоте реактора, при мольном отношении пропана к азотной кислоте 5:1 и времени контакта 0,5–2 с. Смесь получаемых нитропарафинов содержит 25 % нитрометана, 25 % 1-нитропропана и 40 % 2-нитропропана. Продукты разделяют ректификацией.

Образование нитропарафинов происходит по свободно-радикальному механизму.





Побочно образуются эфиры азотистой кислоты:



Как видно из приведенной схемы механизма реакции нитрования, образование побочных продуктов связано с образованием эфиров азотистой кислоты (нитритов), которые являются источником накопления в реакционной массе более низкомолекулярных нитропарафинов (деструктивное нитрование), оксидов углерода:

$$2CH_2O + 2HNO_3 \longrightarrow CO_2 + CO + 2NO + 3H_2O$$

Азотистая кислота, существующая в двух таутометрических формах HO–NO и , по аналогии с азотной кислотой способна принимать участие в реакции нитрования с образованием нитропарафинов и эфиров азотистой кислоты (нитритов).

В ряде случаев целесообразно замещать азотную кислоту оксидами азота, что приводит к повышенному выходу нитропродуктов в более мягких условиях нитрования.

Жидкофазное нитрование проводят при повышенном давлении. Например, для жидкофазного нитрования *н*-пентана рекомендуется температура около 200 °С, 68 %-ная азотная кислота и мольное соотношение *н*-пентан : кислород = 2:1. Смесь получаемых продуктов содержит 21,6 % 1-нитропентана, 20,8 % 2-нитропентана, 23,2 % 3-нитропентана, 12,8 % 1-нитробутана, 13,8 1-нитропропана, 7,3 % нитроэтана, 1,5 % нитрометана.

При жидкофазном нитровании парафиновых углеводородов в сопоставимых условиях выход нитропарафинов с ростом молекулярной массы исходных углеводородов увеличивается.

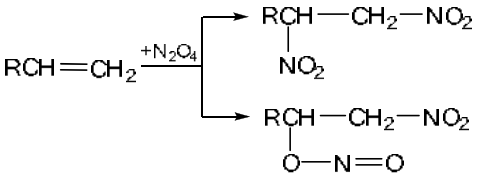
Жидкофазным нитрованием 2-нитропропана получают 2,2-динитропропан, применяемый как добавка к дизельному топливу для повышения цетанового числа.

В химии нитрования парафиновых и нафтеновых углеводородов имеется много общего. Например, нитрование циклогексана в промышленных условиях осуществляется 50 %-ной азотной кислотой при 380–450 °С, времени контакта 1–2 с и мольном соотношении циклогексан : кислота = 2:1. Выход нитроциклогексана 60 % при конверсии углеводорода 15 %, и около 20 % образуется побочных продуктов окисления. Нитроциклогексан используется в качестве цетановоповышающей присадки к дизельному топливу.

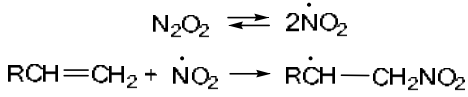
16.2. НИТРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ

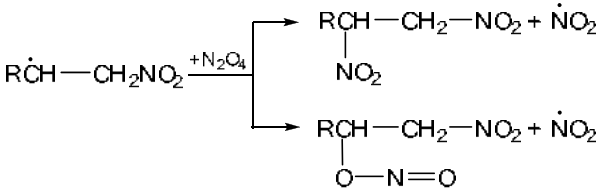
В промышленности прямое нитрование олефинов азотной кислотой практически не применяется, так как в значительной мере протекают реакции окисления по двойной связи. Поэтому нитрование олефинов проводится тетраоксидом азота, проявляющим меньшее окислительное действие, чем азотная кислота.

Нитрование олефинов жидким тетраоксидом азота осуществляют при пониженных температурах от –10 до 25 °С с получением двух основных продуктов: динитросоединения и нитронитрита.

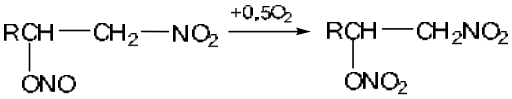


Реакции нитрования протекает по радикально-цепному механизму:

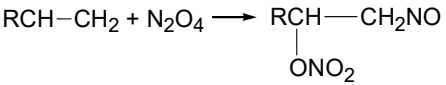




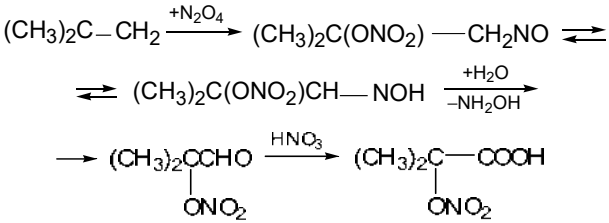
В присутствии молекулярного кислорода нитронитрит окисляется в соответствующий нитронитрат:



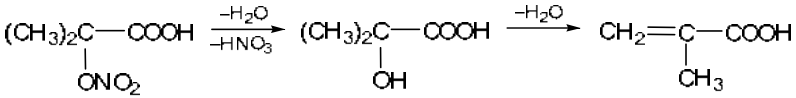
В условиях, способствующих ионным реакциям, N_2O_4 присоединяется к олефинам с образованием нитрозонитратов:



Например, при взаимодействии изобутилена с тетраоксидом азота в растворе 55 %-ной азотной кислоты вначале образуется нитрозонитрат, который в дальнейшем склонен к гидролизу в нитрозоальдегид, легко окисляющийся в нитратокислоту:

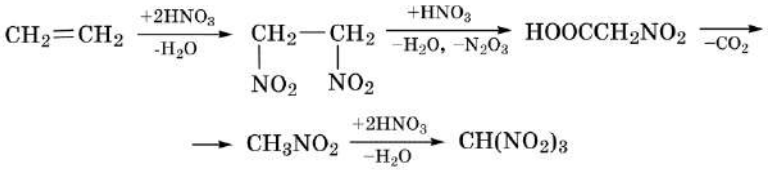


Гидролиз нитратокислоты приводит к образованию метакриловой кислоты:



При этерификации метакриловой кислоты метиловым спиртом образуется метилметакрилат – сырье для производства полиметилметакрилата.

Нитрование олефинов азотной кислотой, как отмечалось выше, сопровождается окислением и деструкцией молекул исходных углеводородов, например



16.3. НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Нитрование ароматических углеводородов азотной кислотой проводится в присутствии концентрированной серной кислоты.

Для проведения нитрования в промышленности производят 60–63 %-ную и 98–100 %-ную азотную кислоту.

Безводная азотная кислота ионизируется с образованием нитроний-иона NO_2^+, нитроцидий-иона $H_2NO_3^+$ и других частиц, что может быть установлено спектральными методами.

Разбавленная в воде азотная кислота подвергается протолитической диссоциации и не обладает нитрирующими свойствами. Нитрование осуществляют, как правило, смесью азотной и серной кислот – нитрующей смесью, количество азотной кислоты в которой близко к теоретически необходимому. Серная кислота в реакции является не только водоотнимающим средством, но и катализатором, способствуя образованию катиона нитрония:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2HSO_4^- + H_3O^+ + NO_2^+$$

Если количество воды в смеси невелико, а концентрация азотной кислоты не превышает 15 %, то приведенное равновесие сильно смещено вправо. Азотная кислота в такой смеси практически полностью превращается в катион NO_2^+. Серная кислота препятствует протеканию окислительных реакций.

Промышленность производит смесь концентрированных серной и азотной кислот (меланж) с содержанием не более 5 % воды и не менее 7 % HNO_3. Хранят и перевозят меланж в емкостях из углеродистой стали.

За последние годы наметилась тенденция к замене при нитровании концентрированной серной кислоты другими кислотными агентами, легче поддающимися регенерации, например обезвоженными смолами, содержащими свободные сульфогруппы. Нитрование протекает на поверхности этих смол, вероятно, через промежуточное образование нитроний-катиона.

Предлагается также использование суперкислот, например CF_3SO_3H, или их смесей с P_2O_5 для связывания выделяющейся воды.

Для нитрования высокореакционноспособных ароматических соединений иногда применяют непосредственно азотную кислоту в среде органических растворителей (например, ледяная уксусная кислота, метиленхлорид и др.) и без них. Применяют также потенциально опасную, но эффективную смесь азотной кислоты и уксусного ангидрида. В этой смеси в качестве нитрующего агента могут быть ацетилнитрат, протонированный ацетилнитрат, молекула азотного ангидрида и нитроний-катион:

$$HNO_3 + (CH_3CO)_2O \rightleftharpoons CH_3COONO_2 + CH_3COOH$$

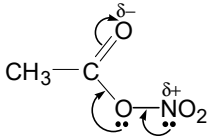
$$2HNO_3 + (CH_3CO)_2O \rightleftharpoons N_2O_5 + 2CH_3COOH$$

$$N_2O_5 + (CH_3CO)_2O \rightleftharpoons 2CH_3COONO_2$$

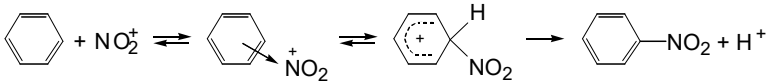
$$HNO_3 + CH_3COONO_2 \rightleftharpoons CH_3COONO_2H^+ + NO_3^-$$

$$CH_3COONO_2H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH + NO_2^+$$

Ацетилнитрат способен к электрофильной атаке за счет поляризации, при которой группа NO_2 несет дробный положительный заряд:



Нитрование ароматических соединений протекает необратимо с выделением большого количества теплоты (150–160 кДж/моль) с участием, например, нитроний-катиона:



Образование σ-комплексов зависит как от реакционной способности ароматических соединений, так и от сольватационных эффектов среды. Возникающий при нитровании бензола σ-комплекс является сильной кислотой, которая быстро отдает свой протон основанию.

На схеме показано, что предшественником σ-комплекса является π-комплекс. Имеются данные в пользу того, что в некоторых случаях скорость образования π-комплексов может определять общую скорость нитрования.

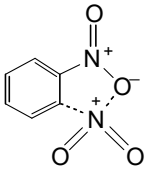
Нитрование ароматических соединений характеризуется некоторыми особенностями при ориентации входящей нитрогруппы. Так, при нитровании алкилбензолов в уксусном ангидриде при О °С образуются следующие изомеры:

	о-NO_2	*м*-NO_2	*п*-NO_2
C_6H_5—CH_3	58,5	4,4	32,1
C_6H_5—CH_2CH_3	45,0	6,5	48,5
C_6H_5—$CH(CH_3)_2$	30,0	7,7	62,3
C_6H_5—$C(CH_3)_3$	15,8	11,5	72,7

Как видно из приведенных данных, нитрование преимущественно протекает в *орто*- и *пара*-положения. Однако с увеличением объема алкильной группы постепенно уменьшается количество *орто*-изомеров, а *пара*- и *мета*-изомеров становится больше. Последнее обстоятельство особенно существенно, так как свидетельствует о падении селективности с увеличением объема электронодонорного заместителя.

Как известно, электроноакцепторные заместители дезактивируют ароматическое кольцо и растет выход *мета*-изомера.

На ориентацию при нитровании особенно большое влияние оказывает стабильность переходного состояния и промежуточного σ-комплекса. Например, возможна циклическая координация нитроний-катиона за счет его взаимодействия с электроотрицательным атомом *орто*-расположенных групп —CHO, —COOH, —NO_2, —SO_3H и др., что приводит к образованию значительных количеств *орто*-нитропроизводных, несмотря на то, что перечисленные группы имеют электроноакцепторный характер:



В промышленности процессы нитрования в зависимости от объема производства ведут периодическими или непрерывными методами, как правило, с использованием нитрующей смеси.

Нитрование бензола, толуола, хлорбензола проводится преимущественно непрерывными методами в каскаде реакторов-нитраторов с противоточной подачей реагентов и интенсивным перемешиванием двухфазной реакционной смеси. Реакция протекает как в этих фазах, так и на поверхности их раздела. После каждого реактора проводится разделение в сепараторе органической фазы и нитрующей смеси. Последнюю направляют в предыдущий реактор – нитратор.

Температура нитрования, например, бензола и хлорбензола поддерживается соответственно 40–50 °С и 55–60 °С. Нитрование толуола до мононитротолуола осуществляется в интервале температур 30–40 °С (дозировка) и 50 °С (выдержка). Снижение температуры ниже 30 °С резко снижает скорость реакции. Дальнейшее нитрование мононитросоединений проводится в более жестких условиях (температура 80–110 °С) при избытке азотной кислоты.

Глава 17

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕЗ-ГАЗА, ВОДОРОДА И ОКСИДА УГЛЕРОДА

Синтез-газ (смесь оксида углерода и водорода), водород и оксид углерода являются важнейшим сырьевым источником при производстве органических продуктов (мономеров, полимеров, спиртов, кислот, синтетических топлив, масел, присадок), а также удобрений и других веществ. Например, при получении различных органических веществ, очистки углеводородных газов, нефтепродуктов от гетероатомных соединений (в первую очередь серосодержащих веществ) потребляется около 40 % водорода. Оксид углерода в значительных количествах используется при получении уксусной кислоты и других карбоновых кислот, а также в качестве восстановителя в металлургии.

Основным источником производства синтез-газа, водорода и оксида углерода в настоящее время являются углеводородные газы (например, метан), нефтяные остатки, а также твердые горючие ископаемые (уголь, сланцы). В перспективе в связи с дефицитом нефти и природного газа, по-видимому, возрастет роль угля и сланцев в промышленном получении синтез-газа и водорода.

17.1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА, ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ

В настоящее время синтез-газ производят главным образом паровой конверсией метана и нефтепродуктов. Старый метод получения синтез-газа, основанный на газификации твердых горючих ископаемых, не утратил своего значения.

В зависимости от применяемого сырья и вида конверсии (водяным паром, CO_2 или кислородом) соотношение компонентов в газовой фазе (CO/H_2) изменяется в широких пределах:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

$$—CH_2— + H_2O \longrightarrow CO + 2H_2$$

$$CH_4 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow CO + 2H_2$$

$$—CH_2— + {}^1/_2 O_2 \longrightarrow CO + H_2$$

$$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2$$

Первая работа по паровой конверсии метана, проведенная Дж. Ланге, относится к 1889 г. В 1920-х гг. Ф. Фишером и Г. Тропшем были продолжены исследования по паровой конверсии метана и взаимодействию последнего с углекислотой. В Ленинградском технологическом институте под руководством Л. Ф. Фокина в эти же годы были проведены большие исследования по термическому и каталитическому превращению метана в синтез-газ и водород в присутствии водяного пара и углекислоты.

Промышленное внедрение процесса паровой конверсии метана было освоено в 1960-е гг.

В настоящее время в промышленности существуют следующие методы конверсии метана в синтез-газ:

1. Паровая конверсия ($H_2/CO = 3$). Некаталитическая реакция протекает при температуре 1000–1600 °С, а каталитическая при 850 °С и давлении 1–4 МПа на никелевом катализаторе.

2. Парциальное окисление кислородом или воздухом ($H_2/CO = 2$). Процесс проводится как некаталитически при температуре 1100–1300 °С и давлении 3–6 МПа, так и каталитически при температуре ниже 1000 °С и давлении 3–4 МПа на гетерогенном катализаторе.

3. Углекислотная конверсия ($H_2/CO = 1$). Процесс проводится в присутствии никелевого катализатора при 850 °С и давлении 2–3 МПа.

В промышленности также осуществляют конверсию метана в синтез-газ под действием смесей H_2O и CO_2, H_2O и O_2 в присутствии никелевого катализатора при повышенных температуре и давлении.

В настоящее время в лабораториях мира проводятся большие исследования по паровой конверсии углеводородов и установлению механизма процесса на металлических и оксидных катализаторах.

В 1970-е гг. в нашей стране М. И. Темкиным с сотрудниками была изучена кинетика прямой и обратной реакций, а также брутто-процесса паровой конверсии метана на никелевом катализаторе. Механизм образования водорода и оксида углерода на поверхности гетерогенного катализатора достаточно сложный и многостадийный. Процесс описывается итоговыми стехиометрическими уравнениями:

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2,$$
$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

которым отвечает следующая схема механизма и, соответственно, кинетическое уравнение:

$$CH_4 + Z \rightleftharpoons Z{=}CH_2 + H_2$$
$$Z{=}CH_2 + H_2O \rightleftharpoons Z—CO + 2H_2$$
$$Z—CO \rightleftharpoons Z + CO$$
$$H_2O + Z \rightleftharpoons Z—O + H_2$$
$$CO + Z—O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

$$r = \frac{k_1 P_{CH_4} P_{H_2O}\left[1 - \frac{1}{K}\left(\frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O}}\right)\right]}{(P_{H_2O} + k' P_{H_2}^2 + k'' P_{H_2}^3)\left[1 + K'\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)\right]},$$

где P_i – парциальные давления i-компонента; k_1 – константа скорости лимитирующей первой стадии; k' и k'' – комбинации констант скорости с участием водорода; K – константа равновесия паровой конверсии метана: K' – константа равновесия, отвечающая соотношению реагентов; $K' = [ZO]/[Z] \cdot P_{H_2}/P_{H_2O}$.

Как следует из кинетического уравнения, водяной пар и водород при определенных условиях могут тормозить или ускорять процесс конверсии метана, что наблюдается в опыте.

В более поздних работах других исследователей был постулирован многоцентровой механизм паровой конверсии метана на никелевом катализаторе с участием n-центров катализатора при диссоциации метана. Упрощенная схема механизма описывается следующими реакциями:

$$CH_4 + nZ \rightleftharpoons CH_x{-}Z_n + (4 - x)/2H_2$$
$$CH_x{-}Z_n + Z{-}O \rightleftharpoons CO + x/2\,H_2 + (n + 1)Z$$
$$H_2O + Z \rightleftharpoons Z{-}O + H_2$$
$$H_2 + 2Z \rightleftharpoons 2Z{-}H$$

Принимается, что на никелевых активных центрах происходит диссоциация метана как лимитирующая стадия:

$$CH_4 \rightleftharpoons {-}CH_3{-} \rightleftharpoons \diagup\!\!\diagdown CH_2 \rightleftharpoons \diagup\!\!\diagdown CH \rightleftharpoons \diagup\!\!\diagdown C\text{-}$$

Образующийся на поверхности катализатора углерод дезактивирует активные центры. Водяной пар способен восстанавливать активность катализатора

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$$

и таким образом поддерживать катализатор в активной форме.

Парциальное окисление метана и различных фракций нефти молекулярным кислородом при высоких температурах (свыше 1100 °С) в отсутствие катализатора с получением синтез-газа также используется в промышленности.

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO + 2H_2$$
$$C_nH_{2n+2} + 0{,}5nO_2 \longrightarrow nCO + (n + 1)H_2$$

Реакция экзотермическая, соотношение H_2 и CO в зависимости от исходного сырья может меняться от 2:1 до 1:1.

В небольшом количестве за счет реакций пиролиза образуются низшие углеводороды C_2–C_3, ацетилен.

Термодинамический анализ показывает, что полная конверсия метана и отношение H_2:CO = 2:1 достигаются при температуре выше 750 °C. При более низких температурах отношение H_2:CO выше 2.

Образование углерода по реакции

$$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$$

термодинамически благоприятно при температуре ниже 950 °C.

При проведении парциального окисления метана используется Ni и Co катализаторы, нанесенные на различные инертные насадки из керамических огнеупорных материалов. Оксидные катализаторы (например, La_2O_3, CeO_2), карбиды молибдена и вольфрама ускоряют парциальное окисление метана.

Механизм парциального окисления метана в синтез-газ относится к радикально-цепным реакциям и включает более 100 прямых и обратных реакций с участием активных частиц (например, $H^{\bullet}$, $\dot{O}H$, $\dot{C}H_3$, $O{:}^{\cdot}$,O^{*}_{*}, $CH_3O^{\bullet}$). Процесс экзотермичный, направление реакций определяется не только концентрациями реагентов, температурой и давлением, но и гидродинамическим режимом (явлениями массо- и теплопереноса). В настоящее время не представляется возможным дать строгое описание процесса окисления метана в оксид углерода и водород. В рамках первого приближения, как правило, рассматриваются в основном реакции, определяющие химические превращения.

Углекислотная конверсия метана с образованием синтез-газа состава 1:1 впервые была описана Фишером и Тропшем в 1930-е гг. В работе был исследован ряд металлических катализаторов, в частности металлы группы железа (Fe, Co, Ni).

Углекислотная конверсия метана является более эндотермической реакцией, чем паровая конверсия. Равновесная конверсия, близкая к 100 %, достигается при 600 °C и атмосферном давлении и при 1000 °C, давлении 2 МПа.

Кроме целевой реакции в смеси CH_4 и CO_2 протекают побочные реакции образования углерода, этана, воды:

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons C + 2CO + 2H_2O$$
$$2CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons C_2H_6 + CO + H_2O$$
$$CH_4 + 3CO_2 \rightleftharpoons 4CO + 2H_2O$$

Большой трудностью промышленной реализации процесса является зауглероживание металлических катализаторов. Так, металлы группы железа – никель, кобальт и железо активны в реакции углекислотной конверсии метана, но обладают высокой склонностью к образованию углерода. Металлы платиновой группы более активны, чем Ni, Co, Fe, и менее склонны к углеотложению из-за меньшей растворимости в них углерода. Однако их высокая дороговизна препятствует применению в промышленности.

Перспективными катализаторами углекислотной конверсии метана и других углеводородов представляются оксидные катализаторы (например, MgO, CeO_2, оксиды марганца и их смеси с другими оксидами).

При рассмотрении реакции CH_4 и CO_2 с образованием синтез-газа можно отметить, что в механизме образования CO и H_2 отмечается схожесть с паровой конверсией метана. В большинстве предлагаемых механизмов углекислотной конверсии метана рассматривается диссоциативная адсорбция CH_4 и CO_2 на активных центрах катализатора. В частности, на никелевом катализаторе предлагается следующий механизм:

$$CH_4 + Z \rightleftharpoons CH_x{-}Z + (4 - x)/2H_2$$
$$CO_2 + Z \rightleftharpoons CO_2{-}Z$$
$$H_2 + Z \rightleftharpoons 2H{-}Z$$
$$CO_2 + HZ \rightleftharpoons CO + HO{-}Z$$
$$CO_2{-}Z + 2H{-}Z \rightleftharpoons CO + HO{-}Z + Z$$
$$HO{-}Z + HZ \rightleftharpoons H_2O + 2Z$$
$$CH_x{-}Z + HO{-}Z \rightleftharpoons CH_xO{-}Z + HZ$$
$$CH_xO{-}Z \rightleftharpoons CO{-}Z + x/2H_2$$
$$CO{-}Z \rightleftharpoons CO + Z$$

Предложенному механизму отвечает кинетическое уравнение конверсии метана:

$$r = \frac{k_1 p_{CH_4} p_{H_2O}}{K p_{H_2}^{(4-x)/2} p_{CO}},$$

удовлетворительно согласующиеся с экспериментом.

Лимитирующими стадиями являются разложение CH_4 и промежуточных частиц CH_xZ.

В отличие от металлов, на оксидных катализаторах диссоциация метана происходит значительно труднее, однако активация диоксида углерода облегчена за счет возможного образования карбонатов, которые далее участвуют в реакциях образования оксида углерода.

17.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕЗ-ГАЗА

Паровая конверсия природного газа, в частности метана на никелевом катализаторе, нанесенном на оксиде алюминия, является в настоящее время основным промышленным процессом производства синтез-газа:

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$

Реакция обратима и сильно эндотермична (ΔH^0_{1000} = 225,4 кДж/ моль). При температуре 800 °C равновесная степень превращения составляет 90–92 %. Увеличение соотношения водяной пар/метан повышает конверсию метана. На практике применяют объемное соотношение $H_2O{:}CH_4 \approx 4{:}1$. Избыток водяного пара препятствует коксообразованию.

Помимо основной реакции конверсии метана протекает конверсия оксида углерода:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

Реакция экзотермична (ΔH^0_{1000} = 206,2 кДж/моль), и ее равновесие при повышении температуры смещается влево. Конверсия оксида углерода протекает быстро.

Образующийся в процессе паровой конверсии оксид углерода вступает в обратимую реакцию:

$$CO_2 + CH_4 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H^0_{1000} = 260{,}2 \text{ кДж/моль}$$

Давление не оказывает существенного влияния на протекание процесса паровой конверсии метана. Реакцию, как правило, проводят при повышенном давлении, так как получаемый синтез-газ далее используется в химических процессах, которые проводятся под давлением (см. ниже).

Ввиду высокой эндотермичности конверсию природного газа осуществляют в трубчатых печах, в которых трубы, заполненные гетерогенным катализатором, обогреваются топочным газом. В качестве катализатора в нашей стране используется никелевый катализатор на оксидном носителе. Например, катализатор ГИАП-16 содержит NiO 24–26 %, Al_2O_3 55–59 %, CaO 14–16 %, катализатор ГИАП-8 – NiO 7,5–8,0 %, Al_2O_3 91–92 %. Зарубежные фирмы применяют те же компоненты, но в других количественных соотношениях, например катализатор RKS-2 (фирма Topsoe, Дания) NiO 8–10 %, Al_2O_3 62–64 %, MgO 27–29 %.

Для компенсации эндотермического эффекта процесса в промышленности получило развитие комбинирование паровой конверсии с экзотермическим процессом неполного некаталитического или каталитического окисления метана:

$$CH_4 + 0{,}5O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2 \qquad \Delta H^0_{1000} = -22{,}5 \text{ кДж/моль}$$

Сочетая реакции паровой конверсии метана и его парциального окисления молекулярным кислородом, можно получить синтез-газ с соотношением H_2:CO = 2:3, а химический процесс осуществить как термически нейтральный ($\Delta H \approx 0$) с использованием смеси $CH_4 + H_2O + O_2$.

Датская фирма «Topsoe» разработала комбинацию некаталитического парциального окисления и каталитической паровой конверсии метана в одном автотермическом реакторе. Процесс характеризуется низким потреблением кислорода (O_2:CH_4 = 0,6).

В промышленности также используется вместо одного реактора паровой конверсии метана сочетание из двух реакторов. В первом реакторе по ходу технологического процесса проводится каталитическая паровая конверсия метана в синтез-газ, а во втором реакторе – парциальное окисление непревращенного метана с получением оксида углерода и водорода.

Теплота процесса окисления используется для обогрева реактора паровой конверсии метана.

На рис. 17.1 представлена принципиальная технологическая схема получения синтез-газа неполной конверсией метана в трубчатом реакторе и кислородной доконверсией в шахтном конверторе (реакторе).

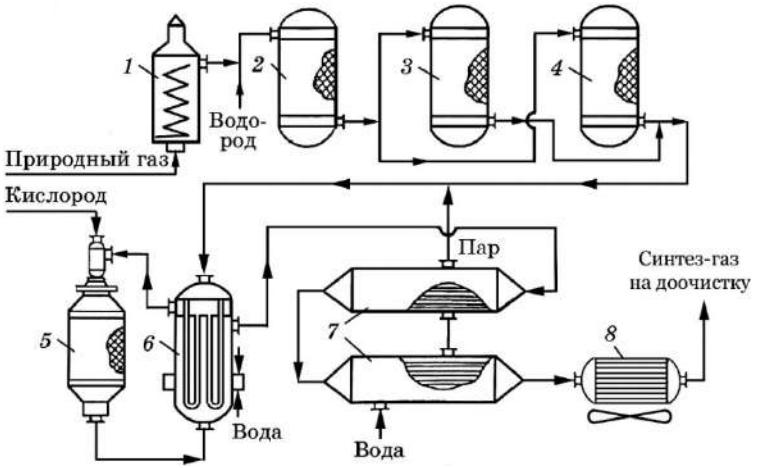


Рис. 17.1. Схема получения синтез-газа неполной конверсией метана в трубчатом реакторе и кислородной доконверсией в шахтном конверторе:
1 – подогреватель; *2* – аппарат для гидрирования соединений серы; *3, 4* – адсорберы; *5* – шахтный конвертор метана; *6* – трубчатый реактор; *7* – котел-утилизатор; *8* – холодильник.

Метан (природный газ) под давлением 2–3 МПа подогревается до 400 °С в огневом подогревателе *1* и поступает на очистку от сернистых соединений, так как никелевый катализатор отравляется с образованием неактивного сульфида никеля. Вначале на алюмокобальтмолибденовом катализаторе в аппарате *2* серосодержащие соединения гидрируются до сероводорода, а затем в адсорберах *3* и *4* на цинковом носителе, например ГИАП-10-2, происходит хемосорбция сероводорода. Очищенный от соединений серы метан поступает в трубчатый реактор, где на никелевом катализаторе при температуре 800–900 °С происходит частичная конверсия сырья. Реакционные трубы реактора обогреваются паром, поступающим с температурой около 1000 °С из шахтного конвертора (реактора) второй ступени – парциального окисления метана в синтез-газ. Содержание метана в газе на выходе из трубчатого реактора составляет 35–40 % об., поэтому газ смешивается с кислородом и подвергается дополнительной конверсии на катализаторе, например ГИАП-3, (никелевый катализатор) при температуре около 800 °С в шахтном

конверторе *5*. Далее конвертированный газ направляется в межтрубное пространство реактора *6* для обогрева реакционных труб. Из конвертора газ направляется на охлаждение в пароподогреватель *7* и воздушный холодильник *8*.

Синтез-газ очищают от диоксида углерода. Для этого применяют абсорбцию водой или метанолом под давлением, хемосорбцию водным раствором моноэтаноламина или поташа.

Наряду с паровой конверсией в значительно меньшей мере применяется углекислотная конверсия метана. Процесс протекает с образованием синтез-газа с мольным соотношением $CO:H_2 = 1:1$.

Сочетая углекислотную и паровую конверсию метана, можно получить синтез-газ практически любого состава.

В промышленности углекислотную конверсию метана высокой селективности и степенью превращения метана осуществляют при температуре 1000–1100 °С. При температуре ниже 640 °С равновесие реакции сдвигается в сторону образования метана.

Помимо основной реакции, как отмечалось ранее, при углекислотной конверсии метана происходит образование углерода:

$$CH_4 + 2CO_2 \rightarrow C + 2CO + 2H_2O$$

Фирма «Лурги» (Lurgi) для уменьшения расхода технологического пара при паровой конверсии метана, а также другого углеводородного состава предлагает пропускать часть сырья в обход парового (трубчатого) реактора, направляя его непосредственно в шахтный конвертор метана. Путем подбора подходящего значения кратности перепуска можно получить синтез-газ оптимального состава, например, для производства метанола соотношение компонентов должно быть:

$$\frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2,0 \div 2,1.$$

Технология «Лурги» позволяет при производстве метанола сократить удельный расход синтез-газа на 25% по сравнению с чисто паровой конверсией метана.

17.3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

Процессы гетерогенно-каталитического гидрирования (восстановления, гидрогенолиза) в промышленном органическом синтезе, нефтехимии и нефтепереработке занимают исключительно важное место. В 2001 г. общее потребление водорода в мире составило 10,5 млн т (в Северной Америке – 3,7 млн т, в Западной Европе – 2,2 млн т, в России, включая СНГ, – 0,3 млн т),

не учитывая его использования на производство аммиака (свыше 50 % от общего потребления водорода). Только в нефтепереработке в гидрогенизационные процессы вовлекается около 25 % потребляемого водорода и богатого водородом синтез-газа (CO-H_2). Это очистка углеводородного сырья и различных нефтяных фракций (бензиновой, керосиновой, дизельной и др.) от сернистых, кислородных, азотистых и других соединений, содержащих гетероатомы, расщепление высокомолекулярных соединений нефти с участием водорода (гидрокрекинг) и другие процессы.

В органическом синтезе водород в больших количествах используется в процессах гидрирования циклоолефинов, ароматических углеводородов в соответствующие насыщенные структуры циклического ряда, восстановления (гидрирования) кислот и сложных эфиров в спирты, нитросоединений и нитрилов в амины и т. д.

Предполагается, что в XXI в. потребность в водороде в промышленности и других сферах возрастет более чем в 10 раз. Для удовлетворения спроса потребуется развитие технологии получения водорода не только из невозобновляемых, но и из возобновляемых источников сырья и энергии. Использование возобновляемого сырья и источников энергии особенно важно, так как способствует уменьшению выбросов оксидов углерода и более бережному расходованию горючих ископаемых в мировом энергетическом балансе.

