

Лекция 1. ВВЕДЕНИЕ

Химия и химическая техника древности и средних веков, служившие для удовлетворения потребностей быта, медицины и военного дела, носили характер разрозненных ручных ремесел, опиравшихся на практический опыт, передававшийся из поколения в поколение.

Когда зародилась химия, технологии как науки еще не существовало. Постепенно человек начал выявлять закономерности химических процессов, находить условия протекания процессов, позволяющие успешно их осуществлять.

Технология как наука определилась в конце XVIII в начале XIX в. и быстро выросла в самостоятельную, важную для народного хозяйства прикладную науку. Широкое развитие химическая технология получила только в XIX и особенно в XX столетии. Химическая технология опирается на неорганическую, органическую, коллоидную и физическую химию, физику, химическую термодинамику и другие химические и инженерные науки.

Курс общей химической технологии имеет большое значение в подготовке кадров, связанных с химико-технологическим процессом, а также в подготовке специалистов по организации и планированию химических производств.

С развитием химической технологии в различных производствах усиливается применение новых технологических приемов, аппаратов и способов осуществления процессов. Для управления комбинированным производством необходимо выпускать специалистов, имеющих широкий технический кругозор, глубоко знающих общие закономерности и типовые методы химической технологии. Поэтому в современных условиях сильно возрастает значение химической технологии в подготовке инженера химика-технолога. Изучение химических процессов и реакторов является основной задачей курса химической технологии.

Технология – наука, изучающая способы и процессы переработки продуктов природы (сырья) в предметы потребления и средства производства.

Способ переработки называют в технологии способом производства. Способ производства – это последовательное описание операций, протекающих в соответствующих машинах и аппаратах. Такое описание называют технологической схемой. Операция происходит в одном или нескольких аппаратах; она представляет собой сочетание различных технологических процессов.

Слово технология происходит от двух греческих слов: «*технос*» – искусство, ремесло и «*логос*» – наука о ремеслах.

Технология делится на механическую и химическую.

Механическая технология изучает такие процессы переработки, которые, как правило, не изменяют состава и внутреннего строения вещества. Например, из древесины изготавливают мебель; из металлов штамповкой, резанием и другими методами обработки – всевозможные детали машин и аппаратов, из хлопка, льна и шерсти – пряжу, а затем ткани. При всех этих видах обработки состав и внутреннее

строение древесины, металла и природных волокнистых материалов не меняются, изменяется в основном только форма или внешний вид этих материалов.

Но есть процессы переработки, в результате которых происходят глубокие изменения состава, свойств и внутреннего строения вещества. Например, из той же древесины путем нагревания без доступа воздуха можно получить древесную смолу, метиловый спирт, уксусную кислоту и другие вещества. Из природного и попутного газа нефтедобычи получают пластические массы, каучуки, синтетические волокна. Эти продукты ни по своему составу и строению, ни по свойствам не похожи на исходные материалы, в результате переработки которых произошло глубокое изменение вещества. Такие процессы называют *химическими*, а науку, изучающую процессы химической переработки сырья в продукты потребления и средства производства, называют *химической технологией*.

Однако четкой границы между химической и механической технологией провести нельзя. В отдельных случаях изменение формы и внешнего вида материала сопровождается и химическими реакциями, а химические реакции в свою очередь часто сопровождаются механическими процессами.

Химическая технология подразделяется на технологию неорганических и органических веществ.

Технология неорганических веществ включает производство минеральных кислот, связанного азота, щелочей, различных солей, в том числе удобрений, продуктов силикатной промышленности – вяжущих веществ, стекла, керамики, металлургию черных и цветных металлов и т.д.

Технология органических веществ включает химическую переработку твердого топлива, нефти и газообразного топлива, производство продуктов и красителей, пластических масс и химических волокон, каучука, резины и т.п.

Значение химической промышленности

Химическая промышленность производит тысячи разнообразнейших продуктов. Так, из ископаемого топлива – каменного угля, нефти, сланца, торфа, природного горючего газа, попутных газов нефтедобычи – получают такие важные продукты, как металлургический кокс, моторное топливо, смазочные масла, красители, фармацевтические вещества, спирты, взрывчатые вещества, пластические массы, синтетические волокна, каучук и целый ряд других продуктов.

Ткани, одежда, обувь, трикотажные изделия, искусственные меха, искусственная кожа, галантерейные, хозяйственные и культурно-бытовые товары, многие предметы домашнего обихода – все это дает нам химия и химическая промышленность.

Огромное значение имеет продукция химической промышленности для повышения интенсивности сельского хозяйства. С каждым годом возрастает потребность в минеральных удобрениях, микроудобрениях, в химических средствах борьбы с сорняками, в средствах защиты растений от вредителей и болезней, в препаратах для ускорения и торможения процессов роста растений, плодоношения.

В животноводстве находят применение получаемые на химических предприятиях белковые вещества и витамины, всевозможные биологические препараты и средства борьбы с болезнями, вредителями и различными паразитами животных.

Химическая промышленность призвана снабжать сельское хозяйство пленками и покрытиями для парников, для изготовления тары и хранилищ, трубами для ирригации (орошения) и другими синтетическими материалами.

Широчайшее применение получают пластические массы и химические волокна.

Пластические массы обладают хорошими электроизоляционными свойствами, высокой химической устойчивостью по отношению к кислотам, щелочам и другим сильнодействующим веществам, они имеют относительно большую прочность и малый удельный вес. Пластические массы можно резать, сверлить, сваривать, прессовать, отливать, вытягивать в нити, ленты, пленки. Их можно делать весьма легкими и пористыми (поропласты и пенопласты), твердыми, эластичными и в виде жидких клеев. Эти ценные свойства пластических масс позволяют широко применять их во многих отраслях народного хозяйства.

Из химических волокон можно делать ткани несминаемые, водостойкие, водоотталкивающие, безусадочные, негорючие, прозрачные, с повышенной износоустойчивостью. Ткани из химических волокон значительно дешевле натуральных. Из химических волокон можно производить нетканые ткани и изделия методом формования. Химические волокна получают все большее применение как примесь к натуральным – хлопку, льну, шерсти. Для технических целей (изготовление сетей, тканей для фильтров, автокорда, транспортерных лент и т.д.) химические волокна становятся незаменимым материалом.

Химия и химическая промышленность дают могучие средства борьбы за здоровье человека. Все больше выпускается разнообразных лекарств, витаминов. Химические материалы внедряются и в хирургию.

Когда мы говорим о техническом прогрессе, то прежде всего имеем в виду повышение производительности труда, улучшение качества продукции и ее удешевление. В решении этих задач основное внимание должно быть обращено на совершенствование оборудования и интенсификацию производства, механизацию трудоемких работ, автоматизацию и дистанционное управление, замену периодических процессов непрерывными. В химической промышленности многие процессы можно организовать на современном техническом уровне и обеспечить

высокую производительность труда, высокое качество продуктов и низкую их стоимость.

Основные направления в развитии химической техники

Химическая промышленность развивается в значительной степени совершенствованием химической техники. Основные направления развития химической техники являются:

- 1) повышение производительности и интенсивности работы аппаратов;
- 2) механизация трудоемких процессов;
- 3) автоматизация и дистанционное управление процессами;
- 4) замена периодических процессов непрерывными;
- 5) комплексное использование сырья;
- 6) замена пищевого сырья синтетическим.

Повышение производительности и интенсивности работы аппаратов – важнейшее направление развития техники. Основной характеристикой работы машин, аппаратов, цехов и заводов является производительность.

Производительностью Π называется количество выработанного продукта G или переработанного сырья за единицу времени τ (кг/ч или т/ч)

$$\Pi = \frac{G}{\tau}.$$

В ряде производств количество выработанного продукта измеряют его объемом

$$\Pi = \frac{V_p}{\tau}.$$

тогда размерность Π будет м³/ч.

Повышение производительности работы аппарата может быть достигнуто увеличением его размеров или интенсивности работы.

Интенсивностью работы аппарата I называется производительность его, отнесенная к какой-либо величине, характеризующей размеры данного аппарата. Для вычисления интенсивности относят производительность к объему аппарата V (м³) или к площади его сечения S (м²)

$$I = \frac{\Pi}{V} = \frac{G}{\tau V}, \quad I = \frac{V_n}{\tau V},$$

$$I = \frac{\Pi}{S} = \frac{G}{\tau S}, \quad I = \frac{\Pi}{V} = \frac{G}{\tau V},$$

$$I = \frac{V_n}{\tau S}.$$

Интенсификация достигается двумя путями:

- 1) Улучшением конструкций машин и аппаратов;
- 2) совершенствованием технологических процессов в аппаратах.

Интенсивность работы аппаратов достигается за счет повышения температуры, давления и концентрации реагирующих веществ, применением катализатора, перемешиванием реагирующих веществ. Интенсификация достигается еще механизацией, автоматизацией, перевода процессов с периодического на непрерывный режим.

Механизация – замена физического труда человека машинным. Механизация закономерно повышает производительность труда за счет интенсификации работы аппаратуры. Таким образом, механизация трудоемких процессов является важнейшей задачей развития не только химической промышленности, но и всего народного хозяйства.

Автоматизация – применение приборов позволяющих осуществлять производственный процесс без непосредственного участия человека и лишь под его контролем. Автоматизация - высшая степень механизации, позволяющая сильно увеличивать производительность труда и улучшать качество продукции при хороших экономических показателях производства. Для комплексной автоматизации целого производства применяются разнообразные устройства. В наиболее сложных условиях применяют электронно-вычислительные машины, которые получают широкую информацию о ходе процесса. Таким образом, в химическую промышленность внедряется кибернетика. Широкое применение в промышленности автоматизированных систем управления технологией производства (АСУ ТП) – это одна из насущных задач настоящего времени.

Дистанционное управление – это в сущности неполная автоматизация. Человек управляет процессом на расстоянии (например, с пульта). Дистанционное управление может служить дополнением к автоматизации для контроля её действия.

Для химической промышленности характерными направлениями являются замена периодических процессов непрерывными.

Периодическим называют процесс, в котором порция сырья загружается в аппарат, а по завершении процесса их переработки из аппарата выгружают продукт реакции; затем снова загружают порцию исходных материалов и снова повторяют все операции. В таких процессах нерационально используется аппарат во времени.

Аппарат во время загрузки и выгрузки не работает (простаивает). К периодическим процессам можно отнести обжиг известняка, процессы нитрования углеводов в автоклаве и др. Периодические процессы сложны в обслуживании, их труднее механизировать и автоматизировать, они сопровождаются большими непроизводительными потерями тепла. Все эти причины побуждают в настоящее время заменять периодические процессы непрерывными.

Непрерывными называют процесс, в которых загрузка исходных материалов, проведение реакции и выгрузка продукта происходит непрерывно в течение длительного времени. Простоев оборудования нет, производительность аппаратов выше. Они выгодны в экономическом плане, их легче механизировать и автоматизировать. При непрерывном процессе обычно улучшается качество продукции, облегчается использование тепла реакции и отходов производства. К непрерывным процессам можно отнести перегонку нефти в непрерывно действующих установках, синтез аммиака, метанола и др.

Смешанными (комбинированными) называют процессы, в которых исходные реагирующие вещества подаются непрерывно, а вывод продукта осуществляется периодически. Существуют производства, в которых исходные вещества или одно из них поступает в процесс периодически, а выводят продукты непрерывно.

Комплексное использование сырья – это использование всех полезных составных частей сырья для получения ценных продуктов. Необходимо стремиться к тому, чтобы сырье полностью перерабатывалось в продукты или полуфабрикаты. Отходы производства следует рассматривать как неиспользованные ресурсы, переработка которых в ценные продукты представляет большую народнохозяйственную задачу.

Примером комплексного использования сырья может служить переработка апатито-нефелиновой породы. Раньше из этой породы, огромные залежи которой находятся на Кольском полуострове, методом флотации выделяли апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, перерабатываемый затем в суперфосфат, а нефелин $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ шел в отходы и не находил применения, хотя в его составе есть весьма полезные компоненты. В последние годы внедрен в производство метод переработки нефелина в глинозем Al_2O_3 , необходимый для получения металлического алюминия, содопродукты – Na_2CO_3 и K_2CO_3 , потребность в которых с каждым годом растет, и силикат кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, необходимый для производства цемента.

На рис.1 приведена схема комплексной переработки апатито-нефелиновой породы.

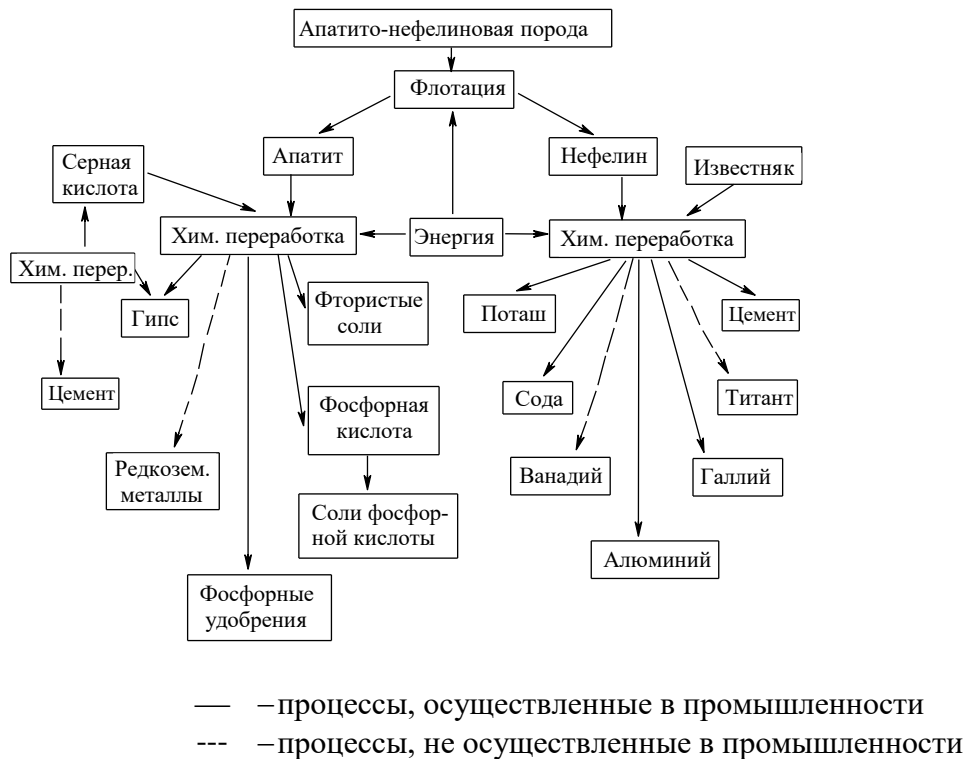


Рис. 1. Схема комплексного использования апатито-нефелиновой породы

Другим примером комплексной переработки сырья может служить коксование угля. При коксовании углей получают кокс, коксовый газ и каменноугольную смолу. Раньше использовался только кокс (на металлургических заводах), коксовый газ сжигался как топливо, а каменноугольная смола была обременительным для коксового завода отходом, не находящим применения. В настоящее время каменноугольная смола, представляющая собой сложную смесь, включающую свыше 300 различных органических соединений, является ценнейшим сырьем. Из нее получают многие органические соединения, используемые для производства полупродуктов и красителей, всевозможных фармацевтических продуктов, смазочных масел и т.д. Из коксового газа выделяют аммиак, сероводород, бензолные (ароматические) углеводороды, а оставшуюся часть газа, содержащую в основном водород (до 60%) и метан (до 30%), разделяют методом глубокого охлаждения, получая водород и другие ценные продукты.

В промышленности все чаще прибегают к кооперированию отдельных производств для более полного использования сырья и отходов. Так, коксохимические заводы кооперируются с металлургическими и азототуковыми комбинатами.

Замена пищевого сырья непищевым. Одной из важнейших задач производства ряда химических продуктов является замена пищевого сырья непищевым.

Потребление химической промышленностью таких продуктов, как этиловый спирт, казеиновый клей, олифы и масляные краски, мыло, на которые ранее расходовалось пищевое сырье, сильно возросло. Например, этиловый спирт в большом количестве используется в производстве синтетического каучука, искусственных волокон, пластических масс, взрывчатых веществ, эфиров и т.д. расход пищевого сырья, несмотря на то, что приняты меры для замены его непищевым, остается весьма большим.

Расходуя пищевое сырье, мы сокращаем фонды продуктов питания и удорожаем себестоимость технических продуктов. Поэтому необходимо организовать производство полноценных заменителей пищевого сырья и прекратить использование зерна, сахара, растительных масел и других пищевых продуктов для технических целей. Пищевое сырье успешно заменяется минеральным. Синтетический этиловый спирт, получаемый из этилена, как по капитальным вложениям, так и по себестоимости значительно дешевле спирта, вырабатываемого из пищевого сырья. Этилен, необходимый для производства этилового спирта, можно получить при химической переработке природных газов, нефти, каменного угля и сланцев. Большой экономический эффект дает замена натуральных растительных и животных жиров синтетическими жирными кислотами.

Огромное значение как заменитель пищевого сырья имеет древесина. При разработке лесных массивов отходы (сучья, щепка, пни) как правило, остаются в лесу. Отходы же при распиловке древесины (опилки) часто выбрасываются на свалку или в лучшем случае сжигаются. Все эти отходы, составляющие 2/3 от веса дерева на корню, являются ценнейшим химическим сырьем, которое не используется еще в должной степени. При комплексной химической переработке древесины и ее отходов от переработки на поделочную и строительную древесину (доски, бревна т.д.) можно получать целлюлозу, необходимую для производства бумаги, искусственного волокна (ацетатного шелка) и пластических масс, кормовой сахар, этиловый спирт, кормовые дрожжи, уксусную и другие кислоты, глицерин. При переработке пней хвойных деревьев (пневого осмола) можно получать канифоль и скипидар. То, что делается сейчас по использованию отходов древесины в производстве химических продуктов, нужно считать только началом решения этой большой народнохозяйственной задачи.

Основные закономерности

технологических процессов

Технологический процесс складывается из целого ряда физических и химических явлений. Химическая технология связана со многими физическими и химическими закономерностями. Знание основных закономерностей химической

технологии существенно облегчает выявления такого технологического режима, который позволяет проводить процесс наиболее эффективно до наивысшего выхода продукта. Технолог использует основные закономерности как при анализе существующего производства, так и при организации нового производства. Поэтому знание основных закономерностей химико-технологического процесса является важным фактором.

Химико-технологический процесс складывается из следующих элементарных стадий:

- 1) подвода реагирующих компонентов в зону реакции;
- 2) химических реакций;
- 3) отвода из зоны реакции полученных продуктов.

1. Подвод реагирующих компонентов в зону реакции совершается молекулярной диффузией или конвекцией. При сильном перемешивании реагирующих веществ конвективный перенос называют также турбулентной диффузией. Подвод реагирующих компонентов может совершаться абсорбцией или десорбцией газов, плавлением твердых веществ, испарением жидкостей или возгонкой твердых веществ.

2. Химические реакции – это второй этап химико-технологического процесса. В химической реакции обычно протекает и последовательные, и параллельные химические реакции, приводящие к образованию основного продукта, а также ряд побочных продуктов. Побочные продукты и отходы производства могут образоваться при основной реакции наряду с целевым продуктом.

3. Отвод продуктов из зоны реакции может совершаться так же, как и подвод реагирующих компонентов диффузией, конвекцией и переходом вещества из одной фазы в другую.