В XXI в. могут удостоиться заслуженного внимания плазменные и электрохимические методы производства водорода. Предлагается также развитие термохимических процессов разложения воды с использованием термальной энергии ядерных реакций или солнца.

Водород в наибольших количествах получают паровой конверсией природного газа:

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$$

Первая реакция, как отмечалось, сильно эндотермична и осуществляется в присутствии Ni/Al_2O_3 при 900–1000 °С и объемной скорости 1000 $ч^{-1}$ в трубчатых реакторах. При добавлении в водяной пар кислорода (0,55–0,65 $м^3$ на 1 $м^3$ метана) реакция становится экзотермической:

$$CH_4 + 0{,}5O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$$

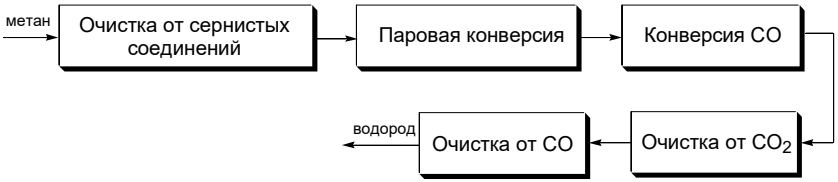
Такой процесс осуществляется в реакторах шахтного типа при 830–1000 °С. Вторая реакция, связанная с конверсией оксида углерода водяным паром, экзотермична и проводится как в одну, так и в две стадии: при 370–440 °С в присутствии оксидного Fe/Cr-катализатора и при 230–260 °С на оксидном Zn/Cr/Cu-катализаторе.

Значительное количество водорода получается при каталитическом риформинге нефтяных фракций (около 40 % от общего его мирового потребления).

Известны также и другие методы получения водорода в промышленности: высокотемпературная (1350–1450 °С) конверсия углеводородов при их неполном окислении кислородом до CO и H_2 с последующим превращением оксида углерода в CO_2 и H_2 паровым способом; газификация твердых горючих ископаемых с использованием водяного пара и кислорода; электролиз воды и пр.

При электролизе воды электроэнергия может подаваться с атомных и гидроэлектростанций, солнечных и ветровых электростанций, а также из других источников.

На приведенном ниже рисунке представлена блок-схема получения водорода паровой конверсией метана с получением водорода:



Сырье (метан) под давлением около 3 МПа подогревается, а затем в целях предотвращения дезактивации катализатора очищается от сернистых и галогенсодержащих соединений. Очистка сырья осуществляется в среде водорода на гетерогенном оксидном алюмокобальтмолибденовом катализаторе. Образующийся в реакции сероводород поглощают оксидом цинка ($ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O$).

Далее очищенное сырье смешивается с водяным паром, подогревается с последующим проведением реакции паровой конверсии метана на никелевом катализаторе под давлением (2–3 МПа) и температуре 870 °С. На выходе из реактора реакционные газы (CO, H_2 и CO_2) проходят котел-утилизатор, в котором охлаждаются до температуры около 345 °С, и затем направляются в конвертор оксида углерода. Конверсия оксида углерода водяным паром осуществляется на железооксидном катализаторе при 370–440 °С, а далее на оксидном медно-цинкхромовом катализаторе при 230–260 °С с образованием дополнительного количества водорода.

Сырой водород, полученный при конверсии оксида водорода, подвергается мокрой или сухой очистке от примесей, в частности от побочного продукта реакции – диоксида углерода.

До середины 1980-х гг. использовалась мокрая очистка сырого водорода, заключающаяся в связывании диоксида углерода водным раствором карбоната калия (поташа) или диэтаноламина. Однако при этом в водородсодержащем газе остается около 0,5 % CO об. и 0,1 % CO_2 об., которые способны отравлять катализаторы большинства химических процессов, например катализаторы гидрирования. Для уменьшения содержания оксидов углерода в газе осуществляется метанизация на никелевом катализаторе:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

Оставшиеся в газе примеси состоят в основном из метана и азота. Чистота полученного водорода составляет 95–97 %.

С середины 1980-х гг. в практику очистки сырого водорода, получаемого при паровой конверсии метана, была внедрена сухая очистка – адсорбционная очистка на цеолитах с использованием так называемой короткоцикловой адсорбции при переменном давлении (PSA).

PSA – циклический процесс улавливания примесей в слое твердого адсорбента, о чем говорилось ранее, в разделе адсорбционной очистки газов.

Из охлажденного водородсодержащего газа парового риформинга адсорбент поглощает водород лишь в незначительной мере. При сбросе давления и продувке при повышенной температуре адсорбент восстанавливается, а десорбированные газы, состоящие из примесей (CO_2, CO, CH_4, N_2) и некоторого количества водорода, используются в качестве топлива, например, для печи паровой конверсии метана.

Выход водорода при конверсии CO с учетом адсорбционной очистки составляет от 80 до 90 % при чистоте водорода 99,9 % об.

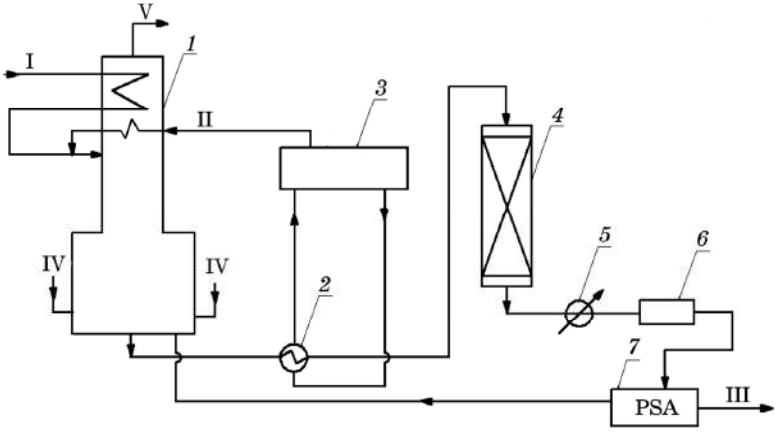


Рис. 17.2. Технологическая схема производства водорода паровой конверсией метана с адсорбционной очисткой:

1 – печь паровой конверсии; *2* – закалочно-испарительный аппарат; *3* – паросборник; *4* – реактор конверсии оксида углерода; *5* – теплообменник; *6* – воздушный холодильник; *7* – блок короткоцикловой адсорбции (PSA);
I – исходное сырье; II – пар высокого давления; III – водород; IV – топливо; V – дымовые газы.

На рис. 17.2 представлена принципиальна технологическая схема паровой конверсии метана с получением чистого водорода (99,9 %).

Исходное сырье метан, очищенный от сернистых соединений и подогретый до температуры около 370 °С под давлением 2–3 МПа, направляется в узел смешения с водяным паром высокого давления (мольное соотношение $H_2O:CH_4 = 3:1$) и затем поступает в конвекционную секцию печи конверсии *1*, где нагревается до температуры 400–550 °С. Далее парогазовая смесь отправляется в пучок вертикально расположенных реакционных труб длиной 12 м каждая радиантной секции, где при температуре 550–870 °С на катализаторе $Ni/\alpha\text{-}Al_2O_3$ протекает эндотермическая реакция паровой конверсии сырья с образованием оксида углерода и водорода. Тепло, необходимое для протекания реакции, обеспечивается сжиганием газообразного топлива в печах паровой конверсии.

Продукты паровой конверсии метана в виде парогазовой смеси направляются в закалочно-испарительный аппарат *2*, где в паросборнике *3* вырабатывается пар высокого давления (около 10 МПа) и происходит охлаждение парогазовой смеси до температуры около 345 °С. В дальнейшем парогазовая смесь поступает в реактор *4* паровой конверсии оксида углерода с образованием диоксида углерода и дополнительного количества водорода. Реакция экзотермическая и протекает при температуре 345–360 °С на оксидном железохромном катализаторе. Парогазовая смесь, выходящая из реактора высокотемпературной паровой конверсии оксида углерода, подвергается охлаждению и разделению на газовую и жидкую (водяную) фазы в блоке аппаратов (водяной теплообменник *5* с выработкой пара среднего давления, воздушный холодильник *6* и сепараторы, которые не показаны на рисунке). Охлажденная газовая фаза с температурой около 40 °С поступает на установку короткоцикловой адсорбции (PSA) для очистки водорода от примесей (вода, оксид углерода, метан, азот и, возможно, другие углеводороды).

Очистка водорода проводится на различных адсорбентах (активный уголь, оксид алюминия, цеолиты) до чистоты 99,9 %. Десорбция-регенерация адсорбента осуществляется при пониженном давлении (ниже атмосферного) и продувкой десорбера чистым водородом. Десорбировавшиеся соединения (метан, оксид углерода, азот, вода) и продувочный водород направляются на сжигание в печи нагрева установки паровой конверсии метана.

Выход водорода по технологии паровой конверсии метана с адсорбционной очисткой составляет 80–90 %. Содержание метана в очищенном водороде менее 100 мл/м^3, а оксидов углерода не более 50 мл/м^3.

Необходимо заметить, что ввиду потерь водорода с хвостовым газом PSA замена системы мокрой очистки водорода на адсорбционную очистку (установка PSA) снижает производительность установки парового риформинга по водороду.

При производстве водорода паровой конверсией в качестве сырья можно использовать не только метан, но и природные и нефтезаводские газы, сжиженные углеводородные газы, а также легкие бензиновые фракции, которые предварительно необходимо очистить от сернистых соединений и олефинов.

17.4. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДА УГЛЕРОДА

Получаемый в промышленности синтез-газ конверсией метана и других углеродсодержащих сырьевых компонентов может быть использован не только на производство водорода, но и на выделение из смеси $CO–H_2$ оксида углерода.

Производство оксида углерода из синтез-газа, получаемого конверсией метана, осуществляется следующими методами:

– «промывка» конвертируемого газа жидким метаном;

– низкотемпературная парциальная конденсация оксида углерода;

– селективная хемосорбция оксида углерода из конвертируемого газа.

На рис. 17.3 приведена принципиальная технологическая схема производства оксида углерода методом «промывки» конвертируемого метана жидким метаном (метод фирмы «Линде» (Linde)) под давлением при температуре несколько выше температуры затвердевания метана (около –180 °С).

Исходное сырье – синтез-газ, получаемый на основе конверсии метана, подвергается охлаждению в блоке теплообменников *1* до минус 180 °С и затем поступает в нижнюю часть промывной колонны *3*, орошаемую сверху жидким метаном для извлечения из конвертируемого газа оксида углерода. Сверху колонны выводится водород с примесями оксида углерода и направляется на дальнейшую переработку с получением чистого водорода. Выходящий с низа промывной колонны жидкий метан с растворенным оксидом углерода поступает в сепаратор *4* и, пройдя теплообменник *5*, направляется на регенерацию в колонну *6*, где сверху выводится оксид углерода, а снизу – метан, возвращается в промывную колонну. Процесс разделения в колонне *6* проводится под давлением 3–4 МПа.

Для поддержания необходимого давления и температуры в блоке теплообменников *1* и кубе колонны *6* используются детандеры, дроссели, компрессоры и другое оборудование.

Таким образом, по методу «Линде» осуществляется выделение оксида углерода 98,2 % мол. (H_2 – 1,7 % мол., CH_4 – 0,1 % мол.) из конвертируемого газа с широким диапазоном давлений (0,1–4 МПа). Содержание примеси оксида углерода в выделяемом водороде не превышает $(1–5) \cdot 10^{-6}$ % мол.

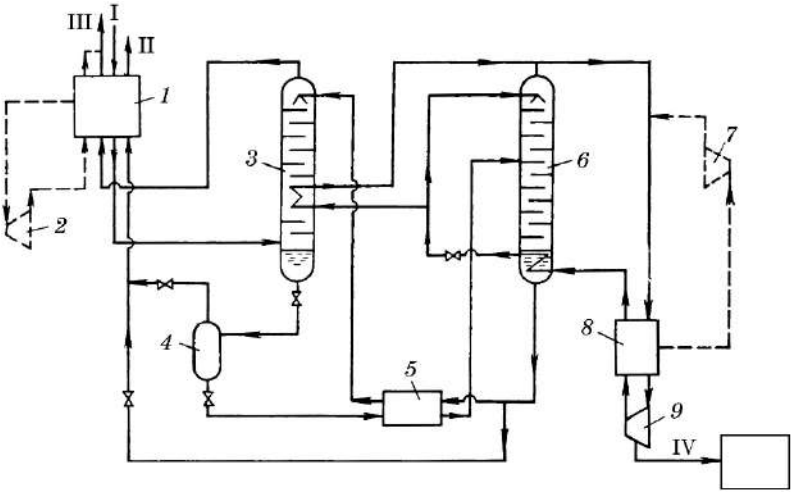


Рис. 17.3. Принципиальная технологическая схема производства оксида углерода методом «промывки» конвертируемого метана жидким метаном:
1, 5, 8 – теплообменники; *2, 7* – детандеры; *3* – промывная колонна; *4* – сепаратор; *6* – колонна выделения оксида углерода; *9* – компрессор;
I – исходный газ; II – топливный газ; III – водород; IV – оксид углерода.

Производство оксида углерода низкотемпературной конденсацией конвертируемого газа осуществляется компрессией газа, проводимой, например, в двухступенчатом компрессоре. Исходный газ вместе с циркулирующим газом компримируется от давления 1,1–1,4 до 2,8–2,4 МПа, далее охлаждается с последующей двухступенчатой сепарацией, осуществляемой после каждой ступени сжатия газа. Жидкий продукт после первого сепаратора поступает на ректификацию с выделением оксида углерода.

Газ, выводимый из первого сепаратора, после дополнительного охлаждения направляется на вторую ступень компрессора с последующим сепарированием. После второй ступени сепарации осуществляется выделение водорода.

Степень извлечения оксида углерода из синтез-газа составляет 75–80 %, часть несконденсированного оксида углерода, содержащегося в конечном потоке водорода, теряется с уходящим метаном.

Селективная абсорбция оксида углерода может быть осуществлена следующими способами:

– хемосорбция оксида углерода медно-аммиачным раствором;

– хемосорбция оксида углерода метилатом натрия.

Использование медно-аммиачного раствора позволяет связать оксид углерода в виде медного комплекса и таким образом селективно удалить CO из газового потока.

$$Cu^{+}(NH_3)_4 + CO \rightleftharpoons Cu^{+}(NH_3)_2CO + NH_3$$

Реакция хемосорбции оксида углерода обратимая и экзотермическая. Поэтому извлечение оксида углерода из синтез-газа в абсорбере проводится при пониженной температуре и повышенном давлении, а десорбция (разложение комплекса, содержащего CO) осуществляется в десорбере при повышенной температуре и пониженном давлении.

Оксид углерода имеет чистоту 99,0–99,9 %.

Для селективного извлечения оксида углерода также можно воспользоваться метилатом натрия в метанольном растворе при высоком давлении (17–35 МПа). При нагревании и давлении около 2 МПа оксид углерода выделяется из метанольного раствора в свободном состоянии.

Оксид углерода имеет чистоту 99,83 %.

В литературе приводится еще ряд методов хемосорбции оксида углерода (например, связывание оксида углерода в виде медно-алюминий-хлоридного комплекса – процесс Cosorb).

Глава 18

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

18.1. СИНТЕЗ МЕТАНОЛА. ХИМИЯ И КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА

Синтез метанола из CO и H_2 с использованием смеси оксида цинка и хромового ангидрида в качестве катализатора был запатентован Патаром, а также фирмой BASF в 1921–1923 гг.

Промышленное производство синтетического метанола началось с 1923 г. в Германии, осуществленное фирмой «Баденская анилиновая и содовая фабрика» (BASF), с 1927 г. – в США и с 1934 г. – в России на Новомосковском химическом комбинате из водяного газа, получаемого газификацией кокса. Процесс проводился под давлением 25–35 МПа на оксидном цинкхромовом катализаторе при температуре 320–380 °С.

В 1960-х гг. в Англии был разработан и освоен промышленный синтез метанола под давлением около 5 МПа на оксидном медьсодержащем катализаторе при температуре 220–310 °С. Обязательным условием хорошей работы низкотемпературного катализатора является наличие в газовой смеси синтеза метанола диоксида углерода (4–5 % об.) для поддержания высокой активности катализатора и практически полное отсутствие в синтез-газе соединений серы, которые отравляют катализатор. При более высоких температурах происходит рекристаллизация катализатора и его активность падает.

Синтез метанола при давлении 5–10 МПа получил наиболее широкое применение, старый метод производства метанола при высоком давлении утрачивает практическое значение.

Имеются сведения о катализаторе синтеза метанола, состоящем из интерметаллида торий – медь, на котором при 6 МПа и 280 °С и объемном отношении $H_2 : CO = 16:1$ образуется до 40 % мол. метанола.

Для синтеза метанола предложены также промотированные цинком медные катализаторы Ренея, которые получают выщелачиванием алюминий-медь-цинковых сплавов. Эти катализаторы имеют высокую активность и селективность, приводят к образованию диметилового эфира, что может оказаться благоприятным, если смесь метанола и диметилового эфира используется, например, в производстве бензина по способу «Мобил».

Взаимодействие водорода с оксидами углерода обратимо и протекает с выделением теплоты:

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -90{,}3 \text{ кДж}$$

Энтальпия реакции взаимодействия монооксида углерода с водородом незначительно возрастает с повышением температуры и давления. Кроме этой реакции, при синтезе метанола протекает и экзотермическая обратимая реакция диоксида углерода и водорода:

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -49{,}4 \text{ кДж}$$

При синтезе метанола наблюдаются также реакции с образованием побочных продуктов: простые и сложные эфиры, альдегиды и кетоны, формали, ацетали, высшие спирты, карбоновые кислоты. Общее содержание их в пересчете на органические соединения колеблется от 0,3 (на медьсодержащем катализаторе) до 5,2 % мас. (на цинкхромовом катализаторе). Увеличение соотношения $H_2 : CO$ в циркуляционном газе сопровождается снижением содержания побочных продуктов в метаноле-сырце (эфиров, кислот, альдегидов, непредельных соединений).

Механизм образования метанола из оксидов углерода и водорода сложен и до конца не выяснен. Достаточно отметить, что в литературе приводится более десяти кинетических уравнений синтеза метанола, отражающих различные схемы механизма процесса.

В течение почти 70 лет механизм синтеза метанола из CO и H_2 (или CO_2 и H_2) трактовался как последовательное восстановление оксидов углерода водородом:

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$
$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

Было предложено несколько механизмов образования метанола из CO и H_2 на активных центрах катализатора (M). Например, для цинкхромовых катализаторов предусматривается образование промежуточных гидроксилметила(I) или метоксида(II) по схемам:

$$M + CO \rightarrow MCO$$
$$2M + H_2 \rightarrow 2MH$$
$$MCO + MH \rightarrow MCHO + M$$
$$MCHO + MH \rightarrow MCH_2OM$$
$$MCH_2OM + MH \rightarrow MCH_2OH + 2M$$

(I)

$$MCH_2OH + MH \rightarrow CH_3OH + 2M$$
$$MCHO + MH \rightarrow CH_2O + 2M$$
$$CH_2O + MH \rightarrow CH_3OM$$

(II)

$$CH_3OM + MH \rightarrow CH_3OH + 2M$$

Справедливость этих схем подтверждалась многочисленными прямыми и косвенными факторами.

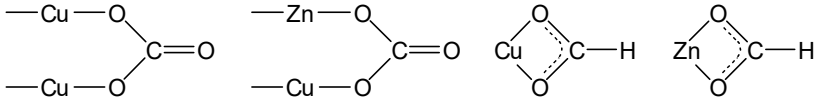
Исследования механизма синтеза метанола, проведенные в нашей стране в 1970–1980-е гг., показали, что на оксидных катализаторах, в частности на медьсодержащих, возможно образование метанола также из диоксида углерода, присутствующего в исходной смеси или образующегося по реакции конверсии оксида углерода водой:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$$

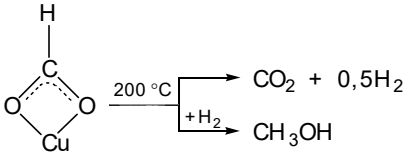
Главными особенностями данной схемы являются окислительно-восстановительный характер синтеза метанола и его цикличность.

Полагают, что образование метанола может происходить через стадию образования карбонатных и формиатных комплексов на поверхности медьсодержащего катализатора, обнаруженных спектральными методами:

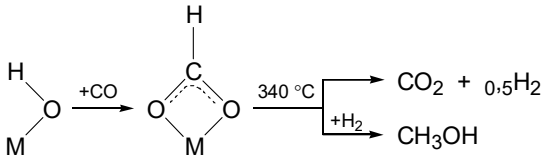


Карбонатные комплексы при гидрировании превращаются в метанол и формиатные комплексы. Формиатные комплексы склонны к распаду и гидрированию в метанол.

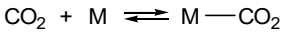
1. Формиаты, адсорбированные на атомах Cu:

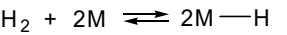


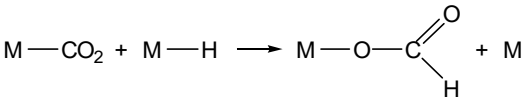
2. Формиаты, адсорбированные на атомах Zn и Al с участием OH-группы:

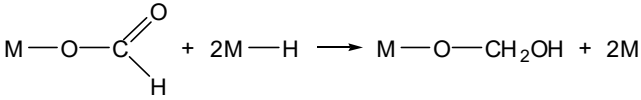


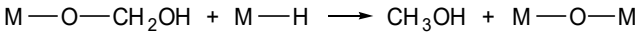
Схему механизма превращения CO_2 в CH_3OH с участием H_2 на катализаторе $Cu–ZnO/Al_2O_3$ можно представить следующим образом:





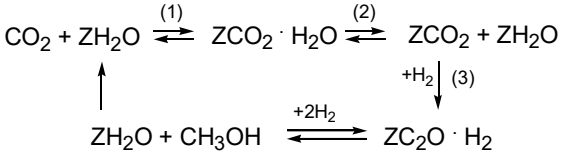






На поверхности катализатора формиаты находятся в монодентатной и бидентатной формах, а реакция образования метанола протекает через лимитирующую стадию гидрирования формиата на меди.

А. Я. Розовский и Г. И. Лин на основании кинетических данных с использованием меченого углерода C^{14} в молекуле CO_2, дейтерированой воды (D_2O) и изучения поверхностных инермедиатов (HCOO–C_w, HCOO–Zn) предложили схему каталитического цикла превращения диоксида углерода в присутствии воды и водорода:



Комплекс Z–CO_2 имеет карбонатную структуру, а стадия (3) является лимитирующей.

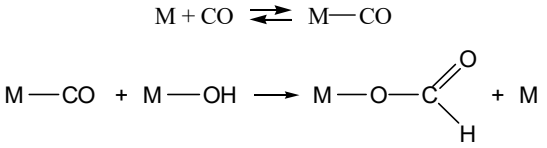
На основании представленной схемы кинетическое уравнение в упрощенном виде описывается следующей формулой:

$$r \approx \frac{k_3 p_{H_2}}{1 + K_{-2} p_{H_2O} + \dfrac{K_{-2} p_{H_2O}}{K_1 \cdot p_{CO_2}}},$$

где $K_1 = K_2$ – константы равновесия соответственно прямой (1) и обратной (-2) стадий; $p_{H_2}, p_{H_2O}, p_{CO_2}$ p_{H_2}, p_{H_2O}, p_{CO_2} – соответственно парциальные давления H_2, H_2O, CO_2.

В присутствии воды монооксид углерода конвертирует на поверхности катализатора в диоксид углерода и водород, которые далее участвуют в синтезе метанола.

Образование формиатов, возможно, также происходит по реакциям с участием оксида углерода:



Формиатные комплексы, по-видимому, могут образовываться с различными скоростями из смеси $CO_2 + H_2$ и $CO + H_2$. Возможно, этими различиями и объясняются разные скорости синтеза CH_3OH из этих смесей на разных катализаторах и в разных условиях.

Возможны и другие схемы механизма образования метанола, так как на поверхности катализатора были обнаружены группы Cu–H, Cu–OH, Cu–CO, Cu–CHO. Дальнейшие исследования, по-видимому, дадут однозначный ответ на вопрос о механизме образования метанола из синтез-газа.

18.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА

В настоящее время большинство процессов производства метанола проводятся в основном по одинаковой схеме, которая сформировалась на базе технологии получения метанола на цинкхромовом катализаторе при высоких давлениях около 30 МПа и температуре 320–400 °С.

В промышленности применяется следующий оптимальный режим синтеза метанола на цинкхромовом катализаторе [(2,5–3,3)$ZnO \cdot ZnCr_2O_4$]: температура 360–380 °С, давление 30 МПа, объемное соотношение H_2:CO = 6, объемная скорость газа (35–40) $\cdot 10^3$ $ч^{-1}$; на низкотемпературных медьсодержащих катализаторах (CuO – 52–54; ZnO – 24–28; Al_2O_3 – 5–6 % мас.) – температура 260–280 °С, давление 5–10 МПа, объемная скорость газа (5–35) $\cdot 10^3$ $ч^{-1}$, объемное соотношение $(H_2 + CO_2):(CO + CO_2) = 0{,}5 \div 5{,}0$. Мощности установок по производству метанола превышают 1 млн т в год (Тринидад, Иран, Саудовская Аравия).

На рис. 18.1 представлены три типа реакторов синтеза метанола при пониженном давлении (5–10 МПа), различающиеся способами расположения катализатора и охлаждения.

В реакторе с закалочными устройствами (рис. 18.1, *а*) используется конструкция с несколькими слоями катализатора. Предварительно нагретая смесь рециркулируемого и свежего газа ($CO + H_2$) подается в различные слои катализатора, разделенные закалочными устройствами для предотвращения перегревов. В большинстве случаев после реактора стоит котел-утилизатор, в котором используется основное количество теплоты реакций.

В трубчатом реакторе (рис. 18.1, *б*) катализатор, находящийся в трубках, охлаждается водой, поступающей в межтрубное пространство.

В однослойном реакторе с радиальным потоком (рис. 18.1, *в*) катализатор расположен вертикальным кольцевым слоем. Радиальный поток газов, создаваемый в реакторе, обеспечивает незначительное падение давления и позволяет экономить энергию при работе компрессора рециркуляции.

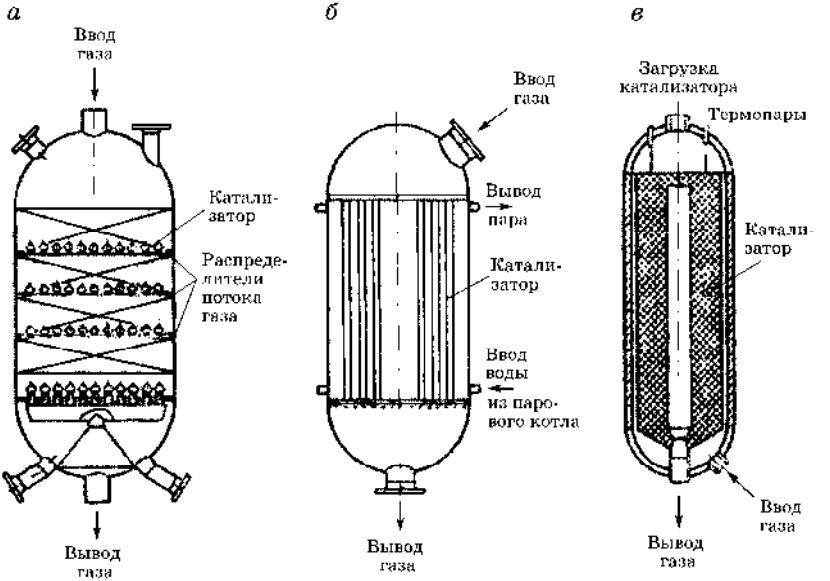


Рис. 18.1. Реакторы синтеза метанола при низком давлении:
а – реактор с закалочным устройством; *б* – трубчатый реактор; *в* – однослойный реактор с радиальным потоком.

Производство метанола в мире в начале XXI в. составило около 40 млн т в год.

Строительство новых установок в мире предусматривается в регионах, располагающих значительными запасами нефти и природного газа. В Китае планируется использование угля для производства метанола. Объем производства метанола в России составил около 3 млн т в год.

На рис. 18.2 представлена технологическая схема синтеза метанола под давлением 5–9 МПа из синтез-газа, полученного паровой конверсией метана.

Необходимо заметить, что исходный синтез-газ для производства метанола на низкотемпературном медьсодержащем катализаторе должен быть тщательно очищен от каталитических ядов (сера, хлор). В частности, содержание серы в газе не должно превышать 0,15 мг/м^3.

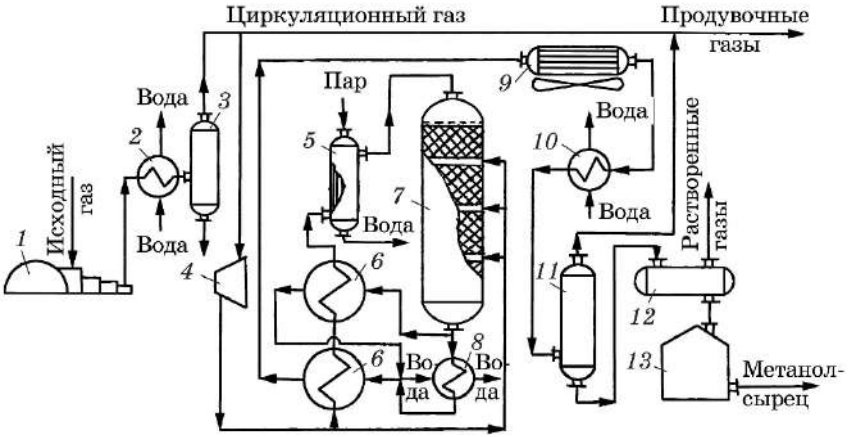


Рис. 18.2. Схема синтеза метанола под давлением 9 МПа:

1, 4 – компрессоры; *2, 10* – холодильники; *3, 11* – сепараторы; *5* – подогреватель; *6* – теплообменники; *7* – реактор; *8* – подогреватель конденсата; *9* – воздушный холодильник; *12* – сборник; *13* – хранилище метанола-сырца.

Исходный газ, находящийся под давлением 1,2–2,2 МПа, сжимается компрессором *1* до давления 9 МПа, проходит холодильник *2* и поступает в сепаратор *3*, где отделяется конденсат от газовой фазы. Далее синтез-газ смешивается с циркуляционным газом, дожимается до заданного давления компрессором *4* и, пройдя рекуперационный теплообменник *6*, поступает в паровой подогреватель *5*. Газовая смесь (исходного и циркуляционного газов), нагретая до 205–225 °С, направляется в шахтный реактор синтеза *7*. Поддержание температуры на слоях катализатора в реакторе осуществляется вводом холодного синтез-газа.

Теплота прореагировавшего газа, выходящего из реактора, используется в рекуперационных теплообменниках *6*. Далее газ направляется в воздушный холодильник *9*. Сконденсировавшиеся метанол, вода и другие побочные продукты после холодильника *10* отделяются в сепараторе *11*. Циркуляционный газ из сепаратора возвращается на всасывающую линию циркуляционного компрессора *4*, а метанол-сырец из сборника *13* направляется на ректификацию.

Сырой метанол подвергают дистилляции на двух колоннах, соединенных последовательно. Первая колонна служит для отгонки низкокипящих примесей (диметиловый эфир, метил-формиат), а вторая – для удаления примесей с температурой кипения выше, чем у метанола (вода, углеводороды, высшие спирты).

Основной областью применения метанола является получение формальдегида (свыше 40 %). Метанол также используется в синтезе уксусной кислоты, сложных эфиров (в частности, диметилфталата), простых эфиров

(МТБЭ, МТАЭ и др.), метилгалогенидов, аминов, ионообменных смол, в качестве растворителя, экстрагента, ингибитора образования газогидратов и добавки к моторным бензинам. В дополнение к традиционным областям потребления значительными могут стать в будущем потребности в метаноле в новых областях, таких как энергетика, синтез белка, продуцируемого одноклеточными организмами, и производство низших олефинов, моторного топлива. Получение низших олефинов (этилен, пропилен) из метанола основано на каталитическом превращении метилового спирта на узкопористом силикоалюмофосфатном цеолите SAPO-34 [0,3R($Si_xAl_yP_z$)O_2, где R – четвертичный ион аммония, например $N(C_3H_7)_4^+$] при температуре 420 °С. Благодаря наличию трехмерной системы узких пор диаметром 0,43 нм и высокой кислотности катализатора образуются олефины.

18.3. СИНТЕЗ ВЫСШИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ ИЗ CO И H_2

Независимо от синтеза метанола были разработаны процессы синтеза из CO и H_2 на железных катализаторах кислородсодержащих соединений, преимущественно высших алифатических спиртов C_4–C_{20}. В 1923 г. Ф. Фишер и Г. Тропш установили, что из смеси $CO : H_2$ = 1:2 при 10–15 МПа и 400–450 °С на железных катализаторах (железная стружка), обработанных гидроксидами щелочных металлов, образуются главным образом кислородсодержащие соединения (альдегиды – 25 %, спирты – 29 %, сложные эфиры – 4 %, углеводороды – 20 %), входящие в состав так называемого синтола. Позже, в 1940-х гг., был создан процесс под названием «Синол»-процесс, проводимый при температуре 190–225 °С и давлении 1,8–2,5 МПа, объемной скорости газа ($CO : H_2$ = 1:1,2) 100–200 $ч^{-1}$ на стационарном плавленом железном катализаторе (97 % Fe_3O_4, 2,5 % Al_2O_3, 0,5 % K_2O) в две ступени с выделением жидких продуктов рециркуляции газа. Жидкие продукты содержат спирты – 42–43 %, альдегиды и кетоны – 4–5 %, сложные эфиры – 1,5–2 %, парафины – 9–10 %, олефины – 34–35 %, выход которых на 1 $м^{-1}$ газа составляет 150–160 г, углеводородов C_1–C_4 – 30–40 г.

Суммарное содержание кислородсодержащих соединений в жидких продуктах составляет 48–50 %, в том числе спиртов C_5–C_{20} – 30–35 %.

В другом процессе под названием «Оксил»-процесс синтез кислородсодержащих соединений из CO и H_2 осуществляют в присутствии осажденного катализатора Fe–Cu с добавками Ce, V, Cr, Mn, Ba, Mo, W, используя синтез-газ с соотношением $CO:H_2$ = 1:(1,2÷2,0). Процесс проводят при температуре 180–230 °С и давлении 1–3 МПа с рециркуляцией газа. Суммарное количество кислородсодержащих соединений в жидких продуктах составляет 35–50 %. Выход жидких продуктов составляет около 100 г на 1 $м^3$.

В России также был разработан процесс получения высших алифатических спиртов на плавленых железных катализаторах под руководством А. Н. Башкирова в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева. Процесс проводится при высоком давлении 20–30 МПа и температуре 170–

190 °С. Плавленый железный катализатор содержит 3–4 % промоторов (V_2O_5, Al_2O_3, SiO_2, Na_2O, CaO, K_2O, BaO).

Синтез высших алифатических спиртов протекает по общей схеме:

$$n\mathrm{CO} + 2n\mathrm{H_2} \longrightarrow \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n-1}\mathrm{OH} + (n-1)\mathrm{H_2O},$$

где $n = 1 \div 20$.

Образования CO_2 практически не происходит. Наряду с основными продуктами – спиртами (преимущественно присутствуют первичные спирты нормального строения) образуется некоторое количество карбонильных соединений, кислот, сложных эфиров, жидких и газообразных углеводородов.

18.4. СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ CO И H_2

18.4.1. ХИМИЯ И КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

В 1920-х гг. Ф. Фишер и Г. Тропш впервые установили, что из смеси CO и H_2 на металлических катализаторах (железо и кобальт) под давлением образуются углеводороды. На кобальтовом катализаторе реакция протекает с выделением воды, а на железном – диоксида углерода:

$$n\mathrm{CO} + (2n+1)\mathrm{H_2} \xrightarrow{\mathrm{Co}} \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2} + n\mathrm{H_2O}$$

$$2n\mathrm{CO} + (n+1)\mathrm{H_2} \xrightarrow{\mathrm{Fe}} \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2} + n\mathrm{CO_2}$$

Реакция протекает с большим выделением теплоты (165–205 кДж на каждую CH_2-группу углеводорода).

Дальнейшие исследования в различных лабораториях синтеза углеводородов и спиртов по Фишеру–Тропшу показали, что наиболее активными катализаторами являются железо, кобальт, никель и рутений на носителях, активированные различными промоторами. В качестве носителя были предложены оксид алюминия и кремния, цеолиты типа A, X, Y, морденит, ультрасил, а в качестве промоторов – оксиды щелочных металлов, Cr_2O_3, TiO_2, ThO_2, MgO и др. В случае железного катализатора добавка меди приводит к увеличению скорости восстановления катализатора и, таким образом, к повышению его активности. В условиях осуществления процесса Фишера–Тропша железо, кобальт, никель и рутений способны находиться в виде металлов, оксидов и карбидов.

В зависимости от условий синтеза и выбранного катализатора образуется различный набор продуктов.

Парафиновые и олефиновые углеводороды образуются на никелевых и кобальтовых катализаторах при температуре <200 °С и давлении 0,1–1 МПа. На железных катализаторах образование олефинов и парафинов происходит при более высоких температурах (210–340 °С) и давлениях (до 3 МПа). Ру-

тениевый катализатор при высоких давлениях (15–100 МПа) и низких температурах (100–180 °С) способствует образованию высокоплавких углеводородов, содержащих твердые парафины (синтез по Пихлеру).

Соотношение парафинов и олефинов в продуктах синтеза зависит от катализатора и условий. Так, Ni-катализаторы, как наиболее гидрирующие, образуют жидкие продукты с содержанием 10–15 % олефинов, Co-катализаторы – с содержанием 30–40 % олефинов, Fe-катализаторы – 60–80 % олефинов.

Носители также влияют на селективность процесса. Например, на цеолите CoCdA образуется до 90–100 % пропилена, тогда как в случае цеолита CoA и CoCdY в основном образуется метан. Использование Co-HZSM-5 позволяет селективно получать парафины.

Кислородсодержащие соединения (главным образом спирты) образуются из CO и H_2 на железных катализаторах, обработанных различными гидроксидами щелочных металлов, при повышенных температурах и давлениях. Лучшие результаты получаются при использовании оксидов металлов, применяемых при синтезе метанола, с добавлением щелочей.

Синтез углеводородов по Фишеру–Тропшу из оксида углерода и водорода в зависимости от катализатора и условий процесса можно представить разными брутто-уравнениями, сводящимися к двум основным:

1) $CO + 2H_2 \rightarrow [—CH_2—] + H_2O$ $\quad \Delta H^0_{500\,K} = -165$ кДж

2) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ $\quad \Delta H^0_{500\,K} = -39{,}8$ кДж

Первое уравнение отражает собственно образование углеводородов в синтезе Фишера–Тропша, катализируемое лучше всего кобальтовыми катализаторами, а второе – конверсию водяного газа, ускоряемую железными катализаторами.

Вторая реакция может подавляться при низких температурах, малом времени контакта и удалением воды из реакционного газа.

Нежелательными (побочными) реакциями следует считать гидрирование CO в метан, разложение CO на углерод и CO_2 (реакция Будуара) и окисление металла водой и диоксидом углерода.

Предлагаются различные схемы механизма, в основном цепного, образования продуктов из CO и H_2.

Рассматривая синтез Фишера–Тропша как реакцию, в которой продукты образуются в ходе цепного процесса, выделяют три стадии: зарождение цепи, ее продолжение и обрыв. В зависимости от природы частицы, ведущей цепной процесс, различают три схемы цепного механизма:

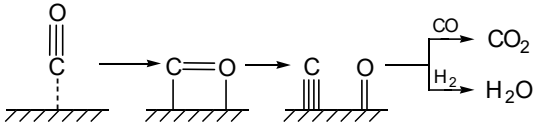
– карбидный механизм (реакционноспособные карбидные или карбеновые частицы);

– гидроксикарбеновый механизм (реакционноспособные гидроксиметиленовые частицы);

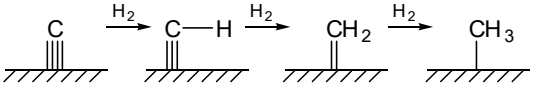
– механизм, основанный на внедрении оксида углерода (активные карбонильные формы, образовавшиеся путем внедрения CO).

Карбидный механизм Фишера–Тропша, позднее развитый Р. Петти и В. Захтлером, можно представить следующей схемой.

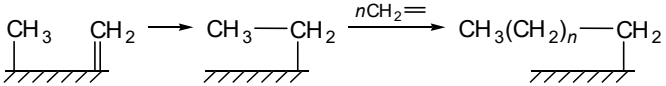
На первой стадии происходит диссоциативная адсорбция CO на поверхности катализатора:



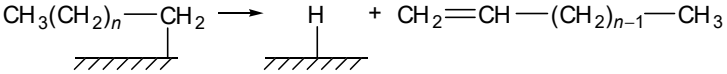
На второй стадии образовавшийся поверхностный карбид гидрируется в три этапа, превращаясь в поверхностные соединения CH_x с $x = 1 \div 3$:



Удлинение углеводородной цепи протекает при взаимодействии поверхностного метила с поверхностным метиленом:

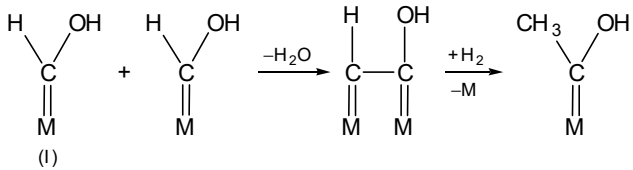


Обрыв цепи происходит по реакции β-элиминирования:

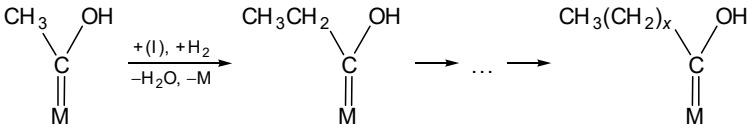


Однако карбидный механизм недостаточен для объяснения образования кислородсодержащих продуктов, таких как спирты, альдегиды и кетоны, которые особенно заметны на начальной стадии реакции Фишера–Тропша.

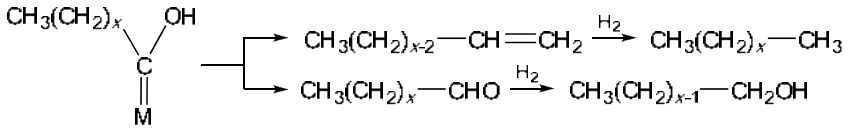
Гидроксикарбеновый механизм, предложенный Р. Андерсоном и П. Эмметом, предполагает, что координированный оксид углерода гидрируется в поверхностный гидроксикарбен, который далее подвергается многоцентровой конденсации по уравнению:



Предполагается также, что цепь растет в результате следующих друг за другом реакций конденсации и гидрирования:

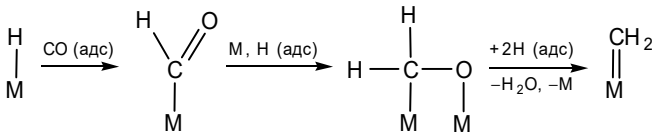


Обрыв цепи может произойти в результате распада алкилгидроксикарбена с образованием альдегида или через β-элиминирование с образованием алкенов с регенерацией гидроксикарбена. Гидрирование продуктов дает соответствующие алканы или спирты:

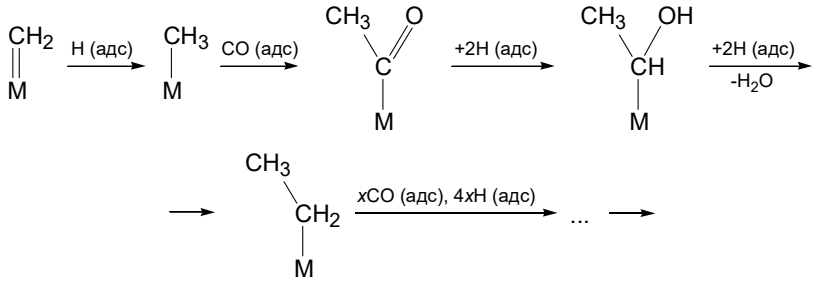


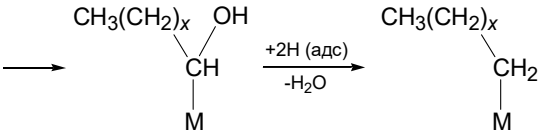
Гидроксикарбеновый механизм подкрепляется в основном наличием в ИК-спектре полос поглощения, относящихся к енольным комплексам типа M=CH(OH) после хемосорбции CO/H_2 на железных катализаторах.

Механизм, основанный на внедрении оксида углерода, – механизм Пихлера–Шульца – предполагает внедрение оксида углерода по связи водород–металл с образованием поверхностного комплексного карбонилгидрида металла. Гидрирование образующегося формильного комплекса приводит к биядерному соединению с оксиметиленовым мостиком, который при дальнейшем гидрировании отщепляет воду, превращаясь в поверхностный карбеновый комплекс:



Рост цепи протекает через ряд чередующихся реакций внедрения CO и гидрирования:





Обрыв цепи протекает по реакции β-элиминирования $CH_3(CH_2)_x(OH)CH–M$ и $CH_3(CH_2)_xCH_2–M$ с образованием соответственно альдегидов и олефинов. Недостатком представленных схем процесса Фишера–Тропша является в какой-то мере формализованность, так как не учитывается связь механизма реакции со структурой активных центров катализатора. Можно полагать, что на поверхности катализатора присутствуют различные типы активных центров, на которых, например, протекают реакции по гомолитическому и гетеролитическому механизмам. Поэтому возможны процессы изомеризации, циклизации, ароматизации и другие маршруты, обусловливающие широкий спектр продуктов синтеза по Фишеру–Тропшу.

18.4.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ И МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Метод Фишера–Тропша синтеза углеводородов и моторных топлив получил промышленное внедрение в различных странах мира. В довоенные годы в Германии (в 1935 г.) фирмой «Рурхеми» был создан ряд технологических схем процесса Фишера-Тропша при атмосферном и повышенном давлении в присутствии катализаторов на основе кобальта и железа. Были построены восемь заводов, производящих 600 тыс. т бензина. Однако в послевоенные годы они были остановлены по экономическим причинам. В настоящее время в мире (ЮАР, Новая Зеландия, Малайзия, США) по методу Фишера–Тропша производят свыше 5 млн т углеводородов, моторных топлив и других органических продуктов. В России на Новочеркасском заводе (Ростовская обл.) на установке, вывезенной из Германии после Второй мировой войны, производится около 50 тыс. т углеводородов на кобальтмагнийциркониевом катализаторе при температуре 170–200 °С и давлении около 1 МПа.

В XXI в. в мире началось строительство крупных установок производства углеводородов и топлив из синтез-газа общей мощностью свыше 60 млн т/год.

В настоящее время применяют кобальтовые и железные катализаторы на носителях с добавками промоторов. Кобальтовые катализаторы на носителях (синтетические алюмосиликаты, кизельгур, цеолиты и цеолитсодержащие композиции) содержат 30–33 % Co. Введение в состав катализатора ZrO_2 или TiO_2 повышает выход парафиновых углеводородов.

На кобальтовом катализаторе в промышленности при температуре 170–200 °С и давлении 0,1–1 МПа из CO и H_2 получают линейные парафины.

Железные катализаторы (осажденные и плавленые), промотированные различными добавками (главным образом щелочными металлами Na, K, Rb), применяют при производстве углеводородов и моторных топлив.

Процесс проводят в реакторе с неподвижным слоем катализатора (реактор «Сасол» – рис. 18.3, *а*) при температуре 220–250 °С и в реакторе с циркулирующим кипящим слоем катализатора (реактор «Синтол» – рис. 18.3,*б*) при температуре 310–340 °С и давлении около 3,0 МПа. Состав продуктов представлен в табл. 18.1.

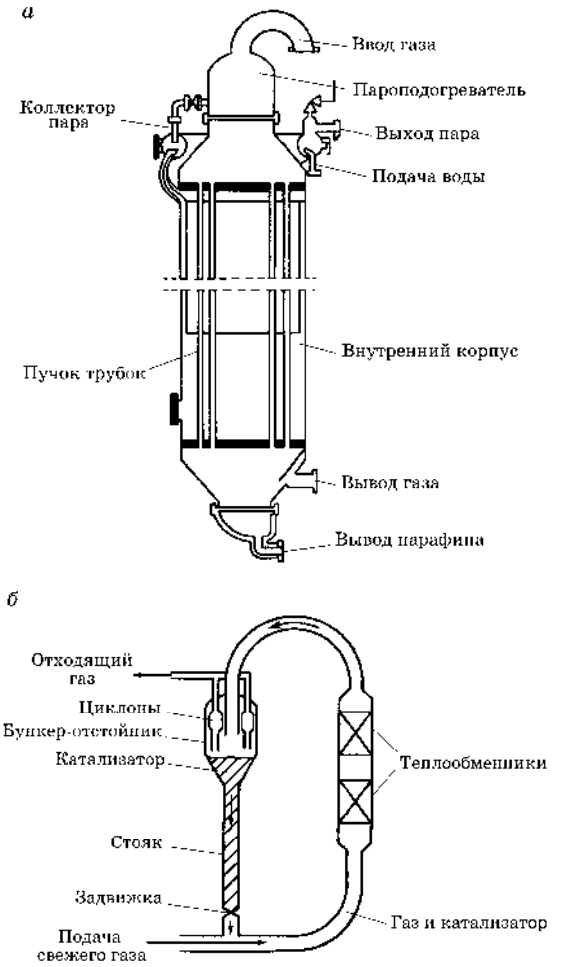


Рис. 18.3. Реакторы синтеза Фишера – Тропша:

а – с неподвижным слоем катализатора; *б* – с циркулирующим слоем катализатора.

ТАБЛИЦА 18.1

Состав бензина и дизельного топлива, полученных по методу Фишера–Тропша

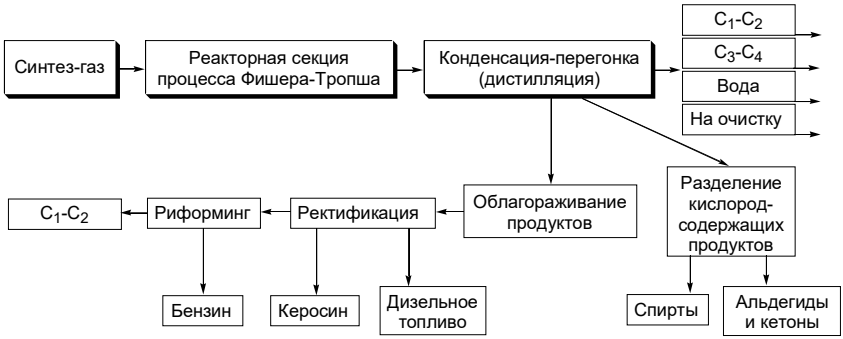
Продукт	Компонент или свойство	Неподвижный слой катализатора, % (мас.)	Кипящий слой катализатора, % (мас.)
Бензин C_5–C_{11}	Олефины	32	57
	Парафины	60	14
	н-Парафины	57	8
	Ароматические углеводороды	0	7
	Циклические углеводороды	0	15
	Спирты	7	6
	Кетоны	0,6	6
	Кислоты	0,4	2
	Октановое число	≈35	≈65
Дизельное топливо C_{12}–C_{18}	Олефины	25	73
	Парафины	65	10
	н-Парафины	61	6
	Ароматические углеводороды	0	10
	Спирты	6	4
	Кетоны	<1	2
	Кислоты	0,05	1
	Цетановое число	75	55

Как видно из таблицы 18.1, при проведении процесса Фишера–Тропша получается широкий спектр углеводородов. При этом в реакторах с неподвижным слоем катализатора образуется меньше олефиновых углеводородов, чем в реакторах с циркулирующим кипящим слоем катализатора.

Увеличению выхода олефинов и смещению селективности процесса в сторону углеводородов с большей молекулярной массой способствуют промоторы на основе щелочных металлов, вводимые в состав катализатора.

Повышение температуры синтеза приводит к изменению селективности процесса в сторону образования продуктов с меньшей молекулярной массой, и при этом наблюдается рост выхода ароматических углеводородов и кетонов.

Различные варианты технологии производства углеводородов и моторных топлив по методу Фишера–Тропша принципиально можно свести к следующей блок-схеме:



Синтез-газ (молярное соотношение $H_2/CO \approx 2$), получаемый из разных видов сырья (уголь, метан, углеводородные газы, растительное сырье, нефтяные фракции) паровой, парокислородной конверсией или парциальным окислением молекулярным кислородом, поступает в реакторную секцию синтеза углеводородов и топливных фракций по методу Фишера–Тропша.

Для проведения газофазной восстановительной олигомеризации оксида углерода в промышленности, как отмечалось ранее, применяются два типа реакторов (см. рис. 18.3):

– трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора;

– реактор с циркулирующим кипящим слоем катализатора;

В трубчатом реакторе на низкотемпературном кобальтовом катализаторе в основном образуются насыщенные углеводороды, в том числе и высокомолекулярные твердые парафины. Теплота реакции отводится кипящей водой, циркулирующей в межтрубном пространстве, и используется для генерации пара среднего давления. Пар применяется для выработки электроэнергии и привода компрессора.

Катализаторы, используемые в трубчатом реакторе, обладают высокой активностью, селективностью и стабильностью. Глубина конверсии синтез-газа достигает 96 % при селективности по жидкому продукту (C_{5+}) выше 90 %.

Потери давления в реакторе неподвижного слоя катализатора, работающем при высоком уровне производительности, выше, чем в реакторах других типов.

В реакторе со взвешенным слоем катализатора образуется больше олефинов, особенно при повышенной температуре на железном катализаторе (реактор «Синтол»). Реактор с псевдосжиженным слоем катализатора может работать при высоких температурах, низком рабочем давлении и низ-

кой глубине превращения. При этом образуются сравнительно легкие продукты, а также кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты).

В 1980-е гг. были разработаны реакторы для проведения процесса Фишера–Тропша в жидкой фазе с суспендированным катализатором – реактор для трехфазной суспензии (компания Shell).

В суспензионных реакторах мелкие частицы катализатора находятся во взвешенном состоянии в жидких углеводородах. Через суспензию барботирует синтез-газ.

К достоинствам такого типа реактора можно отнести высокую производительность реактора, хороший отвод теплоты реакции, меньшую металлоемкость. При этом также отмечаются недостатки: сложность разделения продуктов суспензии, ограничения содержания катализатора в суспензии (не более 20–25 %), катализатор должен иметь достаточную механическую прочность.

После реакторной секции реакционная масса охлаждается и поступает на разделение – водную и углеводородную фазы. Из водной фазы выделяют дистилляцией кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды и кетоны) с последующей очисткой воды.

Органическая фаза (C_{5+}) направляется на дистилляцию (ректификацию) с выделением отдельных фракций (бензиновая, керосиновая, дизельная). После разделения фракции подвергаются гидрооблагораживанию (гидроочистке, гидрокрекингу) с превращением олефинов и кислородсодержащих соединений в парафиновые углеводороды и далее ректификации с получением товарных продуктов (бензин, керосин, дизельное топливо).

Высокомолекулярные *н*-парафиновые углеводороды, образующиеся в реакции Фишера–Тропша, подвергаются крекированию и изомеризации в секции облагораживания топливных фракций. В отдельных случаях используются специальные установки гидрокрекинга. Гидрокрекинг проводится в сравнительно мягких условиях (давление 3,0–5,0 МПа, температура 300–500 °С). Бензиновая фракция имеет низкое октановое число. Для получения высокооктанового бензина проводится риформинг на платиновом катализаторе.

Низкооктановая бензиновая фракция процесса Фишера–Тропша является хорошим сырьем для пиролиза при производстве низших олефиновых и диеновых углеводородов.

Отходящий газ, содержащий несконденсированные углеводороды, направляется в абсорбционные колонны, где выделяют углеводороды (C_{3+}). Смесь углеводородов C_3–C_4, богатая олефинами, в специальных реакторах при повышенных температуре (около 190 °С) и давлении (около 4,0 МПа)

подвергаются олигомеризации на кислотном катализаторе. Насыщенные углеводороды C_3–C_4 не вступают в реакцию, их выделяют в виде сжиженного газа.

Непревращенный синтез-газ и легкие углеводороды (C_1–C_2) либо направляются обратно в цикл процесса Фишера–Тропша, либо используются в качестве топливного газа.

Таким образом, применение CO и H_2 в производстве метанола и других органических веществ открывает более широкий путь использования различных видов горючих ископаемых (уголь, сланцы, торф и др.), а также возобновляемого растительного сырья. Потребление нефти и природных углеводородных газов при получении моторных топлив и других органических энергоносителей должно быть сведено к минимуму. В противном случае расхитительное потребление природных богатств Земли может привести к необратимым отрицательным экологическим и техногенным последствиям.

Глава 19

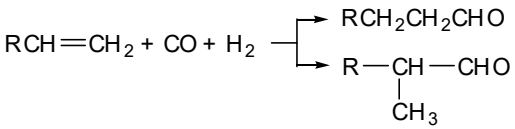
КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Карбонилированием называют присоединение оксида углерода к молекуле органического соединения.

При карбонилировании помимо оксида углерода обычно вводят ненасыщенные соединения (олефины, ацетилены или их производные) и нуклеофилы, содержащие подвижный атом водорода (вода, спирты, аммиак, амины, меркаптаны и др.). Процесс, как правило, осуществляют в жидкой фазе в органических средах при температуре 80–300 °С и давлении 5–30 МПа в присутствии металлокомплексных катализаторов Co, Ni, Rh, Pd и др.

Карбонилирование широко используется в промышленном органическом синтезе с целью получения альдегидов, спиртов, кислот, сложных эфиров, карбонатов, оксалатов и других продуктов многотоннажной промышленной химии.

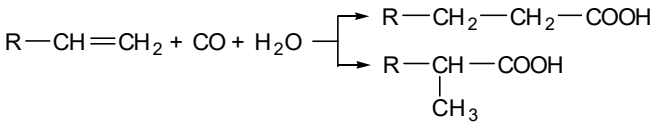
Взаимодействие ненасыщенных органических соединений с CO и H_2 называется *гидроформилированием* (*оксосинтезом*):



С участием CO и H_2 протекает также гомологизация спиртов:

$$RCH_2OH + CO + 2H_2 \longrightarrow RCH_2{-}CH_2OH + H_2O$$

Взаимодействие органического соединения с CO и H_2O называется *гидрокарбоксилированием*:

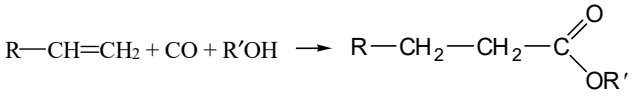


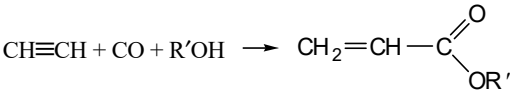
$$R{-}C{\equiv}CH + CO + H_2O \longrightarrow R{-}CH{=}CH{-}COOH$$

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2CO + 2H_2O \longrightarrow HOOC(CH_2)_4COOH$$

$$CH_2O + CO + H_2O \longrightarrow HOCH_2—COOH$$

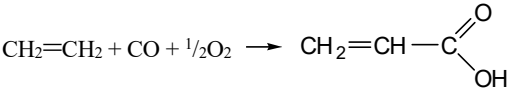
Реакция ненасыщенных соединений с участием оксида углерода и спирта, приводящая к образованию сложных эфиров, называется *алкоксилированием*:

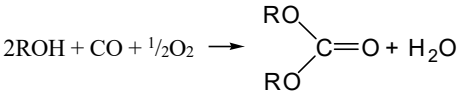


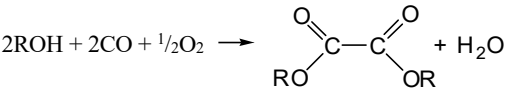


Карбоксилирование и алкоксилирование в присутствии комплексов металлов VIII группы было открыто В. Реппе.

Взаимодействие органических соединений с CO и O_2 называется *окислительным карбонилированием*:







К важным реакциям, включающим взаимодействие органических соединений только с оксидом углерода, относятся реакции:

$$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH$$

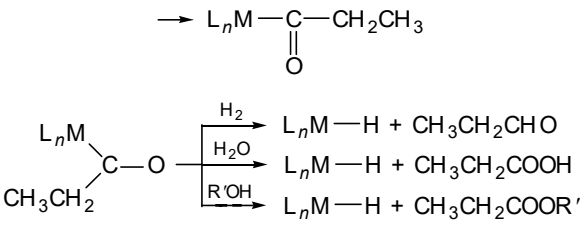
$$CH_3OH + CO \longrightarrow HCOOCH_3$$

$$RNO_2 + CO \longrightarrow RNCO + CO_2$$

$$CH_3COOCH_3 + CO \longrightarrow (CH_3CO)_2O$$

Ключевой стадией каталитических реакций с участием оксида углерода является внедрение CO по лабильной связи металл – углерод, которая образуется в результате внедрения олефина или ацетилена по связи металл – водород с последующим образованием конечных продуктов карбонилирования:

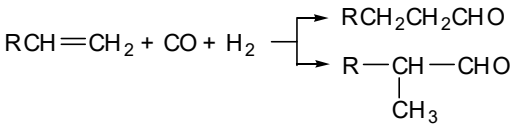
$$L_nM—H + CH_2=CH_2 \rightleftharpoons L_nM—CH_2CH_3 \xrightarrow{+\ CO}$$



Рассмотрим некоторые наиболее важные промышленные синтезы с участием оксида углерода.

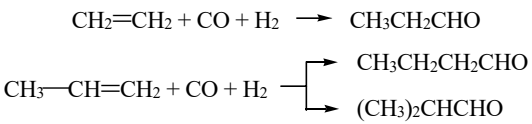
19.1. ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ (ОКСОСИНТЕЗ)

Гидроформилирование было открыто О. Реленом в 1938 г. и заключается в каталитическом взаимодействии олефинов с оксидом углерода и водородом с образованием альдегидов:



Реакция необратима и сопровождается значительным выделением теплоты – около 117–147 кДж/моль.

В промышленности гидроформилированием получают пропионовый альдегид и масляные альдегиды соответственно из этилена и пропилена:



Пропионовый альдегид является исходным сырьем для получения пропанола-1 и пропионовой кислоты, а масляный альдегид – для синтеза бутанола-1, 2-этилгексанола-1, этриола и др.

Изомасляный альдегид используется главным образом для получения изобутанола, а также для синтеза неопентилгликоля и изобутилизобутирата.

При гидроформилировании наибольшее распространение получили гомогенные катализаторы – комплексы на основе Co(I) и Rh(I), в том числе модифицированные различными лигандами (пиридин, триалкилфосфины и др.). Так, катализатор гидротетракарбонил кобальта(I) может быть получен из Co(0) или солей кобальта:

$$2Co^{2+} + 8CO + 2H_2 \rightleftharpoons Co_2(CO)_8 + 4H^+$$

$$Co_2(CO)_8 + H_2 \rightleftharpoons 2HCo(CO)_4$$

Чтобы удержать комплекс $HCo(CO)_4$ стабильным в растворе, необходимо минимальное давление оксида углерода – при 120 °С примерно 1 МПа, а при 200 °С – около 10 МПа. Ниже указанного парциального давления из раствора выпадает металлический кобальт. Введение триалкилфосфинового лиганда (σ-донорного лиганда) вместо π-акцепторного оксида углерода позволяет стабилизировать комплекс:

$$HCo(CO)_4 + PR_3 \rightleftharpoons HCo(CO)_3(PR_3) + CO$$

При этом реакционная способность модифицированного кобальтового катализатора снижается.

Модификация кобальтового катализатора триалкилфосфиновыми лигандами позволяет снизить давление синтеза с 20–30 МПа до 5–10 МПа, хотя температура реакции поддерживается достаточно высокой: 150–200 °С (вместо 110–160 °С на катализаторе $HCo(CO)_4$).