В химико-технологическом процессе важным этапом являются химические реакции. На выход и качество целевого продукта оказывает влияние скорость процесса. Суммарная скорость процесса определяется скоростью промежуточных элементарных стадий. А элементарные стадии протекают с различной скоростью. Поэтому общая скорость химической реакции лимитируется скоростью наиболее медленной стадии. Если наиболее медленно протекает химическая реакция и она лимитирует суммарную скорость, то процесс протекает в *кинематической области*. Если общую скорость процесса лимитирует подвод реагирующих компонентов или отвод продуктов реакции, то процесс протекает в *диффузионной области*. Для ускорения таких процессов увеличивает диффузию усилением перемешивания реагирующих компонентов, повышением температуры и концентрации.

На суммарную скорость процесса оказывает влияние множества факторов. Совокупность основных параметров, влияющих на скорость процесса, выход и качество продукта, называется *технологическим режимом*. К основным параметрам режима относятся температура, давление, применение катализатора, концентрация реагирующих компонентов и др.

Параметры технологического режима определяют принципы конструирования соответствующих реакторов. Оптимальному значению параметров

технологического режима соответствует максимальная производительность аппаратов и наибольшая производительность труда персонала, обслуживающего процесс. Поэтому необходимо выбирать параметры, оказывающие решающее влияние на скорость технологического процесса.

На скорость процессов и на конструкцию аппаратов сильно влияет способ и степень перемешивания реагентов. В свою очередь способ и интенсивность перемешивания реагирующих масс зависят от агрегатного состояния последних. Поэтому при изучении общих закономерностей химической технологии принято делить процессы по агрегатному состоянию взаимодействующих веществ. По этому признаку все технологические процессы делятся на гомогенные (однородные) и гетерогенные (неоднородные).

Гомогенными системами называются такие системы, в которых все реагирующие вещества находятся в одной какой-либо фазе: газовой (Г), жидкой (Ж). В гомогенных системах реакции происходят обычно быстрее, чем в гетерогенных и соответственно управление процессом легче, поэтому технологи стремятся на практике часто к гомогенным процессам.

Гетерогенные системы включают две или большее количество фаз. Гетерогенные системы более распространены в промышленной практике, чем гомогенные. В производственной практике наиболее часто встречаются системы Г-Ж, Г-Т, Ж-Т. производственные процессы могут протекать в многофазных гетерогенных системах, например, Г-Ж-Т, Г-Т-Т, Ж-Т-Т и т.п.

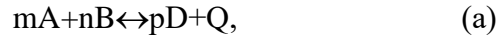
Одним из основных объектов, изучаемых в химической технологии являются химическое равновесие и скорость технологических процессов.

Равновесие в технологических процессах

Технологические процессы делят на обратимые и необратимые. Необратимые процессы протекают лишь в одном направлении.

Все обратимые процессы стремятся к равновесию, при котором скорости прямого и обратного процессов уравниваются, при этом соотношение реагирующих компонентов остается неизменным до тех пор, пока не изменятся условия протекания процесса. При изменении технологических параметров, как температура, давление, концентрация реагентов равновесие нарушается.

Качественно влияние основных параметров технологического режима на равновесие определяется принципом Ле-Шателье, выражающим второй закон термодинамики. Согласно принципу Ле-Шателье в системе, выведенной внешним воздействием из состояния равновесия, происходят изменения, направленные к ослаблению воздействий, выводящих систему из равновесия. Для примера рассмотрим применение принципа Ле-Шателье к экзотермической реакции синтеза



m , n , p – стехиометрические коэффициенты; Q – тепловой эффект реакции. Будем считать, что реакция протекает с уменьшением объема.

Для сдвига равновесия вправо, т.е. повышения равновесной степени превращения в соответствии с принципом Ле-Шателье необходимо понижать температуру, повышать давление, а также уменьшать концентрацию продукта $[D]$ и повышать концентрацию исходных веществ $[A]$ и $[B]$. Таким образом, принцип Ле-Шателье позволяет технологам подбирать условия проведения технологического процесса. Согласно основному закону химической кинетики скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Так, для обратимой реакции синтеза (а) скорость прямой реакции будет

$$v_1 = K_1[A]^m[B]^n \quad (I)$$

где $[A]$, $[B]$ – молярные концентрации, K – константа скорости реакции, значение которой зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Поскольку реакция обратима, скорость обратной реакции равна

$$v_2 = K_2 [D]^p \quad (II)$$

Через некоторое время в реакции (а) наступает химическое равновесие, т.е. скорости прямой и обратной реакций уравниваются и тогда

$$v_1 = v_2$$

или

$$K_1[A]^m[B]^n = K_2[D]^p,$$

откуда

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[D]^p}{[A]^m[B]^n}, \quad (III)$$

K – константа равновесия, которая служит для количественного измерения подвижного равновесия. Обычно константа равновесия определяется опытным путем или рассчитывается аналитически в зависимости от температуры и давления и приводятся в специальных таблицах, номограммах и справочниках.

Для определения K опытным путем ее обычно выражают через степень превращения или выход продукта X . Так, например, для газовой реакции типа $A+B \rightleftharpoons D$ (например, $CO+Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$)

$$K_p = \frac{P_D^*}{P_A^* P_B^*} \quad (1)$$

Если общее давление смеси P , то доля каждого компонента в смеси P_A/P , P_B/P и P_D/P . В состоянии равновесия доля конечного продукта (равновесная степень превращения) $P_D^*/P = X_p$, а исходных веществ для смеси стехиометрического состава - $P_A^*/P = P_B^*/P = \frac{1}{2}(1 - X_p)$. Подставив значения парциальных давлений в формулу (1), получим

$$K_p = \frac{4X_p}{(1 - X_p)^2 P} \quad (2)$$

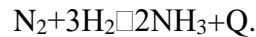
Аналогичным образом можно показать, что для реакции типа $A+B \rightleftharpoons 2D$ (например, $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$)

$$K_p = \frac{4X_p^2}{(1 - X_p)^2} \quad (3)$$

Как видно из уравнений (1) и (2), в первом случае реакция идет с уменьшением объема и в соответствии с принципом Ле-Шателье равновесная степень превращения увеличивается с повышением давления, а во втором случае объем реакционной смеси не меняется и выход продукта не зависит от давления.

В качестве примера рассмотрим некоторые обратимые экзотермические и эндотермические реакции.

1. Обратимая экзотермическая реакция протекает в газовой фазе в правую сторону (прямая реакция) с уменьшением объема, например синтез аммиака NH_3 из азота и водорода:



На равновесие этой реакции будут влиять и температура и давление. Повышение температуры по принципу Ле-Шателье будет смещать равновесие справа налево, т.е. в сторону исходных веществ, давление будет оказывать обратное действие, т.е. смещать равновесие слева направо, а следовательно, повышать и выход продукта.

2. Обратимая эндотермическая реакция протекает в газовой фазе с увеличением объема газов, например взаимодействие метана CH_4 с водяным паром:



Повышение температуры этой реакции вызывает смещение равновесия слева направо и давления – справа налево. В практике для этой реакции иногда применяют повышенное давление для увеличения скорости реакции и уменьшения объема аппаратов.

Эти примеры показывают, что изменяя температуру и давление, можно смещать равновесие обратимой реакции, а изменяя соотношение концентраций исходных веществ, -повышать степень превращения одного из исходных веществ. В химической технологии обратимые реакции имеют исключительно большое значение. Поэтому, зная законы, которым подчиняется равновесие, можно изменять равновесие реакции в нужном, экономически выгодном направлении.

Скорость технологических процессов

Технологический процесс характеризуется не только возможным выходом продукта, но и скоростью процесса.

Скорость химического процесса обычно выражают количеством продукта, получаемого в единицу времени. Необходимо создать такие условия протекания химического процесса, при которых скорость была бы экономически наиболее выгодной. Скорость химического процесса есть величина, результирующая скорости прямой и обратной реакций и меньше обратной реакции, тем выше скорость технологического процесса в целом, т.е. тем больше выход продукта в единицу времени. Именно скорость технологического процесса определяет производительность аппаратов. В производственных условиях нецелесообразно вести реакцию с малой скоростью, поэтому, как правило, обратимую реакцию не доводят до состояния равновесия. В обратимых процессах практический выход продукта всегда меньше равновесного.

В обратимых процессах $v \rightarrow 0$ при достижении равновесия ($v_1 = v_2$). Согласно закону действия масс в изолированной системе количество полученного продукта для простой реакции изменяется с течением времени (рис. 2).

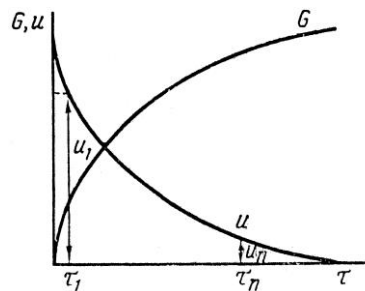


Рис. 2. Кинетика необратимого процесса по закону действия масс, $p, t = \text{const}$.

Кривые на рис. 2 ориентировочно выражают кинетику процесса во времени для химических реакций, протекающих в аппаратах периодического действия (в изолированной системе) или в проточных аппаратах.

Изменение концентрации основного исходного вещества и продукта реакции в течение процесса характеризуется

кривыми, которые различны для простых и сложных реакций. Для простых процессов, протекающих без изменения объема по схеме $A \rightarrow D$, концентрация

основного исходного вещества C_A уменьшается во времени от начальной $C_{Aн}$ до нулевой для необратимых процессов и до равновесной C_A^* для обратимых (рис. 3). Соответственно концентрация продукта C_D увеличивается для обратимых процессов от нуля до концентрации C_D^* соответствующей равновесной степени превращения, т.е. X_p , а для необратимых до $X=1$.

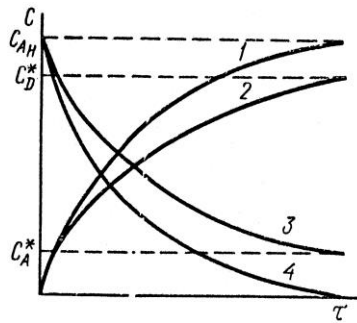
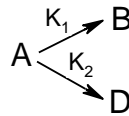


Рис. 3. Типичные кривые изменения концентраций реагентов во времени для простых реакций типа $A \rightarrow D$ в реакторах вытеснения. 1,2- нарастание концентраций продукта D для необратимого (1) и обратимого (2) процессов; 3,4 – уменьшение концентрации исходного вещества.

Большинство химических реакций относятся к сложным, т.е. состоят из нескольких элементарных актов. Изменение концентрации реагентов для сложнопараллельной реакции протекающей в реакторе вытеснения по схеме



показано на рис. 4, если константа скорости $K_1 > K_2$.

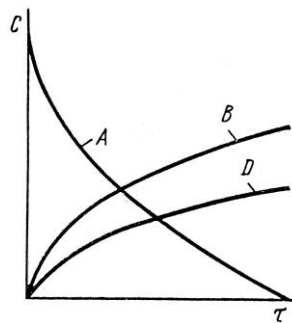


Рис. 4. Изменение концентраций в параллельной необратимой реакции $A \begin{cases} \xrightarrow{K_1} B \\ \xrightarrow{K_2} D \end{cases}$ при $K_1 > K_2$.

Для простейших сложнопоследовательных реакций типа $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} D$ в реакторах вытеснения изменение концентраций характеризуются кривыми на рис. 5.

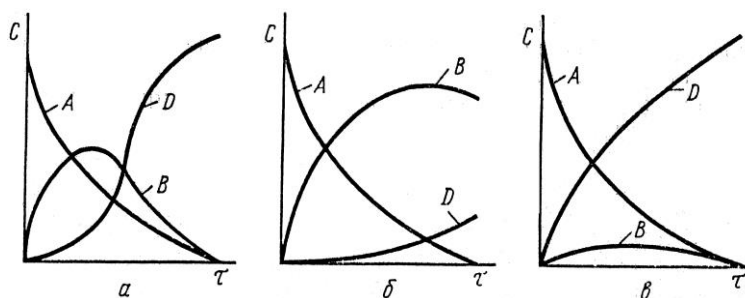


Рис. 5. Изменение концентраций в последовательных необратимых реакциях типа $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} D$: а) $K_1 \approx K_2$, б) $K_1 > K_2$, в) $K_1 < K_2$.

Во многих производствах технологии органических веществ целевым продуктом является промежуточный продукт В. Как видно из рис. 5 для оптимального выхода В необходимо не только большое соотношение K_1/K_2 , но и оптимального времени процесса. Дальнейшее увеличение времени вызывает превращение целевого продукта В в D. Это относится к окислительным процессам при производстве спиртов, альдегидов, кислот и др.

На скорость химического процесса влияет концентрация реагирующих веществ, температура, давление, катализаторы, конструкция аппарата и степень перемешивания реагирующих веществ. Скорость технологического процесса еще зависит от того, в каком агрегатном состоянии находятся реагирующие вещества. Повышение концентрации реагирующих веществ сильно влияет на скорость течения технологического процесса.

Способы увеличения скорости процесса зависят от того, в каком агрегатном состоянии находятся реагирующие вещества. Один из способов увеличения скорости процесса – повышение концентрации реагирующих веществ, т.е. обогащения твердых исходных материалов, концентрирование газовых и жидких смесей. Повышение концентрации реагирующих веществ сильно влияет на скорость течения технологического процесса.

Для обратимых процессов необходимо учитывать не только действующей концентрации компонента C_D в данный момент, но и концентрацию этого компонента при равновесии C_p . Чем больше будет действующая концентрация (C_D) по сравнению с равновесной (C_p), т.е. чем больше будет разность $C_D - C_p$, тем больше будет скорость процесса. Эту разность $C_D - C_p$ называют движущей силой процесса. В момент равновесия действующая и равновесная концентрации равны, а следовательно движущая сила процесса $C_D - C_p$ равна нулю, т.е. процесс переходит в состояние равновесия

Лекция 2. Типы технологических процессов и схем

В зависимости от характера перемещения реагирующих веществ (фаз) технологические процессы подразделяют на проточные, противоточные и перекрестные.

В проточных неоднородных процессах (рис. 6) реагирующие вещества движутся в одном направлении, в противоточных (рис. 7) – навстречу друг другу. В перекрестных (рис. 8) потоки реагирующих веществ пересекаются под тем или

инным углом друг к другу.

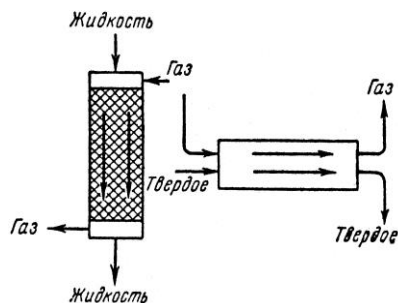


Рис. 6. Схема проточных процессов для регулирующей системы Г-Ж и Г-Т

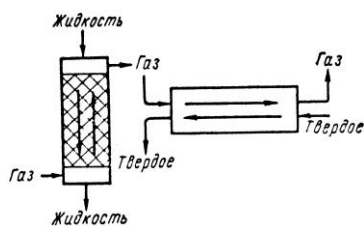


Рис. 7. Схема противоточных процессов для регулирующей системы Г-Ж и Г-Т

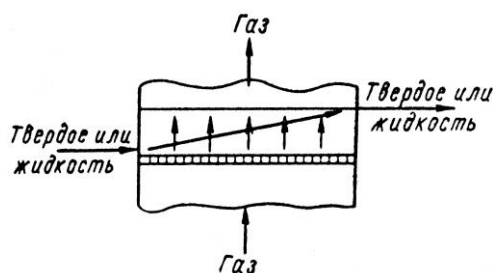


Рис. 8. Схема перекрестного процесса на полке аппарата со взвешенным (кипящим) слоем твердого или жидкого вещества в потоке газа

Прямоточные процессы применяют в тех случаях, когда из-за специфики взаимодействия реагирующих веществ невозможно использовать противоток. Прямоточный процесс применяют при сушке нагретым воздухом аммиачной селитры и флотационного колчедана. Одним словом сушку огнеопасных материалов осуществляют в прямоточных сушильных аппаратах.

Противоточные процессы обеспечивают большую полноту взаимодействия реагирующих веществ, чем прямоточные. По принципу противоточных процессов работают теплообменники, конденсаторы, холодильники и др. В противоточных системах выход готовой продукции выше, чем в прямоточных. Пример: производство H_2SO_4 нитрозным способом.

Перекрестные процессы обеспечивают наибольшую полноту взаимодействия реагирующих систем. Принцип работы некоторых ректификационных колонн в нефтехимической промышленности можно отнести к перекрестным системам.

Производство химических продуктов, как правило, включает ряд физических и химических процессов: подготовку сырья к переработке (дробление, сушка и др.), транспортировку реагирующих веществ (перемещение их из аппарата в аппарат), очистку промежуточных продуктов, проведение основных химических реакций, хранение и упаковку полученного продукта и т.д. Последовательное описание и

графическое изображение всех стадий переработки исходных веществ в продукты производства и аппаратов, применяемых для этой цели, называется технологической схемой производства. Различают два основных типа технологических схем производства – с открытой цепью и циклические (циркуляционные).

В схемах с открытой цепью исходные материалы при переработке в продукты последовательно проходят один или ряд аппаратов. Если в одном аппарате степень переработки исходных материалов мала, то приходится ставить большое количество однотипных аппаратов и производственная установка в целом получается громоздкой.

Схема с открытой цепью состоит из аппаратов, через которые все реагирующие компоненты или одна из взаимодействующих фаз проходят лишь один раз (проточная схема). Если степень превращения в одном аппарате невелика, то приходится последовательно включать в схему несколько однотипных аппаратов – батарею реакторов.

Примером процесса с открытой цепью по газовой фазе может служить технологическая схема отделения (участка, цеха) кислотной абсорбции нитрозных газов в производстве разбавленной азотной кислоты, которая приведена на рис. А. Степень абсорбции окислов азота в каждой башне относительно невелика, но в шести последовательных башнях суммарная степень извлечения окислов азота из газов достигает приблизительно 92%. Оставшиеся нитрозные газы поглощаются щелочью в последующих башнях. Подобные же схемы включают в себя производства серной и соляной кислот, некоторых минеральных солей и ряда органических продуктов.

По открытой схеме строят производства, которые включают в себя необратимые и обратимые процессы, идущие с большим выходом продукта. Если же выход продукта в одном аппарате составляет 4-5% (синтезы спиртов) или до 20% (синтез аммиака) и реагирующая смесь содержит лишь незначительные количества (обычно инертных) примесей, то целесообразно строить производство по циклической схеме.

В циклических (циркуляционных) схемах производства, широко применяемых в настоящее время для переработки обратимых реагирующих систем с малым смещением равновесия реакции в сторону образования продукта, непрореагировавшие исходные вещества после отделения образовавшегося продукта вновь возвращаются в производство.

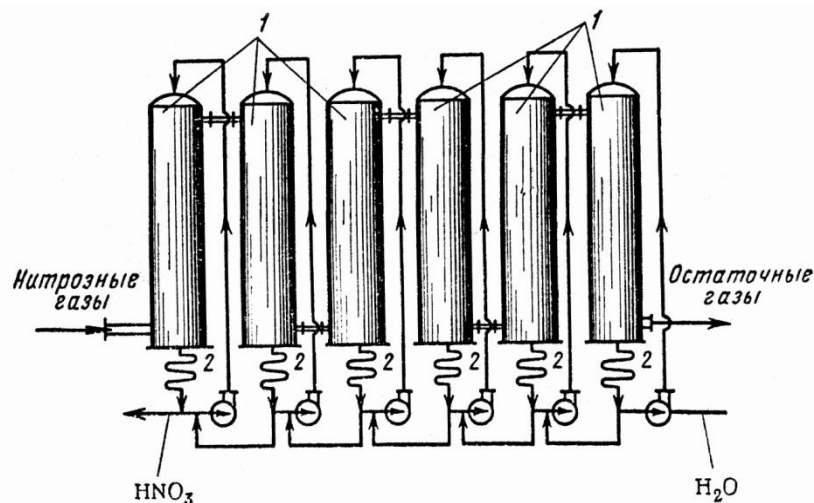


Рис. А. Абсорбция нитрозных газов водой в производстве азотной кислоты по схеме с открытой цепью: 1-абсорбционные башни; 2-кислотные холодильники.