Гидроформилирование в присутствии модифицированного триалкилфосфиновыми лигандами родиевого катализатора протекает с высокой скоростью при давлении 0,1–2,5 МПа и температуре 25–100 °С. Активность модифицированного родиевого катализатора примерно в 10^3–10^4 раза выше активности кобальтового катализатора. Кроме того, при этом в значительно меньшей степени протекает гидрирование олефинов до алканов и альдегидов до спиртов. Спирты на модифицированном кобальтовом катализаторе при 180 °С образуются сразу, в одну стадию.

Модифицированные триалкилфосфинами кобальтовый и родиевый катализаторы в заметной мере также влияют на региоселективность гидроформилирования. Если с гидротетракарбонилом кобальта(I) отношение нормального изомера к разветвленному составляет (3÷4):1, то с гидрокарбонилом кобальта(I), модифицированным триалкилфосфином, увеличивается до (7÷8):1, а с модифицированным гидрокарбонилом родия(I) – до (12÷15):1.

Реакционная способность олефинов при гидроформилировании изменяется в следующем ряду:

$$CH_2{=}CH_2 > CH_3{-}CH{=}CH_2 > (CH_3)_2C{=}CH_2$$

При этом формильная группа преимущественно направляется к наименее замещенному атому углерода при двойной связи.

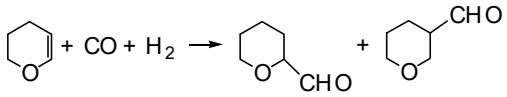
Олефины с концевой двойной связью реагируют быстрее, чем линейные олефины с внутренней двойной связью, которые, в свою очередь, более реакционноспособны, чем разветвленные олефины.

Влияние функциональных групп изучено достаточно подробно. Установлено, что электроноакцепторные заместители (например, $\diagup C{=}O \diagdown$,

—CN), сопряженные с двойной связью, способствуют гидрированию, а не гидроформилированию. Однако этот эффект сильнее проявляется при использовании кобальтовых катализаторов, а в присутствии родиевых катализаторов он менее заметен. Однако если гидроформилирование имеет место, то формильная группа присоединяется к атому углерода, находящемуся в β-положении к заместителю:

$$N{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow N{\equiv}C{-}CH_2CH_2{-}CHO$$

Электронодонорные заместители (например, —OR, —NR_2, —Cl), сопряженные с двойной связью, не тормозят гидроформилирование, а реакция присоединения формильной группы в основном происходит по α-углеродному атому:

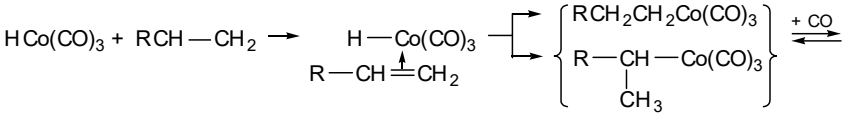


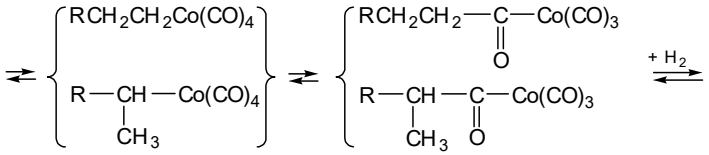
(78 %) (8 %)

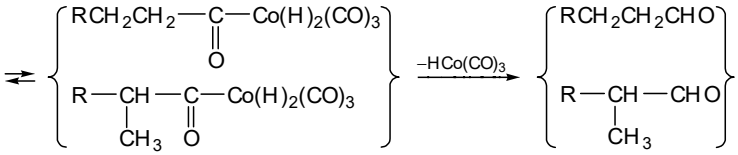
Наряду с карбонилами кобальта(I) и родия(I) при гидроформилировании олефинов могут быть использованы карбонилы других переходных металлов (железа, никеля, хрома, марганца, рения).

Общепризнанный механизм каталитического гидроформилирования олефинов соединениями кобальта(I) включает образование $HCo(CO)_4$, из которого образуется каталитически активная частица $HCo(CO)_3$:

$$HCo(CO)_4 \longrightarrow HCo(CO)_3 + CO$$







Предполагается также, что разрыв связи Co–C обусловлен атакой $HCo(CO)_4$, а не H_2, например:

$$RCH_2CH_2C(O)Co(CO)_3 + HCo(CO)_4 \longrightarrow RCH_2CH_2CHO + Co_2(CO)_7$$

Увеличение парциального давления оксида углерода оказывает благоприятное влияние на выход линейных продуктов. Например, при карбонилировании пропилена возрастание давления оксида углерода от 0,25 до 9,0 МПа при 100 °С приводит к увеличению отношения *н*/*изо* более чем в 3 раза, от 1,4 до 4,4. Парциальное давление водорода незначительно влияет на выход линейного продукта.

Скорость гидроформилирования олефинов описывается следующим кинетическим уравнением:

$$r = kC_{\text{олефин}}\, C_{[\text{Co}]}\, P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}}$$

В табл. 19.1 приведены данные о процессах гидроформилирования олефинов в присутствии соединений кобальта(I) и родия(I).

ТАБЛИЦА 19.1

Гидроформилирование олефинов с использованием соединений кобальта и родия

	Немодифицированный Co-катализатор	Модифицированный Co-катализатор	Модифицированный Rh-катализатор
Температура, °С	140–180	160–200	80–120
Давление, МПа	25–35	5–10	1,5–2,5
Концентрация катализатора, % к олефину	0,1–1	0,5–1,0	10^{-2}–10^{-3}
Отношение *н*/*изо*	(3–4)/1	(6–8)/1	(10–14)/1
Альдегиды, %	≈80	–	≈96
Спирты, %	≈10	≈80	–
Алканы, %	≈1	≈15	≈2
Другие продукты, %	≈9	≈5	≈2

Относительная активность металлов в реакции гидроформилирования изменяется в ряду

$$\underset{10^3\text{–}10^4}{\text{Rh}} > \underset{1}{\text{Co}} > \underset{10^{-2}}{\text{Ru}} > \underset{10^{-4}}{\text{Mn}} > \underset{10^{-6}}{\text{Fe}} > \underset{\approx 0}{\text{Cr, Mo, W, Ni}}$$

19.2. ТЕХНОЛОГИЯ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ. ПРОИЗВОДСТВО МАСЛЯНЫХ АЛЬДЕГИДОВ

Процессы гидроформилирования широко используются в промышленности при получении альдегидов и спиртов. В частности, при гидроформилировании пропилена в нашей стране производятся масляные альдегиды и нормальный и изобутиловый спирты. Из *н*-масляного альдегида получают 2-этилгексанол, фталат которого является эффективным пластификатором полимеров; триметилолпропан $CH_3CH_2C(CH_2CH_2OH)_3$ – заменитель глицерина; поливинилбутираль.

Подавляющее большинство промышленных установок гидроформилирования олефинов работает с использованием карбонилов кобальта.

Применение разных схем гидроформилирования олефинов связано в первую очередь с многообразием возможных способов извлечения кобальта на стадии декобальтизации из продуктов реакции с последующим рециклом кобальта в синтезе олефинов.

В технологии оксосинтеза используются три схемы процесса гидроформилирования:

– схема с термической декобальтизацией;

– солевая схема декобальтизации;

– испарительная (возможно, смешанная) схема декобальтизации.

Схема с термической декобальтизацией основана на обратимых реакциях:

$$2Co + 8CO \rightleftharpoons Co_2(CO)_8$$

$$Co_2(CO)_8 + H_2 \rightleftharpoons 2HCo(CO)_4,$$

в прямой реакции которой протекает кобальтизация и в обратной – декобальтизация. Протекание реакции в том или ином направлении определяется парциальным давлением оксида углерода, водорода и температурой.

Существует три разновидности схем термического разложения карбонилов кобальта, образующихся при гидроформилировании олефинов:

– схема с суспендированным слоем носителя (кизельгуровая схема);

– схема со стационарным слоем носителя (например, пемза);

– схема без носителя с тонкодисперсным металлическим кобальтом (порошковая схема).

В указанных схемах используется два (три) реактора: реакторы карбонилирования и гидроформилирования (один или два) и реактор декобальтизации.

В реакторе карбонилирования и гидроформилирования происходит образование карбонилов кобальта из реагентов (Co, CO, H_2, олефин). Далее реакционная масса, содержащая растворенные карбонилы кобальта, поступает в реактор-декатализер, в котором при пониженном парциальном давлении оксида углерода протекает разложение карбонилов с выделением металлического кобальта. Образовавшийся металлический кобальт возвращается в реакционный цикл.

В солевой схеме разложение карбонилов кобальта основано на реакции с окислителями (например, пероксид водорода). При введении в реактор кобальта в виде солей жирных или нафтеновых кислот в условиях гидроформилирования образуются карбонилы:

$$2R(COO)_2Co + 8CO + 2H_2 \longrightarrow 4RCOOH + Co_2(CO)_8$$

Карбонилы кобальта после реакции гидроформилирования на стадии декобальтизации разрушают серной кислотой в присутствии пероксида водорода с образованием соли кобальта. Водорастворимую соль кобальта затем переводят в малорастворимую, например нафтенат кобальта, и в таком виде направляют на стадию образования карбонилов. В процессе образования карбонилов выделяются соответствующие карбоновые кислоты.

В испарительной или смешанной схеме декобальтизации жидкую реакционную массу окисляют воздухом при 40–70 °С и 0,2–0,4 МПа. При этом часть альдегида окисляется в надкислоту, которая окисляет карбонил кобальта в соль соответствующей кислоты. Последнюю отделяют в виде раствора в побочных продуктах (растворителе, используемом при гидроформилировании), отгоняя летучие альдегиды, а реакционный раствор направляют в карбонилообразователь и далее в реактор гидроформилирования. Такая смешанная схема гидроформилирования олефинов получила широкое применение. Так как карбонилы кобальта после гидроформилирования переходят в малолетучую термоустойчивую форму – соль нафтеновой кислоты, то технологическая схема процесса получила название нафтенатно-испарительная.

На рис. 19.1 представлена принципиальная схема гидроформилирования пропилена, предусматривающая рециркуляцию пропилена в технологическом процессе.

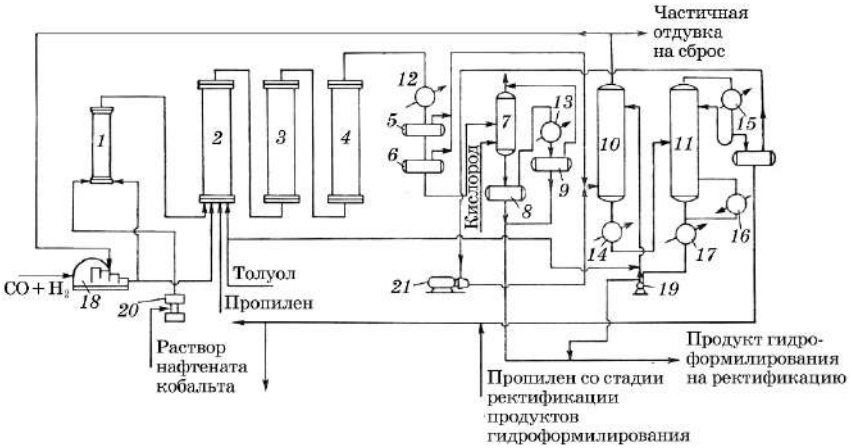


Рис. 19.1. Технологическая схема стадии гидроформилирования нафтенатно-испарительной схемы с рециклом пропилена:

1 – реактор карбонилообразования; *2–4* – реакторы гидроформилирования; *5, 6, 8, 9* – сепараторы; *7* – реактор окислительной декобальтизации; *10* – абсорбер; *11* – десорбер; *12–17* – холодильники; *18* – компрессор синтез-газа; *19–21* – насосы.

Снижение конверсии пропилена с 90–95 % до 50–70 % приводит к уменьшению образования побочных продуктов с 12–20 % до 1,5–4,5 % и возрастанию селективности процесса с 87 до 95 %.

Проведение гидроформилирования с рециклом олефина позволяет значительно уменьшить расход исходного сырья за счет увеличения селективности процесса, а также упростить схемы разделения продуктов и выделения товарных продуктов при относительно небольших затратах на проведение рецикла.

Синтез-газ и предварительно подогретый раствор соли кобальта в растворителе подается в карбонилообразователь *1*, где при температуре 150–170 °С и давлении около 30 МПа происходит образование карбонилов кобальта. Процесс гидроформилирования протекает в каскаде реакторов *2, 3, 4* при 120–130 °С и 30 МПа. В первый реактор гидроформилирования подается раствор карбонилов кобальта, пропилен, синтез-газ и растворитель (толуол). Реакционная масса, выходящая из реактора *4*, охлаждается в холодильнике *12* и поступает в сепараторы *5* и *6*, где поддерживается давление около 2,5 МПа. Теплота реакционной массы используется для подогрева в теплообменниках исходных реагентов, а синтез-газ, отделенный в сепараторах, вместе с частью непрореагировавшего пропилена через абсорбер *10*, орошаемый толуолом, возвращается на гидроформилирование. Жидкий продукт гидроформилирования из сепаратора *6* направляется в реактор окислительной декобальтизации *7*, в который подается воздух (кислород). Декобальтизированный продукт затем поступает в сепаратор *8*, где поддерживается давление около 0,1 МПа. Газовый погон из сепаратора *8* охлаждается в холодильнике *13* до –10÷–6 °С и поступает в сепаратор *9* для дополнительного отделения жидких продуктов (альдегидов, толуола и др.). Далее газовый поток из сепаратора *9* направляется в абсорбер *10*. В абсорбере происходит отделение пропилена и остатков альдегидов от синтез-газа, возвращаемого на смешение со свежим синтез-газом, поступающим в реактор гидроформилирования. Часть синтез-газа, выделенного в абсорбере, отдувается для предотвращения накопления инертных веществ в системе. Толуол с поглощенным пропиленом поступает в десорбер *11*, где пропилен отводится из верхней части десорбера в жидком виде.

Жидкий продукт гидроформилирования из сепараторов *8* и *9* поступает на ректификацию. Туда же подается часть возвратного толуола для предотвращения накопления альдегидов в толуоле, циркулирующем в системе «абсорбер–десорбер».

Головка ректификации продуктов гидроформилирования из первой ректификационной колонны, представляющая собой концентрированный пропилен, направляется на смешение со свежим пропиленом и циркулирующим пропиленом в десорбере.

Получаемые при ректификации сырые альдегиды подвергаются дополнительной ректификации с получением товарной продукции.

Часть (или все сырые альдегиды) гидрируют на гетерогенном катализаторе с получением спиртов (*н*-бутилового и *изо*-бутилового спирта).

19.3. КАРБОНИЛИРОВАНИЕ СПИРТОВ, КАРБОАЛКОКСИЛИРОВАНИЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Карбонилированием спиртов в присутствии комплексов переходных металлов (Ni, Fe, Co, Pd, Rh) можно получить насыщенные кислоты с числом атомов углерода на один больше, чем в исходном спирте. Впервые такой синтез осуществил В. Реппе (1938 г.) в присутствии карбонилов никеля(0), промотированных иодом или иодпроизводными:

$$ROH + CO \xrightarrow{кат.} RCOOH$$

Вторичные и третичные спирты реагируют легче первичных. Карбонилирование спиртов сильно экзотермично и проводится в широком интервале температур 80–300 °С и давления 0,1–75 МПа.

Карбонилирование метанола является одним из важнейших промышленных методов получения уксусной кислоты. Селективность процесса, впервые осуществленного Р. Пауликом и Дж. Ротом в 1968 г., превышает 99 %. Фирма Monsanto реализовала в промышленности процесс карбонилирования метанола в уксусную кислоту в присутствии комплексов родия(I), промотированных I_2, CH_3I в среде уксусной кислоты:

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{кат.} CH_3COOH$$

Реакцию проводят при давлении около 3 МПа и температуре 175–189 °С. Селективность по метанолу составляет свыше 99 %, а по оксиду углерода – 90 %.

Механизм реакции включает следующие стадии: образование метилродиевого производного путем окислительного присоединения CH_3I к $[RhI_2(CO)_2]^-$, внедрение оксида углерода по связи метил–родий, разрыв связи ацетил–родий под действием H_2O с образованием гидридородиевого производного и уксусной кислоты, восстановительное элиминирование HI из гидридородиевого производного с образованием $[RhI_2(CO)_2]^-$, метилиодида из HI и метанола:

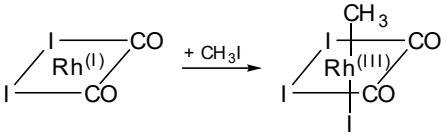
$$[RhI_2(CO)_2]^- \xrightarrow{CH_3I} [CH_3RhI_3(CO)_2]^- \xrightarrow{CO} [CH_3C(O)RhI_3(CO)_2]^- \longrightarrow$$

$$\begin{cases} \xrightarrow{H_2O} [HRhI_3(CO)_2] + CH_3COOH \\ \xrightarrow{CH_3OH} [HRhI_3(CO)_2] + CH_3COOCH_3 \end{cases}$$

$$[HRhI_3(CO)_2] \longrightarrow HI + [RhI_2(CO)_2]^-$$

$$HI + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3I + H_2O$$

Скорость реакции определяется медленной стадией окислительного присоединения CH_3I к плоско-квадратному комплексу $[RhI_2(CO)_2]^-$



Этим объясняется, почему в реакции может достигаться высокая конверсия метанола при низких давлениях оксида углерода.

В присутствии карбонилов кобальта, железа, палладия, промотированных I_2 или иодпроизводными, карбонилирование метанола проводят при 200–250 °С и 50–70 МПа, причем выход уксусной кислоты по метанолу составляет около 90 %.

Мировое производство уксусной кислоты составляет свыше 10 млн т в год.

Заслуживают внимания карбоксилирование и карбоалкоксилирование ненасыщенных соединений в присутствии комплексов металлов VIII группы. Так, фирмой BASF был разработан и реализован в промышленности синтез акриловой кислоты из ацетилена, оксида углерода и воды:

$$CH{\equiv}CH + CO + H_2O \longrightarrow CH_2{=}CH{-}COOH$$

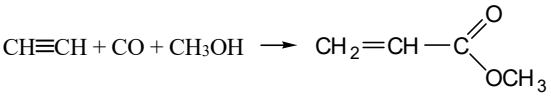
Процесс проводят при 4,0–8,5 МПа и температуре порядка 200 °С в растворе тетрагидрофурана в присутствии каталитической системы $NiBr_2$ и CuI. Выход акриловой кислоты в расчете на ацетилен составляет 90 %.

Полагают, что каталитически активным соединением является гидрокарбонильное соединение никеля(II) $[Ni(H)(Br)(CO)_2]$, которое образуется путем присоединения HBr к тетракарбонильному комплексу никеля:

$$NiBr_2 + 5CO + H_2O \longrightarrow Ni(CO)_4 + CO_2 + 2HBr$$

$$Ni(CO)_4 + HBr \longrightarrow Ni(H)(Br)(CO)_2 + 2CO$$

Карбонилирование ацетилена в присутствии спиртов дает возможность получать эфиры акриловой кислоты, например:

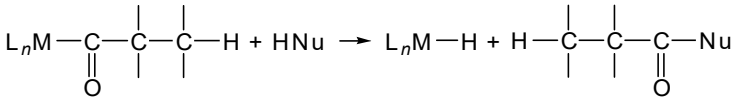


Метоксилирование ацетилена с высокой селективностью (до 95 %) протекает на никелевых и палладиевых катализаторах.

В случае метилацетилена основным продуктом (> 80 %) является метилметакрилат.

В то время как комплексы на основе никеля наиболее подходят в качестве катализаторов карбонилирования ацетиленовых соединений, для карбонилирования олефинов предпочтительны катализаторы на основе кобальта, родия, железа, рутения и палладия. Общими промежуточными соединениями являются комплексы со связью ацил – металл.

Образование конечного продукта происходит в результате нуклеофильной атаки реагента HNu на карбонильный углеродный атом ацильного производного металла:



где Nu = —OH, —OR, —NHR и др.

Активность катализатора зависит от природы стабилизирующего лиганда, ацидолиганда в исходном соединении и растворителя.

В промышленности внедрен синтез пропионовой кислоты из этилена:

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2COOH$$

Процесс проводится при давлении 24 МПа и температуре 280 °С с катализатором $Ni(CO)_4$. Имеются сообщения об осуществлении процесса в мягких условиях с применением родиевого катализатора.

Методом окислительного карбонилирования олефинов и спиртов в присутствии каталитической системы на основе соединений палладия и меди (по аналогии с «Вакер»-процессом) представляется возможным синтезировать такие важные продукты, как акриловая кислота и ее эфиры, оксалаты и карбонаты:

$$CH_2{=}CH_2 + CO + {}^1/_2\,O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}COOH$$

$$CH_2{=}CH_2 + CO + ROH + {}^1/_2\,O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}COOR + H_2O$$

$$2ROH + 2CO + {}^1/_2\,O_2 \longrightarrow ROOC{-}COOR + H_2O$$

$$2ROH + CO + {}^1/_2\,O_2 \longrightarrow (RO)_2CO + H_2O$$

При синтезе оксалатов и карбонатов образуется вода, которую необходимо выводить из реакционной системы. В противном случае будет происходить восстановление палладия(II) в металлический палладий(0):

$$Pd^{+2} + CO + H_2O \longrightarrow Pd^0 + CO_2 + 2H^+$$

Начиная с 1980 г. ведутся разработки процесса получения диметилкарбоната в присутствии солей меди:

$$2CH_3OH + CO + {}^1/_2\,CO \longrightarrow (CH_3O)_2CO + H_2O$$

Если катализатором служит хлорид меди(I), то реакция проходит в две стадии. На первой стадии образуется метоксихлорид меди(II):

$$2CuCl + 2CH_3OH + {}^1/_2\,O_2 \longrightarrow 2Cu(OCH_3)Cl + H_2O$$

На второй стадии $Cu(OCH_3)Cl$ восстанавливается оксидом углерода:

$$2Cu(OCH_3)Cl + CO \longrightarrow (CH_3O)_2CO + 2CuCl$$

Схему механизма можно представить следующими реакциями:

$$Cu(OCH_3)Cl + Cu(CO)Cl \longrightarrow Cu(OCH_3)ClCu(CO)Cl$$

$$Cu(OCH_3)ClCu(CO)Cl \longrightarrow Cu(COOCH_3)Cl + CuCl$$

$$Cu(COOCH_3)Cl + Cu(OCH_3)Cl \longrightarrow (CH_3O)_2CO + 2CuCl$$

Таким образом, при таком специфическом окислении в качестве интермедиата всегда выступает группа —$COOCH_3$, связанная σ-связью с металлом. Конечный продукт появляется лишь в результате нуклеофильной атаки лиганда OCH_3 на комплекс Cu(II), содержащий связь Cu—$COOCH_3$.

Диметилкарбонат может быть далее использован в синтезе дифенил- и диалкилкарбонатов, а также поликарбонатов по реакции переэтерификации соответственно с фенолом, спиртами и гликолями.

19.4. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Уксусная кислота является важным продуктом многотоннажной технологии получения органических веществ.

На рис. 19.2 представлена упрощенная технологическая схема установки получения уксусной кислоты непрерывного процесса взаимодействия метанола и оксида углерода в присутствии гомогенного родиевого катализатора. Продукт представляет собой ледяную уксусную кислоту чистотой выше 99,9 %.

Исходные реагенты – метанол и оксид углерода под давлением подают в низ барботажного реактора *1*. Реакционная масса содержит уксусную кислоту, 15–20 % воды, родиевый катализатор, иод (не более 1,2 моль/л) и небольшое количество непревращенного метанола. Исходные вещества расходуются в двух реакциях. Основная реакция – карбонилирование метанола оксидом углерода с образованием уксусной кислоты и побочная – конверсия водяного газа с образованием диоксида углерода и водорода. Скорость реакции карбонилирования зависит от ряда факторов, в том числе от температуры, концентрации промотора – иода и родия, возрастая с повышением температуры, увеличением концентрации иода и родия.

Непревращенный оксид углерода вместе с унесенными парами веществ выходит с верха реактора и поступает на очистку в систему абсорберов. Конденсат возвращается в реактор.

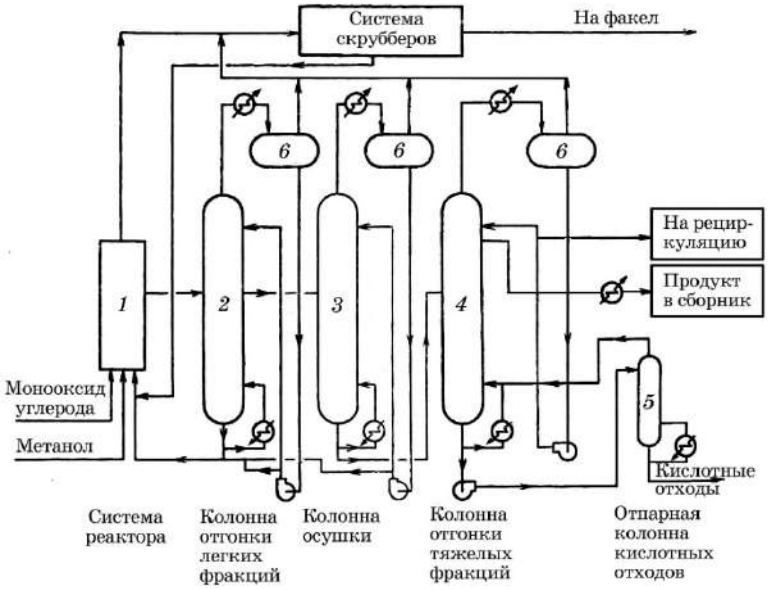


Рис. 19.2. Схема процесса получения уксусной кислоты, разработанного компанией «Монсанто»:

1 – реактор карбонилирования; *2, 4* – ректификационные колонны; *3* – осушительная колонна; *5* – отпарная колонна; *6* – сепаратор.

Жидкая реакционная масса (в основном уксусная кислота) из реактора поступает в ректификационную колонну *2*, где легкие фракции отделяются от тяжелого рециркулята. Легкие фракции разделяются в сепараторе *6*. Верхняя фракция частично используется в качестве флегмы, а другая часть направляется в систему скрубберов на очистку. Тяжелая (нижняя) фракция, состоящая в основном из метилиодида, возвращается насосом в реактор.

Сырая уксусная кислота из середины колонны *2* поступает в осушительную колону *3*, из верхней части которой отбирается смесь воды и уксусной кислоты, возвращаемая в реактор для его частичного охлаждения.

В ректификационной колонне *4* проводится окончательная очистка сухой уксусной кислоты, где отделяют пропионовую кислоту в виде кубового остатка. Уксусную кислоту отбирают в середине колонны, охлаждают и направляют в сборник. Поток отходов концентрируется в отпарной колонне *5* для кислых отходов, которые в дальнейшем сжигаются.

В начале XXI в. компания Chigoda (Япония) разработала ACETICA-процесс производства уксусной кислоты карбонилированием метанола на гетерогенном родиевом катализаторе в виде активного комплекса родия, иммобилизованного на подложке из поливинилпиридиновой смолы.

Карбонилирование метанола оксидом углерода проводится в газлифтном реакторе при температуре от 170 до 190°С и давлениях от 3,0 до 4,5 МПа (рис. 19.3).

Проведение ACETICA-процесса, в отличие от традиционного гомогенногокаталитического, карбонилирования метанола в уксусную кислоту позволяет повысить производительность установки (увеличивается концентрация родия в реакционной смеси), уменьшить коррозионность реакционной среды, выход побочный продуктов (CO_2, CH_4, H_2, тяжелых каталитических продуктов).

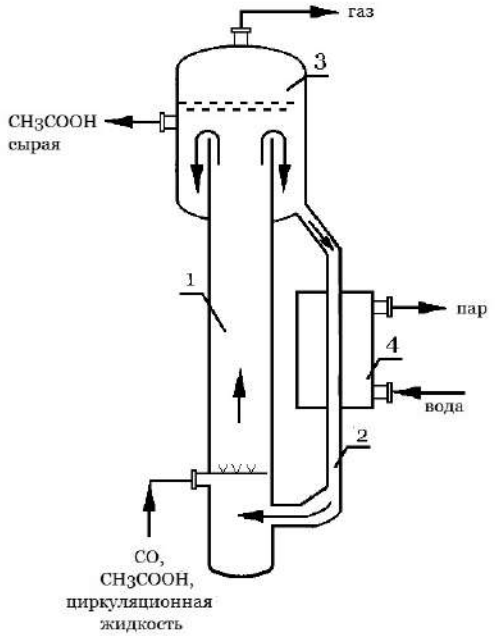


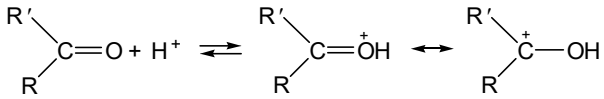
Рис. 19.3. Барботажный реактор синтеза уксусной кислоты:
1 – лифтная секция; *2* – циркуляционный стояк; *3* – сепаратор; *4* – теплообменник.

Глава 20

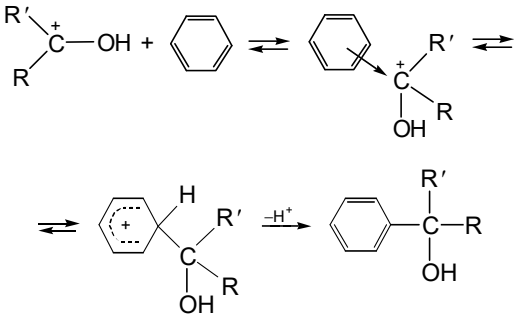
КОНДЕНСАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ОЛЕФИНОВ С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ. ПРОИЗВОДСТВО ИЗОПРЕНА

Конденсация альдегидов и кетонов с ароматическими соединениями в присутствии кислот Бренстеда (например, концентрированная H_2SO_4) в различные производные дифенилметана впервые была исследована А. М. Настюковым в начале XX в. и в дальнейшем получила практическое применение.

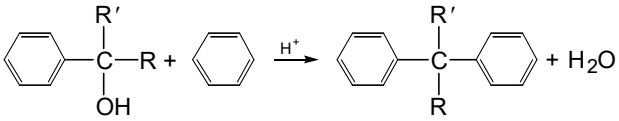
Взаимодействием ряда альдегидов и кетонов с ароматическими соединениями в промышленности получают дифенилолпропан, диаминодифенилметан, бензилхлорид, производные дифенилметана – полупродукты в химии красителей и другие органические соединения. Конденсация протекает по механизму электрофильного замещения в присутствии сильных протонных кислот (серная, соляная, алкиларилсульфокислоты и др.). Протонная кислота активирует карбонильное соединение:



которое далее атакует ароматическое кольцо с образованием π- и α-комплексов, последний из которых превращается в алкилароматический спирт:

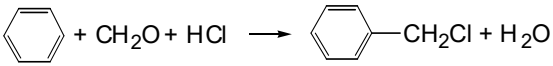


Алкилароматический спирт склонен далее вступать в конденсацию с ароматическим соединением с образованием диарилалкана:



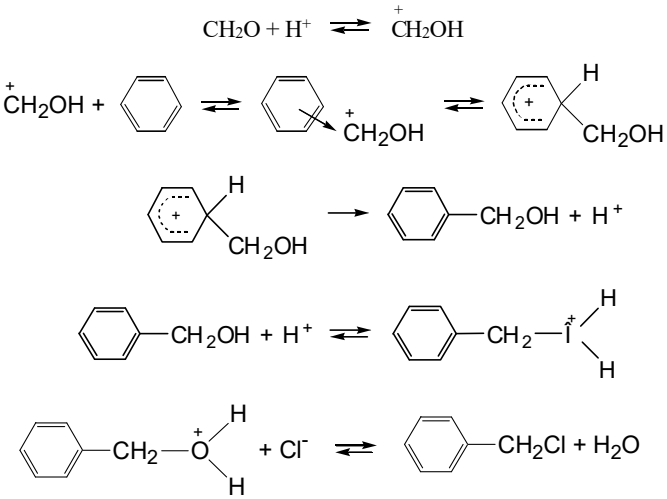
Среди альдегидов наибольшая реакционная способность при конденсации с ароматическими соединениями проявляется у формальдегида.

В промышленности конденсацией формальдегида с бензолом в присутствии соляной кислоты получают бензилхлорид (реакция Блана):



Процесс проводится при 90–140 °С под давлением. При этом не наблюдается образования побочных продуктов.

Механизм реакции складывается из следующих стадий:

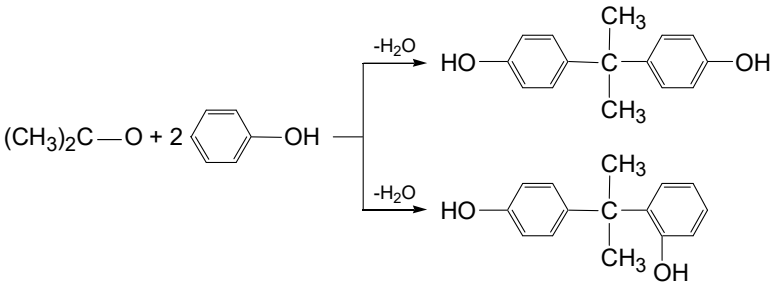


Если принять скорость хлорметилирования бензола за единицу, то по реакционной способности следующие соединения располагаются в ряд:

$$\underset{1}{C_6H_6} < \underset{3}{C_6H_5CH_3} < \underset{24}{C_6H_4(CH_3)_2} < \underset{600}{C_6H_3(CH_3)_3} < \underset{1300}{C_6H_5OCH_3}$$

Галогенбензолы также склонны вступать в хлорметилирование. Однако ароматические соединения с электроотрицательными группами в кольце в реакцию не вступают. Наоборот, фенол активно реагирует с альдегидами в присутствии кислотных и основных катализаторов с образованием фенолоальдегидных полимеров.

Среди промышленных процессов конденсации карбонильных соединений с ароматическими важное место занимает производство дифенилолпропана. Дифенилолпропан образуется при конденсации ацетона с фенолом в присутствии катализатора – протонной кислоты (H_2SO_4, HCl):



Каталитическую реакцию проводят при 50–60 °С в присутствии, например, безводного хлорида водорода и промотора – тиогликолевой кислоты.

Наряду с HCl в качестве катализатора применяют также сульфокатиониты.

Выход дифенилолпропана увеличивается с ростом молярного отношения фенола к ацетону (от 1:1 до 5:1), температуры (от 60 °С до 90 °С) и продолжительности процесса (от 0,5 до 3 ч). Реакцию проводят в реакторе колонного типа. В случае применения гетерогенного катализатора – сульфокатионита – реактор заполняется сплошным слоем катализатора.

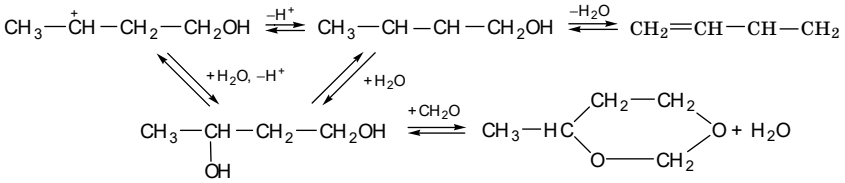
В процессе реакции образуется большое количество побочных продуктов: окись мезитила $(CH_3)_2C{=}CH{-}C(O)CH_3$, изопропенилфенол $HO{-}C_6H_4{-}C(CH_3){=}CH_2$, смолы.

Дифенилолпропан применяется для получения поликарбонатов и эпоксидных полимеров и в меньшем количестве – для производства фенолоформальдегидных лаков.

Большое практическое значение приобрела реакция непредельных углеводородов с формальдегидом в кислой среде, впервые изученная Г. Принсом в 1917–1920-х гг. В результате реакции образуются гликоли, производные 1,3-диоксана и диеновые углеводороды. На примере реакции пропилена с формальдегидом, катализируемой серной кислотой, образование продуктов реакции можно представить следующей схемой:

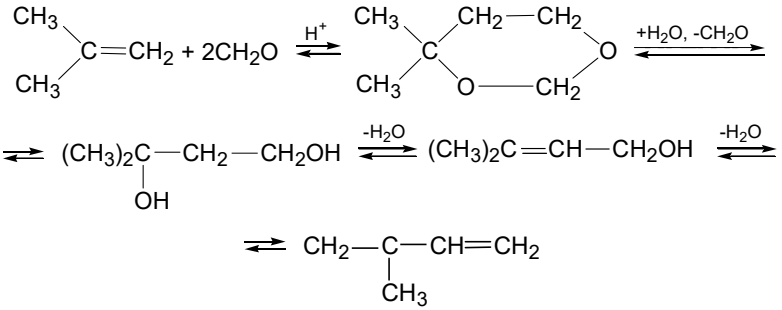
$$HCHO + H^+ \rightleftharpoons \overset{+}{C}H_2OH$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + \overset{+}{C}H_2OH \rightleftharpoons CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_2OH$$



1,3-Диоксаны являются основными продуктами при умеренных температурах (90–100 °С) и избытке формальдегида по отношению к олефину. Образованию 1,3-гликоля способствуют недостаток формальдегида и повышение температуры. При этом усиливается образование ненасыщенных спиртов и диенов.

В промышленности по реакции Принса из изобутилена и формальдегида получают изопрен по схеме:



На первой стадии происходит конденсация изобутилена с формальдегидом в присутствии серной кислоты. Процесс проводят при температуре 85–95 °С и давлении 1,5–2 МПа в каскаде двух трубчатых реакторов, охлаждаемых водой.

Основными продуктами в этих условиях являются 4,4-диметил-1,3-диоксан (селективность 66–68 % по изобутилену и 80–83 % по формальдегиду), *трет*-бутанол (15 %) и 3-метил-бутан-диол-1,3 (5–7,5 %) и некоторые другие соединения.

На второй стадии проводят каталитическое разложение 4,4-диметил-1,3-диоксана в изопрен. Реакция протекает на стационарном гетерогенном катализаторе кислотного типа (например, фосфорная кислота на носителе, дефектный гидроксилапатит кальция ($Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$), где $0 \le x \le 2$, промотированный добавками оксида бора) в газовой фазе при 250–400 °С (в адиабатическом реакторе). Степень конверсии диоксана на этой стадии составляет около 90 % при селективности по изопрену 83–84 %.

Получаемые по реакции Принса 1,3-диоксаны и 1,3-гликоли применяются в качестве растворителей и промежуточных продуктов для синтеза пластификаторов, эмульгаторов и т. д.

Главный продукт реакции – изопрен – идет на производство различных полимеров.

Принципиальная технологическая схема производства изопрена из изобутилена и формальдегида представлена на рис. 20.1.

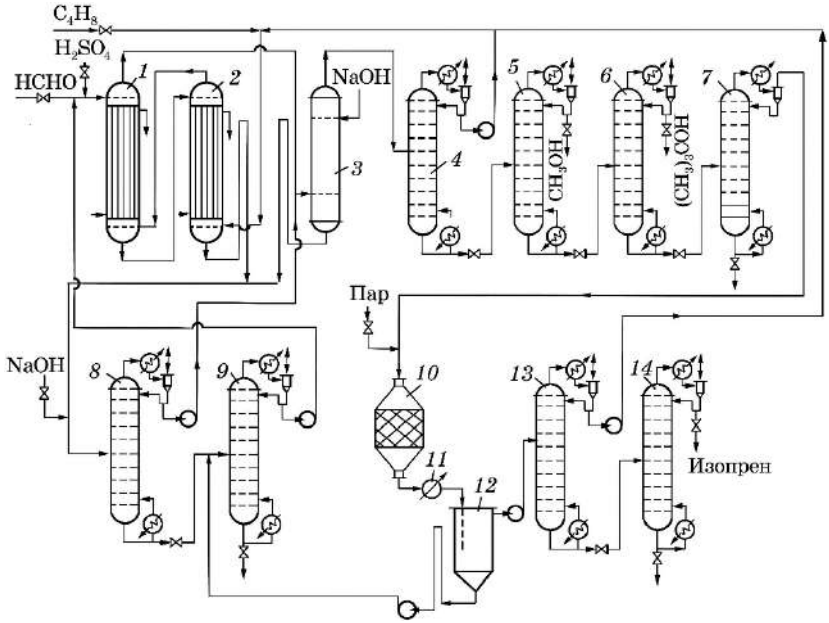


Рис. 20.1. Технологическая схема получения изопрена из изобутилена и формальдегида:

1, 2 – реакторы; *3* – нейтрализатор; *4–9, 13, 14* – ректификационные колонны; *10* – реактор; *11* – холодильник; *12* – сепаратор.

На первой стадии сырье – изобутилен или изобутилен-изобутановая фракция, получаемая при дегидрировании изобутана, смешивается с изобутеленом-рециркулятом и дальше смесь поступает на конденсацию с водным раствором формальдегида подкисленного серной кислотой – катализатором процесса в количестве 1,0–1,5 % мас. по отношению к олефинам. Мольное отношение $C_4H_8 : H_2O$ в исходной смеси составляет 0,73:1 для предотвращения полимеризации олефинов. Конденсация изобутилена с формальдегидом протекает в двух трубчатых реакторах *1* и *2*, охлаждаемых водой. Изобутиленовая фракция и водный раствор формальдегида движутся в реакторах противотоком: более тяжелый водный слой опускается вниз, а легкий углеводородный поднимается вверх. Верхние и нижние части реакторов работают как сепаратор, где происходит разделение реакционной массы на углеводородный и водный слои.

Углеводородный слой, содержащий 4,4-диметил-1,3-диоксан, из реактора *1* поступает на нейтрализацию водным раствором NaOH в аппарат *3*, в который также направляется легкий погон из колонны *8*. После нейтрализации водный кубовый остаток колонны *3* и нейтрализованные продукты реактора *2* подвергается ректификации в колонне *8*, где отгоняются легкие органические вещества, направляемые на смешение с углеводородным слоем в колонну *3*. Из кубового остатка колонны *8* и рециркулирующего формалина со второй стадии процесса отгоняется в колонне *9* водный раствор формальдегида, который возвращается в реакцию на первую стадию.

Углеводородный слой после нейтрализации в аппарате *3* направляют в ректификационную колонну *4*, где отгоняют непревращенный изобутилен (при использовании изобутилен-изобутановой фракции необходима дополнительная ректификация для выделения изобутилена). В колоннах *5* и *6* из продуктов реакции выделяют соответственно метанол и *трет*-бутиловый спирт. Кубовый остаток колонны *6* подвергают ректификации в колонне *7*, где отгоняют 4,4-диметил-1,3-диоксан в смеси с ненасыщенными спиртами и направляют на вторую стадию – стадию каталитического разложения диметилдиоксана с получением изопрена.

Процесс разложения 4,4-диметил-1,3-диоксана проводят в реакторе *10* адиабатического типа на гетерогенном катализаторе в присутствии перегретого водяного пара. Реакционная масса из реактора далее проходит через холодильник *11* и направляется в сепаратор *12*. Органический слой сепаратора *12* подвергают ректификации в колоннах *13* и *14*, работающих последовательно. В колонне *13* отделяют изобутилен-рециркулят, а в колонне *14* – изопрен.

Для окончательной очистки изопрен промывают водой, осушают азеотропной перегонкой и проводят ректификацию. Для предотвращения полимеризации при очистке и выделении изопрена добавляется ингбититор. Полученный продукт содержит более 99 % изопрена.

Технико-экономические показатели производства изопрена через диметилдиоксан (ДМД) во многом определяются его второй стадией – гетерогенно-каталитического расщепления ДМД в изопрен – и зависят от эффективности используемого катализатора и технологии расщепления на нем диметилдиоксана.

В конце XX в. в России были разработаны эффективные катализаторы и технология разложения ДМД на основе кристаллического дефектного гидроксилапатита кальция (ДГАК) с введением в него промотирующих добавок – фосфатов бора (катализаторы КБФ). Кальцийборфосфатные катализаторы обладают высокой активностью и селективностью при разложении ДМД в изопрен. Так, при температуре процесса 260–320 °С, конверсии ДМД 80–91 % селективность составляет выше 87 % мол.

Глава 21

ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА В СЕРУ (ПРОЦЕСС КЛАУСА)

Сероводород, как уже отмечалось в первой части книги, входит в состав природных углеводородных газов газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений. В зависимости от месторождения содержание сероводорода в газе колеблется от сотых долей до нескольких процентов. Кроме того, в газе присутствуют другие кислые компоненты (например, CO_2, COS, CS_2).

При гидроочистке нефтяных фракций и газовых конденсатов, содержащих сероорганические соединения, дополнительно образуется сероводород.

На нефте- и газоперерабатывающих заводах (НПЗ, ГПЗ) путем термического и термокаталитического окисления сероводорода получают высококачественную серу (содержание серы не менее 99,5%). Такая утилизация сероводорода необходима для обеспечения требований по охране окружающей среды и атмосферного воздуха.

Главные направления использования получаемой серы – производство серной кислоты (около 50 %), сульфитов (около 25 %), пестицидов и вулканизирующих агентов для резиновой промышленности (20–25 %).

Процесс конверсии сероводорода в элементную серу впервые был разработан К. Клаусом в 1883 г. в Англии. До современного уровня оформления процесс был доведен концерном «И. Г. Фарбениндустри» (Германия).

На начало XXI в. около 80 % ГПЗ, занимающихся переработкой сероводорода в элементную серу, сосредоточено в США и Канаде. Согласно законам большинства стран, отходящие газы установки Клауса, так называемые хвостовые газы, не отвечают нормативам предельно допустимых выбросов. Хвостовые газы в дальнейшем подвергают очистке различными методами.

21.1. ХИМИЯ И КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

Окислительная конверсия сероводорода в элементную серу по методу Клауса описывается итоговым обратимым стехиометрическим уравнением:

$$3H_2S + 1{,}5O_2 \rightleftarrows 3H_2O + 3/x\,S_x$$

и в технологическом процессе складывается из двух стадий.

На первой стадии кислый газ, содержащий сероводород, подвергается высокотемпературному окислению в реакционной печи при 900–1300 °С и давлении, близком к атмосферному, в пламени в присутствии стехиометрического количества кислорода воздуха с образованием серы (около 70–75 %), SO_2, воды и ряда других соединений.

$$H_2S + 1{,}5O_2 \rightleftharpoons H_2O + SO_2$$

$$2H_2S + SO_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 3/x\,S_x$$

В дальнейшем при охлаждении реакционной смеси (зона средних температур – котел-утилизатор и технологическая линия до первого конденсатора серы) при 530–730 °С происходит образование серы, SO_2, воды и полная конверсия кислорода.

На второй стадии при 230–430 °С осуществляется конверсия сероводорода и оксида серы на катализаторе (γ-Al_2O_3, TiO_2) в двух-трех реакторах-конверторах.

Подача воздуха в реакционную печь ведется с таким расчетом, чтобы на выходе из реакционной печи молярное соотношение $H_2S : SO_2$ поддерживалось равным 2:1. Содержание кислорода в отходящих газах должно быть сведено к минимальному для предотвращения сульфатизации катализатора на основе оксида алюминия.

При окислении сероводорода по методу Клауса протекают также побочные реакции с участием углеводородов (например, метана), присутствующих в кислом газе, оксида и диоксида углерода:

$$CH_4 + 2/x\,S_x \rightleftharpoons CS_2 + 2H_2$$

$$CH_4 + SO_2 \rightleftharpoons COS + H_2O + H_2$$

$$CO_2 + H_2S \rightleftharpoons COS + H_2O$$

$$CO_2 + 3/x\,S_x \rightleftharpoons CS_2 + SO_2$$

$$2CO_2 + 1/x\,S_x \rightleftharpoons 2CO + SO_2$$

$$CO_2 + SO_2 \rightleftharpoons COS + 1{,}5O_2$$

При высоких температурах в реакционной печи сероводород частично диссоциирует на водород и серу (около 5–6 %).

Таким образом, конверсия сероводорода в процессе Клауса зависит от ряда параметров, в частности таких, как температура, соотношение $H_2S : O_2$, состав кислого газа и модификации образующейся серы (S_x).

Для серы (S_x) существует семь модификаций: от S_2 до S_8, из них наиболее устойчивы S_2, S_6, S_8.

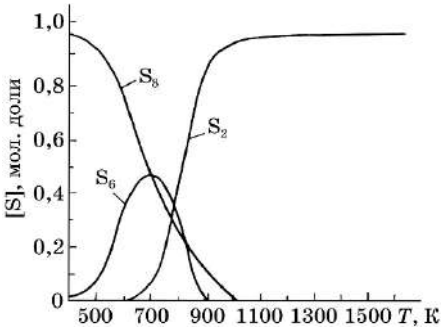


Рис. 21.1. Концентрации модификаций серы S_2, S_6, S_8 в равновесной смеси при различных температурах

На рис. 21.1 приведены доли основных модификаций серы в равновесной смеси.

В высокотемпературной зоне термодинамически наиболее вероятно присутствие серы в виде модификации S_2. В зоне средних

температур могут существовать модификации серы S_2–S_8. При относительно низких температурах основной модификацией является S_8.

В таблице приведены данные о равновесной степени превращения сероводорода при различных температурах с учетом различных модификаций серы:

Температура, К	Равновесная степень превращения H_2S (%) при давлениях, МПа		
	0,05	0,1	0,2
400	≈100	≈100	≈100
600	82	85	87
800	54	55	58
1000	62	58	55
1200	70	66	64
1400	74	72	70
1600	76	75	72

Как видно из таблицы, при температуре около 800 К наблюдается экстремум конверсии сероводорода, что связано с преобладающим видом модификации серы. При этом давление мало влияет на процесс.

Максимальная степень превращения сероводорода в серу достигается при температурах, близких к температуре плавления серы (120 °С). В каталитическом реакторе температура должна быть выше температуры точки росы серы (≈188 °С), так как осаждение жидкой серы существенно снижает активность катализатора.

Для стабильности пламени горелок в реакционной печи температура должна поддерживаться на уровне не ниже 925 °С.

Глубина превращения сероводорода в серу по способу Клауса составляет 94–98 %. На практике увеличение степени конверсии H_2S достигается применением двух-трех реакторов (реакторов-конверторов) с удалением серы конденсацией и последующим подогревом газа между ступенями.

Температурный режим в каталитических конверторах поддерживается так, чтобы температура реакционного газа на выходе из них составляла: в первом – 300–320 °С (для полной конверсии CS_2 и COS в H_2S), во втором – 230–220 °С и в третьем – 220–210 °С (для более полного превращения сероводорода в серу).

В настоящее время в качестве катализаторов окислительной конверсии сероводорода по методу Клауса применяются γ-Al_2O_3 и TiO_2. Катализатор на основе γ-Al_2O_3 имеет удельную поверхность 250–340 м^2/г, объем пор около 0,4 см^3/г, насыпную плотность около 0,8 см^3/г.

Разработанный в середине 1980-х гг. фирмами «Рон–Пуленк» и «Эльф–Акитен» катализатор на основе диоксида титана с торговой маркой CRS-31 является высокоактивным катализатором окисления сероводорода диоксидом серы.

21.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СЕРЫ

В промышленности используются четыре основных способа окисления сероводорода в элементную серу по методу Клауса:

– прямоточный процесс (пламенный) применяется при концентрации сероводорода в кислых газах выше 50 % об. и углеводородов менее 2 % об.;

– разветвленная схема процесса Клауса при содержании сероводорода в кислых газах 30–50 % об. и содержании углеводородов до 2 % об., по которой одна треть сжигается термическим путем, а две трети – каталитическим;

– разветвленная схема процесса Клауса при содержании сероводорода в кислых газах 20–30 % об., при которой допускается температура в топке печи-реактора около 930 °С;

– прямое окисление кислых газов при концентрации сероводорода ниже 20 % об. При этом отсутствует высокотемпературная стадия окисления исходного сырья.

Наиболее широкое применение нашел прямоточный процесс (пламенный) метода Клауса, типичная технологическая блок-схема приведена на рис. 21.2.

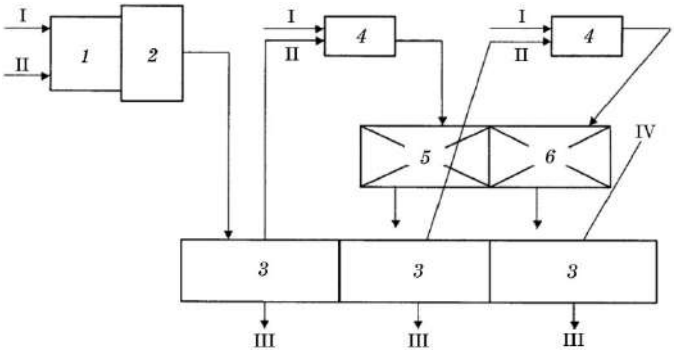


Рис. 21.2. Принципиальная технологическая блок-схема установки Клауса:

1 – реакционная печь; *2* – холодильник (котел-утилизатор); *3* – конденсаторы; *4* – подогреватели; *5, 6* – каталитические конвекторы 1-й и 2-й ступени;
Потоки: I – воздух; II – кислый газ; III – сера; IV – «хвостовой» газ на сжигание или доочистку.

Процесс включает следующие стадии:

– термическое высокотемпературное окисление кислых газов (H_2S) в реакционной печи с охлаждением реакционного газа и выводом продукта реакции – серы;

– каталитическое окисление недоокисленных при термическом окислении кислых газов (H_2S) с использованием двух (трех) стадий каталитических реакций по температурному режиму с промежуточным выводом серы;

– вывод «хвостового» газа на доочистку или сжигание.

На первой стадии – высокотемпературное окисление кислых газов (H_2S) – проводится сжигание исходного сырья (кислых газов с небольшим количеством углеводородов в их составе) при температуре 925–1200 °С в цилиндрическом реакторе, состоящем из топочной камеры *1* и трубчатого теплообменника *2*. Основная часть сероводородного газа и подогретого воздуха подается в реактор по тангенциальным каналам, и в топочном объеме происходит процесс горения. Затем продукты сгорания охлаждаются в трубчатом теплообменнике – котле-утилизаторе *2* и поступают в конденсатор *3*, охлаждаемый водой. Из конденсатора сера выводится в хранилище.

Тепло, выделяющееся при охлаждении газового потока из реакционной печи, используют в котле-утилизаторе для получения водяного пара среднего давления (около 2,5 МПа).

Охлажденный газ (до температуры около 180 °С) после выделения серы из продуктов термического окисления поступает на подогрев в печь подогрева *4*, в которую также подается воздух при соотношении воздух : кислый газ = 1,5:1. При этом температура газового потока поднимается до 260 °С. Далее смесь поступает в каталитический адиабатический конвертор *5*. Реакционные газы проходят сверху вниз через слой катализатора. На выходе из реактора температура продуктов реакции на 60–100 °С выше, чем на входе.

Для конденсации паров серы и выделения ее в жидком виде реакционные газы охлаждаются до температуры около 150 °С в трубчатом теплообменнике и конденсаторе *3*. Жидкая сера выводится в хранилище, а водяной пар низкого давления (около 0,25 МПа), получаемый в конденсаторе, поступает в сеть водяного пара низкого давления предприятия.

Дальнейшее каталитическое окисление реакционных газов, проводимое на второй стадии, аналогично по технологическому оформлению первой каталитической стадии. При этом температура в реакционной зоне составляет 235–275 °С.

Подогрев газа между каталитическими ступенями обычно проводится одним из следующих способов:

– смешиванием входящего газа с продуктами сгорания небольшого количества кислого газа;

– применением паровых теплообменников или газопламенных подогревателей;

– путем теплообмена между потоками газа, входящими и выходящими из реактора.

Выходящие газы после последней каталитической ступени направляются на доочистку или сжигание хвостовых газов, так как степень извлечения серы на установке Клауса достигает около 97 %. Жидкая сера подвергается дегазации до содержания в ней сероводорода не более 10 ppm.

Далее после дегазации жидкой серы получают комовую, молотую или гранулированную серу. Например, гранулированная сера может производиться по следующим технологиям:

– барботажная технология. Укрупнение гранул серы получают при контакте холодных мелких частиц серы с распыленной жидкой серы во вращающемся барабане;

– мокрая технология грануляции. Гранулы серы получают при контакте жидкой серы с водой. Для этого жидкую серу пропускают под давлением через сеть отверстий 4 мм в бак гранулятора, заполненный водой. Гранулы серы, непрерывно образующиеся в грануляторе, вместе с водой отводятся на склад горячей продукции.

– башенная технология. Гранулы серы образуются при противоточном движении капель жидкой серы и воздуха в барботажном аппарате.

21.3. ДООЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ (ХВОСТОВЫХ) ГАЗОВ ПРОЦЕССА КЛАУСА

Выходящие газы с установки Клауса в зависимости от эффективности технологии очистки сырья содержат (% об.): сероводород – 1–2; диоксид серы – до 1; сероокси углерода – до 0,4; сероуглерод – до 0,3; водород и оксид углерода – 1–1,5; диоксид углерода – до 15; остальное – пары воды и азот – до 30. Капельная и паровая сера – 1–8 г/см^3.

Процессы очистки отходящих газов условно можно разделить на три группы:

– процессы, основанные на каталитическом восстановлении сернистых соединений в сероводород с последующим его извлечением;

– процессы, основанные на продолжении реакции Клауса, связанные с превращением H_2S и SO_2 в серу;

– процессы, основанные на окислении сернистых соединений до диоксида серы или элементной серы с последующим их извлечением различными методами.

Процессы, основанные на каталитическом восстановлении всех сернистых соединений в сероводород с последующим его извлечением, в промышленности известны как «СКОТ»-процесс и «Бивон»-процесс.

«СКОТ»-процесс включает три технологические стадии:

– каталитическое восстановление серосодержащих компонентов газа, отходящих с установки Клауса, до сероводорода;

– обезвоживание восстановленного газа в системе трехступенчатого охлаждения;

– абсорбция сероводорода аминосодержащим растворителем (МДЭА, ДИПА) с последующим выделением H_2S, направляемым далее на установку Клауса, и регенерацией растворителя на стадии десорбции.

Принципиальная технологическая схема процесса доочистки «хвостовых» газов представлена на рис. 21.3.

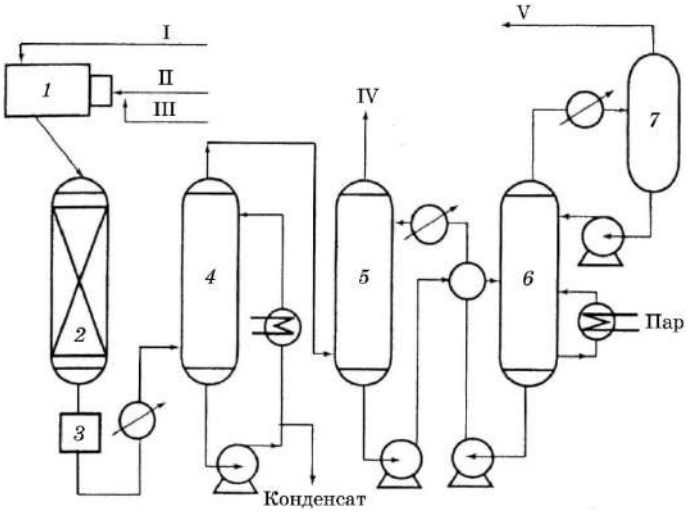


Рис. 21.3. Принципиальная схема процесса «СКОТ»:

1 – огневой подогреватель (генератор восстановительного газа); *2* – реактор гидрирования; *3* – котел-утилизатор; *4* – колонна «Квенч»; *5* – абсорбер; *6* – регенератор; *7* – сепаратор;

Потоки: I – отходящие газы; II – воздух; III – топливный газ; IV – очищенный газ на отжиг; V – кислые газы на установку Клауса.

«Хвостовой» газ процесса Клауса смешивается в огневом подогревателе *1* с водородом или смесью водорода и оксида углерода, получаемой при парциальном окислении метана, и с температурой 250–300 °С поступает в реактор гидрирования *2*, в котором протекают реакции образования сероводорода из серусодержащих соединений на оксидном алюмокобальтмолибденовом катализаторе при температуре 350–385 °С:

$$S + H_2 \rightarrow H_2S$$

$$SO_2 + 3H_2 \rightarrow H_2S + 2H_2O$$

$$CS_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2S + CO_2$$

$$COS + H_2O \rightarrow H_2S + CO_2$$

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$$

Продукты гидрирования в дальнейшем охлаждаются в котле-утилизаторе *3* и охладительной колонне *4* (колонна «Квенч») до температуры 40 °С. Из охлажденного газа проводится извлечение сероводорода водным раствором алканоламина в абсорбере *5*. Очищенный газ, содержащий не более 10 ppm H_2S, выводится с установки на сжигание в печи.

В «СКОТ»-процессе обычно используют метилдиэтаноламин (МДЭА) или диизопропиламин (ДИПА), которые хемосорбируют сероводород и практически не реагируют с диоксидом углерода.

Насыщенный раствор алканоламина подогревается в теплообменнике и поступает в регенератор (десорбер) *6*. Выделенный в регенераторе сероводород направляется в установку Клауса, а охлажденный регенерированный раствор алканоламина возвращается в колонну абсорбции.

Остаточное содержание сероводорода в очищенном газе составляет 0,1–0,4 % об. Суммарное извлечение серы в сочетании с процессом Клауса – не менее 99,7 %.

В «Бивон»-процессе соединены каталитические процессы гидрирования серосодержащих соединений в сероводород и окисление последнего в элементную серу по технологии процесса «Стетфорд» – окисление H_2S водным раствором соды, содержащим натриевые соли 2,6- и 2,7-антрахинондисульфокислоты (АДА) с активатором – метаванадатом натрия:

$$H_2S + Na_2CO_3 \rightleftharpoons NaHS + NaHCO_3$$
$$NaHS + NaHCO_3 + 2NaVO_3 \rightleftharpoons S + Na_2V_2O_5 + Na_2CO_3 + H_2O$$

АДА в составе раствора выполняет функцию катализатора окисления V (+4) до V (+5) кислородом воздуха:

$$Na_2V_2O_5 + {}^1/_2\,O_2 \longrightarrow 2NaVO_3$$

В этом процессе в очищенном отходящем газе содержание сернистых соединений составляет 200–500 ppm, степень извлечения серы – 99,99 %.

Процессы, основанные на продолжении процесса Клауса

$$2H_2S + SO_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 3/x\,S_x$$

известны, как «Сульфрен»-процесс, «СВА»-процесс, «Оксисульфрен»-процесс.

Указанные процессы проводятся на катализаторе (γ-Al_2O_3 с активаторами) при температурах (130–150 °С) ниже точки росы серы. В этом случае равновесный выход серы выше, чем при проведении окислительно-восстановительной реакции между сероводородом и диоксидом серы установки Клауса. Однако образующаяся сера адсорбируется в жидком виде на катализаторе, вследствие чего активность катализатора постепенно снижается. Поэтому проводится регенерация катализатора путем отдувки серы с поверхности катализатора горячим очищенным газом, нагретым до 330–350 °С, с последующим выделением серы из отдувочного газа в конденсаторах. На установке, как правило, имеется три реактора, два из которых находятся на стадии адсорбции, а один последовательно на стадии десорбции и охлаждения.

Концентрация серусодержащих компонентов в очищенном газе «Сульфрен»-процесса составляет 0,1–0,02 % об. (100–200 ppm). В качестве десорбирующего вещества в процессе используется очищенный газ, который циркулирует в системе реактор – конденсатор серы – печь подогрева – реактор.

В «СВА»-процессе в отличие от «Сульфрен»-процесса на стадии регенерации катализатора используется горячая реакционная смесь из первого каталитического конвертора установки Клауса, что существенно удешевляет процесс.

«Оксисульфрен»-процесс включает следующие стадии:

– каталитическое гидрирование сернистых соединений отходящих газов установки Клауса в сероводород;

– каталитическое окисление $^1/_3\ H_2S$ в SO_2;

– проведение реакции Клауса между H_2S и SO_2 по технологии «Сульфрен»-процесса.

Процессы, основанные на окислении всех сернистых соединений до диоксида серы, нашли промышленное применение («Уэллмен Лорд»-процесс и «АТС»-процесс). В этих процессах проводится дожигание сернистых соединений до диоксида серы с последующим его извлечением и получением из него серы, серной кислоты или тиосульфата аммония.

Прямое селективное окисление сероводорода в серу используется в процессе «Супер-Клаус». Процесс разработан в двух вариантах: «Супер-Клаус 99» и «Супер-Клаус 99,5». Степень извлечения серы в них достигает 99 и 99,5 % соответственно.