Циклическая схема предусматривает многократное возвращение в один и тот же аппарат всех реагирующих масс или одной из фаз в гетерогенном процессе вплоть до достижения заданной степени превращения исходных веществ. Типичными примерами циклической схемы могут служить современный синтез аммиака (рис. Б), синтеза спиртов, моторного топлива и пр. Во всех таких производствах за один цикл в аппарате достигается небольшая степень превращения, но реагирующая смесь многократно циркулирует через аппарат после выделения продукта вплоть до практически полного превращения.

Циклические схемы производства широко применяются для синтеза аммиака, метанола и других органических соединений. Установки, работающие по циклической схеме, более компактны, они включают меньше аппаратов, обеспечивают при чистом газе большую полноту переработки исходных веществ в продукты. Капитальные затраты на их строительство меньше.

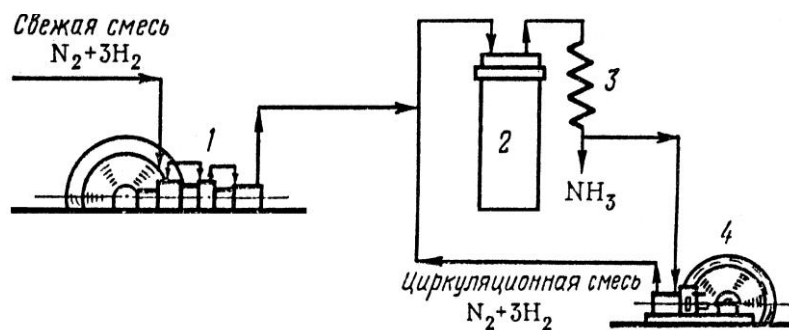


Рис. Б. Циркуляционная схема синтеза аммиака: 1-компрессор высокого давления; 2-колонна синтеза; 3-холодильник-конденсатор аммиака; 4-

циркуляционный насос

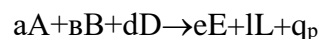
Основные параметры технологических процессов

Решающую роль в технологическом процессе играет экономика процесса. Если технологический процесс организован по непрерывной схеме так, что сырье расходуется достаточно полно, нет отходов производства, готовый продукт получается с большим выходом, все операции механизированы, а затем режим поддерживается автоматически, то и экономические показатели этого процесса оказываются высокими. Поэтому технологи всегда стремятся к выбору именно такого совершенного метода производства. Выбор метода производства предполагает также и выбор основных параметров технологического процесса. Рассмотрим основные параметры технологических процессов.

Материальный баланс – вещественное выражение закона сохранения массы вещества, согласно которому масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, получившихся в результате реакции. Это означает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию – приход, равна массе всех веществ, получившихся в результате ее, - расходу.

Материальный баланс – зеркало технологического процесса. Материальный баланс составляют по уравнению основной суммарной реакции с учетом параллельных и побочных реакций.

Предположим, что технологический процесс основан на химической реакции, которая протекает по схеме



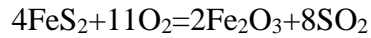
где A, B, D – исходное сырье; E и L – основной и побочный продукты соответственно; a, b, d, e, l – стехиометрические коэффициенты; q_r – тепловой эффект реакции.

Материальный баланс составляют на единицу массы готового (основного) продукта. Это значит, что для получения G_E кг основного продукта необходимо израсходовать G_A , G_B и G_D кг сырья. При этом неизбежно получается G_L кг побочного продукта. Тогда уравнение материального баланса будет

$$G_A + G_B + G_D = G_E + G_L + G_n,$$

где G_n – непроизводительные затраты сырья и готового продукта.

Для примера рассмотрим составление материального баланса механической полочной печи (типа ВХЗ) с производительностью 30 т/сут. В таблице 1 приводится приход и расход для реакции обжига серного колчедана



Как видно из таблицы 1 приход равен расходу, т.е. масса веществ, поступивших на технологическую операцию, равна массе веществ, полученных в результате процесса.

Таблица 1

**Материальный баланс процесса обжига серного колчедана
в механической полочной печи**

Исходные вещества	Приход		Полученные вещества	Расход	
	кг	%		кг	%
Сухой колчедан	28800	16,4	Огарок	21460	12,2
Влажность в колчедане	600	0,3	Водяные пары в обжиговом газе	1470	0,8
Сухой воздух	145320	82,8	SO ₂ в обжиговом газе	25040	14,3
Влажность в воздухе	870	0,5	O ₂ в обжиговом газе	16600	9,5
			N ₂ в обжиговом газе	111020	63,2
Итого	175590	100,0	Итого	175590	100,0

Энергетический баланс – это есть тепловой баланс технологического процесса. Он составляется на основании закона сохранения энергии. Применительно к тепловому балансу закон сохранения энергии может быть сформулирован следующим образом: приход тепла в данном цикле производства должен быть

точно равен расходу его в том же цикле. Тепловой баланс составляют по данным материального баланса и тепловых эффектов химических реакций и физических превращений, происходящих в аппарате, с учетом подвода тепла извне и отвода его с продуктами реакции, а также через стенки аппарата.

Тепловой баланс рассчитывают по уравнению:

$$Q_{\text{т}} + Q_{\text{ж}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{н}} + Q_{\text{ф}} = Q_{\text{т}}^1 + Q_{\text{ж}}^1 + Q_{\text{г}}^1 + Q_{\text{р}}^1 + Q_{\text{н}}^1 + Q_{\text{ф}}^1,$$

где $Q_{\text{т}}$, $Q_{\text{ж}}$, $Q_{\text{г}}$ – количества тепла, вносимые с поступающими в аппарат твердым, жидким, газообразным материалами соответственно; $Q_{\text{т}}^1$, $Q_{\text{ж}}^1$, $Q_{\text{г}}^1$ – количества тепла для выходящих материалов; $Q_{\text{ф}}$ и $Q_{\text{ф}}^1$ – тепло физических процессов, происходящих с выделением и поглощением ($Q_{\text{ф}}^1$) тепла; $Q_{\text{р}}$ и $Q_{\text{р}}^1$ – тепло экзо- и эндотермических ($Q_{\text{р}}^1$) реакций; $Q_{\text{н}}$ – количество тепла, подводимого в аппарат извне; $Q_{\text{н}}^1$ – потери тепла в окружающую среду и отвод его через холодильники.

Величины $Q_{\text{т}}$, $Q_{\text{ж}}$, $Q_{\text{г}}$ и $Q_{\text{т}}^1$, $Q_{\text{ж}}^1$, $Q_{\text{г}}^1$ в технологии называют теплосодержанием материалов. Теплосодержание вычисляется отдельно для каждого вида поступающего и выходящего материала по формуле

$$Q = GcT,$$

где G – количество материала, c – средняя теплоемкость материала, T – температура.

Тепловой баланс процесса электролиза раствора NaCl приводится в таблице 2.

Таблица 2

Тепловой баланс процесса электролиза водного раствора хлористого натрия

Приход тепла	Приход		Расход тепла	Расход	
	$\frac{\text{Ккал}}{\text{час}}$	%		$\frac{\text{Ккал}}{\text{час}}$	%
Тепло, приходящее с соевым раствором	720	40,7	Тепло, уносящее с католином	876	49,5
Тепло экзотермических	1035	58,5	Тепло, уносящее	8	0,5

реакций			с хлором		
Тепло побочных реакций	14	0,8	Тепло, уносящее с водородом	7	0,4
			Тепло, уносящее с водяным паром	13	0,7
			Потери тепла	865	48,9
Итого	1769	100,0	Итого	1769	100,0

Как видно из табл. 2, приход тепла точно равен расходу тепла.

Выходом продукта называется отношение количества фактически полученного продукта G_f к максимальному количеству продукта G_m , которое могло бы получаться из данного исходного вещества:

$$\chi = \frac{G_f}{G_m},$$

G_f – количества фактически полученного продукта, G_m – максимальное количество продукта.

Максимальное количество продукта определяется по основному исходному веществу. В качестве основного исходного вещества принимается наиболее ценный компонент реакционной смеси. Например, для реакции $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ основным реагентом считают двуокись серы, так как второй компонент – кислород – поступает в составе воздуха и является менее ценным. При гидратации этилена $CH_2=CH_2 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$ основным считают этилен. Воду берут в избытке, естественно ее не считают ценным реагентом и выход этилового спирта определяют по этилену.

Степень превращения или межфазного перехода выражается отношением количества израсходованного основного вещества к общему его количеству в начале процесса

$$X = \frac{G_n + G_k}{G_n},$$

где G_n – количество вещества в начале процесса, G_k – количество исходного

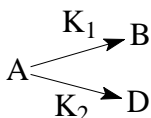
вещества, оставшегося в конце процесса.

Степень превращения применяется в процессах массопередачи (абсорбции, десорбции, испарения и др.). Отношение количества продукта, полученного в состоянии равновесия, к максимальному количеству продукта называется равновесной степенью превращения X_p .

$$X_p = \frac{G_p}{G_M}.$$

Для необратимых процессов $X_p=1$, для обратимых равновесный выход или равновесная степень превращения всегда меньше единицы $X_p<1$, поскольку равновесие наступает при неполном превращении реагирующих компонентов в продукты реакции.

Селективность выражается отношением количества основного (целевого) продукта к общему количеству продуктов, образующихся в результате технологического процесса. Селективность параллельных реакций, например



если В является основным и D побочными продуктами, тогда селективность σ будет равна

$$\sigma = \frac{G_B}{G_B + G_A}.$$

Повышение селективности достигается соответствующим выбором параметров процесса (температуры, давления, времени контакта) и типа реактора, подбором более селективных катализаторов. При этом рост селективности даже на 1% означает для многотоннажного производства экономию в сотни тысяч манатов.

Себестоимость называется денежное выражение затрат данного предприятия на изготовление и сбыт продукции. Затраты предприятия, непосредственно связанные с производством продукции, называются фабрично-заводской себестоимостью.

Себестоимость складывается из следующих основных статей:

- 1) сырье, полуфабрикаты и основные материалы, непосредственно участвующие в химических реакциях производства;
- 2) топливо и энергия для технологических целей;

- 3) заработная плата основных производственных рабочих;
- 4) амортизация – отчисления на возмещение износа основных производственных фондов: зданий, сооружений, оборудования и др.;
- 5) цеховые расходы, включая затраты на содержание и текущий ремонт основных производственных фондов (в том числе заработную плату вспомогательных и ремонтных рабочих), а также заработную плату административно-хозяйственного персонала цеха, расходы на охрану труда и технику безопасности;
- б) общезаводские расходы.

С себестоимости основного продукта обычно снимается стоимость побочных продуктов, получаемых из того же сырья. Соотношение затрат по статьям себестоимости весьма различно для химических производств. Однако в большинстве случаев основные затраты идут по первой статье (сырье), в среднем по химической промышленности они составляют 60-70%, и по второй статье (топливо и энергия) – около 10%. Заработная плата (третья статья) в себестоимости продукции химической промышленности составляет в среднем около 4%, а амортизация (статья четвертая) – 3-4%.

Из приведенных средних данных видно, что себестоимость продукции химической промышленности зависит прежде всего от стоимости и полноты использования сырья, от стоимости и расхода топлива и энергии. Поэтому полное и комплексное использование сырья, т.е. всех компонентов, входящих в его состав, а также экономное расходование топлива и энергии является основным условием снижения себестоимости продукции.

Снижение себестоимости продукции происходит и при утилизации побочных продуктов, что широко применяется в промышленности.

Производительностью называется количество выработанного продукта за единицу времени (кг/ч или т/ч)

$$\Pi = \frac{G}{\tau},$$

(G – количество выработанного продукта, τ – время) в некоторых производствах количество выработанного продукта измеряют его объемом V_n , тогда размерность Π будет м³/ч

$$\Pi = \frac{V_n}{\tau}.$$

Производительность является основной характеристикой работы машин, аппаратов, цехов и заводов. Повышение производительности работы аппарата достигается увеличением его размеров или интенсивности работы. Увеличение

объема аппарата приводит к экономии металла или другого конструкционного материала, а также уменьшаются расходы на строительство зданий, сооружений и вспомогательного оборудования. Для достижения экономической эффективности машин и аппаратов непрерывно увеличивают их мощность.

Мощностью называется максимальная производительность машин и аппаратов. Например, мощность основных реакторов серноокислотного и аммиачного производства возросла за последние годы в 30 раз.

Еще более эффективно повышение производительности аппаратов за счет интенсификации их работы.

Интенсивностью работы аппарата (J) называется количество выработанного продукта за единицу времени в единице объема (m^3) или на площади сечения S (m^2) аппарата:

$$J = \frac{\Pi}{v} = \frac{G}{\tau v}, \quad J = \frac{V_n}{\tau v}$$

$$J = \frac{\Pi}{S} = \frac{G}{\tau S}, \quad J = \frac{V_n}{\tau S}$$

Интенсификация достигается улучшением конструкций машин или аппаратов и совершенствованием технологических процессов в аппаратах данного вида. Интенсивность работы аппарата пропорциональна скорости процесса и поэтому изучение кинетики технологических процессов для установления технологического режима аппарата является важным показателем.

Увеличение интенсивности способствует повышению температуры, давления и концентрации реагирующих веществ, усиление перемешивания компонентов, применение катализаторов, а также механизация и автоматизация процессов.

Большая интенсивность процессов должна сочетаться с высоким качеством продукции. Качество каждого химического продукта, т.е. состав и свойства его должны удовлетворять требованиям, изложенным в государственных стандартах. При установлении стандартов учитываются требования потребителя и возможности производства.

Высокое качество химических продуктов определяется концентрацией в них основного вещества. Продукцией высшего и первого сорта считаются материалы, содержащие максимальное количество основных веществ и минимум примесей.

Другим важным показателем химического производства является *условия труда*. Работники химического производства имеют дело с вредными и ядовитыми

веществами, пылящими сыпучими материалами, а также с высокими температурами. Специальными законами и правилами по технике безопасности и охране труда предусмотрены безопасные для трудящихся условия работы. На различных производствах существуют опасности взрывов, механических травм, ожогов, быстрых отравлений, поражений электрическим током. Для предотвращения их предусмотрены соответствующие меры предосторожности.

Лекция 3. Основные аппараты химической промышленности

В технологических процессах используются различные аппараты и машины. Эти аппараты предназначены для осуществления различных физических и химических операций.

Химические реакторы. Одним из основных элементов любой технологической схемы является химический реактор. Химическим реактором является аппарат, в котором осуществляются химико-технологические процессы, сочетающие химические реакции с массопереносом (диффузией).

Типичными химическими реакторами для процессов, протекающих в системах газ-твердое и жидкость – твердое, являются промышленные печи, контактные аппараты, колонны синтеза, реакторы с мешалками.

Все аппараты, расположенные до реактора, предназначены для подготовки сырья к химической переработке, а все то, что находится после реактора, необходимо для разделения получающихся в реакторе продуктов. От правильности выбора реактора и его совершенства зависит эффективность всего технологического процесса.

Какие требования предъявляются к промышленным реакторам?

Основными требованиями к промышленным реакторам являются следующие:

1. Максимальная производительность и интенсивность работы. Повышение производительности и интенсивности работы реакторов-важнейшее направление развития техники. Повышение производительности работы реактора может быть достигнуто увеличением его размеров или интенсивности работы. Интенсификация достигается двумя путями, т.е. улучшением конструкции машин или аппаратов, и совершенствованием технологических процессов в аппаратах.

2. Высокий выход продукта и наибольшая селективность процесса. Они обеспечиваются оптимальными параметрами режима: температурой, давлением, концентрацией исходных веществ и продуктов реакции.

3. Минимальные энергетические затраты на перемешивание и транспортировку материалов через реактор, а также наилучшее использование тепла экзотермических реакций или тепла, подводимого в реактор для нагрева реагирующих веществ до оптимальных температур.

4. Легкая управляемость, устойчивость режима и безопасность работы. Эти условия обеспечиваются рациональной конструкцией реактора и малыми колебаниями параметров технологического режима, позволяющими легко автоматизировать работу реактора.

5. Низкая стоимость изготовления реактора и его ремонта. Это достигается простотой конструкции и применением дешевых конструкционных материалов: черных металлов, силикатных изделий, наиболее дешевых пластмасс.

Перечисленные требования взаимосвязаны и в значительной степени противоречивы. Обычно не удается реализовать процесс в реакторе таким образом, чтобы были удовлетворены одновременно все предъявляемые к нему требования ввиду их противоречивости. Значит, надо вырабатывать наиболее рациональные экономические решения, обеспечивающие поддержание заданных значений основных параметров процесса.

В последние годы аппараты с фильтрующим слоем катализатора стали заменять аппаратами со взвешенным (кипящим, псевдо-оживленным) слоем катализатора. Применение взвешенного слоя устраняет основные недостатки аппаратов с фильтрующим слоем катализатора особенно в части теплообмена, что позволяет значительно упростить конструкцию контактных аппаратов. В аппаратах со взвешенным слоем применяется мелкозернистый катализатор с диаметром частиц 0,5-3 мм.

Принципиальная схема контактного аппарата со взвешенным слоем катализатора приведена на рис. 9. Аппараты подобного типа снабжаются несколькими газораспределительными решетками 3. Реагирующая газовая смесь проходит снизу вверх, образуя над каждой полкой взвешенный слой катализатора 4. Продукты реакции удаляются из верхней расширенной части аппарата 2. Эта часть служит для уменьшения уноса катализатора, так как унесенные частицы скорости потока выпадают из газовой смеси. Теплообмен осуществляется при помощи встроенных в каждый слой теплообменников 5. Такой прием теплообмена позволяет, подбирая соответствующую теплообменную поверхность в каждом слое, максимально приблизить тепловой режим процесса к оптимальной температурной кривой. Это происходит вследствие высокой теплопроводности взвешенного слоя твердых частиц и быстрого выравнивания температур по всему объему контактной массы.

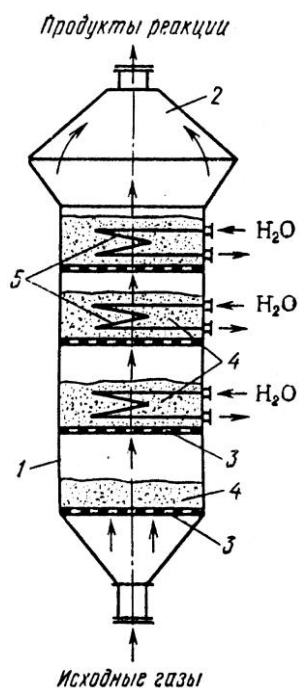


Рис. 9. Многослойный контактный аппарат со взвешенными слоями катализатора: 1-корпус аппарата; 2-пылеуловитель; 3-газораспределительная решетка; 4-взвешенный слой катализатора; 5-водяной холодильник

При проектировании реактора инженер-технолог должен решить, будет ли реактор работать непрерывно или периодически, определить модель реактора и указать способы подбора или отвода тепла. Выбор реактора для разрабатываемого процесса представляется трудным и эта трудность заключается в том, что в реакторах протекают наряду с химическими и физические процессы, важнейшими из которых являются диффузия исходных веществ и продуктов реакции, выделение и распространение тепла.

При рассмотрении основных закономерностей была установлена сложность классификации химико-технологических процессов и соответствующих реакторов: по характеру операции (периодические и непрерывные), фазовому составу реагирующих масс (различные группы гомогенных и гетерогенных процессов), тепловому эффекту процесса (экзо- и эндотермические), наивысшей температуре (низко- и высокотемпературные), применяемому давлению (вакуумные, под атмосферным и под высоким давлением), степени перемешивания (смешения и вытеснения), температурному режиму (адиабатические, изотермические и политермические). Перемешивание и температурный режим в основном определяют результат химического процесса, поэтому при расчете и выборе модели реактора необходимо учитывать влияние на нее теплового эффекта реакции. В зависимости от температурного режима различают три основных типа реакторов.

Адиабатические реакторы идеального вытеснения, работающие без подвода и отвода тепла в окружающую среду через стенки реактора. Все тепло, выделяемое (поглощаемое) в реакторе, аккумулируется реакционной смесью. К адиабатическим реакторам относят контактные аппараты с фильтрующим слоем катализатора, прямоточные абсорберы с изолирующей футеровкой, в которых газ движется сверху вниз и т.п.

Изотермические реакторы – в которых процесс протекает при постоянной температуре во всем объеме реактора. Это осуществляется несколькими путями: а) интенсивным перемешиванием реагентов; б) за счет регулирования температуры поступающей реакционной смеси. К изотермическим относятся все жидкостные (Ж, Ж-Ж, Ж-Т) реакторы с механическими, пневматическими и струйно-циркуляционными перемешивающими устройствами.

Политермические реакторы – которое характеризуется частичным отводом тепла извне, в соответствии с заданной программой изменения температуры по высоте реактора. Реакторы такого типа называют также программно-регулируемыми. Политермический режим наблюдается в реакторах, в которых основной тепловой эффект $+q_p$ частично компенсируется за счет тепла побочных реакций или физических процессов, по знаку противоположных основному, т.е. q_p . К таким реакторам относятся многие шахтные печи, в том числе домы, известково-обжигательные печи и т.п.

К реакторам также относятся промышленные печи.

Промышленной печью называется аппарат, в котором за счет горения топлива и других химических превращений или применения электрической энергии вырабатывается тепло, используемое для тепловой обработки различных веществ, которое при этом претерпевают ряд физических и химических превращений. Особенностью промышленных печей является совмещение в одном агрегате технологического аппарата и энергетического устройства. В соответствии с этим к промышленной печи предъявляются как технологические, так и энергетические требования. При конструировании современных печей стремятся выполнить следующие условия:

- 1) обеспечить наиболее интенсивную передачу тепла к нагреваемому материалу,
- 2) получить наиболее высокий коэффициент использования тепла,
- 3) иметь максимальный выход продукта при высоком качестве,
- 4) добиваться простоты и надежности конструкции с максимальной механизацией операций и автоматизацией режима.

В настоящее время единственным промышленным методом пиролиза является пиролиз и трубчатых печах. Трубчатая печь снабжена снаружи обыкновенным кирпичом, а внутри огнеупорным. Между перевальными стенками расположены конвекционные трубы. Конвекционные трубы нагреваются за счет тепла дымовых газов, образовавшихся при горении топлива. Радиантные трубы обогреваются непосредственно лучеиспусканием факела. Трубы в трубчатой печи находятся в непосредственном контакте с высокой температурой и потому они быстро выходят из строя, корродируются и тем самым нарушается режим работы печи. Для устранения этого явления трубы изготавливают из жаропрочного сплава, в котором содержание хрома достигает 25-30%, никеля 20-25%. Эти печи имеют свои отрицательные стороны. Они очень объемны, имеют малую производительность 3-4 т/ч сырья, а трубы их быстро закоксовываются вследствие неравномерного обогрева.

Поэтому они сейчас заменены в химической промышленности печами с беспламенными горелками. Производительность таких печей достигает 10-13 т/ч и более, благодаря высокой тепловой напряженности радиантных труб, составляющей 30000-40000 ккал-м²/ч. Для обеспечения высоких коэффициентов теплопередачи и минимального отложения кокса сырье разбавляют водяным паром и создают очень высокие скорости его движения в трубах. Такие печи работают на газообразном топливе, которое сжигается в горелках.

Схема одной из современных трубчатых печей пиролиза представлена на рис. 10. Газообразное или жидкое топливо сгорает в панельных горелках 2, расположенных в системе каналов в керамической кладке (панели) печи. В топочных камерах находится радиантная секция 3, состоящая из вертикальных труб 4, обогреваемых за счет наиболее эффективной теплопередачи излучением от раскаленной панели печи и топочных газов. В этой части труб и протекает непосредственно пиролиз, здесь поддерживается наиболее жесткий температурный режим. Частично охлажденные топочные газы поступают затем в конвекционную камеру 5, где теплопередача осуществляется за счет менее эффективной конвекции тепла. В расположенной здесь секции труб сырье и пар-разбавитель нагреваются до необходимой температуры, после чего они поступают в радиантную секцию труб и продукты пиролиза уходят из печи на дальнейшую переработку. Топочный газ направляется на утилизацию его тепла и затем выводится в атмосферу.

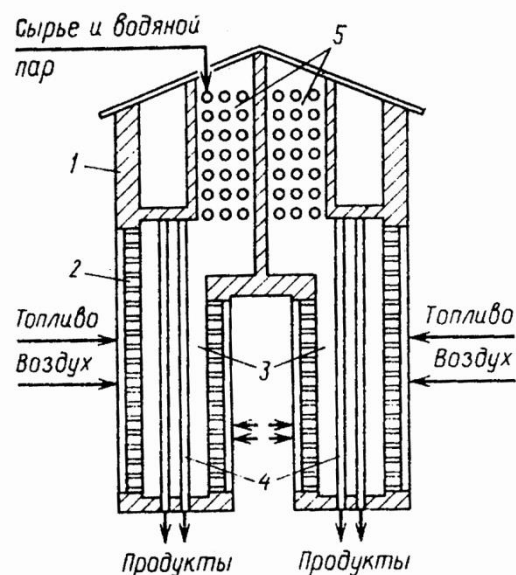


Рис. 10. Схема печи пиролиза: 1-корпус; 2-панельные горелки; 3-радиантные камеры; 4-вертикальные трубы; 5-конвекционная камера

Ректификационные колонны. Перегонка служит важнейшим методом разделения и очистки жидкостей. Перегонка заключается в нагревании жидкости до кипения и конденсации ее паров в виде дистиллята в холодильнике. В простой перегонке происходит перемещение только одной фазы, а именно пара, здесь говорят о прямоточной перегонке. Если же часть сконденсированного пара, так называемая флегма, стекает навстречу восходящему пару и постоянно возвращается в перегонную колбу, то процесс называют противоточной перегонкой или ректификацией.

Ректификацию применяют в тех случаях, когда однократная простая перегонка не приводит к разделению смеси.

По способу работы различают периодическую и непрерывную ректификацию. Периодическая ректификация – это простая дистилляция, в процессе которой содержимое куба частично или полностью отгоняется. Непрерывная ректификация – тоже простая дистилляция, в процессе которой исходную смесь непрерывно вводят в перегонный аппарат, а различные выделенные из смеси продукты непрерывно выводят из аппарата. Для разделения веществ путем ректификации применяют в основном колонны: тарельчатые, пленочные, с регулярной и насыпной насадками. Массо- и теплообмен между жидкой и паровой фазами, необходимой для ректификации, тем интенсивнее, т.е. эффективность колонки тем выше, чем больше поверхность соприкосновения обеих фаз.

Эффективность разделения зависит от относительной летучести компонентов. Разделительная способность колонки характеризуется ее эффективностью, которая измеряется числом теоретических тарелок. Схема ректификационной колонки приводится на рис. 11.

Колонна присоединяется к кубу, в которой находится разделяемая жидкость. Разделяемая жидкость нагревается, переходит в пар, которые охлаждаются в холодильнике и отбираются нужные фракции.

Конденсат, образовавшийся в результате охлаждения паров в конденсаторе может полностью возвращаться в колонну как орошение, называемое в этом случае *полным орошением* или *полным флегмированием*.

Флегмой называется жидкость, стекающая вниз с тарелки на тарелку обратно в перегонный куб.

Флегмовое число F равно:

$$F = \frac{R}{D},$$

где R – общая масса флегмы, D – количество дистиллята.

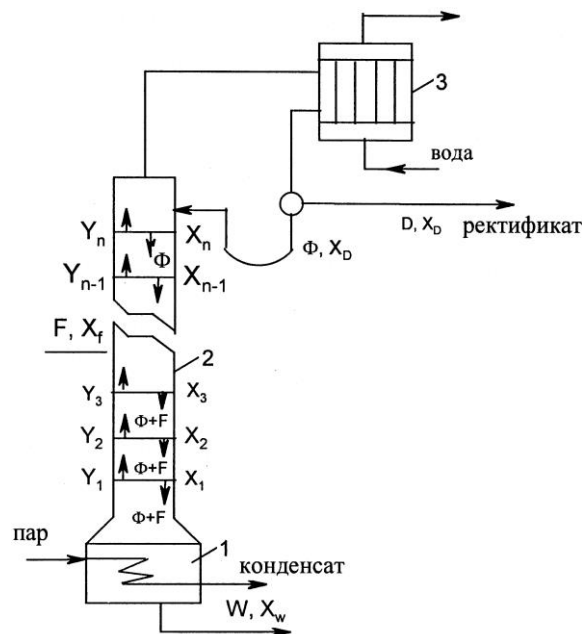


Рис. 11. Схема установки непрерывной ректификации: 1-куб-

испаритель; 2-колонна; 3-дефлегматор

В процессе перегонки пар поднимается вверх по колонне по потрубкам, покрытыми колпачками, и на каждый тарелке проходит через слой кипящей флегмы. Благодаря этому на каждой тарелке, нагреваемой проходящим паром, низкокипящие компоненты флегмы переходят из жидкого состояния в парообразное, а высококипящие из парообразного в жидкое.

Следовательно, по мере движения пара вверх по колонне происходит постепенное и неуклонное обогащение его более летучим компонентом разделяемой смеси жидкостей, тогда как флегма по мере движения вниз по колонке в куб все более обогащается менее летучим компонентом.

Ректификационная колонна состоит из трех частей:

- 1) Часть загрузки сырья называется эвапорационной, см. рис. 11,
- 2) Выше эвапорационной части называется укрепляющей или концентрационной;
- 3) Ниже эвапорационной части называется лютерной частью.

На процесс ректификации влияют следующие факторы:

1. Температура.
2. Скорость пара должна быть минимальной.
3. Разделяемые смеси, должны хорошо растворяться друг в друге. Например, бензол-толуол.

Физические основы процесса. По закону Рауля, давление пара любого вещества при постоянной температуре понижается, если в нем растворить другое вещество. Понижение давления паров вещества пропорционально количеству вещества в молях, находящегося в единице объема раствора.

Рассмотрим смесь двух летучих жидкостей, образующих идеальный раствор, в котором молярные доли компонентов А и В составляет X_A и X_B при $X_A + X_B = 1$. Пользуясь законом Рауля при перегонке бинарной смеси для парциальных упругостей паров двух летучих компонентов А и В имеем следующие выражения:

$$p_A = P_A X_A, \quad p_B = P_B X_B, \quad (1)$$

где P_A и P_B упругости паров чистых компонентов А и В, X_A и X_B мольные доли компонентов А и В в жидкой фазе. Поскольку смеси $X_B = 1 - X_A$, отношение парциальных давлений в паровой фазе определяется уравнением

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A}. \quad (2)$$

Парциальное давление в паровой фазе p_A и p_B кроме, того связано с общим давлением пара P через мольные доли обоих компонентов в паровой фазе Y_A и Y_B .

$$p_A = P Y_A, \quad p_B = P Y_B = P(1 - Y_A) \quad (3)$$

Подставляя эти выражения в уравнение (2) получают

$$\frac{Y_A}{1-Y_A} = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{X_A}{1-X_A}, \quad (4)$$

где $\frac{P_A}{P_B} = \alpha$. Тогда уравнение примет вид:

$$\frac{Y_A}{1-Y_A} = \alpha \frac{X_A}{1-X_A}, \quad (4)$$

если опустить индексы, уравнение примет следующий вид:

$$\frac{Y}{1-Y} = \alpha \frac{X}{1-X}, \quad (5)$$

α – *относительная летучесть* компонентов.

Относительная летучесть α – это отношение упругостей паров чистых компонентов.

Уравнение (5) представляет зависимость между относительными концентрациями легкокипящего компонента в парах и в жидкости. Пар и жидкость различны по составу только тогда, когда $\alpha > 1$. В этом случае возможно разделение компонентов при перегонке. При ректификации бинарной смеси осуществляется многократное испарение и конденсация. При испарении бинарной содержащей X более летучего компонента, концентрация его в паре возрастает в соответствии с уравнением (5) до Y_1 :

$$\frac{Y_1}{1-Y_1} = \alpha \frac{X_1}{1-X_1} \quad (6)$$

При полной конденсации этого пара концентрация летучего компонента, естественно, сохраняется и в дистилляте, в результате образуется новая жидкая фаза с концентрацией того же компонента $X_2=Y_1$

$$\frac{Y_1}{1-Y_1} \xrightarrow{\text{конденсация}} \frac{X_2}{1-X_2} = \alpha \frac{X_1}{1-X_1} \quad (7)$$

Если испарять полученную жидкость во второй раз, то состав образующегося при этом пара будет отвечать содержанию этого компонента Y_2 :

$$\frac{Y_2}{1-Y_2} = \alpha \frac{X_2}{1-X_2} = \alpha \cdot \alpha \frac{X_1}{1-X_1} = \alpha^2 \frac{X_1}{1-X_1}. \quad (8)$$

Для n-кратного повторения процесса испарения и конденсации получают соотношение

$$\frac{Y_n}{1-Y_n} = \alpha^n \frac{X_1}{1-X_1} \quad (9)$$

При этом достигается разделяющее действие, пропорциональное показателю степени. Это все можно понять на примере тарельчатой колонки. Теоретической тарелкой называют некоторую единицу колонки, где обогащение легколетучим компонентом соответствует термодинамическому равновесию между паром и жидкостью. Число теоретических тарелок, необходимых для разделения бинарной смеси, выражается в уравнение (9) показателем степени, оно может быть рассчитано, если решить уравнение относительно «n» для смеси исходного и желаемого состава.

Если $\alpha=1$ (5) приводит к прямой $Y=X$, которая проходит через начало координат и имеет тангенс угла наклона, равный 1 (рис. 12) Для $\alpha>1$ получаются кривые, причем их кривизна увеличивается с ростом α .

Изменение концентрации вещества в процессе ректификации, соответствующее уравнениям (8) и (9) можно установить и графически с помощью кривой равновесия на диаграмме X-Y (рис. 12). При испарении бинарной смеси исходного состава X_1 получается пар состава Y_1 , при охлаждении которого образуется конденсат того же состава X_2 . Этот конденсат (X_2) при повторном дает пар состава Y_2 , а после конденсации новый конденсат состава X_3 . Таким образом, рассуждения соответствуют как бы движению «ступеньками» между прямой с углом наклона 45° и кривой равновесия до тех пор, пока не придем необходимому составу дистиллята. Число таких ступенек и дает число теоретических тарелок, необходимое для разделения смеси. Очевидно, что их число тем меньше, чем больше α .

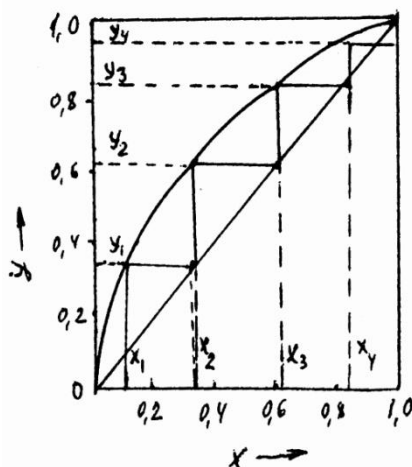


Рис. 12. Графическое определение числа теоретических тарелок

Поскольку каждая кривая равновесия вблизи $X=1$ (100% разделение) всегда близко прилагает к прямой с наклоном 45° , для достижения высокой чистоты дистиллята необходимо большое число теоретических тарелок.

Предшествующие рассуждения относятся только к такому случаю, когда при ректификации дистиллят не удаляется из системы, а напротив, весь конденсат вновь возвращается в ректификационную колонку (полное флегмирование). Однако на практике эти равновесия постоянно нарушаются, причем часть конденсата уходит в виде дистиллята. В качестве флегмы противотоком к парам в колонку стекает только оставшаяся часть конденсата. В ректификационной колонне таким образом устанавливается следующий баланс – общее количество жидкости, перешедший в пар, равно сумме масс флегмы и дистиллята

$$G+R=D. \quad (10)$$

Для того, чтобы отсюда найти абсолютные количества отдельных компонентов следует умножит количества жидкости, перешедший в пар, флегмы и дистиллята на соответствующие мольные доли:

$$G_y = R_x + D_{x_D}, \quad (11)$$

где Y – концентрация легколетучего компонента в паре на некоторой высоте в колонке; X – концентрация этого же компонента в жидкой фазе на той же высоте в колонке; X_D – его концентрация в дистилляте.

Поделив уравнение (10) на (11) получим:

$$y = \frac{R_x}{R + D} + \frac{D_{x_D}}{R + D}. \quad (12)$$

После умножения числителя и знаменателя дробей на величину $1/D$ и введения флегмового числа $v = \frac{R}{D}$ уравнение (12) принимает вид

$$y = \frac{v_x}{1 + v} + \frac{X_D}{1 + v}.$$

График этого выражения – прямая, с тангенсом угла наклона $\frac{v}{1 + v}$, отсекающая на оси ординат отрезок $\frac{X_D}{1 + v}$.

При графическом определении числа теоретических тарелок эту прямую используют вместо прямой с наклоном 45° (см. рис. 12).

«Строить» ступеньки для процесса разделения при этом следует между этой «рабочей» прямой и кривой равновесия. Концентрация X_D является заданной величиной – желательная степень чистоты дистиллята. Рабочая прямая исходит из точки, которая расположена на прямой с наклоном 45° , значение абсциссы в этой точке равно X_D ; наклон рабочей линии определяется флегмовым числом.

Теплообменники. В целях экономии энергии на химических заводах используют тепло отходящих из реакционных аппаратов нагретых газов, жидкостей и твердых тел и энергию сжатых газов и жидкостей, тем самым сокращают непроизводительные потери энергии в окружающую среду. Тепло отходящих нагретых газов используют чаще всего для предварительного нагревания материалов, поступающих в реакционные аппараты, или для получения пара, необходимого в производстве. Для этой цели служат *теплообменники*, называемые *рекуператорами тепла*, и *котлы-утилизаторы*. В рекуператорах тепло отходящих газов передается газам, поступающим в реакционный аппарат, через стенку труб. На рис. 13 показана схема такого теплообменника. Теплообменник имеет обычно цилиндрический корпус, в котором помещены развальцованные трубы. Горячие отходящие газы, поступающие в реакционный аппарат, движутся в межтрубном пространстве.

В регенераторе также происходит теплообмен, но по иному. Регенератор изготавливается из прочного нержавеющей металла, заполняется насадкой в виде решетки из огнеупорного кирпича. В начале через камеру с насадкой пропускают горячие отходящие газы, при этом насадка нагревается, затем горячие газы

отключают и через камеру пропускают холодные газы, которые, нагреваясь, отнимают тепло от насадки. Охлажденную насадку вновь нагревают горячими газами. Таким образом, в камере регенератора непрерывно происходит процесс теплообмена.