Катализатор селективного окисления представляет собой активный оксид металла на носителе и способствует окислению сероводорода более чем на 85 %. Он не чувствителен к высокой концентрации сероводорода и может работать в избытке воздуха.

Процесс осуществляется в двух-трех конверторах, причем первые загружены обычным катализатором Клауса, а последний – катализатором селективного окисления.

Отличительная особенность процесса в том, что на стадиях термического и каталитического окисления стехиометрическое соотношение $H_2S : SO_2 = 2:1$ заменено избытком сероводорода. Это позволяет снизить концентрацию диоксида серы в газе после конечного каталитического конвертора. Непревращенный сероводород поступает в реактор селективного окисления.

В процессе «Супер-Клаус 99,5» степень извлечения серы близка к 99,5 %, что позволяет исключить доочистку хвостовых газов.

В отечественной промышленности до 85 % получаемой серы идет на производство серной кислоты. Требования к качеству товарной серы довольно жесткие. Так, например, по ГОСТ 127–13 в твердой комовой сере содержание органических соединений должно быть менее 0,01 %, H_2S – 10 ppm, зольность не более 0,02 %.

Глава 22

СУЛЬФИРОВАНИЕ И СУЛЬФАТИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Сульфированием называется процесс, в котором происходит непосредственное взаимодействие атома углерода с атомом серы с образованием сульфокислоты (RSO_2OH, $ArSO_2OH$) или ее производных.

В реакциях сульфатирования атомы углерода и серы связаны через кислород и образуются ($ROSO_2OR'$, $ArOSO_2OR'$) – алкил- или арилсульфаты.

В многотоннажном производстве сульфосоединений наиболее широкое применение нашли процессы, связанные с получением поверхностно-активных веществ, таких как алкил- и арилсульфонаты, алкилсульфаты.

22.1. СУЛЬФИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

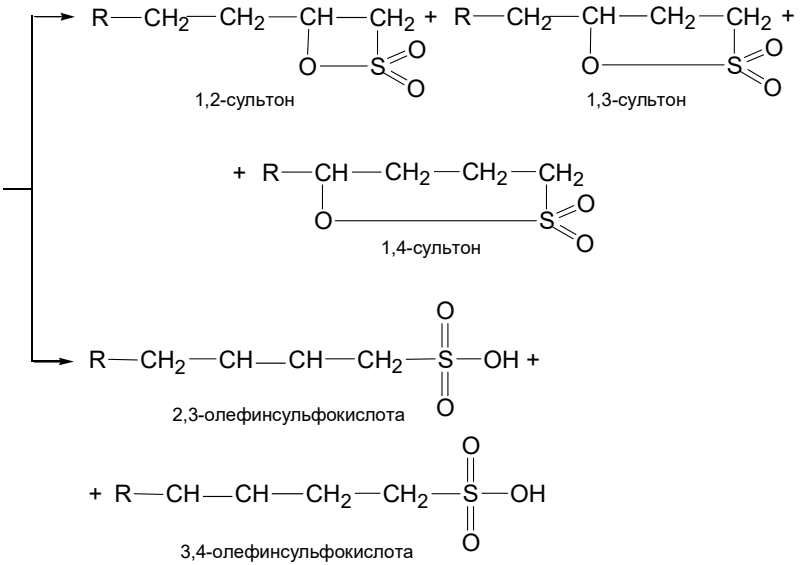
В промышленности сульфированием высших α-олефинов C_{12}–C_{16} парами SO_3, разбавленными воздухом, получают олефинсульфокислоты.

Олефины, как отмечалось ранее, производят термическим крекингом или олигомеризацией этилена на катализаторе Циглера, а серный ангидрид окислением осушенным воздухом жидкой серы, производимой по методу Клауса.

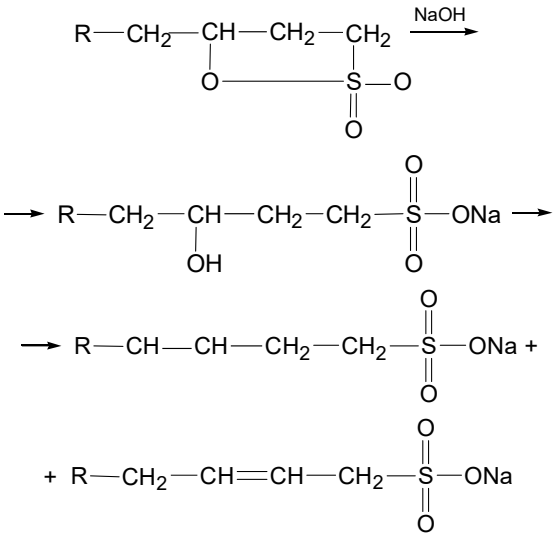
Серу сначала окисляют до диоксида серы в термических печах при 610–650 ° С, а далее проводят окисление SO_2 в SO_3 на гетерогенном катализаторе V_2O_5 при 410–450 ° С.

Реакция сульфирования α-олефинов протекает по ионному механизму, в котором SO_3 выступает в роли электрофила. Возникающий на первой стадии химического процесса биполярный комплекс (I) изомеризуется в смесь олефинсульфокислот и сультонов (внутренние эфиры оксисульфокислот):

$$R{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + SO_3 \rightleftarrows \underset{(I)}{\left[R{-}CH_2{-}CH^+{-}CH_2{-}CH_3\right]SO_2O^-} \longrightarrow$$



Сультоны при повышенной температуре 130–150 °С в присутствии щелочи превращаются в соли олефинсульфокислот:



Олефинсульфокислоты при нейтрализации щелочью образуют соответствующие соли.

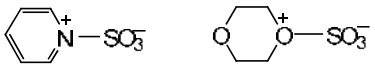
Реакция сульфирования олефинов серным ангидридом сильно экзотермическая и протекает с высокой скоростью. Поэтому необходимо обеспечить эффективный съем теплоты реакции, например проведением процесса в каскаде реакторов с турбинными мешалками, реакторах пленочного типа.

Поверхностно-активные вещества на основе α-олефинсульфокислот в композиции обладают хорошими моющими свойствами. При этом композиция может содержать небольшие добавки фосфатов или вообще без всех. Это важно для охраны природы, так как фосфаты вызывают усиленный рост подводных растений и заиливание водоемов.

Процесс сульфирования ароматических соединений является одним из первых среди реализованных в промышленности методов органического синтеза. Будучи одной из важнейших реакций органического синтеза, сульфирование широко используется как промежуточная стадия синтеза для получения фенолов (β-нафтол, резорцин и др.), поверхностно-активных и текстильно-вспомогательных веществ, красителей и других соединений. Однако в наиболее крупных масштабах сульфирование применяют для производства линейных алкилбензолсульфонатов ($R–C_6H_4–SO_2ONa$), обладающих поверхностно-активными свойствами.

Для осуществления сульфирования применяют 92–94 %-ную (купоросное масло), 98–100 %-ную серную кислоту, 104,5–105 %-ную серную кислоту (20 %-ный олеум), 114 %-ную серную кислоту (60 %-ный олеум) и свободный триоксид серы.

Для сульфирования высокореакционноспособных соединений, нестабильных в кислой среде, иногда применяют продукты присоединения серного ангидрида к пиридину или диоксану:



Сульфирование серной кислотой является обратимой сильно экзотермической реакцией:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_6H_5SO_2OH + H_2O$$

Равновесие реакции при обычных условиях сдвинуто вправо, но при повышенной температуре и одновременной отгонке углеводорода иногда проводят обратный процесс, используемый для разделения изомерных алкилбензолов.

Сульфирование относится к типичным реакциям электрофильного замещения в ароматическом кольце. Строение электрофильной частицы, получающейся из серной кислоты или ее производных и являющейся реагентом реакции сульфирования, до сих пор строго не доказано.

Известно, что серная кислота 100 %-ной концентрации на 0,2– 0,3 % ионизирована по следующим уравнениям автопротолиза:

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

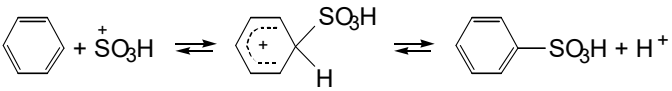
$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$3H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2S_2O_7 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

Методом криоскопии зарегистрированы соединения $H_2O \cdot 2SO_3$ (пиросерная кислота – $H_2S_2O_7$), $2H_2O \cdot SO_3$, $3H_2O \cdot SO_3$, $4H_2O \cdot SO_3$, $5H_2O \cdot SO_3$ и $7H_2O \cdot SO_3$.

Кинетическими исследованиями показано, что при сульфировании участвуют два реагента: в более концентрированной серной кислоте – пиросерная кислота, а в более разбавленной – ион $H_3SO_4^+$ ($H_3O^+ \cdot SO_3$). Катион $H_3SO_4^+$ – менее активный и более селективный сульфирующий реагент, чем $H_2S_2O_7$. Поэтому реакции с его участием (в более разбавленной серной кислоте) протекают более избирательно. Считается что в водных растворах H_2SO_4 до концентрация 80–85 % мас. электрофилом служит катион $H_3SO_4^+$. Полагают также, что в олеуме – дымящейся серной кислоте (серная кислота, содержащая избыток SO_3) до концентрации 104 % H_2SO_4 электрофилом является ион $H_3S_2O_7^+$ (протонированная форма дисерной кислоты – $H_2S_2O_7$), а при более высоких концентрациях кислоты – $H_2S_4O_{13}$ ($H_2SO_4 + 3SO_3$).

Вне зависимости от действительного строения активного реагента сульфирования (на схеме представлен ион $\overset{+}{S}O_3H$) механизм сульфирования ароматических соединений можно представить следующим образом:



Образование сульфокислоты происходит в результате отрыва протона основанием, например HSO_4^-, от положительно заряженного σ-комплекса.

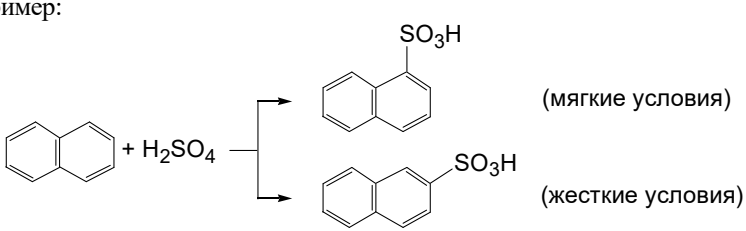
При сульфировании ароматических углеводородов SO_3 в апротонных растворителях электрофилом выступает сам серный ангидрид. Для серного ангидрида характерна максимальная реакционная способность среди всех вышеупомянутых электрофильных частиц. Сульфирование протекает быстро по необратимой реакции с выделением большого количества теплоты ($\Delta H^\circ_{298} = -217$ кДж/моль).

Образование побочных продуктов при сульфировании серной кислотой незначительно.

Влияние заместителей при сульфировании аналогично таковому при других реакциях электрофильного замещения в ароматическое кольцо, причем для сульфирования характерна средняя селективность в отношении ориентации сульфогруппы и относительной реакционной способности.

В отношении изомеров сульфирование имеет некоторые особенности, зависящие от обратимости реакции. При мягких условиях состав изомеров определяется относительной реакционной способностью различных положений кольца (кинетический контроль реакции), при повышенной температуре

и большой продолжительности реакции состав изомеров определяется их термодинамической стабильностью (термодинамический контроль реакции), например:



При использовании в сульфировании олеума и триоксида серы протекает значительное число побочных реакций: образование дисульфокислот, сульфонатов и ангидридов сульфокислот:

$$2ArH + 2SO_3 \rightleftharpoons ArSO_2Ar + H_2SO_4$$

$$2ArSO_2OH + SO_3 \rightleftharpoons (ArSO_2)_2O + H_2SO_4$$

В промышленности сульфирование серной кислотой (сульфирование в парах) обычно проводят при температуре 160–180 °С с непрерывной отгонкой реакционной воды.

Непрерывный процесс сульфирования олеумом проводят в каскаде 3–4 реакторов с мешалками и выносной теплообменной аппаратурой.

Сульфирование ароматических соединений триоксидом серы проводится двумя способами. Первый применяется для малолетучих веществ и заключается в сульфировании парами SO_3, разбавленными воздухом. Второй вариант состоит в проведении реакции при –10 °С в жидком диоксиде серы, в котором растворимы как SO_3, так и ароматический углеводород.

Для получения поверхностно-активных веществ – линейных алкилбензолсульфонатов натрия – применяют алкилбензолы с алкильной группой C_{10}–C_{15}, лучше всего C_{11}–C_{14} (например, на производственном объединении «Киришинефтеоргсинтез»). Сульфирование алкилбензолов проводят в реакторах пленочного типа триоксидом серы при температуре около 40 °С при молярном соотношении C_6H_5–R : SO_3 = 1: (2/3) и последующей нейтрализацией сульфомассы 42 %-ным раствором NaOH.

Триоксид серы (SO_3) получают окислением серы, производимой в процессе Клауса, в две стадии. На первой стадии жидкую серу окисляют осушенным воздухом в диоксид серы в печи при температуре 610–650 °С. Осушенный воздух имеет точку росы минус 60–65 °С, достигаемую осушкой атмосферного воздуха в осушительных колоннах (адсорберах), заполненных силикагелем и цеолитом, при температуре около 70 °С. На второй стадии диоксид серы, содержащийся в газовой смеси, подвергают окислению в триоксид серы в конверторе, представляющим собой вертикальную башню, заполненную гетерогенным катализатором пентоаксидом ванадия (V_2O_5). Конвертор содержит три секции, в которых находится катализатор. В нижнюю часть

конвертора подается газовая смесь, содержащая воздух и SO_2. Для регулирования температуры в слое катализатора между секциями вводится осушенный воздух. Температура в катализаторном слое составляет 440–600 °С.

При сульфировании алкилбензолов триоксидом серы с целью предотвращения попадания капель серной кислоты и ухудшения качества сульфоната газовую смесь подвергают осушке в каплеотделителе (сепараторе).

22.2. СУЛЬФАТИРОВАНИЕ СПИРТОВ И ОЛЕФИНОВ

Сульфатированием называют реакции образования сложных эфиров серной кислоты – алкилсульфатов $ROSO_2OH$.

Алкилсульфаты являются важнейшими поверхностно-активными веществами анионного типа и производятся в больших масштабах. Наибольшее практическое значение имеют соединения, содержащие насыщенную углеводородную цепь из 10–15 атомов углерода.

При сульфатировании спиртов чаще всего применяют триоксид серы, взаимодействие которого с первичными спиртами, например в пленочных реакторах, дает алкилсульфаты с выходом до 95 %.

Химическая реакция протекает очень быстро и лимитируется диффузией SO_3, завершаясь в пограничной пленке жидкой фазы.

Так как сульфатирование сильно экзотермично, то при местных перегревах протекают побочные реакции с образованием олефинов, карбонильных соединений, смол.

Взаимодействие спиртов с серной кислотой протекает обратимо:

$$ROH + H_2SO_4 \rightleftharpoons ROSO_2OH + H_2O$$

Для повышения равновесной степени превращения спирта применяют концентрированную кислоту (98–100 %) в избытке по отношению к спирту (1,8/2,0):1.

Механизм сульфатирования аналогичен реакции этерификации спиртов кислотами. При этом серная кислота выполняет одновременно функцию реагента и катализатора:

$$H_2SO_4 \overset{+H^+}{\rightleftharpoons} H_2\overset{+}{O}{-}SO_2OH$$

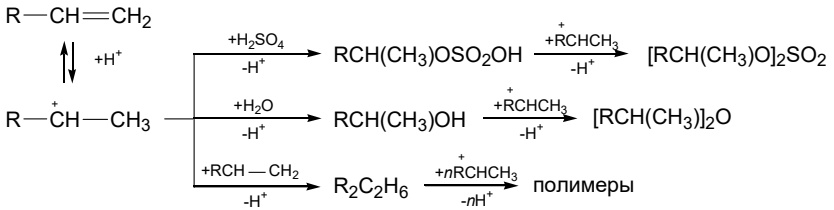
$$H_2\overset{+}{O}{-}SO_2OH + ROH \rightleftharpoons R{-}\overset{+}{\underset{\displaystyle H}{O}}{-}SO_2OH + H_2O$$

$$R{-}\overset{+}{\underset{\displaystyle H}{O}}{-}SO_2OH \overset{-H^+}{\rightleftharpoons} ROSO_2OH$$

При сульфатировании серной кислотой при повышенной температуре образуются побочные продукты (олефины, альдегиды, кетоны и смолы). Поэтому реакцию проводят при 20–40 °С.

При сульфатировании высших спиртов, мало растворимых в серной кислоте, заметно диффузионное торможение процесса, поэтому требуется интенсивное перемешивание.

Вторичные алкилсульфаты получают взаимодействием высших олефинов (C_{12}–C_{18}) с концентрированной серной кислотой при 0–40 °С. Схема реакции включает образование карбкатиона:



Присоединение серной кислоты к олефинам происходит по правилу Марковникова с образованием эквимолярной смеси изомеров вторичных спиртов.

При лимитирующей стадии образования карбкатиона (иона карбения) кинетика описывается уравнением

$$r = kh\ [\text{олефин}]$$

Скорость реакции растет с повышением кислотности среды (*h),* которая сильно зависит от концентрации серной кислоты.

Олефины нерастворимы в кислоте, поэтому для уменьшения диффузионного торможения при переходе олефина в сернокислотную фазу необходимо интенсивное перемешивание реакционной массы.

Получаемые при сульфатировании спиртов и олефинов алкилсульфокислоты подвергают нейтрализации концентрированной щелочью при температуре не выше 60 °С с последующим выделением алкилсульфатов натрия.

По моющим свойствам первичные алкилсульфаты превосходят вторичные алкилсульфаты. Моющие средства на основе алкилсульфатов производят в виде жидких составов (20–40 % активного вещества) или порошков. Их применяют для стирки одежды, тканей, мойки шерсти и т. д.

На рис. 22.1 представлена блок-схема получения алкилсульфатов при сульфатировании высших спиртов и олефинов.

На первой стадии проводится сульфатирование высших спиртов (олефинов) соответствующим сульфатирующим агентом (конц. серная кислота, триоксид серы) в блоке *1*. Далее реакционную массу подвергают нейтрализации концентрированным водным раствором NaOH в блоке *2* при температуре не выше 60 °С. При этом алкилсерная кислота переходит в соль ($ROSO_2ONa$), диалкилсульфат превращается в моноалкилсульфат, а серная

кислота в сульфат натрия. В блоке *3* осуществляется отделение сульфата натрия экстракцией спиртом (этанолом или изопропанолом), в котором растворяются органические вещества. Затем получаемый спиртовой раствор органических веществ разбавляют водой и в блоке *4* извлекают бензином не превращенные реагенты и побочные продукты. Экстракт блока *4* подвергают отгонке бензина в блоке *5*, а из водно-спиртового раствора алкилсульфата отгоняют спирт в блоке *6*. Концентрированный водный раствор алкилсульфата направляют на смешение с ингредиентами (фосфаты, сода, карбоксиметилцеллюлоза, отбеливатели) для получения моющего средства, в блоке *7* с дальнейшим проведением измельчения (блок *8*) и расфасовки (блок *9*).

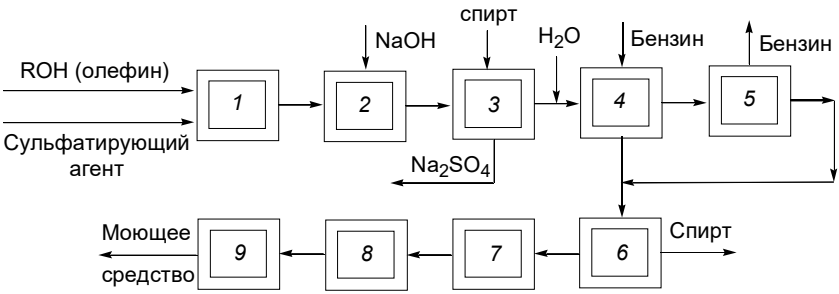


Рис. 22.1. Блок-схема производства алкилсульфатов:
1 – сульфатирование; *2* – нейтрализация; *3* – отделение сульфата натрия; *4* – экстракция бензином; *5* – ректификация с выделением бензина и непревращенного органического реагента; *6* – регенерация спирта-растворителя; 7 – смешение с ингредиентами; *8* – сушка; *9* – измельчение и расфасовка.

В промышленности также используются другие методы синтеза алкилсульфатов и производства на их основе моющих средств.

Синтетические моющие средства, как правило, готовят на основе двух и более поверхностно-активных веществ, принадлежащих к разным группам. Так, например, при смешении сульфанола (додецилбензолсульфоната) с первичными алкилсульфатами, получаемыми из спиртов кашалотового жира, наблюдается синергетический эффект – усиление моющего действия – при оптимальном соотношении компонентов 70:30. Для повышения моющей способности синтетических моющих средств применяют различные добавки – неорганические соли и органические соединения, например, натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы.

Вопросы для самоконтроля

Глава 5

1. Обоснуйте выбор углеводородного сырья и условия проведения пиролиза с целью получения:
   – этилена;
   – этилена и пропилена;
   – этилена, пропилена, дивинила и изопрена;
   – ароматических углеводородов;
   – ацетилена;
   – технического углерода определенной марки (по выбору).
2. Представьте последовательность стадий с указанием технологических параметров химико-технологического процесса при получении непредельных газообразных углеводородов и смеси жидких продуктов при пиролизе:
   – этана;
   – широкой фракции легких углеводородов;
   – прямогонного бензина (н.к.–150 °С).
3. Представьте принципиальную схему ГФУ разделения смеси предельных и непредельных C_2–C_5 углеводородов с указанием технологических условий.
4. Напишите возможный механизм пиролиза *н*-гептана с образованием низших предельных, непредельных (моно- и диеновых) и ароматических углеводородов. Как влияют условия проведения процесса (температура, давление и время пребывания сырья в реакторе) на направление протекания реакции с образованием вышеуказанных углеводородов? Каким образом можно уменьшить образование коксовых частиц?
5. Приведите методы переработки пиролизной смолы в промышленности. Какие при этом получаются продукты и область их применения?
6. Предложите схемы механизма пиролиза и гидропиролиза пропилбензола. Влияет ли водород на процесс коксообразования? Поясните реакциями.
7. Предложите схему механизма пиролиза этилциклопентана, сопровождающегося образованием олефинов и сопряженных диенов. Какие низшие парафиновые углеводороды образуются в реакциях?
8. Назовите основные промышленные методы производства ацетилена, условия проведения процессов и побочные реакции.
9. Предложите методы очистки и осушки газа пиролиза, получаемого из этана и прямогонного бензина, содержащего соединения серы.
10. Приведите технологическую схему производства технического углерода из метана. Укажите условия проведения процесса и марку получаемого технического углерода (сажи).

11. Назовите основные методы производства технического углерода в промышленности и укажите их достоинства и недостатки. Приведите 3–4 марки технического углерода, дайте им характеристику и область применения.

Глава 6

1. Сырье, катализаторы и условия проведения каталитического крекинга с целью получения максимального выхода предельных и непредельных газообразных углеводородов, в частности пропилена и изобутена.
2. Назовите катализаторы каталитического крекинга, применяемые в промышленности, и дайте характеристику катализаторам по физико-химическим и технологическим свойствам.
3. Структура и каталитические свойства аморфных и кристаллических алюмосиликатов.
4. Назовите марки цеолитов, применяемых в каталитическом крекинге, и охарактеризуйте их структуру, в частности цеолита ZSM-5.
5. Назовите достоинства и недостатки цеолитов.
6. Строение кислотных центров аморфных алюмосиликатов и цеолитов. Каким образом можно изменить активность кислотных центров катализаторов?
7. Объясните, как протекает диспропорционирование водорода между молекулами на поверхности катализатора. Почему катализатор крекинга быстро теряет свою активность (закоксовывается)?
8. Химия и механизм каталитического крекинга 2-метилгептана.
9. Химия и механизм каталитического крекинга этилциклопентана.
10. Химия и механизм каталитического крекинга бутилбензола.
11. Расскажите, какие методы используются при регенерации катализаторов каталитического крекинга.
12. Приведите состав углеводородных газов, получаемых при каталитическом крекинге и пиролизе бензиновой и газойлевой фракций. Объясните причины различия в составе углеводородного газа.
13. Предложите принципиальную технологическую схему каталитического крекинга керосиногазойлевой фракции (200–350 °С) с получением максимального выхода низших олефинов и схему разделения углеводородных газов.
14. Объясните, какие требования предъявляются к сырью и катализаторам каталитического крекинга.

Глава 7

1. Сырье и катализаторы платформинга производства ароматических углеводородов. Объясните, какие требования предъявляются к сырью и катализаторам платформинга.

2. Объясните необходимость гидрирующих, дегидрирующих и кислотных свойств катализатора риформинга и каким путем достигается оптимальная каталитическая активность бифункционального катализатора.
3. Расскажите, какие основные и побочные каталитические реакции протекают на бифункциональном катализаторе риформинга, причины закоксовывания катализатора.
4. Каким образом проводится регенерация катализатора в промышленности?
5. Химия и механизм платформинга:
   – *н*-октана и 2-метилпентана;
   – этилциклопентана;
   – *н*-бутилбензола.
6. Предложите принципиальную технологическую схему платформинга фракции газового конденсата 62–85 °С с выделением целевых продуктов.
7. Расскажите о методах очистки от гетероатомных соединений и олефиновых углеводородов сырья платформинга. Приведите примеры химических реакций.
8. Объясните, по какой причине необходимо модифицирование платинового катализатора риформинга и каким путем это достигается.
9. Приведите примеры промышленных катализаторов риформинга с указанием их технологических характеристик.
10. Объясните необходимость использования водорода в платформинге. Каким образом парциальное давление водорода влияет на селективность процесса и закоксовывание катализатора?
11. Объясните необходимость использования каскада реакторов и неравномерность распределения катализатора по реакторам при проведении процесса риформинга бензиновых фракций.

Глава 8

1. Расскажите, какое углеводородное сырье и катализаторы используются в промышленных процессах изомеризации.
2. Расскажите о катализаторах изомеризации парафиновых углеводородов, условиях проведения реакций и необходимости использования водорода в процессе изомеризации.
3. Предложите механизм изомеризации (с указанием катализатора, температуры, давления) *н*-гексана при 100 и 250 °С. Проведите расчет состава равновесной смеси при указанных температурах, давлении 2 МПа, молярном соотношении $H_2 : н\text{-}C_6H_{14} = 2 : 1$ (система идеальная).
4. Объясните, по какой причине проводятся очистка от сернистых соединений (например, H_2S) и осушка сырья изомеризации. Каким образом осуществляются эти процессы?
5. Объясните, почему изомеризацию этилбензола необходимо проводить на бифункциональном катализаторе. Какие побочные реакции протекают в процессе изомеризации? Напишите механизм реакции.

6. Предложите суперкислотный катализатор изомеризации парафиновых углеводородов и механизм реакции.
7. Предложите принципиальную технологическую схему среднетемпературной изомеризации *н*-гексана в смесь диметилбутанов (с указанием катализатора, температуры, давления и других параметров).

Глава 9

1. Расскажите о промышленных процессах получения олефиновых сопряженных диеновых углеводородов методом дегидрирования. Укажите условия проведения реакций, селективности и выход целевого продукта.
2. Предложите возможные механизмы дегидрирования *н*-бутана и изопентана на металлическом и оксидном катализаторе с образованием олефина и сопряженного диенового углеводорода. Укажите условия проведения реакции, катализатор, побочные продукты.
3. Рассчитайте равновесный состав дегидрирования *н*-бутана:
   – в смесь бутенов;
   – в дивинил (бутадиен-1,3)
   при 800 К и атмосферном давлении (принять условия идеального газа).
4. Рассчитайте равновесный состав дегидрирования бутена-1 в дивинил при 900 К в присутствии водяного пара (молярное соотношение $H_2O : C_4H_8 = 10 : 1$), считая систему идеальным газом.
5. Расскажите о требованиях, предъявляемых к сырью в процессе дегидрирования. По какой причине модифицируют (указать модифицирующие добавки) платиновый и оксидные катализаторы дегидрирования углеводородов?
6. Расскажите о химии и катализаторах окислительного дегидрирования низших парафиновых и олефиновых углеводородов. Катализаторы, условия проведения реакции и побочные продукты.
7. Предложите технологическую схему дегидрирования изобутана в изобутилен на платиновом катализаторе.
8. Предложите технологическую схему окислительного дегидрирования этилбензола в стирол.
9. Предложите технологическую схему дегидроциклодимеризации *н*-бутана в смесь ароматических углеводородов с последующим разделением на индивидуальные (бензол, толуол, ксилолы).
10. Предложите механизм дегидроциклодимеризации пропана в бензол. Каким образом из пропана образуются толуол, ксилолы и триметилбензолы?

Глава 10

1. Обоснуйте выбор сырья и катализаторов для производства этил- и изопропилбензола, требования к чистоте сырья.
2. Предложите механизм алкилирования бензола пропиленом на гетерогенном катализаторе. Какие побочные реакции протекают при алкилировании?
3. Обоснуйте, какие факторы влияют на селективность алкилирования бензола этиленом и пропиленом при получении целевого продукта.

4. Напишите механизм алкилирования изопентана пропиленом. Укажите побочные реакции и оптимальные условия проведения процесса в присутствии H_2SO_4, HF и гетерогенного катализатора.
5. Предложите технологическую схему алкилирования бензола пропиленом на гетерогенном катализаторе.
6. Предложите технологическую схему алкилирования этанола изобутиленом (укажите условия проведения процесса, катализатор и конструкцию реактора).
7. Предложите методы получения диизопропилового эфира в промышленности.
8. Расскажите о достоинствах и недостатках алкилирования изопарафинов олефинами в присутствии H_2SO_4 и HF.
9. Предложите эскизы реакторов алкилирования изопарафинов и бензола олефинами в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов.

Глава 11

1. Расскажите об основных процессах полимеризации, олигомеризации и димеризации низших олефиновых углеводородов. Какие важные продукты получают в этих процессах?
2. Предложите схемы механизмов:
   – радикальной полимеризации этилена в присутствии радикальных инициаторов;
   – анионной полимеризации стирола;
   – катионной полимеризации пропилена и изобутилена;
   – гетерогенной полимеризации пропилена.
   Укажите условия проведения процессов.
3. Предложите схему механизма анионной димеризации пропилена. Укажите условия реакции и катализатор.
4. Предложите схему механизма кислотной тримеризации пропилена, а также в присутствии металлокомплексного катализатора.

Глава 12

1. Назовите гомогенные и гетерогенные катализаторы диспропорционирования низших олефинов. Приведите примеры важных для практики процессов.
2. Предложите механизм реакции диспропорционирования олефинов при пониженных температурах (ниже 100 °C) и температуре выше 300 °C.
3. Предложите технологическую схему диспропорционирования пропилена с получением этилена и бутенов. Укажите условия реакции.

Глава 13

1. Напишите механизм гидратации низших олефинов в присутствии серной кислоты и на гетерогенном катализаторе (H_3PO_4 на носителе). Какие побочные продукты образуются при гидратации?
2. Рассчитайте равновесный состав гидратации этилена при 550 К, давлении 8 МПа и молярном соотношении $C_2H_4 : H_2O = 1{,}5 : 1$. Система идеальная.

3. Рассчитайте равновесный состав гидратации пропилена при 450 К, давлении 2 МПа и молярном соотношении $H_2O : C_3H_6 = 0{,}5 : 1$. Какие побочные продукты образуются в процессе гидратации?

Глава 14

1. Расскажите об основных промышленных технологиях производства кислородсодержащих соединений окислением O_2:
   – в жидкой фазе;
   – в газовой фазе на гетерогенных катализаторах.
   Укажите достоинства и недостатки окисления в жидкой и газовой средах.
2. Механизм окисления *н*-бутана:
   – в жидкой фазе;
   – в газовой фазе.
   Укажите условия окисления, основные и побочные продукты.
3. Химия и механизм окисления *п*-ксилола в уксусной кислоте в присутствии кобальтбромидного катализатора. Требования к чистоте терефталевой кислоты.
4. Термическое и кислотно-каталитическое разложение гидропероксида изопропилбензола. Механизм реакций, катализаторы и условия проведения процесса.
5. Предложите методы производства оксида пропилена, использование оксида пропилена в органической технологии.
6. Предложите методы производства ацетальдегида в промышленности.
7. Предложите методы производства ацетона в промышленности.
8. Предложите методы производства метилэтилкетона в промышленности.
9. Предложите технологическую схему окисления этилена воздухом.
10. Предложите технологическую схему окисления метанола в формальдегид на серебряном катализаторе. Укажите условия процесса и побочные продукты.
11. Предложите технологию производства *трет*-бутилгидропероксида из изобутана. В каких реакциях в промышленности используется получаемый гидропероксид?
12. Предложите технологию получения малеинового ангидрида окислением бутенов. Укажите условия реакции, катализатор.
13. Предложите технологию производства синильной кислоты из метана.