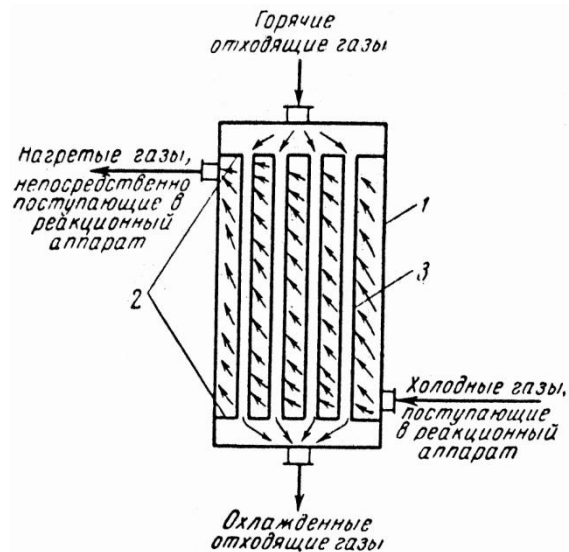


Рис. 13. Схема теплообменника (рекуператора тепла)

Для получения пара в химической промышленности используют котлы-утилизаторы, схема которой приводится на рис. 14.

Как видно из рис. 14 горячие газы движутся по трубам 1, помещенным в корпусе 2. Вода поступает в межтрубное пространство котла через штуцер 3. Полученный пар выводится из котла через влагоотделитель 5 и вентиль 4.

Тепло отходящих газов иногда используют для нагревания воздуха или воды, идущих на отопление заводских зданий и для других целей.

Энергию сжатых газов или жидкостей, отходящих из реакционных аппаратов, используют для вращения колес газовых и водяных турбин.

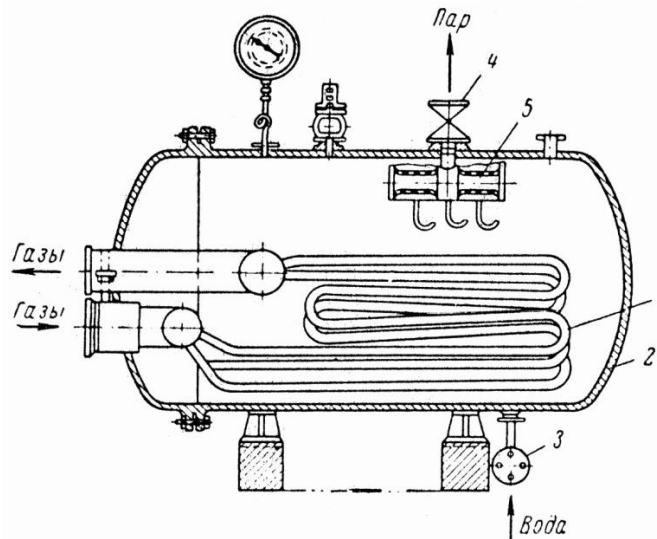


Рис. 14. Котел-утилизатор

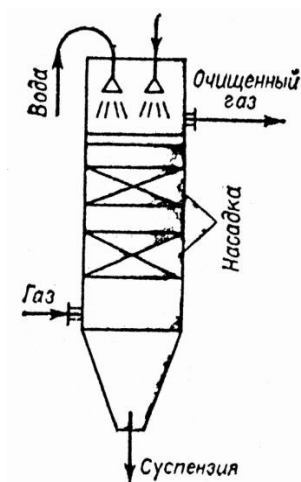


Рис. 15. Насадочный скруббер

Конденсаторы смещения (скрубберы). Теплообмен в этих аппаратах (рис. 15) осуществляется посредством прямого контакта между восходящим потоком паров и орошающей их водой. Обычно их выполняют в виде насадочных или полочных колонн. Нижняя их часть служит водоотделителем. Конденсаторы смещения просты в эксплуатации и недороги, но требуют чистой воды, так как органические примеси (нефтяные продукты, смолистые

вещества) могут привести к окрашиванию конденсата – целевого продукта.

Сепараторы или классификаторы. Классификаторы бывают пневмо- и гидроклассификаторами. В пневмоклассификаторах, иначе называемых воздушными сепараторами, осуществляется разделение сыпучего материала на фракции чаще всего под действием гравитационных и центробежных сил.

Гидроклассификаторы гравитационно-центробежного типа работают по следующему принципу: при вращении газового или жидкостного потока, несущего твердые частицы, более крупные частицы под воздействием центробежной силы

перемещаются к периферии потока, а более легкие – в центр и таким образом происходит разделение фракций.

Холодильники и конденсаторы. Холодильники служат для охлаждения горячих жидкостей. Холодильники различают как прямые и обратные.

Конденсаторы служат для конденсации горячих паров в жидкость. В обоих аппаратах происходит теплообмен между горячими и холодными компонентами.

Лекция 4. Сырье химической промышленности

Для производства химических продуктов в качестве исходных материалов используют сырье, полупродукты (полуфабрикаты), основные материалы и отходы других производств.

Сырьем называют продукты природы, не подвергшиеся еще промышленной переработке. Полупродукты (полуфабрикаты) – это исходные материалы, предварительно подвергшиеся промышленной переработке на данном предприятии. Основными материалами называют исходные материалы, подвергшиеся промышленной переработке не на данном предприятии, а поступающие со стороны (с других предприятий). Отходы – побочные продукты других производств.

В зависимости от уровня развития и совершенствования техники и экономики изменяются требования к сырью. Появляются новые виды сырья, все в большей степени применяют отходы различных производств, преобладающее значение получает комплексное использование сырья, бедных руд и нерудных ископаемых с предварительным их обогащением. Сырьевая база химической промышленности неуклонно расширяется.

Азербайджанская Республика богата по сырьевым ресурсам. В недрах нашей страны имеются богатейшие запасы нефти и природного газа, калийных солей, поваренной соли, сульфата натрия, асбеста, древесины, железные руды, руды марганца, меди, алюминия, цинка, золота, серебра и др. металлов. Все это открывает широчайшие возможности для всестороннего развития химической промышленности в Азербайджане.

Сырье для химической технологии подразделяют на следующие группы:

- 1) минеральное сырье, добываемое из земной коры:
 - а) горючие ископаемые, используемые как химическое сырье и энергетическое топливо: уголь, торф, сланцы, нефть, горючие газы;

б) рудное сырье – горные породы, содержащие металлы, которое можно экономически выгодно извлекать в технически чистом виде (железные руды – магнитный, красный и бурый железняки; руды цветных металлов – медный колчедан, цинковая обманка и т.д.);

в) нерудное сырье – неорганические продукты природы, не являющиеся источником получения металлов, хотя многие виды нерудного сырья содержат в своем составе те или иные металлы; к нерудному сырью относят: поваренную соль и другие хлориды, сульфаты, карбонаты, фосфаты, алюмосиликаты и т.п.;

2) растительное и животное сырье: дерево, хлопок, кожа, шерсть;

3) вода и воздух.

Развитие сырьевой базы решает следующие основные задачи: изыскание и использование более дешевых видов сырья; комплексное использование сырья; замена пищевого сырья минеральным.

Для снижения себестоимости продукции необходимо дешевое сырье. Сырье ценно, когда оно дешево. Ярким примером перехода отдельных химических производств на более дешевый вид сырья является широкое применение природного и попутного газа нефтедобычи для получения водорода в производстве синтетического аммиака и в синтезе многих органических соединений. До недавнего времени основным видом сырья для получения водорода был кокс. Экономические расчеты показали, что себестоимость добычи природного газа (в пересчете на единицу условного топлива) в 12 раз, а нефти в 3,5 раза меньше, чем угля при подземной добыче. Кроме того, природный газ и нефть можно транспортировать более дешевым способом на далекие расстояния по трубам, в то время как для перевозки угля требуется железнодорожный транспорт. Этим объясняется тот факт, что за последнее время резко увеличилась добыча нефти и особенно природного газа.

По агрегатному состоянию различают твердое, жидкое и газообразное сырье, а по химическому составу его делят на неорганическое и органическое.

Принципы обогащения сырья. Сырье стремятся применять в возможно более концентрированном виде по содержанию в нем полезных составных частей, что позволяет интенсифицировать процессы его переработки, повышать производительность аппаратов, уменьшать затраты тепла, пара и т.п. Сырье иногда приходится перевозить на далекие расстояния к месту переработки. Например, апатит (сырье для производства фосфорных удобрений), добываемой в Хибинах на Кольском полуострове, направляется на переработку на большинство суперфосфатных заводов, при этом отдельные заводы расположены за тысячи километров от места добычи апатита. Концентрируя (обогащая) сырье на месте добычи, уменьшают транспортные расходы на перевозку его к месту переработки.

Запасы концентрированного сырья в природе постепенно истощаются. С развитием методов обогащения появилась возможность использовать в промышленности бедные по содержанию полезных компонентов виды сырья. Все это обусловило широкое применение методов обогащения сырья и строительство обогатительных фабрик в местах его добычи.

Если обогащению подвергают твердые материалы (например, горные породы), то получаемый продукт, обогащенный полезной составной частью, называют концентратом, а отходы, содержащие пустую породу, - хвостами.

Нередко в сырье содержится несколько полезных составных частей. Такое сырье до промышленной переработки целесообразно предварительно разделить на отдельные части (фракции), обогащенные тем или иным полезным компонентом, т.е. из сложного сырья получить несколько концентратов. Такое предварительное разделение позволяет полнее использовать все полезные составные части сырья. Обогащению подвергают твердые материалы – разнообразные горные породы, жидкие растворы и газы, причем методы обогащения их принципиально различны.

Твердое минеральное сырье, как правило, не представляет собой какой-либо минерал в чистом виде. Чаще всего в него входят различные минералы, обладающие неодинаковыми физическими и химическими свойствами. Эти свойства; удельный вес, твердость, растворимость, смачиваемость отдельными жидкостями, температура плавления и возгонки, магнитная проницаемость, электропроводность и т.д. – могут быть использованы при разделении сложного минерального сырья на концентраты и хвосты.

Перед обогащением минеральное сырье измельчают для нарушения связи между зёрнами или кристаллами различных минералов, входящих в его состав. Для обогащения твердых минералов применяют следующие основные методы: рассеивание (грохочение), гравитационное разделение, электромагнитную и электростатическую сепарацию (разделение), термическое и химическое разделение, флотацию.

Рассеивание (грохочение) основано на том, что менее прочные (хрупкие) минералы, входящие в состав сырья, при измельчении дробятся на более мелкие зёрна и кристаллы, чем минералы более прочные (вязкие). Если после измельчения сырья, состоящего из минералов различной прочности, просеять через сита с различной величиной отверстий, то с отдельных сит можно получить фракции, обогащенные тем или иным минералом. Применяемые для этой цели сита называют грохотами. Рассеивание (грохочение) применяют и в том случае, когда однородный материал, например уголь или кокс, необходимо разделить по

крупности кусков или зерен.

Грохоты могут быть плоские с небольшим наклоном сита для скольжения крупной фракции и цилиндрические – наклонные вращающиеся барабаны с отверстиями. Плоские грохоты часто снабжают механизмами для сотрясения, вибрации или качания сит, что облегчает прохождение мелких зерен через отверстия.

Гравитационное разделение основано на разной скорости падения частиц, имеющих различную плотность или крупность, в потоке жидкости, чаще всего воды (мокрое обогащение), воздуха или инертного газа (сухое обогащение). На рис. 16 показана принципиальная схема мокрого гравитационного обогащения.

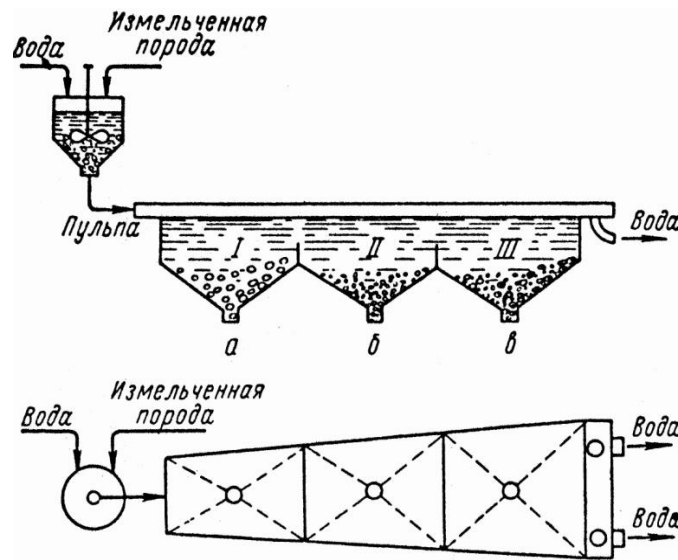


Рис. 16. Принципиальная схема мокрого гравитационного обогащения

Измельченное сырье (горная порода) смешивается с водой в баке с мешалкой и в виде пульпы (взвеси твердого измельченного материала в жидкости) подается в осадительные камеры (корыта) I, II, III с конусообразными днищами (бункерами). Ширина камер постепенно увеличивается, что замедляет движение пульпы при последовательном прохождении ее по камерам и облегчает осаждение твердых взвесей в воде. В камере I осаждаются наиболее тяжелая (крупнозернистая) фракция, в камере II – средняя и в камере III – легкая (мелкозернистая). В классификаторе может быть одна, две, три и более камер, все зависит от того, на сколько фракций необходимо разделить материал. Выгружают фракции из бункеров через отверстия а, б и в. Для мокрого гравитационного обогащения, помимо рассмотренного классификатора, применяют и другие типы аппаратов –

концентрационные столы, отсадочные машины.

Для сухого гравитационного обогащения обычно используют воздушные сепараторы центробежного типа. Схема такого сепаратора показана на рис. 17. Он представляет собой снабженный конусом 2 (внешний цилиндр и конусом 4 (внутренний цилиндр) с конусом 3 (внутренний конус). Во внутренний сепаратора входит крыльчатка 5 приводимые во движение расположенным над тарелки вентилятора внутри воздушные потоки, стрелками.

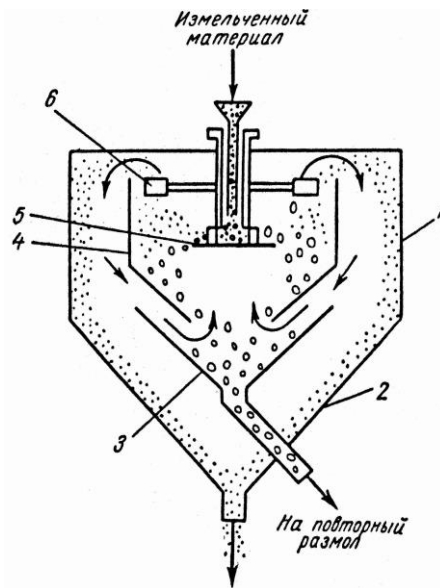


Рис. 17. Схема воздушного сепаратора

цилиндр 1, (внешний цилиндр и конусом 4 (внутренний цилиндр) с конусом 3 (внутренний конус). Во внутренний сепаратора входит крыльчатка 5 приводимые во движение расположенным над тарелки вентилятора внутри воздушные потоки, стрелками. материал, поданный на вращения сечению внутреннего

частицы увлекаются воздушным потоком, создаваемым крыльчаткой вентилятора, и попадают в пространство между внешним и внутренним цилиндрами, где, ударяясь о стенки (теряя скорость движения), опускаются вниз и выводятся из внешнего конуса 2 в виде тонко измельченной фракции. Крупные частицы преодолевают сопротивление воздушного потока и попадают вниз внутреннего конуса 3, откуда они выводятся и направляются на повторный размол.

Электромагнитную сепарацию применяют для отделения магнитно-восприимчивых материалов от немагнитных. Таким образом, можно отделять магнитный железняк, хромистый железняк и другие магнитные минералы от немагнитной, пустой породы. Обычно электромагнитный сепаратор ставят также перед дробилкой для удаления из материалов, поступающих на дробление, стальных предметов, случайно попадающих в них при добыче руды и приводящих к поломке дробилок.

На рис.18 показана принципиальная схема электромагнитного сепаратора. Измельченный материал подается на ленточный транспортер 1, имеющий барабан 2, снабжен электромагнитом 3. При соприкосновении ленты с поверхностью

вращающегося барабана частицы

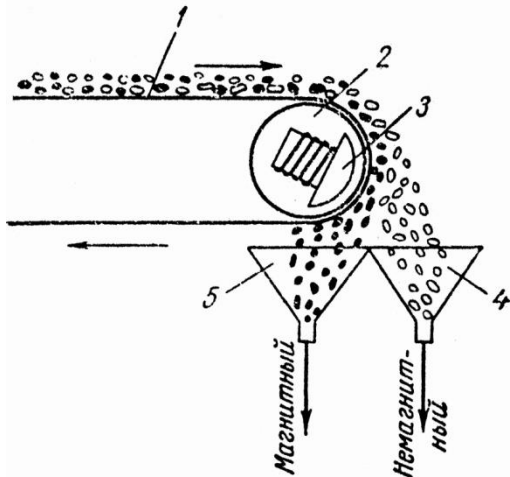


Рис. 18. Принципиальная схема электромагнитного сепаратора

материала, не обладающие магнитной восприимчивостью, ссыпаются с ленты в бункер 4, а частицы магнитного материала, как бы прилипшие к ленте, продолжают двигаться до тех пор, пока лента не пройдет магнитную поверхность барабана и не оторвется от нее.

Ссыпаются частицы с магнитной восприимчивостью в бункер 5.

Электростатической сепарацией разделяют материалы с различной электропроводностью. Барабан электростатических сепараторов снабжают отрицательно заряженным электродом от выпрямителя электрического тока. Частицы минералов, обладающие высокой электропроводностью, при движении ленты по поверхности барабана заряжаются отрицательно и, отталкиваясь от ленты, ссыпаются в бункер, поставленный на некотором расстоянии от барабана, а частицы, не обладающие электропроводностью (диэлектрики), ссыпаются в бункер, расположенный ближе к барабану.

Термическое обогащение основано на различной плавкости материалов, входящих в смесь. Так, серу, имеющую низкую температуру плавления (119°C) по сравнению с пустой породой серной руды (свыше 1000°C), выплавляют из руды в жидком виде.

Химические способы обогащения весьма разнообразны, к ним относятся избирательное растворение, разложение химическими реагентами, обжиг и т.п. наиболее важные из этих методов рассмотрены в главах, посвященных отдельным производствам.



Рис. 19. Принцип разделения частиц не смачиваемого и смачиваемого минерала

Флотационный (всплывной) метод обогащения основан на различной смачиваемости зерен отдельных минералов водой. Если поместить, как показано на рис. 19, на поверхности воды достаточно тонко измельченные частицы несмачиваемого (гидрофобного) минерала А и смачиваемого (гидрофильного) Б, то гидрофобная частица А будет как бы вдавливаясь в жидкость и, не преодолев сил поверхностного натяжения жидкости, останется на ее поверхности. Гидрофильная частица Б быстро обволакивается пленкой жидкости и под влиянием своего веса медленно опускается на дно сосуда. Частицы несмачиваемого минерала (гидрофобные) можно снять с поверхности жидкости и таким образом отделить от частичек смачиваемого минерала, осевших на дно сосуда.

Для успешного ведения процесса флотации необходимо создать условия для неодинаковой смачиваемости водой зерен минералов, подлежащих разделению.

В производственных условиях водная взвесь тонко измельченной горной породы (величина зерен не более 0,2 мм) с флотационными реагентами подается во флотационную машину. Применяют машины двух типов: с механическим перемешиванием пульпы при одновременной подаче воздуха и с воздушным перемешиванием. На рис. 20 показан схематический поперечный разрез флотационной машины с воздушным перемешиванием пульпы. Внутри корытообразного резервуара-камеры 1 имеются вертикально установленные перегородки 2, между которыми расположены трубки 3. По этим трубкам под давлением из коллектора 5 в камеру 1 подается воздух. Воздух перемешивает водную взвесь, и пузырьки его увлекают за собой частицы гидрофобного минерала, всплывающего на поверхность жидкости. Одновременно воздух создает циркуляцию суспензии в камере (показано на рис. 5 стрелками). Для лучшего удержания на поверхности жидкости всплывших частиц гидрофобного минерала в водную взвесь (суспензию) добавляют небольшое количество вещества, образующего пену. В качестве пенообразователей применяют сосновое масло, древесный деготь, некоторые фракции каменноугольной смолы т.п. Пену, удерживающую частицы гидрофобного минерала, снимают с поверхности жидкости через борт камеры в желоб 4, откуда она поступает на сгущение (разрушение пены) и фильтрование. Выделенные из пены частицы минерала сушатся и в виде так называемого концентрата поступают на переработку. Частицы гидрофильного минерала оседают на дно камеры, откуда выводятся в виде

флотационных хвостов.

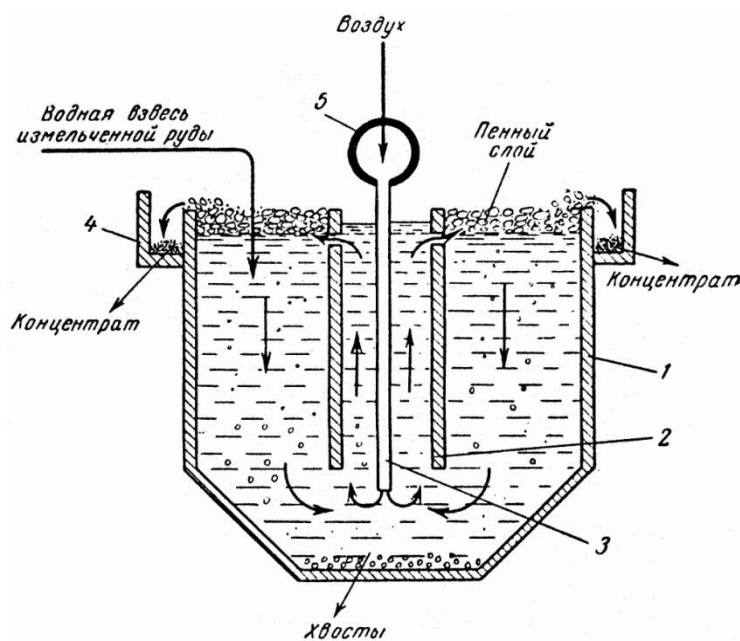


Рис. 20. Флотационная машина с воздушным перемешиванием пульпы

Сравнительно немногие природные минералы обладают плохой смачиваемостью водой, т.е. природной флотуемостью. К ним относятся самородная сера, графит, озокерит, молибденит и др. Подавляющее большинство минералов хорошо смачивается водой, и для их выделения флотацией в суспензию необходимо вводить специальные реагенты, понижающие их смачиваемость. Эти реагенты получили название собиратели или коллекторы. К ним относятся олеиновая кислота, нафтеновые кислоты, ксантогенаты и другие органические вещества. Собиратели покрывают поверхность частиц гидрофильных минералов гидрофобной пленкой, чем и объясняется их всплывание.

В некоторых случаях бывает необходимо затруднить всплывание отдельных минералов. Для этого в суспензию вводят вещества, получившие название подавители или депрессоры. В качестве подавителей применяют щелочи, соли щелочных металлов: цианистые, кремнекислые, сернокислые и др. С помощью этих веществ повышают гидрофильность поверхности минералов и тем самым затрудняют их всплывание.

Применяют и другие реагенты, усиливающие или ослабляющие действие собирателей или подавителей (активаторы, регуляторы и др.)

Таким образом, вводя те или иные флотационные реагенты, можно обеспечить простую, или коллективную флотацию: в концентрат переходит смесь минералов, находящихся в горной породе и близких по смачиваемости, а в хвосты уходит пустая порода. Но можно создавать и такие условия процесса флотации, когда в концентрат будет переходить только какой-либо определенный минерал. Такая флотация называется избирательной или селективной.

Разнообразие флотационных реагентов и их свойств позволяет обогащать и разделять на фракции самые разнообразные горные породы. Расход всех флотационных реагентов обычно не превышает 100 г на 1 т породы. Флотационный метод обогащения и разделения минерального сырья получил широкое применение во всех странах мира.

Жидкие растворы различных веществ обогащают (концентрируют) следующими методами: выпариванием растворителя, добавлением к раствору полезного компонента (донасыщение), выделением из раствора примесей в осадок или переводом их в газообразное состояние (испарение примесей – десорбция).

Газовые смеси обогащают путем разделения их в основном следующими методами: последовательной конденсацией – переводением газов в жидкое состояние при понижении температуры газовой смеси, этот метод разделения основан на различии температур конденсации компонентов газовой смеси (понижение температуры в отдельных случаях сочетают с предварительным сжатием газовой смеси, так как давление повышает температуру конденсации газа); последовательным испарением предварительно переведенной в жидкое состояние газовой смеси; поглощением отдельных газов различными жидкостями (абсорбция) или твердыми веществами (адсорбция) с последующим выделением их из сорбентов в концентрированном виде, этот метод основан на избирательном поглощении сорбентом того или иного газа. Методы концентрирования жидких растворов и разделение газовых смесей широко применяют в химической промышленности.

Энергетика химической промышленности

В химической промышленности протекают процессы, идущие с выделением и с поглощением энергии. Энергия расходуется не только на проведение химических реакций, но и на транспортировку материалов, дробление, грохочение, перемешивание, фильтрацию, сжатие газов и т.п. Показателем энергоемкости является расход энергии на единицу получаемой продукции. Расход энергии в

промышленной практике определяется количеством киловатт-часов, килоджоулей, или же количеством топлива (тонн, килограммов, кубических метров), затраченных на производство весовой или объемной единицы того или иного продукта; например, кВт·ч/т, кДж/кг, т/т, кг/м³ и т.д.

Следует отметить, что химическая промышленность является большим потребителем энергии. В химической промышленности используются разнообразные виды энергии:

Электрическая энергия в химической промышленности применяется на электролиз растворов и расплавов, осуществление электротермических процессов, проведение электромагнитных и электростатических процессов и др. Электрическая энергия широко используется для проведения физических операций: дробления, измельчения, смещения, центрифугирования, работы вентиляторов, компрессоров и т.п.

Тепловая энергия в химической промышленности применяется на нагревание, сушку, выпарку, плавление и т.п. для осуществления физических процессов, не сопровождающихся химическими реакциями.

Световая энергия в химической промышленности реализуется для проведения фотохимических реакций: синтез хлористого водорода из элементов, галогенирования органических соединений и других процессов.

Энергия атомных электростанций находит все большее применение. Получение атомной энергии теперь не представляет трудностей. С увеличением мощности атомных станций стоимость получаемой на них электрической энергии будет близка к стоимости энергии тепловых электростанций.

Источники энергии делят на две группы – невозобновляемые и возобновляемые. К первой группе относят месторождения угля, сланцев, нефти природного газа, ядерное топливо (уран, торий), ко второй – энергию рек, приливов и отливов, ветра, солнца, тепло земных недр и растительное топливо.

Ниже приводится энергетическая ценность различных видов топлива:

Каменный уголь	8 кВт · ч/ кг
Кокс	7,2 кВт·ч/кг
Бурый уголь	2,5 —"—
Торф	4,0 —"—
Коксовый газ	4,8 кВт·ч/м ³

Природный газ 10,6 —"—

Удельный вес минерального топлива в энергетическом балансе мира составляет немногим более 80% общего расхода энергии. На первом месте каменный уголь, затем нефть, природный газ и торф. Из возобновляемых энергоресурсов наибольшее значение имеет растительное топливо (древесина) и гидроэнергия. На основе древесины производят этиловый спирт, витамин С и лимонную кислоту, скипидар и канифоль, витамин А, цитраль и другие душистые вещества.

Следует отметить, что запасы твердого вида топлива, в частности каменного угля в природе значительно превышают запасы нефти. Поэтому каменный уголь – важнейший и стратегический вид топлива для химической промышленности.

Один из определяющих факторов в снижении себестоимости химической продукции является рациональное использование энергии. Критерием экономичного использования энергии служит коэффициент использования энергии. Коэффициент использования энергии ($\eta_э$) – это отношение количества энергии, которое теоретически требует затратить на получение единицы продукта (W_T) к количеству практически затраченной энергии (W_{np}):

$$\eta_э = \frac{W_T}{W_{np}} \cdot 100\% .$$

Степень использования тепла в технологических процессах выражается тепловым к.п.д. (η_T):

$$\eta_T = \frac{Q_T}{Q_{np}} \cdot 100\% .$$

Здесь: Q_T – количество тепла, использованное на осуществление химического процесса; Q_{np} – общее количество затраченного тепла.

Эта величина учитывает лишь количества энергии, а не ее потенциал или работоспособность, зависящую от параметров источника тепла. Поэтому более правильную оценку дает эксергетический к.п.д.:

$$\text{Эксергетический к.п.д.} = \frac{\text{теорет.необходимая эксэргия}}{\text{фактические затраты эксэргии}} ,$$

где эксэргия (или работоспособность) является функцией разности энтальпий и энтропий системы в фактическом состоянии и в условиях окружающей среды (с индексом «0»)

$$\varepsilon = i - i_0 - T_0(S - S_0)$$

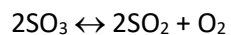
Вопросы экономики энергии и повышения эксергетического к.п.д. становятся все более важными для развития технологии и решаются в разных направлениях. Так, тепло горячих и холодных потоков используют для нагревания или охлаждения, тепло экзотермических реакций или нагретых газов – для выработки пара, давление, получаемое при сжатии, направляют на совершение полезной работы или на частичное разделение веществ; используют также принцип теплового насоса. Новым является комплексный подход к решению проблемы, когда стремятся превратить энерготехнологическую систему и максимально использовать вторичные энергетические ресурсы производства.

Лекция 5. Производство серной кислоты.

Свойства, Применение и способы получения

Свойства. Безводная серная кислота (моногидрат) представляет собой тяжёлую маслянистую жидкость, которая смешивается с водой во всех соотношениях с выделением большого количества тепла. Плотность H_2SO_4 при $0^\circ C$ равна $1,85 \text{ г/см}^3$. Она кипит при $296^\circ C$ и замерзает при $-10^\circ C$. Серной кислотой называют не только моногидрат, но и водные растворы его ($H_2SO_4 + n H_2O$), а также растворы трёхоксида серы в моногидрате ($H_2SO_4 + n SO_3$), называемые олеумом. Олеум на воздухе “дымит” вследствие десорбции из него SO_3 . Чистая серная кислота бесцветна, техническая окрашена примесями в тёмный цвет.

Для производства, транспортировки, применения серной кислоты большое значение имеет изменение температуры плавления и температуры кипения её в зависимости от концентрации. Смесь соответствующая 98,3% H_2SO_4 является озеотропной и имеет единую температуру конденсации паров и кипения жидкости $336,8^\circ C$. Пары H_2SO_4 кислоты при повышении температуры диссоциируют $H_2SO_4 \leftrightarrow H_2O + SO_3$ и выше $400^\circ C$ уже содержат больше молекул SO_3 , чем H_2SO_4 . Дальнейшее нагревания вызывает диссоциацию SO_3



Серная кислота весьма активна. Она растворяет окислы металлов и большинство чистых металлов; вытесняет при повышенной температуре все другие кислоты из солей. Особенно жадно серная кислота соединяется с водой благодаря способности давать гидраты. Она отнимает воду от других кислот, от кристаллогидратов солей и даже

кислородных производных углеводов, которые содержат не воду как таковую, а водород и кислород в сочетании $11 : 0 = 2$. Дерево и другие растительные и животные ткани, содержащие целлюлозу ($C_6H_{10}O_5$)_n, крахмал и сахар, разрушаются в концентрированной серной кислотк; вода связывается с кислотой и от ткани остаётся лишь мелкодисперсный углерод. В разбавленной кислоте целлюлоза и крахмал распадаются с образованием сахаров. При попадании на кожу человека концентрированная серная кислота вызывает ожоги.

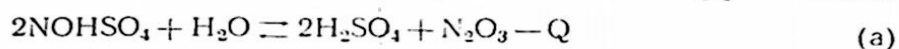
Способы получения H_2SO_4

Ещё в 18 веке серную кислоту получали в незначительных количествах термическим разложением железного купороса $FeSO_4$, поэтому и сейчас один из сортов серной кислоты называется купоросным малсом, хотя уже давно серная кислота не производится из купороса.

В настоящее время серная кислота производится двумя способами: нитрозным, существующим более 200 лет, и контактным, освоенным в промышленности в конце XIX и начале XX в. Контактный способ вытесняет нитрозный (башенный). Первой стадией сернокислотного производства по любому методу является получение двуокиси серы при сжигании сернистого сырья. После очистки двуокиси серы (особенно в контактном методе) ее окисляют до трехокиси серы, которая соединяется с водой с получением серной кислоты. Окисление SO_2 в SO_3 в обычных условиях протекает крайне медленно. Для ускорения процесса применяют катализаторы.

В контактном методе производства серной кислоты окисление двуокиси серы в трехокись осуществляется на твердых контактных массах. Благодаря усовершенствованию контактного способа производства себестоимость более чистой и высококонцентрированной контактной серной кислоты лишь незначительно выше, чем башенной. Поэтому в СССР строятся лишь контактные цехи. В настоящее время свыше 80% всей кислоты производится контактным способом.

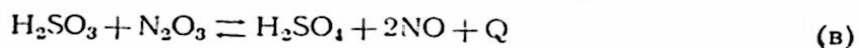
В нитрозном способе катализатором служат окислы азота. Окисление SO_2 происходит в основном в жидкой фазе и осуществляется в башнях с насадкой. Поэтому нитрозный способ по аппаратурному признаку называют башенным. Сущность башенного способа заключается в том, что полученная при сжигании сернистого сырья двуокись серы, содержащая примерно 9% SO_2 и 9—10% O_2 , очищается от частиц колчеданного огарка и поступает в башенную систему, состоящую из нескольких (четырёх — семи) башен с насадкой. Башни с насадкой работают по принципу идеального вытеснения при политермическом режиме. Температура газа на входе в первую башню около 350°C . В башнях протекает ряд абсорбционно-десорбционных процессов, осложненных химическими превращениями. В первых двух-трех башнях насадка орошается нитрозой, в которой растворенные окислы азота химически связаны в виде нитрозилсерной кислоты NOHSO_3 . При высокой температуре нитрозилсерная кислота гидролизует по уравнению



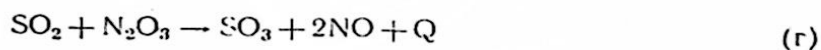
Двуокись серы абсорбируется водой и образует сернистую кислоту:



последняя реагирует с окислами азота в жидкой фазе:



Частично SO_2 может окисляться в газовой фазе:



SO_3 , абсорбируясь водой, также дает серную кислоту:



Оксид азота десорбируется в газовую фазу и окисляется до двуокси азота кислородом воздуха:



Оксиды азота $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ поглощаются серной кислотой в последующих трех-четырёх башнях по реакции, обратной уравнению (а). Для этого в башни подают охлажденную серную кислоту с малым содержанием нитрозы, вытекающую из первых башен. При абсорбции окислов получается нитрозилсерная кислота, участвующая в процессе. Таким образом, оксиды азота совершают кругооборот и теоретически не должны расходоваться. На практике же из-за неполноты абсорбции имеются потери окислов азота. Расход окислов азота в пересчете на HNO_3 составляет 10—20 кг на тонну моногидрата H_2SO_4 . Нитрозным способом получают загрязненную примесями и разбавленную 75—77%-ную серную кислоту, которая используется в основном для производства минеральных удобрений. **Для производства H_2SO_4 основным видом сырья является двуокись серы SO_2**

ПРОИЗВОДСТВО ДВУОКСИ СЕРЫ

Двуокись серы SO_2 — это бесцветный газ, в 2,3 раза тяжелее воздуха, с резким запахом. Чистая (100%-ная) SO_2 при атмосферном давлении и -10°C сжижается. При растворении SO_2 в воде образуется слабая и нестойкая сернистая кислота $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$. Сырьем для производства двуокси серы (а следовательно, и серной кислоты) может служить любое вещество, содержащее серу: как природные материалы, так и промышленные отходы. В природе сера встречается в основном в трех видах: 1) элементарная самородная сера, механически смешанная с другими минералами; 2) сернистые металлы (сульфиды), такие, как пирит FeS_2 , медный колчедан FeCuS_2 , медный блеск Cu_2S , цинковая обманка ZnS , а также PbS , CoS , NiS и др.; 3) сульфаты: гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрит CaSO_4 , а также Na_2SO_4 , MgSO_4 и др.

Свыше 40% серной кислоты производится из газа, полученного обжигом серного колчедана, состоящего из минерала пирита и примесей. Чистый пирит FeS_2 содержит 53,5% S и 46,5% Fe. В серном колчедане содержание серы обычно колеблется от 35 до 50%, железа — от 30 до 40%, остальное составляют сульфиды цветных металлов, углекислые соли, песок, глина и др. Наиболее значительные месторождения серного колчедана имеются на Урале, Кавказе и Среднеазиатских республиках. Серный колчедан часто залегает в смеси с сульфидами цветных металлов, которые являются сырьем для производства меди, цинка, свинца, никеля, серебра и др. Для отделения сульфидов цветных металлов руду измельчают, разделяют флотацией на концентраты сульфидов цветных металлов и так называемые флотационные хвосты, которые состоят главным образом из пирита. Серный колчедан, содержащий мало цветных металлов, доставляется на заводы прямо после добычи в виде кусков различной величины. На сернокислотных заводах колчедан дробят на кусковых и валковых дробилках, а затем обжигают для получения из него двуокси серы.

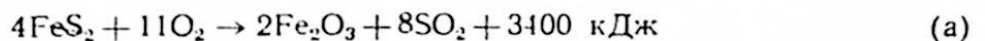
При обжиге концентратов сульфидов меди, цинка и других цветных металлов на металлургических заводах тоже получается двуокись серы, которая используется для производства серной кислоты. Таким образом, производство цветных металлов из сернистых руд комбинируется с производством двуокси серы. Свыше 25% серной кислоты получается из отходящих газов цветной металлургии. Значительная часть сернистых газов в цветной металлургии получается с содержанием SO_2 менее 3%. Для использования в производстве серной кислоты эти газы необходимо концентрировать. Однако на ряде заводов цветной металлургии концентрирование газов еще не производится и они выпускаются в атмосферу. В настоящее время проектируется более полное использование сернистых газов

цветной металлургии. Лучшим сырьем для производства двуокиси серы служит сера, которая выплавляется из природных пород, содержащих серу, а также получается как побочный продукт в производстве меди, при очистке газов и т. п. Сера плавится при 113°C, легко воспламеняется и сгорает в простых по устройству печах. При сжигании серы в воздухе получается газ более высокой концентрации, чем при сжигании колчедана, с меньшим содержанием вредных примесей. Однако стоимость серы в несколько раз выше, чем колчедана, поэтому из нее вырабатывается лишь около 20% серной кислоты в основном на заводах, удаленных от месторождений колчедана.