Глава 15

1. Какими методами в промышленности можно получить четыреххлористый углерод?
2. Предложите технологическую схему производства:
   – аллилхлорида;
   – этилхлорида;
   – хлороформа.
   Укажите условия реакций.
3. Предложите методы синтеза три- и тетрахлорэтилена.
4. Предложите методы синтеза хлоропрена.

Глава 16

1. Расскажите, какие продукты получаются при нитровании пропана в газовой фазе. Укажите условия проведения реакции, механизм процесса и побочные кислородсодержащие соединения.
2. Используя реакцию нитрования, из изобутилена получите метилметакрилат. Какими другими способами можно получить метилметакрилат?
3. При нитровании циклогексана образуется нитроциклогенсан. Предложите механизм реакции и условия проведения процесса.
4. Напишите механизм нитрования фенола и толуола. Укажите условия проведения реакции.

Глава 17

1. Расскажите об основном методе производства синтез-газа в промышленности.
2. Предложите способы производства оксида углерода и водорода в промышленности.
3. Рассчитайте равновесный состав паровой конверсии метана при 1000 К, молярном соотношении $CH_4 : H_2O = 1 : 4$, атмосферном давлении. Система газов идеальная.
4. Расскажите, в чем заключается «мокрая» и «сухая» очистка газа паровой конверсии метана и какой чистоты получают водород.
5. Рассчитайте равновесный состав паровой конверсии оксида углерода при 500 К, молярном соотношении $CO : H_2O = 1 : 3$, давлении 3 МПа.

Глава 18

1. Предложите способы производства из оксида углерода и водорода:
   – топливных фракций (бензин, дизельное топливо);
   – диметиловый эфир и низшие олефины.
   Напишите возможные механизмы реакций и укажите условия проведения процессов.
2. Предложите гетерогенные катализаторы для производства высших спиртов и условия проведения реакции.
3. Какие требования предъявляются к сырью и катализаторам при получении метанола при пониженном (ниже 10 МПа) и высоком (выше 20 МПа) давлении? Какие перспективные катализаторы метанола Вы знаете?
4. Предложите возможные механизмы синтеза метанола из оксида углерода и водорода.

Глава 19

1. Предложите технологию гидрофомилирования и гидрокарбоксилирования этилена. Укажите катализатор, условия проведения реакции. Напишите возможный механизм реакций.
2. Напишите реакции алкоксилирования пропилена и ацетилена в присутствии метанола. Предложите катализаторы и механизм реакции.
3. Предложите технологию производства пропионовой кислоты на основе этилового спирта и оксида углерода. Укажите катализатор процесса, технологические параметры и механизм реакций. Какие побочные продукты образуются в процессе карбонилирования спирта?
4. На основе метанола и оксида углерода получите диметилкарбонат. Укажите катализатор, условия проведения реакции. В каких процессах может использоваться диметилкарбонат (напишите реакции)?
5. Предложите технологию производства акриловой кислоты на основе ацетилена и оксида углерода.

Глава 20

1. Предложите технологическую схему производства бензилхлорида из бензола и соответствующего карбонильного соединения. Механизм процесса и побочные реакции. Направления использования бензилхлорида.
2. Химия и механизм конденсации фенола и анилина с ацетоном и формальдегидом в кислой среде. Пути использования продуктов конденсации.
3. Конденсация фенола и формальдегида в щелочной среде. Химия и механизм реакции. Направления использования продуктов конденсации.
4. Напишите методы получения дивинила и изопрена, включая реакции конденсации с участием карбонильных соединений. Химия и механизм реакции. Какие реакции можно рекомендовать для промышленного производства дивинила и изопрена?
5. Предложите технологию производства 2-этилгексанола из *н*-бутаналя. Химия и механизм реакции.

Глава 21

1. Дайте обоснование технологии процесса окисления сероводорода по Клаусу. Что такое «хвостовые» газы и их состав?
2. Обоснуйте выбор основных технологических параметров при переработке сероводорода по методу Клауса на прямоточной и разветвленной схемах.
3. Обоснуйте, почему рекомендуется на прямоточной установке Клауса сжигать лишь одну часть сероводорода, и каким путем это достигается в технологии. Какая часть сероводорода сжигается?
4. Химия и технология переработки «хвостовых» газов. Охарактеризуйте основные технологические процессы переработки «хвостовых» газов, их достоинства и недостатки.

5. Предложите направления утилизации серы, полученной по методу Клауса, и технологию производства серной кислоты.

Глава 22

1. Обоснуйте выбор сульфирующих и сульфатирующих реагентов при производстве поверхностно-активных веществ в реакциях:
   – с высшими олефинами;
   – с алкилароматическими углеводородами;
   – с высшими спиртами.
   Укажите условия проведения процесса и возможный механизм реакции.
2. Каким образом, используя серную кислоту определенной концентрации, можно извлечь:
   – из газа пиролиза изобутилен;
   – из бензиновых фракций ароматические углеводороды?
   Укажите условия проведения реакций. Предложите механизм реакций.
3. Расскажите о достоинствах и недостатках серной кислоты и триоксида серы в реакциях сульфирования и сульфатирования.
4. Типы поверхностно-активных веществ, получаемых в промышленности, и направления их использования в газо- и нефтепереработке. Приведите примеры.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Потехин В. М., Потехин В. В.* Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. СПб.: Лань, 2014. 896 с.
2. *Лебедев Н. Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Альянс, 2013. 592 с.
3. *Лапидус А. Л.*, *Голубева И. А., Жагфаров Ф. Г.* Газохимия. Учебник для вузов. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2013. 405 с.
4. *Капустин В. М., Рудин М. Г.* Химия и технология переработки нефти. М.: Химия, 2013. 495 с.
5. *Ахметов С. А., Ишмияров М. Х., Веревкин А. П., Докучаев Е. С., Малышев Ю. М.* Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа. М.: Химия, 2005. 736 с.
6. *Ахметов С. А., Ишмияров М. Х., Кауфман А. А.* Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых. СПб.: Недра, 2009. 827 с.
7. *Крылов О. В.* Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. 679 с.
8. *Шелдон Р. А.* Химические продукты на основе синтез-газа. М.: Химия, 1987. 243 с.
9. *Арутюнов В. С.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 353 с.
10. *Розовский А. Я., Лин Г. И.* Теоретические основы процесса синтеза метанола. М.: Химия, 1990. 270 с.
11. Катализ в промышленности / под ред. Б. Лича. М.: Мир, 1987. Т. 1. 243 с.; Т. 2. 415 с.
12. *Мейерс Р. А*. Основные процессы нефтепереработки. Справочник / Р. А. Мейерс [и др.] ; под ред. О. Ф. Глаголевой, О. П. Лыкова ; пер. с англ. 3-е изд.. СПб.: Профессия, 2011. 944 с.
13. *Флид М. Р., Трегер Ю. А.* Винилхлорид: Химия и технология: в 2-х кн. Кн. 1. М.: Калвис, 2008. 584 с.
14. *Ивановский В. И.* Технический углерод. Процессы и аппараты. Омск: Техуглерод, 2004. 228 с.
15. *Кайма В.* Катализ в C_1-химии. Л.: Химия, 1987. 295 с.
16. *Рудин М. Г., Сомов В. Е., Лебедской-Тамбиев М. А.* Карманный справочник нефтепереработчика. 3-е изд.. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2015. 352 с.
17. *Дыкман А. С., Бусыгин В. М., Гильманов Х. Х.* Производство изопрена. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2015. 304 с.
18. *Майерс Р.*А, Основные процессы нефтехимии. Справочник / пер. с англ. СПб.: Профессия, 2015. 752 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Приложение IIA

Нетрадиционные источники углеводородного сырья

К нетрадиционным источникам углеводородных газов, разработка которых является в настоящее время экономически рентабельной, относятся низкопроницаемые газоносные источники, сланцевый газ, метан угольных залежей и газогидраты.

Низкопроницаемые газоносные источники – это коллекторы, образованные сплошными пачками низкопроницаемых осадочных пород, насыщенных преимущественно углеводородными и другими газами. Средний диаметр пор низкопроницаемого песчаника составляет 0,03–1 мкм, что затрудняет фильтрацию газов через эти породы. Для добычи газа из низконепроницаемого песчаника необходимо, главным образом бурение, и последующий гидроразрыв пласта для увеличения проницаемости за счет образования трещин в пласте и выхода газа на поверхность. Например, в США из низкопроницаемых газоносных песчаников в 2008 г. было добыто около 200 млрд $м^3$ газа, что составило около 29% от суммарной добычи.

Сланцевый газ – это разновидность природного газа, находящаяся в виде небольших газовых образований в толще сланцевого слоя осадочной породы Земли, который встречается на всех континентах.

По составу сланцевый газ изменяется в широких пределах в зависимости от месторождения. Ниже представлен состав сланцевого газа, добываемого на территории США.

ТАБЛИЦА

Состав сланцевого газа на территории США

Месторождение	Компонент				
	N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
Барнет	2,9	1,7	86,8	6,7	2,0
Марцелл	0,4	0,4	85,2	11,3	1,0
Нью-Олбани	-	7,9	89,8	1,1	1,1
Артим	29,0	3,8	62,0	4,2	1,1

Как видно из таблицы, сланцевый газ по составу может быть «тощим» и «жирным». «Жирный» газ подвергается извлечению углеводородов С2+, а оставшийся сухой газ (метан и частично этан), поступает в газопроводную сеть.

Некоторые газы содержат значительное количество азота или диоксида углерода. Современная технология добычи сланцевого газа включает бурение одной вертикальной скважины, несколько горизонтальных скважин с мультиотводами на одной глубине, а также многоступенчатых горизонтальных скважин с длиной горизонтального отвода до трех км.

Первая горизонтальная скважина добычи сланцевого газа была пробурена в 2002 г. в США (штат Техас). При добыче сланцевого газа используется технология гидроразрыва пласта при закачке воды и песка в скважину, что требует крупных запасов воды вблизи месторождения, а также использование химикатов (соляная кислота, этиленгликоль, метиловый и изопропиловый спирт, борная кислота, формальдегид, глютаральдегид, формамид и другие органические и неорганические вещества), среди которых имеются токсичные соединения.

Исходная стоимость добычи сланцевого газа выше, чем традиционного, технология добычи связана с экологическими рисками.

Ресурсы сланцевого газа в мире оцениваются в 200 трлн м^3, его добыча в 2018 г. может составлять 180 млрд м^3 в год. Крупные месторождения сланцевого газа обнаружены в Северной Америке (США, Канада), в ряде государств Европы (Австрия, Англия, Венгрия, Германия, Польша, Швеция, Украина), а также в Австралии, Индии, Китае, России.

Метан угольных месторождений – это природный углеводородный газ, образовавшийся при формировании на суше угольных залежей из растительного материала с последующей адсорбцией газа на поверхности угля. Метан удерживается на поверхности в порах угля от десорбции давления вышележащих пород гидростатическим давлением воды, заполняющей пустоты между угольными зернами.

Метан добывается бурением скважин в угольных пластах с последующим снижением пластового давления для проведения десорбции газа.

Добыча метана из угольных пластов, сланцевого газа позволила в 2009 г. США стать мировым лидером по добыче газа (745,3 млрд м^3), причем более 40% приходится на нетрадиционные источники.

В России ресурсы метана в основных угольных бассейнах оцениваются 83,7 трлн м^3, что соответствует примерно трети прогнозируемых ресурсов природного газа страны. Особое место среди угольных бассейнов России принадлежит Кузбассу, который по праву можно считать крупнейшим из наиболее изученных метаноугольных бассейнов мира. Ресурсы метана в Кузбасском бассейне оцениваются более чем в 13 трлн м^3 на глубине 1800–2000 м. В XXI в. ПАО «Газпром» приступил к добыче угольного газа. Планируется стабильный уровень добычи метана угольных пластов в Кузбассе в объеме 4 млрд м^3 в год, а в перспективе – 18–21 млрд м^3 в год.

Необходимость организации метаноугольных промыслов в Кузбассе и других угольных регионов страны обусловлена следующими факторами:

— наличием крупномасштабных залежей метана в угольных бассейнах России;

— наличием современных передовых эффективных технологий промысловой добычи метана из угольных пластов, широко применим за рубежом;

— наличием в России научно-технического потенциала.

Необходимо отметить, добыча и использование метана из угля улучшит экологическую обстановку в углепромышленных районах, снизит газоопасность добычи угля в будущих шахтах и создаст новые рабочие места на газовых промыслах и газоперерабатывающих предприятиях.

Приложение ПБ

Некоторые элементарные реакции пиролиза углеводородов и их Аррениусовские параметры

Реакции	$lgA_{пр}$	$E_{пр}$	$lgA_{об}$	$E_{об}$
$C_2H_6 \Leftrightarrow 2\,CH_3^{\bullet}$	16,6	360,0	13,8	0
$C_3H_8 \Leftrightarrow CH_3^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet}$	16,8	343,0	13,0	0
н-$C_4H_{10} \Leftrightarrow 2\,C_2H_5^{\bullet}$	16,8	339,0	12,6	0
н-$C_4H_{10} \Leftrightarrow CH_3^{\bullet} +$ *н*-$C_3H_7^{\bullet}$	16,7	332,0	12,6	0
изо-$C_4H_{10} \Leftrightarrow CH_3^{\bullet} +$ *изо*-$C_3H_7^{\bullet}$	16,8	343,6	12,6	0
н-$C_5H_{12}^{\bullet} \Leftrightarrow C_2H_5^{\bullet} +$ *н*-$C_3H_7^{\bullet}$	16,4	328,1	12,5	0
изо-$C_5H_{12}^{\bullet} \Leftrightarrow C_2H_5^{\bullet} +$ *изо*-$C_3H_7^{\bullet}$	16,7	324,0	12,5	0
1-$C_4H_8 \Leftrightarrow C_3H_5^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$	16,3	309,3	13,2	0
$C_2H_4 \Leftrightarrow C_2H_3^{\bullet} + H^{\bullet}$	15,3	461,0	13,4	0
$C_3H_6 \Leftrightarrow C_3H_5^{\bullet} + H^{\bullet}$	15,0	334,4	13,4	0
2-$C_2H_4 \Leftrightarrow C_3H_5^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet}$	14,7	271,7	13,3	0
$C_4H_6 \Leftrightarrow 2\,C_2H_3^{\bullet}$	15,0	397,1	12,4	0
2-$C_3H_6 \Leftrightarrow C_3H_5^{\bullet} +$ *изо*-$C_3H_7^{\bullet}$	15,0	259,2		-
$CH_4 \Leftrightarrow CH_3^{\bullet} + H^{\bullet}$	16,8	449,8	9,5	0
2-$C_4H_8 \rightarrow C_4H_7^{\bullet} + H^{\bullet}$	15,7	309,3	-	-
изо-$C_4H_8 \rightarrow C_4H_7^{\bullet} + H^{\bullet}$	15,7	309,3		-
н-$C_6H_{14} \rightarrow$ *2н*-$C_3H_7^{\bullet}$	15,7	332,3	-	-
н-$C_6H_{14} \rightarrow C_2H_5^{\bullet} +$ *н*-$C_4H_9^{\bullet}$	16,0	332,3	-	-

Реакции	$lgA_{пр}$	$E_{пр}$	$lgA_{об}$	$E_{об}$
$2\text{-}C_6H_{14} \rightarrow$ *н-* $C_3H_7^{\bullet}$ + *изо-* $C_3H_7^{\bullet}$	16,0	328,1	-	-
$3\text{-}C_6H_{14} \rightarrow C_2H_6^{\bullet} +$ *втор-* $C_4H_9^{\bullet}$	16,0	324,0	-	-
$1\text{-}C_5H_{10} \rightarrow C_2H_5^{\bullet} + C_3H_5^{\bullet}$	15,8	292,6	-	-
цикло-$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{12}^{\bullet\bullet}$	15,7	313,5	-	-
$C_6H_6 \Leftrightarrow C_6H_5^{\bullet} + H^{\bullet}$	15,0	473,2	13,2	0
$C_6H_6CH_3 \rightarrow C_6H_5^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$	15,0	334,4	-	-
н-$C_6H_{14} + C_3H_4 \rightarrow C_3H_5^{\bullet} +$ *н-* $C_6H_{13}^{\bullet}$	14,9	153,4	-	-
$C_2H_5^{\bullet} \Leftrightarrow C_2H_4 + H^{\bullet}$	13,9	165,5	13,4	12,5
н- $C_3H_7^{\bullet} \Leftrightarrow C_2H_4 + CH_3^{\bullet}$	13,6	140,0	11,8	33,0
н- $C_3H_7^{\bullet} \Leftrightarrow C_3H_6 + H^{\bullet}$	13,6	140,0	13,3	14,2
изо- $C_3H_7^{\bullet} \Leftrightarrow C_3H_6 + H^{\bullet}$	14,3	172,6	13,4	12,5
н- $C_4H_9^{\bullet} \Leftrightarrow C_2H_4 + C_2H_5^{\bullet}$	13,4	136,7	11,7	35,5
втор- $C_4H_9^{\bullet} \Leftrightarrow C_3H_6 + CH_3^{\bullet}$	13,7	137,9	11,9	33,0
трет- $C_4H_9^{\bullet} \Leftrightarrow$ *изо-* $C_4H_8^{\bullet} + H^{\bullet}$	13,6	163,0	-	-
$C_4H_9^{\bullet} \Leftrightarrow C_4H_6 + H^{\bullet}$	13,9	213,2	13,3	7,9
$C_2H_3^{\bullet} \Leftrightarrow C_2H_2 + H^{\bullet}$	13,3	200,6	12,5	6,3
$C_3H_5^{\bullet} \rightarrow C_3H_4 + H^{\bullet}$	12,9	221,5	-	-
н- $C_5H_{11}^{\bullet} \rightarrow C_2H_4 +$ *н-* $C_3H_7^{\bullet}$	13,6	137,9	-	-
н- $C_5H_{11}^{\bullet} \rightarrow C_3H_6 + C_2H_5^{\bullet}$	13,6	137,9	-	-
н- $C_5H_{11}^{\bullet} \Leftrightarrow 1\text{-}C_4H_8 + CH_3^{\bullet}$	13,6	137,9	11,6	33,0
$3\text{-}C_6H_{13}^{\bullet} \rightarrow C_2H_4 +$ *втор-* $C_4H_9^{\bullet}$	13,6	137,9	-	-
$3\text{-}C_6H_{13}^{\bullet} \rightarrow 2\text{-}C_4H_8 + C_2H_5^{\bullet}$	13,6	137,9	-	-

Реакции	$lgA_{пр}$	$E_{пр}$	$lgA_{об}$	$E_{об}$
$3\text{-}C_6H_{13}^{\bullet} \rightarrow 2\text{-}C_4H_8 + CH_3^{\bullet}$	13,6	137,9	-	-
$3\text{-}C_6H_{13}^{\bullet} \rightarrow$ *изо*-$C_5H_{10} + CH_3^{\bullet}$	13,6	137,9	-	-
$3\text{-}C_6H_{13}^{\bullet} \rightarrow 1\text{-}C_4H_8 + C_2H_5^{\bullet}$	13,6	137,9	-	-
цикло-$C_6H_{11}^{\bullet} \rightarrow 1\text{-}C_6H_{11}^{\bullet}$	13,6	137,9	-	-
цикло-$C_6H_{11}^{\bullet} \rightarrow$ цикло-$C_6H_{10} + H^{\bullet}$	13,6	137,9	-	
$1\text{-}C_5H_9^{\bullet} \rightarrow C_4H_6 + CH_3^{\bullet}$	13,6	112,9	-	-
$1\text{-}C_5H_9^{\bullet} \rightarrow C_5H_8 + H^{\bullet}$	13,6	112,9	-	-
$1\text{-}C_5H_9^{\bullet} \rightarrow C_2H_4 + C_3H_5^{\bullet}$	13,6	112,9	-	-
$C_6H_5C_2H_4^{\bullet} \Leftrightarrow C_6H_5C_2H_3 + H^{\bullet}$	13,3	167,2	13,4	13,4
$CH_4 + H^{\bullet} \Leftrightarrow H_2 + CH_3^{\bullet}$	13,8	52,2	12,4	50,6
$C_2H_6 + H^{\bullet} \Leftrightarrow H_2 + C_2H_5^{\bullet}$	13,7	41,4	12,0	59,4
$C_3H_8 + H^{\bullet} \rightarrow H_2 +$ *н*-$C_3H_7^{\bullet}$	13,5	40,1	-	-
$C_3H_8 + H^{\bullet} \rightarrow H_2 +$ *изо*-$C_3H_7^{\bullet}$	13,3	34,7	-	-
н-$C_4H_{10} + H^{\bullet} \rightarrow H_2 +$ *н*-$C_4H_9^{\bullet}$	13,5	37,2	-	-
н-$C_4H_{10} + H^{\bullet} \rightarrow H_2 +$ *втор*-$C_4H_9^{\bullet}$	13,5	30,5	-	-
изо-$C_4H_{10} + H^{\bullet} \rightarrow H_2 +$ *изо*-$C_4H_9^{\bullet}$	13,6	40,1	-	-
изо-$C_4H_{10} + H^{\bullet} \rightarrow H_2 +$ *трет*-$C_4H_9^{\bullet}$	13,6	25,1	-	-
$C_2H_4 + H^{\bullet} \rightarrow H_2 + C_2H_3^{\bullet}$	13,0	54,3	-	-
$C_3H_6 + H^{\bullet} \rightarrow H_2 + C_3H_5^{\bullet}$	13,0	31,3	-	-
$C_4H_6 + H^{\bullet} \rightarrow H_2 + C_4H_5^{\bullet}$	13,2	33,4	-	-
$C_2H_6 + CH_3^{\bullet} \Leftrightarrow CH_4 + C_2H_5^{\bullet}$	11,9	49,3	12,0	75,2
$C_3H_8 + CH_3^{\bullet} \rightarrow CH_4 +$ *н*-$C_3H_7^{\bullet}$	12,0	46,0	-	-

Реакции	$lgA_{пр}$	$E_{пр}$	$lgA_{об}$	$E_{об}$
$C_3H_8 + CH_3^{\bullet} \rightarrow CH_4 + изо\text{-}C_3H_7^{\bullet}$	11,8	40,1	-	-
$C_2H_4 + CH_3^{\bullet} \rightarrow CH_4 + C_2H_3^{\bullet}$	11,9	46,0	-	-
$C_3H_6 + CH_3^{\bullet} \rightarrow CH_4 + C_3H_5^{\bullet}$	11,6	40,1	-	-
$н\text{-}C_4H_{10} + CH_3^{\bullet} \rightarrow CH_4 + н\text{-}C_4H_9^{\bullet}$	12,1	45,1	-	-
$н\text{-}C_4H_{10} + CH_3^{\bullet} \rightarrow CH_4 + втор\text{-}C_4H_9^{\bullet}$	12,1	38,4	-	-
$изо\text{-}C_4H_{10} + CH_3^{\bullet} \rightarrow CH_4 + изо\text{-}C_4H_9^{\bullet}$	12,4	45,1		_
$изо\text{-}C_4H_{10} + CH_3^{\bullet} \rightarrow CH_4 + трет\text{-}C_4H_9^{\bullet}$	11,6	28,4	-	-
$C_4H_6 + CH_3^{\bullet} \rightarrow CH_4 + C_4H_5^{\bullet}$	11,9	41,8	-	-
$C_2H_4 + C_2H_5^{\bullet} \Leftrightarrow C_2H_6 + C_2H_3^{\bullet}$	12,0	75,2	11,5	62,7
$C_3H_8 + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_2H_6 + н\text{-}C_3H_7^{\bullet}$	12,0	58,5	-	-
$C_3H_8 + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_2H_6 + изо\text{-}C_3H_7^{\bullet}$	12,0	54,3	-	-
$C_3H_6 + C_2H_5^{\bullet} \Leftrightarrow C_2H_6 + C_3H_5^{\bullet}$	12,0	54,3	11,2	62,7
$н\text{-}C_4H_{10} + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_2H_6 + н\text{-}C_4H_9^{\bullet}$	12,0	58,5	-	-
$н\text{-}C_4H_{10} + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_2H_6 + втор\text{-}C_4H_9^{\bullet}$	12,0	52,2	-	-
$изо\text{-}C_4H_{10} + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_2H_6 + изо\text{-}C_4H_9^{\bullet}$	12,0	67,7	-	-
$изо\text{-}C_4H_{10} + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_2H_6 + трет\text{-}C_4H_9^{\bullet}$	12,0	52,2	-	-
$1\text{-}C_4H_8 + H^{\bullet} \rightarrow H_2 + C_4H_7^{\bullet}$	13,2	26,3	-	-
$1\text{-}C_4H_8 + CH_3^{\bullet} \rightarrow CH_4 + C_4H_7^{\bullet}$	11,9	34,3	-	-
$C_3H_8 + C_3H_5^{\bullet} \rightarrow C_3H_6 + н\text{-}C_3H_7^{\bullet}$	11,4	71,0	-	-
$н\text{-}C_5H_{12} + H^{\bullet} \rightarrow H_2 + н\text{-}C_5H_{11}^{\bullet}$	13,8	34,3	-	-
$н\text{-}C_5H_{12} + CH_3^{\bullet} \rightarrow CH_4 + н\text{-}C_5H_{11}^{\bullet}$	12,6	42,2	-	-
$н\text{-}C_5H_{12} + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_2H_6 + н\text{-}C_5H_{11}^{\bullet}$	12,0	46,0	-	-

Реакции	$lgA_{пр}$	$E_{пр}$	$lgA_{об}$	$E_{об}$
$н\text{-}C_5H_{12} + C_2H_3^{\bullet} \rightarrow C_2H_4 + н\text{-}C_5H_{11}^{\bullet}$	11,7	54,3	-	-
$н\text{-}C_5H_{12} + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_3H_6 + н\text{-}C_5H_{11}^{\bullet}$	11,7	62,3	-	-
$1\text{-}C_5H_{10} + H^{\bullet} \rightarrow H_2 + 1\text{-}C_5H_9^{\bullet}$	13,2	26,3	-	-
$1\text{-}C_5H_{10} + CH_3^{\bullet} \rightarrow CH_4 + 1\text{-}C_5H_9^{\bullet}$	12,0	34,3	-	-
$1\text{-}C_5H_{10} + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_2H_6 + 1\text{-}C_5H_9^{\bullet}$	11,7	54,3	-	-
$1\text{-}C_5H_{10} + C_2H_3^{\bullet} \rightarrow C_2H_4 + 1\text{-}C_5H_9^{\bullet}$	11,5	54,3	-	-
$1\text{-}C_5H_{10} + C_3H_5^{\bullet} \rightarrow C_3H_6 + 1\text{-}C_5H_9^{\bullet}$	11,8	62,7	-	-
$C_6H_5CH_3 + H^{\bullet} \rightarrow H_2 + C_6H_5CH_2^{\bullet}$	12,7	31,4	-	-
$C_6H_5CH_3 + H^{\bullet} \rightarrow C_6H_6 + CH_3^{\bullet}$	13,0	20,9	-	-
$C_6H_5CH_3 + CH_3^{\bullet} \rightarrow CH_4 + C_6H_5CH_2^{\bullet}$	11,6	38,5	-	-
$C_2H_4 + C_2H_3^{\bullet} \rightarrow C_4H_7^{\bullet}$	11,0	35,5	-	-
$1\text{-}C_4H_6 + H^{\bullet} \rightarrow втор\text{-}C_4H_9^{\bullet}$	12,9	15,0	-	-
$1\text{-}C_4H_6 + CH_3^{\bullet} \rightarrow изо\text{-}C_5H_{11}^{\bullet}$	11,4	33,0	-	-
$C_2H_2 + CH_3^{\bullet} \rightarrow C_3H_4^{\bullet}$	11,0	23,0	-	-
$C_2H_2 + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_4H_7^{\bullet}$	11,0	29,3	-	-
$C_2H_4 + C_4H_5^{\bullet} \rightarrow цикло\text{-}C_6H_9^{\bullet}$	11,5	37,6	-	-
$C_4H_6 + C_2H_3^{\bullet} \rightarrow цикло\text{-}C_6H_9^{\bullet}$	11,5	37,6		
$1\text{-}C_5H_{10} + H^{\bullet} \rightarrow 1\text{-}C_5H_{11}^{\bullet}$	13,3	15,0	-	-
$C_2H_2 + C_4H_5^{\bullet} \rightarrow цикло\text{-}C_6H_7^{\bullet}$	11,9	29,3	-	-
$C_2H_2 + C_3H_5^{\bullet} \rightarrow цикло\text{-}C_5H_9^{\bullet} + H^{\bullet}$	9,5	36,9		
$C_3H_4 + C_3H_5^{\bullet} \rightarrow цикло\text{-}C_5H_8^{\bullet} + H^{\bullet}$	11,8	25,1		-
$C_3H_4 + C_4H_7^{\bullet} \rightarrow C_6H_5CH_3 + H^{\bullet}$	12,5	20,9		

Реакции	$lgA_{пр}$	$E_{пр}$	$lgA_{об}$	$E_{об}$
$C_2H_5^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow C_2H_6$	13,6	0	-	
н-$C_2H_7^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow C_3H_8$	13,5	0	-	-
изо-$C_3H_7^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow C_3H_8$	13,5	0	-	-
н-$C_4H_9^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow$ *н*-C_3H_{10}	13,2	0	-	-
$C_2H_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \rightarrow C_3H_6$	13,0	0	-	-
$C_3H_5^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \rightarrow 1\text{-}C_4H_8$	13,6	0	-	-
н-$C_4H_9^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \rightarrow$ *н*-C_5H_{12}	12,5	0	-	-
$C_4H_7^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow 2\text{-}C_4H_8$	13,3	0	-	-
$C_6H_5CH_2^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow C_6H_5CH_3$	12,5	0	-	-
$C_6H_5CH_2^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \Leftrightarrow C6H_5C_2H_5$	12,1	0	16,3	309,3
$2\,C_6H_5CH_2^{\bullet} \rightarrow C_{14}H_{14}$	11,2	0	-	-
$2\,C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	12,7	0	-	-

Приложение IIВ

История развития газопроводной системы России

Как ранее отмечалось (глава 1), газовая промышленность России зародилась в 1835 г., когда в Санкт-Петербурге методом сухой перегонки угля (древесины) стали получать искусственный газ, названный светильным, который хранился в газгольдерах. Позже светильный газ стали производить и в других городах страны (например, Москва, Харьков, Одесса, Казань). Транспортировка газа от газгольдеров потребителям для освещения улиц, бытовых помещений, использования в качестве энергоносителя на промышленных предприятиях осуществлялась по трубам небольшого диаметра и на сравнительно небольшие расстояния (главным образом в пределах района города). Памятниками зарождения газовой промышленности и транспорта газа в Санкт-Петербурге служат, например, кирпичное сооружение газгольдера вблизи Обводного канала и Витебской железной дороги и «Газовый мостик» через Обводный канал.

В 1870 г. в районе Кавказа (Апшеронский полуостров) на месторождениях Южно-Каспийской впадины начинает активно развиваться добыча нефти, сопровождаемая выделением попутного нефтяного газа. Нефтяной попутный газ получил применение в качестве энергоносителя на предприятиях и промыслах зарождающейся нефтяной промышленности России. В 1878 г. под руководством профессора (тогда инженера) В. Г. Шухова был спроектирован и построен первый в России нефтегазовый трубопровод длиной около 10 км, соединяющий район нефтедобычи Балаханского месторождения на Апшеронском полуострове и нефтеперерабатывающий завод Черного города на окраине Баку. Позже, в 1897–1907-х гг., был построен первый магистральный нефтепровод (керосинопровод) Баку – Батуми протяженностью 883 км, спроектированный профессором Санкт-Петербургского технологического института Н. Л. Щукиным. В 1928 г. был проложен нефтепровод Грозный – Туапсе длиной 648 км. Проектирование и строительство газопроводов в этот период и вплоть до 1941 г. практически не осуществлялось, хотя были открыты крупные газовые и нефтяные месторождения (Коми, Поволжье, Северный Кавказ, Украина, Средняя Азия).