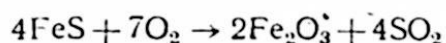
Каменный уголь всегда содержит около 1—3% серы. При сжигании угля в топках сера сгорает и выделяется в виде SO₂ в атмосферу. Разработаны абсорбционно-десорбционные способы обезвреживания дымовых газов, при которых SO₂ извлекается из газа и может быть использована для производства серной кислоты. Однако себестоимость двуокиси серы, извлеченной из дымовых газов, в несколько раз выше, чем полученной обжигом колчедана, поэтому она используется лишь в ничтожной степени. Во всем мире выбрасывается в атмосферу двуокиси серы в 2 с лишним раза больше, чем используется в мировом производстве серной кислоты. При коксовании каменного угля, а также при переработке нефти содержащаяся в них сера частично переходит в газ в виде сероводорода. При очистке газа получают элементарную серу или газообразный сероводород, который сжигают, получая двуокись серы и из нее серную кислоту.

При очистке нефтепродуктов остается кислый гудрон, содержащий серную кислоту. В ряде органических производств получается в виде отхода разбавленная серная кислота, сильно загрязненная органическими примесями. Все эти и им подобные отходы производств, содержащие серную кислоту или ее соли, при нагревании в присутствии восстановителей дают двуокись серы, которую можно перерабатывать на серную кислоту. Рассмотрим производство двуокиси серы обжигом основного сырья — колчедана и затем сжиганием серы.

Обжиг серного колчедана в воздушном потоке производится в печах различной конструкции при атмосферном давлении. Процесс обжига пирита характеризуется суммарным уравнением

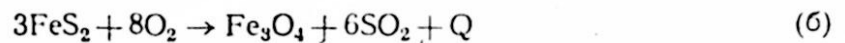


которое применяется при расчетах материального и теплового балансов. Фактически этот необратимый процесс состоит из ряда последовательных и параллельных химических реакций, а также диффузионных стадий, которые и лимитируют общую скорость процесса при высоких температурах. При нагревании колчедана в печи выше 500° С прежде всего происходит диссоциация пирита: $2\text{FeS}_2 \rightarrow 2\text{FeS} + \text{S}_2$. Сера быстро сгорает в газовой фазе: $\text{S}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2$. Сульфид железа окисляется по уравнению



В действительности, ниже 600° С окисление происходит через образование сульфатов железа в качестве промежуточных соединений, а при более высоких температурах сначала образуется FeO, а затем уже Fe₃O₄ или Fe₂O₃. Во всех случаях при окислении сульфидов образуется пленка окислов железа, и дальнейшее выгорание серы лимитируется обычно скоростью диффузии кислорода воздуха к неокисленному ядру FeS и обратной диффузией двуокиси

серы из глубины частицы. Именно этот процесс так называемой внутренней диффузии и лимитирует общую скорость обжига колчедана. От 5 до 10% всей серы колчедана переходит в газ в виде SO_3 . Трехокись серы получается вследствие окисления SO_2 при каталитическом действии огарка, а также за счет разложения сульфатов, которые могут содержаться в колчедане или образуются при окислении пирита. При высоких температурах выходящего из печи огарка и при малом избытке кислорода, например, в печах кипящего слоя суммарный процесс обжига пирита характеризуется уравнением



При обжиге окисляются также сульфиды других металлов, содержащихся в колчедане, разлагаются карбонаты, в газовую фазу из сырья поступают также As_2O_3 , SeO_2 и вся влага колчедана. Окислы железа, сульфаты и окислы других металлов, кварц и алюмосиликаты, а также неокисленный FeS составляют огарок. В огарке остается от 0,5 до 2% серы.

Движущая сила процесса возрастает с увеличением содержания FeS_2 в колчедане и с повышением концентрации кислорода в газовой смеси. Её увеличение достигается обогащением колчедана (отделения примесей от FeS_2) методом флотации, а также применением для обжига воздуха, обогащённого кислородом. Однако эти способы ускорения процесса требуют больших затрат и применяются редко.

Обычно применяют избыток воздуха в 1,2 – 1,8 раза по сравнению со стехиометрическим по уравнению (а) или (б). Основные реакции в условиях обжига необратимы, поэтому

методы смещения равновесия здесь неприменимы.

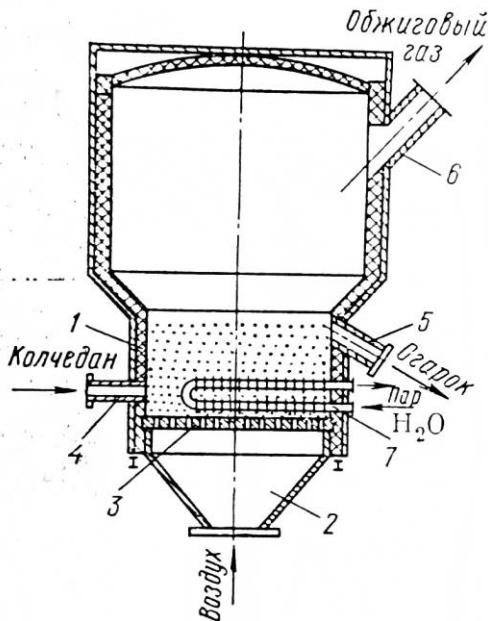


Рис. а Печь для обжига колчедана в кипящем (взвешенном) слое:

1 — камера горения; 2 — бункер; 3 — решетка; 4 — шнек для подачи колчедана; 5 — патрубок для выхода огарка; 6 — газоход для отвода обжигового газа; 7 — холодильник (секция парового котла)

Печи для обжига колчедана применяются в бывшем СССР трех типов: 1) механические полочные, в которых колчедан перемешивается в слое, 2) пылевидного обжига с распылением колчедана в потоке воздуха и 3) со взвешенным (кипящим) слоем колчедана. В печах 2-го и 3-го типов достигается максимальное развитие поверхности соприкосновения, которая равна всей поверхности частиц.

Механические полочные печи являются универсальными для обжига любого сыпучего сернистого сырья. В них обжигают флотационный и рядовой серный колчедан, сульфидные руды цветных металлов и серосодержащую газоочистительную массу. При обжиге колчедана получается газ, содержащий в среднем SO₂ 9%, O₂ 9%, N₂ 82% *. Выходящий из печи огарок содержит в среднем 2% невыгоревшей серы. Интенсивность работы печей составляет в среднем 225 кг обожженного колчедана на 1 м² сводов печи в сутки или около 185 кг на 1 м³ объема печи в сутки **. При слоевом сжигании флотационный колчедан легко спекается в куски, поэтому в печи недопустима темпе-

ратура выше $850-900^{\circ}\text{C}$ в зависимости от наличия легкоплавких примесей в колчедане. Высокая температура вызывает также коррозию и поломки чугуных зубьев, гребков и даже вала печи.

Механические печи сложны в устройстве, малоинтенсивны, дороги в эксплуатации, не обеспечивают достаточного выжигания серы из колчедана и высокую концентрацию сернистого газа и поэтому вытесняются печами других типов.

Печи пылевидного обжига применяются для обжига сухого флотационного колчедана. Обжигающиеся в полете мелкие частицы колчедана омываются со всех сторон воздухом и поэтому интенсивнее сгорают и труднее спекаются, чем в полочных печах. В печи допустима температура до 1100°C . Это позволяет подавать в печи меньший (чем в полочных) избыток воздуха. В результате получается газ, содержащий до 13% SO_2 , а в огарке остается 1—1,5% S. При простом устройстве интенсивность работы печей составляет $700-1000\text{ кг/м}^3\cdot\text{сут}$. Тепло газов, выходящих с температурой 1000°C , используется в котлах-утилизаторах для получения пара.

Недостатками этих печей, препятствующими их широкому распространению, являются, во-первых, необходимость применения флотационного колчедана с малой влажностью и без больших колебаний содержания серы. При изменении состава колчедана резко колеблется состав газа; влажный колчедан забивает форсунку и нарушает работу печи; во-вторых, запыленность газа составляет обычно более 100 г/м^3 против, примерно, 10 г/м^3 в механических печах.

Печи со взвешенным (кипящим) слоем (рис а) применяются для обжига флотационного и рядового колчедана и других сульфидных руд. В отличие от механических печей в печах кипящего слоя (КС) нельзя сжигать материал, сильно различающийся по размеру частиц (в одной и той же печи), так как скорость воздуха, соответствующая взвешиванию зерен, примерно пропорциональна их размеру и для крупных частиц рядового колчедана она в десятки раз больше, чем для частиц флотационного. В печах КС при полном обтекании воздухом частиц концентрация их в объеме выше, чем в печах пылевидного обжига, поэтому выше интенсивность работы печей, составляющая 1000—1800 кг/м³ · сут. При этом можно получать газ, содержащий до 15% SO₂ при 0,5% S в огарке. Для использования тепла реакции трубы паровых котлов-утилизаторов устанавливают как в потоке газа, так и непосредственно в кипящем слое, где коэффициент теплоотдачи много выше, чем от газа. Съем пара выше, чем в печах пылевидного обжига, и достигает 1,3 т на 1 т колчедана. Температура одинакова во всем слое; путем отвода тепла она поддерживается на уровне 800° С. Запыленность газа в печах КС еще больше, чем при пылевидном обжиге. Благодаря большой интенсивности работы при высокой концентрации SO₂ в газе и лучшем выгорании серы из колчедана печи кипящего слоя вытеснили полочные печи в сернокислотной промышленности и цветной металлургии.

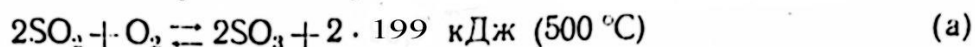
Очистка газов от пыли, уносимой потоком газа из печей, необходима для того, чтобы пыль не засоряла последующую аппаратуру и не загрязняла кислоту. В газах, выходящих из печей, содержится огарковой пыли от 10 до 300 г/м³. Грубая очистка газов производится в циклонах, или инерционных пылеуловителях, которые устанавливаются после печей КС и пылевидного обжига, дающих сильно запыленные газы. После грубой очистки газ проходит под трубами парового котла, производящего пар высоких параметров. Более полная очистка газа до содержания в нем пыли 0,1 г/м³ производится в электрофильтрах.

КОНТАКТНЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Контактным способом производится большое количество сортов серной кислоты, в том числе олеум, содержащий 20% свободной SO₃, купоросное масло (92,5% H₂SO₄ и 7,5% H₂O), аккумуляторная кислота, примерно такой же концентрации, как и купоросное масло, но более чистая. Контактный способ производства серной кислоты включает три стадии: 1) очистку газа от вредных

для катализатора примесей, 2) контактное окисление двуокиси серы в трехокись, 3) абсорбцию трехокиси серы серной кислотой. Главной стадией является контактное окисление SO_2 в SO_3 ; по названию этой операции именуется и весь способ.

Контактное окисление двуокиси серы является типичным примером гетерогенного окислительного экзотермического катализа. Это один из наиболее изученных каталитических синтезов. В бывшем СССР наиболее основательные работы по изучению окисления SO_2 в SO_3 и разработке катализаторов проведены Г. К. Боресковым. Равновесие обратимой реакции



в соответствии с принципом Ле-Шателье сдвигается в сторону образования SO_3 при понижении температуры и повышении давления; соответственно увеличивается равновесная степень превращения SO_2 в SO_3 :

$$x_p = \frac{G^*}{G_{\text{max}}} = \frac{p_{\text{SO}_3}^*}{p_{\text{SO}_2}^* + p_{\text{SO}_3}^*}, \quad (\text{I.4})$$

где G^* — количество SO_3 , полученное в состоянии равновесия; G_{max} — наибольшее количество SO_3 , которое могло бы получиться при полном превращении SO_2 в SO_3 по реакции (a); $p_{\text{SO}_2}^*$ и $p_{\text{SO}_3}^*$ — равновесные парциальные давления SO_2 и SO_3 или равновесные объемные концентрации *.

Повышение давления увеличивает и скорость реакции (a).

Для обычных газов смесей (7% SO_2 и 11% O_2) ниже 450°C константа равновесия достаточно велика, чтобы обеспечить $x_p > 97\%$; при повышении температуры выше 450°C K_1 и x_p быстро снижаются. Однако на первых стадиях окисления даже в присутствии активных катализаторов необходимо повышать температуру выше 450°C для увеличения скорости реакции. Открыты сотни веществ, ускоряющих реакцию окисления SO_2 , но были применены в производстве лишь три лучших катализатора: 1) металлическая платина, 2) окись железа, 3) пятиокись ванадия.

Наиболее активным катализатором является платина, однако она вышла из употребления вследствие дороговизны и легкой отравляемости примесями обжигового газа, особенно мышьяком. Окись железа дешевая, не отравляется мышьяком, но при обычном составе газа (7% SO_2 и 11% O_2) она проявляет каталитическую активность только выше 625°C , т. е. когда $x_p < 70\%$, и поэтому применялась лишь для начального окисления SO_2 до достижения x_p 50—60%. Ванадиевый катализатор менее активен, чем платиновый, но дешевле и отравляется соединениями мышьяка в несколько тысяч раз меньше, чем платина; он оказался наиболее рациональным и только он применяется в производстве серной кислоты. Ванадиевая контактная масса содержит в среднем 7% V_2O_5 ; активаторами являются оксиды щелочных металлов, обычно применяют активатор K_2O ; носителем служат пористые алюмосиликаты. Обычные ванадиевые контактные массы представляют собой пористые гранулы, таблетки или кольца. При катализе окись калия превращается в $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, а контактная масса в общем представляет собой пористый носитель, поверхность пор которого смочена пленкой раствора пятиоксида ванадия в жидком пиросульфате калия.

Ванадиевая контактная масса эксплуатируется при $400\text{—}600^\circ\text{C}$. При увеличении температуры выше 600°C начинается необратимое снижение активности катализатора вследствие спекания активных компонентов с образованием неактивных соединений, не растворимых в пиросульфате калия. При понижении температуры активность катализатора резко снижается вследствие превращения V^{5+}

в V^{4+} с образованием малоактивного сульфата ванадила $VOSO_4$. Это процесс обратимый и чем больше соотношение $SO_2 : O_2$ в газе, тем выше температура образования $VOSO_4$, т. е. температура зажигания t_z . В производственных условиях на конечных стадиях окисления SO_2 , когда $O_2 : SO_2 > 30$, $t_z < 400^\circ C$, а при первых стадиях окисления при переработке концентрированных газов достигает $500^\circ C$. Для обычного газа, содержащего 7% SO_2 и 11% O_2 , температура зажигания на начальной стадии окисления составляет около $440^\circ C$. При этой температуре энергия активации резко падает от $E = 188$ кДж/г-моль SO_3 (на сульфате ванадила) до 92 кДж/г-моль SO_3 (на $V_2O_5 + K_2O$).

Процесс катализа складывается из стадий: 1) диффузии реагирующих компонентов из ядра газового потока к гранулам, а затем в порах контактной массы; 2) сорбции кислорода катализатором (передача электронов от катализатора к атомам кислорода); 3) сорбции молекул SO_2 с образованием комплекса $SO_2 \cdot O \cdot$ катализатор; 4) перегруппировки электронов с образованием комплекса $SO_3 \cdot$ катализатор; 5) десорбции SO_3 и 6) диффузии SO_3 из пор контактной массы и от поверхности зерен. При крупных гранулах контактной массы суммарная скорость процесса определяется диффузией реагентов (1-я и 6-я стадии). Обычно стремятся получать гранулы не более 5 мм в поперечнике; при этом процесс идет на первых стадиях окисления в диффузионной, а на последних (при $x > 80\%$) в кинетической области.

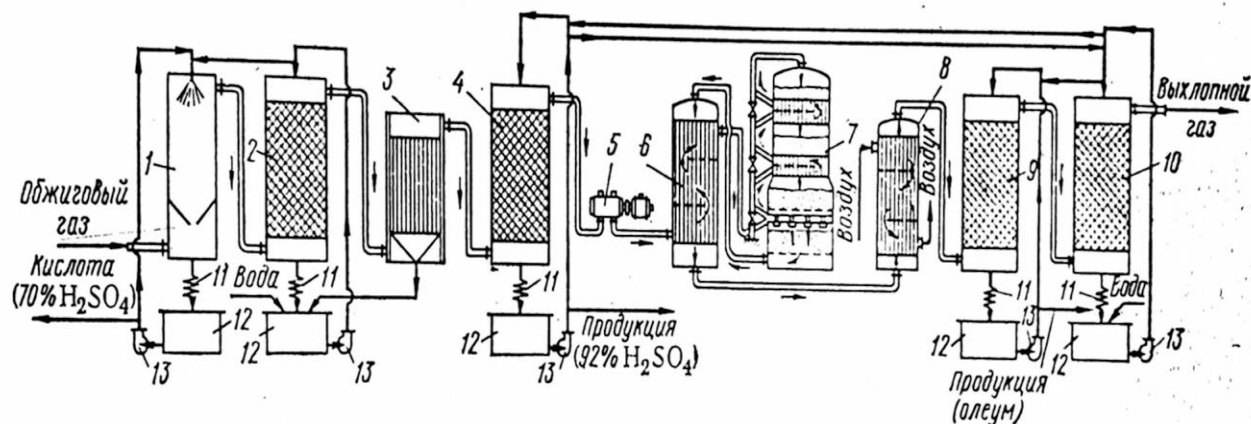


Рис. 7. Схема производства серной кислоты контактным способом:

1 — 1-я промывная башня; 2 — 2-я промывная башня с насадкой; 3 — мокрый электрофильтр; 4 — сушильная башня с насадкой; 5 — турбокомпрессор; 6 — трубчатый теплообменник; 7 — контактный аппарат; 8 — трубчатый холодильный аппарат газа; 9, 10 — абсорбционные башни с насадкой; 11 — холодильники кислоты; 12 — сборники кислоты; 13 — центробежные насосы

Наиболее лёгкий теплоотвод и наивысшая активность катализатора достигаются в контактных аппаратах с четырьмя-пятью кипящими слоями катализатора и с холодильниками, помещёнными непосредственно в слоях катализатора.

Вследствии разрушения и слеживания гранул, загрязнения слоя, отравления катализатора соединениями мышьяка и температурной порчи его при случайных нарушениях режима ванадиевая контактная масса заменяется в среднем через 4 года. Если же нарушена очистка газа, получаемого обжигом колчедана, то работа контактного аппарата нарушается вследствие отравления первого слоя контактной массы через несколько суток. Для сохранения активности катализатора применяется тонкая очистка газа мокрым способом.

Принципиальная технологическая схема производства серной кислоты контактным способом представлена на рис. 7. Обжиговый газ после грубой очистки от пыли в огарковых электрофильтрах при 300°C поступает в полую промывную башню, где разбрызгивается холодная серная кислота (~ 75% - ная H_2SO_4). При охлаждении газа имеющиеся в нём трёхокись серы и пары воды конденсируются окись мышьяка. Образуется мышьяковокислотный туман, который частично улавливается в первой башне и во второй башне с керамиковой насадкой. Одновременно улавливаются остатки пыли, селен и др. примеси. Образуется грязная серная кислота (до 8% от общей выработки), которую выдают как нестандартную продукцию. Окончательная очистка газа от трудноуловимого мышьяковокислотного тумана производится в мокрых электрофильтрах, которые устанавливают последовательно (2 или 3). Принцип действия мокрых электрофильтров таков же, как и сухих. Капельки тумана осаждаются на трубчатых осадительных электродах, изготовленных из свинца или пластмассы "АТМ", и стекают вниз. Очистка газа завершается осушкой его от паров воды купоросных масел в башне с насадкой. Обычно устанавливают последовательно две сушильные башни. Башни, газоходы и сборники кислоты в отделении очистки обычно устанавливают стальные, футерованные кислотоупорным кирпичом или диабазовой плиткой.