В период 1917–1941-х гг. главным образом строились трубопроводы местного значения для транспортировки природного и попутного нефтяного газа небольшого диаметра (до 300 мм) на короткие расстояния.

Развитие дальнего транспорта природного газа (трубопроводы длиной до 1400 км и диаметром до 700 мм) относится к 1941–1955-х гг., когда потребовалось большая необходимость вовлечения газового топлива в энергетический баланс страны. Так, в январе 1941 г. на Северо-Западе страны

было запланировано строительство газопровода Крутая – Ухта, который был построен в 1946–1948-е гг. как магистральный газопровод Сидьельского месторождения природного газа на участке Вой – Вож – Ухта. Главным инженером проекта был назначен известный инженер А. В. Булгаков (в то время политзаключенный), предложивший строительство подвесного самокомпенсирующегося газопровода на деревянных опорах. За счет зигзагообразного профиля и отсутствия трения о грунт снижались температурные напряжения труб и таким обзором аварийность.

В 1942 г. был построен магистральный газопровод Елашанка (Елашанское месторождение газа) – Саратов, протяженностью около 16 км для Саратовской ГРЭС и ряда предприятий города. Годом позже, в сентябре 1943 г. вступил в строй магистральный газопровод Бугуруслан – Куйбышев (Самара) длиной 165 км. Только в послевоенное время в 1946 г. был построен первый большой магистральный газопровод Саратов – Москва протяженностью 778 км. Этот год принято считать в нашей стране началом истории становления отечественной газовой промышленности.

В 1952 г. был введен второй крупный магистральный газопровод Дашава – Киев – Брянск – Москва общей протяженностью около 1300 км и диаметром труб 500 мм с максимальной пропускной способностью 5 млн $м^3$ в сутки, после строительства компрессорной станции в Тернополе, Красилове, Бердичиве и Боярске.

В 1950 г. были также построены магистральные газопроводы Кохтла – Ярве (газ, получаемый при газификации сланца) – Ленинград, Арчеда – Волгоград, Тула – Москва. Необходимо заметить, еще в 1928 г. был разработан проект и проведена научно-исследовательская работа под руководством профессора Ленинградского технологического института Л. Ф. Фокина (позже репрессированного) получения газа газификацией подмосковных бурых углей с последующей его передачей по газопроводу Тула – Москва. Проект не был реализован.

В 1953 г. правительством было принято решение о строительстве магистрального газопровода Ставрополь – Москва на базе Северо-Ставропольского-Пелагеадинского месторождения газа, запасы которой оценивались более 220 млрд $м^3$. В 1956–57-е гг. были введены в эксплуатацию три линии газопровода общей протяженностью более 2500 км и пропускной способностью 20 млн $м^3$ в сутки. В 1959 г. ставропольский газ также поступил в Ленинград.

В 1954 г. крупным событием стало строительство магистрального газопровода Шебелинка (Шебелинское месторождение газа) – Белгород – Москва.

Тем не менее газопроводов в стране не хватало. Объем добычи газа не обеспечивал потребителей промышленности, особенно в промышленных районах Урала, где в то время, после окончания Великой Отечественной

войны, сосредоточилось значительная часть промышленного потенциала страны.

В связи с этим руководством страны было принято решение о строительстве магистрального газопровода Бухара – Урал. Предполагалось, что трубопровод, берущий начало с Газлинского месторождения, поставит газ в такие важные промышленные города Урала, как Магнитогорск, Челябинск, Свердловск, Нижний Тагил, Орск.

За период 1961–66-х гг. был построен магистральный газопровод Бухара – Урал протяженностью свыше 4400 км в однопоточном исполнении диаметром труб 1020 мм, с 17 компрессорами и 22 газораспределительными станциями, проходящий по территории Узбекистана, Туркмении, Казахстана и нескольких областей России.

В последние годы газопровод Бухара – Урал перерос в газопроводную систему «Средняя Азия – Центр» (САЦ), пользующуюся ресурсной базой ПАО «Газпром» с годовым объемом транспортировки газа до 80 млрд м^3.

В Европейской части России в 1960–70-х гг. были построены магистральные газопроводы Ростов – Донецк, Серпухов – Ленинград, Саратов – Горький (Нижний Новгород) – Череповец, а также газопроводы, берущие начало с месторождений Астраханской и Оренбургской областей, районов Северного Кавказа: Ставрополь – Грозный, Майкоп – Невинномысск, Орджоникидзе – Тбилиси, Карабах – Агстафа – Тбилиси – Ереван, крупные компрессорные станции (например, Изобильненская компрессорная станция в Ставропольском крае).

В1978 г. начинается поставка природного газа в страны СЭВ с Оренбургского газоконденсатного месторождения по магистральному газопроводу «Союз» протяженностью более 2700 км с диаметром труб 1420 мм при давлении 7,5 МПа. Пропускная способность газопровода составила 26 млрд м^3 газа в год. Газопровод проходит через города Уральск – Александров Гай – Фролово – Кременчуг – Долина – Ужгород.

В связи с открытием крупных газовых и газоконденсатных месторождений в Западной Сибири (Медвежье, Уренгой, Ямбург, Бованенково и др.) в 1970–80-е гг. началось строительство больших по протяженности магистральных газопроводов, местных компрессорных станций и хранилищ газа. Газ большим потоком пошел в европейскую часть СССР (см. схему магистральных газопроводов с ответвлением Западная Сибирь – европейская часть бывшего СССР).

В 1982 г. в Западной Сибири вводится в эксплуатацию магистральный газопровод диаметром 1420 мм на участке Медвежье – Надым. Годом спустя, в 1983 г., был построен экспортный магистральный газопровод Уренгой – Помары – Ужгород для поставки газа потребителям в странах Центральной и Западной Европы. Протяженность трубопровода составляет

свыше 4400 км (по территории России около 3300 км) с пропускной способностью 28 млрд м^3 газа в год. Трубопровод пересекает Уральский хребет и российско-украинскую границу в районе Суджа (Курская область). По территории Украины газ транспортируется в основном до компрессорной станции «Ужгород» и частично до компрессорных станций на границе с Венгрией и Румынией.

Параллельно магистральному газопроводу Уренгой – Помары – Ужгород в 1988 г. был построен газопровод «Прогресс», берущий начало с Ямбургского месторождения.

В 1995 г. на месторождении природного газа Надым–Пур-Тазовского региона началось строительство магистрального газопровода «Северные районы Тюменской области (СРТО) – Торжок протяженность около 2200 км. Газопровод СРТО – Торжок стал важной частью многониточной газотранспортной системы Уренгой – Надым – Перегребное – Ухта – Торжок. Таким образом, открылась новая линия поставок газа потребителям Северо-Западного региона России, а также обеспечение импортных поставок по газопроводу Ямал – Европа, введенного в 1999 г. общей протяженностью свыше 2000 км, начиная с газотранспортного узла в г. Торжок. На начало 2010 г. было построено 10 компрессорных станций. В 2012 г. дополнительное строительство еще трех компрессорных станций позволило синхронизировать транспортировку газа в связи с введением в эксплуатацию газопровода Бованенково – Ухта.

Проектная производительность газопровода СРТО – Торжок составило 20,5–28,5 млрд м^3 газа в год на разных участках, а газопровода Ямал – Европа – 32,9 млрд м^3 газа в год.

К сожалению, в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке нефте- и газотранспортная система до настоящего времени развиты достаточно слабо, хотя регионы характеризуются большими запасами природных ископаемых (в частности, уголь, нефть, газ). Одной из причин такого состояния является, по-видимому, недостаточное развитие инфраструктуры регионов, расположенных в зоне вечной мерзлоты и повышенной сейсмической активности.

В 2007 г. правительством была одобрена программа газификации регионов Сибири и Дальнего Востока, и было принято решение о строительстве магистрального газопровода Сахалин – Хабаровск – Владивосток с целью обеспечения газом крупных промышленных потребителей в Приморском крае и региона Дальнего Востока. В будущем предполагается создать условия для подачи газа в страны Азиатско-Тихоокеанского региона.

Отправным пунктом газопровода Дальнего Востока является месторождение газа на шельфе севера Сахалина, который пересекает Невельский пролив, а далее проходит около городов Комсомольск-на-Амуре, Хабаровск и заканчивается близ Владивостока. Общая протяженность трассы

превышает 1800 км, производительность газопровода около 30 млрд м^3 в год. На участках от Сахалина до Комсомольска-на-Амуре и от Хабаровска до Владивостока газопровод имеет протяженность 1350 км, диаметр трубы 1220 мм при рабочем давлении 9,8 МПа. В состав магистрального газопровода входит ранее построенный газопровод Комсомольск-на-Амуре – Хабаровск протяженностью 472 км.

Газопровод Сахалин – Хабаровск – Владивосток вступил в действие в сентябре 2011 г.

Важными районами развития газотранспортной сети Восточной Сибири являются Якутия и Иркутская область, которые располагают большими запасами газа, газового конденсата и нефти. К крупнейшим месторождениям углеводородного сырья относятся Ковыктинское (с запасом газа 2 трлн м^3, конденсата – 84 млн т) и Чаяндинское (более 1,2 трлн м^3 газа и 70 млн т конденсата и нефти).

В октябре 2012 г. правлением ОАО (ныне ПАО) «Газпром» было принято решение по проекту обустройства Чаяндинского месторождения и строительства газопровода Якутия – Хабаровск – Владивосток, а также объектов переработки газа в г. Белогорске. Протяженность газопровода составляет 3200 км (диаметр труб 1420 мм, давление 9,8 МПа), а с учетом газопровода Иркутская область – Якутия свыше 4000 км. Таким образом, для Иркутского и Якутского центров газодобычи общим объектом газотранспортной системы станет газопровод «Сила Сибири» производительностью 61 млрд м^3 газа в год.

В 2014 г. был заключен контракт с Китаем сроком на 30 лет на поставку газа 38 млрд м^3 в год в г. Свободный, при этом предполагается строительство Амурского ГПЗ с производством гелия. Около 30 млрд м^3 газа в год будет поступать в Китай также из Западной Сибири.

Благодаря большому опыту по эксплуатации и строительству газопроводных систем внутри страны Газпромом были созданы аналогичные международные газопроводы, в частности, «Северный поток», «Южный поток», «Голубой поток». «Северный поток-I» – магистральный газопровод между Россией и Германией, проходящий по дну Балтийского моря от бухты Портовая (близ Выборга) до Германии, составляет свыше 1200 км, диаметр труб 1220 мм и давление 22 МПа. Прокладка трубопровода была начата в апреле 2010 г., и первый газ под одной из четырех планируемых ниток поступил в трубопровод в сентябре 2011 г. В 2012 г. была пущена вторая нитка. Общий объем поставки газа составил 55 млрд м^3 в год.

В июле 2015 г. был подписан меморандум между BASF и ПАО «Газпром» о строительстве газопровода «Северный поток-II» по дну Балтийского моря от Усть-Луги до Германии. Запроектировано строительство двух ниток общей пропускной способностью 55 млрд м^3 в год.

«Южный поток» – нереализованный международный проект газопровода по дну Черного моря из Анапского района (компрессорная станция «Русская») в Болгарский порт Варну. Далее трубопровод должен был пойти в Италию и Австрию, включая газоотводы в Хорватию, Сербию, Словению, Венгрию и Грецию.

«Голубой поток» – магистральный газопровод между Россией и Турцией, проложенный по дну Черного моря (от Архипо-Осиповки до терминала «Дурусу» длиной 396 км) общей протяженностью свыше 1200 км. Трубопровод «Голубой поток» был построен в 1997 году. Коммерческие поставки 2 млрд м^3 газа в Турцию начались в 2003 году. В 2013 году по «Голубому потоку» было поставлено 13,7 млрд м^3 газа.

В настоящее время создана Единая система газоснабжения России, принадлежащая «Газпрому», которая включает в себя свыше 220 тыс. км магистральных газопроводов и отводов, более 6 тыс. км конденсатопродуктопроводов, более 230 компрессорных станций, комплексы по переработке газа и газового конденсата, а также объекты подземного хранения газа. Газопроводы диаметром 1020, 1220, 1420 мм составляют более 62% всей системы. Стоимость 1 км магистрального газопровода с отводом в среднем составляет около 2,7 млн долларов.

Российская система газоснабжения содержит около 20% со сроком службы более 33 лет (выработанный срок амортизации), 67% газопроводов эксплуатируется от 10 до 32 лет, остальные 13% имеют срок эксплуатации менее 10 лет. Строение системы магистральных газопроводов ставит задачу обеспечения их безопасности и надежности. В настоящее время в России как и в прежние годы наблюдается дефицит трубопроводных мощностей (газа, нефти, нефтепродуктов и др.). По этой причине независимые и государственные производители не могут в полной мере наращивать добычу газа и нефти (не говоря о геологоразведочных работах), а потребители, таким образом, производить в достаточном количестве важнейшую многотоннажную продукцию высокого качества, т.е. получается дефицит продуктов, включая энергетику, внутри страны. Это один из порочных кругов поступательного развития страны.

Из труднодоступных районов Севера и Дальнего Востока природный газ предполагается поставлять в сжиженном состоянии (СПГ) на территорию страны и зарубежье морским путем с использованием танкеров. Так, на Южном Сахалине вблизи г. Корсаков в 2009 г. был построен первый в России и один из крупнейших в мире завод по сжижению природного газа (СПГ) и обслуживающего его транспортного терминала. В 2014 г. на «Сахалине-2» было произведено свыше 10 млн т. СПГ. Вывоз СПГ осуществляется танкерами-газовозами вместимостью резервуаров до 145 тыс. м^3.

В дальнейшем производство сжиженного природного газа в стране связано с переработкой одного из наиболее перспективных месторождений Ямальского полуострова, расположенного в районе Харасовэя, в 110 км от Бованенково. Запасы месторождений оцениваются в 2 трлн $м^3$. При освоении месторождения экономически целесообразнее транспортировать добытый газ не по газопроводам, а вывозить морским транспортом в виде СПГ в Западную Европу, так как месторождение находится на побережье Карского моря, причем треть его приходится на шельф. Для этих целей предполагается строительство завода и терминала, которые могли бы обслуживать криогенные морские танкеры метановозы вместимостью до 150–200 тыс. $м^3$.

В России имеется комплекс по перегрузке сжиженных углеводородных газов (СУГ) в порту Усть-Луга (Ленинградской обл.), который осуществляет прием СУГ по железной дороге, а отгрузку проводит автомобильным транспортом и танкерами. Проектный грузооборот комплекса СУГ по перевалке СУГ составляет 1,5 млн т. в год (пропан, бутан), светлых нефтепродуктов – 2,5 млн т. в год. В дальнейшем предполагается перевозка СПГ по Балтийскому морю от Усть-Луги до Калининграда.

Необходимо заметить, что природный газ, поставляемый потребителям по трубопроводу, отличается по требованиям от сжиженного природного газа. Состав газа, предназначенного для сжижения, должен отвечать ряду требований:

— содержание воды менее $1 \cdot 10^{-7}$ об. частей на сырье;

— содержание сероводорода менее 6 мг/$н \cdot м^3$;

— содержание углекислоты менее $5 \cdot 10^{-5}$ об. на сырье;

— содержание общей серы (H_2S, COS, CS_2 и др.) менее $2 \cdot 10^{-5}$ об. на сырье;

— содержание азота (N_2) менее 1 % мольн;

— содержание ртути менее 0,01 мг/$н \cdot м^3$;

— содержание бутанов максимум 2% мольн.;

— содержание пентанов максимум 0,1 % мольн.;

— содержание аренов менее $2 \cdot 10^{-6}$ об. на сырье.

Описание технологий производства сжиженного природного газа выходит за рамки книги. С основами сжиженного природного газа можно познакомиться (см. оборот), например, в книге *Кидни А.Дж., Парриш У.Р., Маккартни Д.* Основы переработки природного газа: пер. с англ. яз. 2-го изд. под ред. О.П. Лыкова, И.А. Голубевой. СПб.: «Профессия», 2014. 654 с.

В начале XXI в. в мире наметилась тенденция, доказывающая привлекательность рынка сжиженного газа, обусловленная следующими факторами:

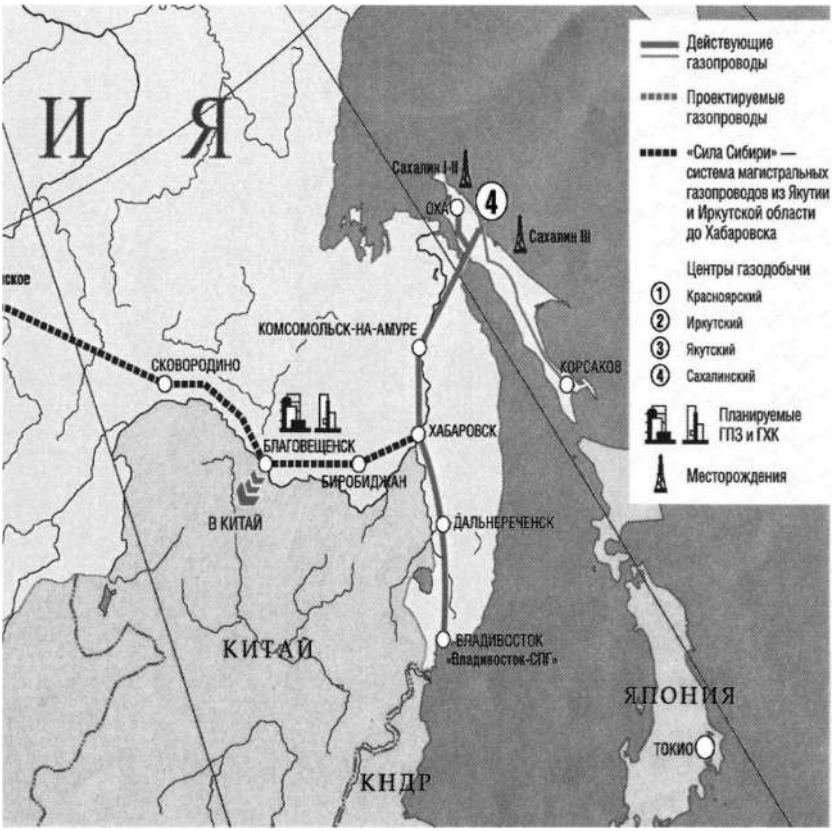
— существенно снизилась стоимость и транспортировка сжиженного природного газа;

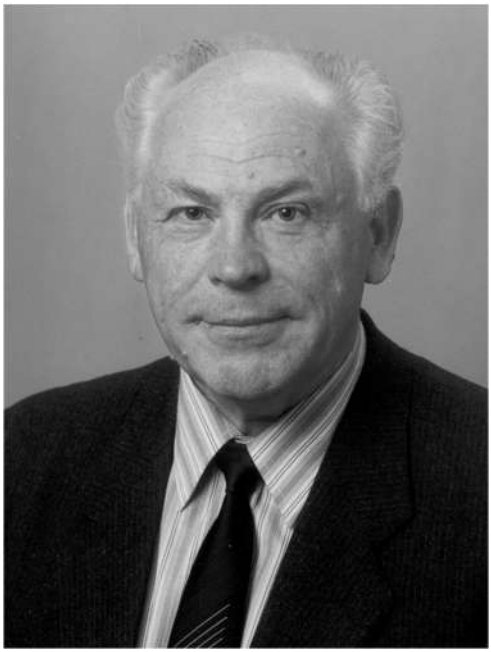
— цены на природный газ достигли достаточно высокого уровня;

— технология получения сжиженного газа и гибкость каналов доставки превратили данный сырьевой продукт в такой же мобильный вид сырья, как и нефть.

Если в 1970 г. объем СПГ в мировой торговле составлял лишь 6,6% от общих продаж, то в 2008 г. его общая доля в мировой торговле газом возросла до 29% (237,8 млрд $м^3$). Предполагается, что в 2030 г. на долю СПГ придется около 60% торговли природным газом. Регионом наибольшего прогнозного спроса на СПГ станет Азиатско-Тихоокеанский регион (Япония, Китай, Индия).

Газотранспортная сеть Сибири и Дальнего Востока


Действующие газопроводы
Проектируемые газопроводы
«Сила Сибири» — система магистральных газопроводов из Якутии и Иркутской области до Хабаровска
Центры газодобычи
1 Красноярский
2 Иркутский
3 Якутский
4 Сахалинский
Планируемые ГПЗ и ГХК
Месторождения
Сахалин I-II
Сахалин III
ОХА
4
КОМСОМОЛЬСК-НА-АМУРЕ
СКОВОРОДИНО
КОРСАКОВ
ХАБАРОВСК
БЛАГОВЕЩЕНСК
БИРОБИДЖАН
В КИТАЙ
ДАЛЬНЕРЕЧЕНСК
ВЛАДИВОСТОК
«Владивосток-СПГ»
КИТАЙ
ЯПОНИЯ
ТОКИО
КНДР



ПОТЕХИН Вячеслав Матвеевич

Доктор химических наук, профессор кафедры технологии нефтехимических и углехимических производств Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета).

Область научных интересов:

– нефте- и газохимия;
– радикально-цепные процессы;
– гомогенный катализ;
– гетерогенный катализ;
– история химии.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3
Введение 5

ЧАСТЬ I

ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ И ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Глава 1. **ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РАЗВИТИИ НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ** 13

1.1. Значение горючих ископаемых в энергетике и химической отрасли 13
1.2. Основные месторождения нефти и газа в мире 15
1.3. Становление и развитие газовой промышленности в России 21
1.4. Структура газоперерабатывающих заводов страны и производимая продукция 27

Глава 2. **СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА. НЕФТЕЗАВОДСКИЕ ГАЗЫ** 40

2.1. Общая характеристика состава природных газов 40
2.2. Состав природных газов газовых месторождений 41
2.3. Состав попутных нефтяных газов 42
2.4. Природные газы и конденсаты газоконденсатных месторождений 44
2.5. Газовые гидраты 47
2.6. Газы нефтеперерабатывающих заводов 48
2.7. Физические и физико-химические свойства природных газов 49

Глава 3. **ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ И РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ** 54

3.1. Очистка природных газов от механических примесей 55
3.2. Очистка природного газа от капельной жидкости 57
3.3. Процессы очистки природного газа от химических примесей 61
3.3.1. Очистка газов от сероводорода и диоксида углерода 63
3.3.2. Очистка газов от меркаптанов 80
3.4. Процессы осушки углеводородных газов 87
3.4.1. Влажность углеводородных газов и ее характеристики 87
3.4.2. Осушка углеводородных газов методом низкотемпературной сепарации 90
3.4.3. Абсорбционная осушка углеводородных газов 92
3.4.4. Адсорбционная осушка углеводородных газов 98

3.5. Разделение углеводородных газов на газо- и нефтеперерабатывающих предприятиях 102
3.5.1. Компрессионный метод 103
3.5.2. Абсорбционный метод 104
3.5.3. Метод низкотемпературной конденсации 106
3.5.4. Метод низкотемпературной адсорбции 107
3.5.5. Разделение углеводородных газов на газофракционирующих установках 108
3.5.6. Методы выделения гелия из природных газов 112
3.6. Производство «холода» и сжиженного природного газа 118

Глава 4. **ПОДГОТОВКА И ПЕРЕРАБОТКА ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ 127**

4.1. Примеси в сыром газовом конденсате и методы их удаления 127
4.2. Технологическая классификация газовых конденсатов 129
4.3. Стабилизация газового конденсата 130
4.4. Очистка конденсатов от сернистых соединений 133
4.4.1. Очистка топливных фракций от меркаптанов 134
4.4.2. Гидроочистка топливных фракций 135
4.4.3. Адсорбционная очистка газовых конденсатов и топливных фракций 149
4.5. Первичная переработка газовых конденсатов в базовые топлива 149

Вопросы для самоконтроля 152
Литература 154
ПРИЛОЖЕНИЕ I 156

ЧАСТЬ II

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Глава 5. **ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ И ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ 165**

5.1. Назначение термических процессов расщепления углеводородного сырья в промышленности 165
5.2. Термодинамика крекинга и пиролиза 168
5.3. Химия и механизм крекинга (пиролиза) углеводородов 170
5.4. Технология пиролиза углеводородного сырья 185
5.4.1. Сырье пиролиза 185
5.4.2. Факторы, влияющие на селективность процесса 188
5.4.3. Технологическая схема пиролиза углеводородного сырья 189
5.4.4. Переработка жидких продуктов пиролиза 201
5.5. Альтернативные методы пиролиза углеводородного сырья 203
5.6. Технология высокотемпературного пиролиза углеводородного сырья. Производство ацителена 204
5.6.1. Промышленные способы производства ацетилена 204
5.6.2. Производство технического углерода (сажи) 210

Глава 6. **КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ** 221

6.1. Назначение каталитического крекинга и катализаторы 221
6.2. Химия каталитического крекинга углеводородов 228
6.2.1. Превращения парафиновых углеводородов 228
6.2.2. Превращения циклопарафиновых углеводородов 229
6.2.3. Превращения олефиновых углеводородов 231
6.2.4. Превращения ароматических углеводородов 232
6.3. Коксообразование и регенерация катализатора 233
6.4. Технология каталитического крекинга 236

Глава 7. **КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ (ПЛАТФОРМИНГ)** 240

7.1. Назначение риформинга и катализаторы 240
7.2. Химия платформинга углеводородов 246
7.2.1. Превращение парафиновых углеводородов 248
7.2.2. Превращение циклопарафиновых углеводородов (*цикло*-C_5–C_6) 251
7.2.3. Превращения ароматических углеводородов 253
7.3. Регенерация катализатора платформинга 254
7.4. Технология каталитического риформинга 255
7.5. Производство индивидуальных ароматических углеводородов 257

Глава 8. **ИЗОМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ** 261

8.1. Изомеризация парафиновых углеводородов 261
8.1.1. Назначение процесса и катализаторы 261
8.1.2. Химия изомеризации парафиновых углеводородов 263
8.1.3. Технология изомеризации углеводородов C_5–C_6 266
8.2. Изомеризация ароматических углеводородов. Технология изомеризации углеводородов C_5–C_6 269
8.2.1. Химия и катализаторы изомеризации 269
8.2.2. Технология изомеризации алкилароматических углеводородов 272

Глава 9. **ДЕГИДРИРОВАНИЕ И ДЕГИДРОЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ** 274

9.1. Назначение, химия и катализаторы дегидрирования парафиновых и олефиновых углеводородов 274
9.2. Химия и катализаторы дегидрирования алкилароматических углеводородов 282
9.3. Технология дегидрирования углеводородов 284
9.3.1. Дегидрирование пропана на платиновом катализаторе 284
9.3.2. Двухстадийное дегидрирование *н*-бутана 286
9.3.3. Одностадийное дегидрирование *н*-бутана на алюмохромовом катализаторе 290
9.3.4. Технология окислительного дегидрирования *н*-бутенов 291
9.3.5. Технология дегидрирования этилбензола в стирол 293

9.4. Дегидроциклодимеризация низших парафиновых и олефиновых углеводородов 295

Глава 10. **АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ И ИЗОПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. *о*-АЛКИЛИРОВАНИЕ** 299

10.1. Алкилирование ароматических углеводородов 299
10.1.1. Химия и катализаторы алкилирования 299
10.1.2. Технология производства этил- и изопропилбензола 303
10.2. Алкилирование изопарафинов олефинами 308
10.2.1. Химия и катализаторы алкилирования 308
10.2.2. Технология алкилирования изопарафинов олефинами 313
10.3. *о*-Алкилирование спиртов олефинами 317
10.3.1. Химия и катализаторы процесса 318
10.3.2. Технология производства метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) 319

Глава 11. **ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ И ДИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ** 322

11.1. Полимеризация непредельных соединений 322
11.1.1. Радикальная полимеризация 322
11.1.2. Ионная полимеризация 332
11.1.3. Полимеризация этилена и пропилена на гетерогенных катализаторах и Циглера–Натта 336
11.2. Димеризация и олигомеризация низших олефинов 342
11.2.1. Химия процессов, катализируемых кислотами и основаниями 342
11.2.2. Химия процессов, катализируемых металлоорганическими соединениями 345

Глава 12. **ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ (МЕТАТЕЗИС) ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ** 348

Глава 13. **ГИДРАТАЦИЯ ОЛЕФИНОВ** 351

13.1. Химия и катализаторы процесса 351
13.2. Технология гидратации этилена 353

Глава 14. **ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗАХ** 356

14.1. Химия и катализаторы окисления углеводородов и их производных молекулярным кислородом в жидкой фазе 356
14.1.1. Химия и технология окисления углеводородов в моногидропероксиды. Технология производства фенола и ацетона 371
14.1.2. Химия и технология окисления циклогексана 381
14.1.3. Химия и технология окисления метилбензолов в ароматические карбоновые кислоты 387

14.1.4. Окисление олефинов в присутствии металлокомплексных катализаторов. Производство ацетальдегида 400
14.1.5. Эпоксидирование олефинов. Производство оксида пропилена 405
14.2. Окисление углеводородов в газовой фазе 409
14.3. Гетерогенно-каталитическое окисление углеводородов 417
14.3.1. Окисление этилена 418
14.3.2. Окисление пропилена 423
14.3.3. Окислительный аммонолиз пропилена 429
14.3.4. Окисление ароматических углеводородов 432
14.3.5. Окисление метанола 436

Глава 15. **ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ** 438

15.1. Свободнорадикальное галогенирование углеводородов 438
15.1.1. Общие положения о свободнорадикальном галогенировании углеводородов 438
15.1.2. Хлорирование парафиновых углеводородов 439
15.1.3. Хлорирование олефиновых углеводородов 441
15.1.4. Технология производства винилхлорида и аллилхлорида 443
15.1.5. Хлорирование ароматических углеводородов 448
15.2. Ионнокаталитическое хлорирование углеводородов 449

Глава 16. **НИТРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ** 453

16.1. Нитрование низших парафиновых углеводородов 453
16.2. Нитрование олефинов 456
16.3. Нитрование ароматических углеводородов 458

Глава 17. **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕЗ-ГАЗА, ВОДОРОДА И ОКСИДА УГЛЕРОДА** 461

17.1. Основные методы получения синтез-газа, химия процессов 461
17.2. Технология производства синтез-газа 465
17.3. Технология производства водорода 468
17.4. Технология производства оксида углерода 473

Глава 18. **СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА** 476

18.1. Синтез метанола. Химия и катализаторы процесса 476
18.2. Технология производства метанола 480
18.3. Синтез высших алифатических спиртов из CO и H_2 483
18.4. Синтез углеводородов из CO и H_2 484
18.4.1. Химия и катализаторы синтеза углеводородов 484
18.4.2. Технология производства углеводородов и моторных топлив 488

Глава 19. **КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ** 494

19.1. Гидроформилирование олефинов (оксосинтез) 496

19.2. Технология гидроформилирования олефинов. Производство масляных альдегидов 499
19.3. Карбонилирование спиртов, карбоалкоксилирование и окислительное карбонилирование ненасыщенных углеводородов 503
19.4. Технология производства уксусной кислоты 506

Глава 20. **КОНДЕНСАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ОЛЕФИНОВ С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ. ПРОИЗВОДСТВО ИЗОПРЕНА** 509

Глава 21. **ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА В СЕРУ (ПРОЦЕСС КЛАУСА)** 515

21.1. Химия и катализаторы окисления сероводорода 515
21.2. Технология производства серы 518
21.3. Доочистка отходящих (хвостовых) газов процесса Клауса 520

Глава 22. **СУЛЬФИРОВАНИЕ И СУЛЬФАТИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ** 524

22.1. Сульфирование олефинов и ароматических углеводородов 524
22.2. Сульфатирование спиртов и олефинов 529

Вопросы для самоконтроля 532
Литература 541
ПРИЛОЖЕНИЕ II 542

Вячеслав Матвеевич ПОТЕХИН

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

У ч е б н и к

Издание второе, исправленное и дополненное

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Выпускающие *О. И. Смирнова, С. Ю. Гаганов*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 14.08.17.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90 $^{1}/_{16}$.
Печать офсетная. Усл. п. л. 35,50. Тираж 100 экз.

Заказ № 340-17.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в ПАО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.