Сухая двуокись серы и трёхокись серы не агрессивны, поэтому всю последующую аппаратуру вплоть до моногидратного абсорбера можно монтировать из обычной углеродистой стали без защиты от коррозии. Большое количество аппаратуры создаёт значительное сопротивление потоку газа (до 2 м вод.ст.), поэтому для транспортировки газа устанавливается турбокомпрессор. Компрессор просасывая газ из печей через всю аппаратуру, нагнетает его в контактный узел. Контактный узел состоит из контактного аппарата, кожухотрубного теплообменника и не показанного на рис. 7. огневого пускового подогревателя газа. В теплообменнике пускового подогревателя газ нагревается перед поступлением в аппарат при пуске или при падении температуры в аппарате ниже нормы. Обычно применяются полочные контактные аппараты. Такой аппарат имеет цилиндрический корпус диаметром от 3 до 12 и высотой 10-25 м. Внутри корпуса установлены четыре-пять решёток со слоем гранул контактной массы на каждой из

них. Между слоями слоями контактной массы установлены промежуточные трубчатые или коробчатые теплообменники. Свежий газ подогревается за счёт тепла прореагировавшего горячего газа сначала во внешнем теплообменнике, потом он частично или полностью проходит для подогрева последовательно три-четыре внутренних теплообменника, при 440-450 °С поступает в первый слой контактной массы. Эта температура регулируется открыванием задвижек на байпасном газоходе. Главное назначение внутренних теплообменников – охлаждение частично окислённого и разогретого в слое катализатора газа таким образом, чтобы режим ступенчато приближался к кривой оптимальных температур.

На рис. представлен современный контактный аппарат с выносными теплообменниками производительностью 1000 т/сут H_2SO_4 . Диаметр контактного аппарата 12, общая высота 22 м. Контактные аппараты с неподвижным слоем катализатора с достаточной для практических целей точностью можно рассчитать как адиабатические реакторы идеального вытеснения.

Для окисления двуокиси серы повышенной концентрации рационально применять контактные аппараты с кипящими слоями катализатора

Для уменьшения содержания SO_2 в отходящих газах широко применяется способ двойного контактирования, сущность которого состоит в том, что окисление SO_2 на катализаторе осуществляется в два этапа. На первом этапе степень превращения составляет около 0,90. Перед вторым этапом контактирования из газа выделяют трехокись серы; в результате в оставшейся газовой смеси увеличивается соотношение $\text{O}_2 : \text{SO}_2$, а это повышает равновесную степень превращения (x_p). В результате в одном или двух слоях контактной массы второго этапа контактирования достигают степени превращения оставшейся двуокиси серы 0,95—0,97. Общая же степень превращения составляет 0,995—0,997, а содержание SO_2 в отходящих газах снижается до 0,003%. При двойном контактировании газ нагревается от 50 до 420—440° С два раза — перед первой и перед второй стадией контактирования, поэтому начальная концентрация двуокиси серы должна быть выше, чем при однократном контактировании.

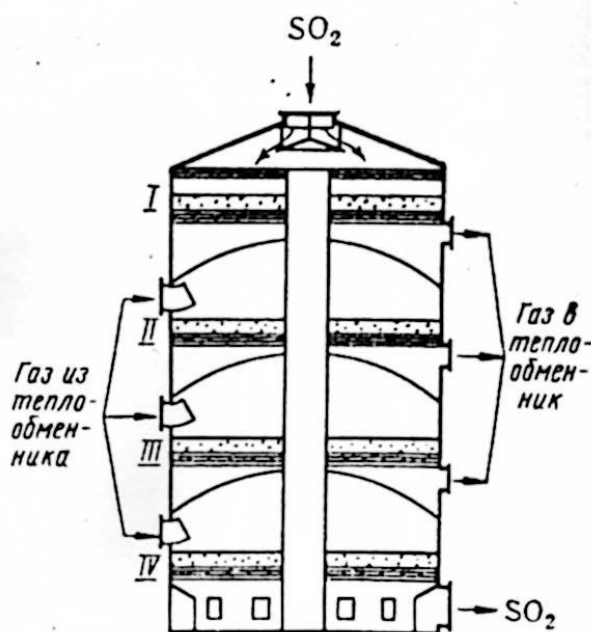


Рис. Контактный аппарат с выносными теплообменниками:

I—IV — слои контактной массы

Абсорбирую трёхокиси серы по уравнению реакции ;



обычно проводят в башнях с насадкой, так как барботажные или пенные абсорберы при большей интенсивности работы обладают повышенным гидравлическим сопротивлением. Если парциальное давление водяных паров над поглощающей кислотой значительно, то SO_3 соединяется с H_2O в газовой фазе и образует мельчайшие капельки трудноуловимого сернокислотного тумана. Поэтому абсорбцию ведут концентрированными кислотами. Наилучшей по абсорб-

ционной способности является кислота, содержащая 98,3% H_2SO_4 и обладающая ничтожно малой упругостью как водяного пара, так и SO_3 . Однако за один цикл в башне невозможно закрепление кислоты с 98,3% до стандартного олеума, содержащего 18,5—20% свободной трёхокиси серы. Ввиду большого теплового эффекта абсорбции при адиабатическом процессе в башне кислота разогревается и абсорбция прекращается. Поэтому для получения олеума абсорбцию ведут в двух последовательно установленных башнях с насадкой: первая из них орошается олеумом, а вторая — 98,3%-ной серной кислотой. Для улучшения абсорбции охлаждают газ и кислоту, поступающую в абсорбер, при этом увеличивается движущая сила процесса. Во всех башнях контактного производства, включая и абсорберы, количество орошающей кислоты во много раз больше, чем нужно для поглощения компонентов газа (H_2O , SO_3), и определяется тепловым балансом. Для охлаждения циркулирующих кислот устанавливаются обычно оросительные холодильники, в трубах которых, орошаемых снаружи холодной водой, протекает охлаждаемая кислота.

Контактное производство серной кислоты — это крупномасштабное непрерывное, механизированное производство. В настоящее время проводится комплексная автоматизация контактных цехов. *Расходные коэффициенты* при производстве серной кислоты из колчедана на 1 т моногидрата H_2SO_4 составляют примерно: условного (45% S) колчедана 0,82 т, электроэнергии 82 кВт-ч, воды 50 м³. Себестоимость кислоты составляет 14—16 руб. за 1 т, в том числе стоимость колчедана составляет в среднем почти 50% от всей стоимости кислоты. Уровень механизации таков, что зарплата основных рабочих составляет лишь около 5% себестоимости кислоты. При применении контактных аппаратов со взвешенным слоем катализатора целесообразно производить и перерабатывать газ концентрацией 11—12% SO_2 и 10—9% O_2 , что сильно уменьшает объемы аппаратуры и дает экономию электроэнергии на работу турбокомпрессора и насосов. Важнейшие тенденции развития производства серной кислоты типичны для многих химических производств. 1. Увеличение мощности аппаратуры при одновременной комплексной автоматизации производства. 2. Интенсификация процессов путем применения реакторов кипящего слоя (печи и контактные аппараты КС) и активных катализаторов, производства и переработки концентрированной двуокиси серы с использованием кислорода. 3. Разработка энерго-технологических схем с максимальным использованием тепла экзотермических реакций, в том числе циклических и схем под давлением. 4. Увеличение степеней превращения на всех стадиях производства для снижения расходных коэффициентов по сырью и уменьшению вредных выбросов. 5. Использование сернистых соединений (S , SO_2 , SO_3 , H_2S) из технологических и отходящих газов, а также жидких отходов других производств. 6. Обезвреживание отходящих газов и сточных вод.

Применение H_2SO_4

Высокая активность серной кислоты в сочетании со сравнительно небольшой стоимостью производства предопределили громадные

масштабы и чрезвычайное разнообразие её применения. Трудно найти такую отрасль народного хозяйства в которой не употреблялась бы в тех или иных количествах серная кислота или производённые из неё продукты. Крупнейшим потребителем серной кислоты является производство минеральных удобрений : суперфосфата сульфата аммония и др. Многие кислоты (например, фосфорная, уксусная, соляная) и соли производятся в значительной части при помощи серной кислоты. Серная кислота широко применяется в производстве цветных и редких металлов. В металлообрабатывающей промышленности серную кислоту или её соли применяют для травления стальных изделий перед их окраской, лужением, никелированием, хромированием и т.п. Значительные количества серной кислоты затрачиваются на очистку нефтепродуктов. Получение ряда красителей (для тканей) , лаков и красок (для зданий и машин) , лекарственных веществ и некоторых пластических масс также связано с применением серной кислоты. При помощи серной кислоты производятся этиловый и другие спирты, некоторые эфиры, синтетические моющие средства, ряд ядохимикатов для борьбы с вредителями сельского хозяйства и сорными травами. Разбавленные растворы серной кислоты и её солей применяют в производстве искусственного шёлка, в текстильной промышленности для обработки волокна или тканей перед их крашением, а также в других отраслях лёгкой промышленности. В пищевой промышленности серная кислота применяется при получении крахмала, патоки и ряда других продуктов. Транспорт использует свинцовые серноокислотные аккумуляторы. Серную кислоту используют для осушки газов и при концентрировании кислот. Наконец, серную кислоту применяют в процессах нитрования и при производстве большей части взрывчатых веществ.

При нитровании, а также в производстве этилового спирта из этилена, при концентрировании азотной кислоты и в ряде других процессов применяют кислоту концентрацией от 92 до 98% H_2SO_4 , а выводят из

процесса разбавленную 50-80% - ную кислоту. Такую кислоту концентрируют выпариванием воды.

Лекция 9. Подготовка нефти к переработке

Добываемая из недр земли нефть, помимо растворенных в ней газов, содержит некоторое количество примесей – частицы песка, глины, кристаллы солей и воду. Содержание твердых частиц в нефти не превышает 1,5%, а количество воды может изменяться в широких пределах. В некоторых скважинах жидкость, получаемая из пласта, содержит 90% H₂O и только 10% нефти.

Для перекачки по магистральным нефтепроводам принимают нефть, содержащую не более 1% воды. В нефти, поступающей на переработку, должно быть не более 0,3% воды. Присутствие в нефти механических примесей затрудняет ее транспортирование по трубопроводам и переработку, вызывает эрозию внутренних труб нефтепроводов и образование отложений в теплообменниках, печах и холодильниках.

Находящиеся в нефти в виде кристаллов соли NaCl, MgCl₂, CaCl₂ ведут себя различно. В результате гидролиза некоторых солей образуется HCl, который может вызывать коррозию нефтяной аппаратуры. Содержание солей в нефти, поставляемой на нефтеперерабатывающий завод, должно быть не более 50 мг/л, а в нефти, направляемой на перегонку – не более 5 мг/л.

От основного количества воды и твердых частиц нефть освобождают путем отстаивания в резервуарах на холоде или при подогреве. Окончательно их обезвоживают и обессоливают на специальных установках.

В настоящее время широкое распространение получили установки ЭЛОУ, предназначенные для обезвоживания и обессоливания нефтей. Установка имеет пропускную способность 7 млн. т нефти в год. Обработанная нефть содержит 5-10 мг/л солей, что позволяет нефтеперегонной установке работать без остановки на ремонт не менее двух лет. После предварительной очистки нефть поступает на нефтеперерабатывающие заводы для первичной и вторичной переработки. К первичной переработке относят процессы разделения нефти на фракции. Ко вторичным методам относят процессы деструктивной переработки нефти и очистки нефтепродуктов. Процессы деструктивной переработки нефти предназначены для изменения ее химического состава

путем термического и каталитического воздействия. При помощи этих методов удается получить нефтепродукты заданного качества и в больших количествах. На современных нефтеперерабатывающих заводах основным первичным процессом служит разделение нефти на фракции, т.е. ее перегонка.

Различают перегонку с однократным, многократным и постепенным испарением. При заводской перегонке нефти отбирают следующие дистилляты: бензиновый н. к. 170-200°C, лигроиновый 160-200°C, керосиновый 200-300°C, газойлевый 270-350°C и различные промежуточные фракции. Из этих дистиллятов в дальнейшем вырабатывают светлые нефтепродукты: бензины авиационные и автомобильные, бензины и лигроины-растворители, осветительные и тракторные керосины, топливо для реактивной авиации, различные сорта дизельного топлива.

Остаток после отбора фракций до 300-350°C называется мазутом. Разгонка мазута на масляные фракции осуществляется под вакуумом для предотвращения его термического разложения. Получают смазочные масла: соляровое, трансформаторное, веретенное, машинное, автоловые, цилиндровое. Остаток после разгонки мазута называется в зависимости от вязкости гудроном или полугудроном. Гудрон и полугудрон служат сырьем для получения различных сортов битума.

Выделяемые из нефтей бензиновые фракции прямой перегонки имеют низкие октановые числа. Так, бензины, получаемые при прямой перегонке ромашкинской нефти имеют следующие октановые числа: до 120°C – 56,4; до 150°C – 50,4 и до 200°C – 41,6. Выход бензина при этом составляет соответственно 9,4; 14,1 и 22,4 на нефть. Бензины с такими низкими показателями, полученные при прямой перегонке нефти, не могут удовлетворить все возрастающую потребность в светлых нефтепродуктах. Быстрое развитие автомобильной промышленности, авиации, резко увеличило потребность в бензине, а количество бензина, получаемого прямой перегонкой нефти, было уже недостаточно. Поэтому, необходимо было изыскать другие методы переработки нефти, с тем, чтобы увеличить ресурсы бензина с высоким октановым числом. В 1891 г. русскими инженерами В.Г.Шуховым и С.Гавриловым получен первый патент, в котором заложены технические решения термического крекинга.

Термический крекинг – распад углеводородов при высокой температуре. Процессы термического крекинга можно разделить на три группы:

- 1) Термический крекинг жидкого нефтяного сырья под высоким давлением от 20 до

- 70 атм.;
- 2) Термический крекинг нефтяных остатков при низком давлении (коксование, деструктивная перегонка);
 - 3) пиролиз жидкого и газообразного нефтяного сырья.

Вся эта группа процессов характеризуется применением высоких температур до 1200°C.

Термический крекинг под высоким давлением применяют для переработки легких видов сырья – от лигроина до мазута – с целью получения автомобильного бензина. Процесс ведут при 470-540°C. При переработке нефтяных остатков – полугудронов или гудронов – целевым продуктом обычно является котельное топливо. Такой процесс неглубокого разложения сырья носит название легкого крекинга, или висбрекинга. Висбрекинг проводят под давлением 20 атм. Коксование или сухая перегонка нефтяных остатков проводится при 500°C и низком давлении. Основная цель процесса – получение нефтяного кокса. Деструктивная перегонка направлена на получение максимального выхода (соляровых фракций). Деструктивную перегонку проводят при давлении близком к атмосферному и температуре 450-500°C.

Пиролиз – наиболее жесткая форма термического крекинга. Сырье пиролиза весьма разнообразно. Температура процесса – 670-800°C и выше, давление близко к атмосферному. Цель процесса – получение газообразных непредельных углеводородов, в основном этилена, в качестве побочных продуктов образуются ароматические углеводороды – бензол, толуол, нафталин.

Химическая переработка топлива

Топливом называют существующие в природе или искусственно изготовленные горючие органические вещества, являющиеся источником тепловой энергии. В топливном балансе нашей республики главное место занимают нефть, природный газ и попутные газы.

Все топлива можно разделить по агрегатному состоянию на твердые, жидкие, газообразные; по происхождению – на естественные и искусственные. Естественные топлива: твердые – угли, дрова, сланцы, торф; жидкие – нефть; газообразные – природные и попутные газы. Искусственные топлива, главным образом получаемые при переработке естественных топлив: твердые – кокс, полукокс, древесный уголь; жидкие – бензин, керосин, лигроин и др.; газообразные

– генераторные газы, коксовый газ, газы переработки нефти и др.

Состав и свойства твердых топлив. Твердые топлива содержат горючую органическую массу и негорючую – балласт.

Органическая масса топлива состоит в основном из углерода, водорода, и кислорода. Помимо этих элементов в органической массе содержатся азот и сера. Соотношение между отдельными элементами, входящими в состав топлива, влияет на его свойства. Состав топлив приведен в табл. 6.

Негорючая часть топлива состоит из влаги и минеральных веществ. Количество влаги в топливе зависит от способа его добычи и хранения (см. табл. 6).

Минеральную часть топлива составляют карбонаты, силикаты, фосфаты, сульфиды металлов – железа, кальция, магния, алюминия, калия, натрия и др. Сера является важной примесью, влияющей на свойства топлива и качество получаемых при его переработке продуктов. Она входит в топливо в виде сульфидов и сульфатов, а также в виде органических соединений серы – органическая сера. При сжигании и газификации топлива сульфидная и органическая сера окисляются, образуя двуокись серы, а сульфатная остается в золе. При сухой перегонке топлива сера остается в твердом остатке. Количество серы в различных видах топлива указано в табл. 6.

Таблица 6

Вид топлива	Состав топлива, %						Выход летучих, %	Теплотворная способность, кДж/кг
	Органическая масса			влага	зола	сера		
	С	Н	О + N					
Древесина	50,0	6,0	44,0	30-40	0,4	0	более 70	18850
Торф	59,0	6,0	35,0	до 25	4,5	0,4	70	23900
Бурый уголь	70,0	5,5	24,5	до 50	4,0	2-3	45-55	25550
Каменный уголь	82,0	5,0	13,0	3-8	6,0	2-6	8-50	33920
Антрацит	95,0	2,0	3,0	3-8	6,0	1-2	8	33500

Летучими веществами называются газообразные и жидкие продукты, получающиеся при нагревании топлива без доступа воздуха. Вместе с летучими веществами удаляется и влага. Выход летучих позволяет судить о целесообразности его химической переработки для получения жидких и

газообразных продуктов. Выход летучих для различных топлив показан в табл. 6.

Теплотворная способность является энергетической характеристикой топлива и выражается в джоулях; она зависит от состава и влажности топлива. Значение теплотворной способности различных видов топлива приводятся в табл. 6.

Методы переработки различных топлив. Переработка топлив производится по трем основным направлениям: газификация, гидрирование и нагревание без доступа воздуха, называемый также сухой перегонкой.

Газификацией топлива называется процесс превращения органической части топлива в горючие газы с помощью воздуха, водяного пара, кислорода и других газов. Процесс газификации твердого топлива осуществляют в газогенераторе, поэтому получаемые горючие газы называются генераторными. Газификация проводится при 900-1000°C. В зависимости от применяемого для газификации газообразного агента – дутья и режима получают, главным образом, следующие генераторные газы: воздушный, водяной, паровоздушный, парокислородный, отличающиеся друг от друга по составу и свойствам. В этих газах могут содержаться горючие компоненты: окись углерода, водород, метан. Генераторные газы являются источником тепловой энергии и сырьем для химических синтезов. В настоящее время генераторные газы заменены природными.

Гидрированием топлива называют переработку топлива под влиянием высокой температуры в присутствии катализаторов. При этом образуются продукты более богатые водородом. Процессы гидрирования используются при переработке жидких и твердых топлив.

Сухая перегонка топлива происходит при нагревании топлива без доступа воздуха. При этом протекают физические и химические процессы.

При сухой перегонке топлива идут глубокие деструктивные превращения компонентов топлива. Сухая перегонка твердых топлив – углей, торфа, древесины, сланцев – сложный процесс, при котором протекают реакции полимеризации, конденсации, dealкилирования, ароматизации продуктов расщепления и др. При сухой перегонке топлив получают твердые, газообразные и парообразные продукты.

Сухая перегонка древесины. Химическая переработка древесины и отходов распиловки древесины (опилки, обрезки) приобретает большое народнохозяйственное значение. Из древесины можно получать более ста продуктов и полупродуктов, которые используются в различных областях промышленности.

При нагревании древесины без доступа воздуха сначала удаляется влага, при 170-270°C образуются газы (CO, CO₂) и небольшие количества уксусной кислоты и метилового спирта. До 270°C процессы идут с поглощением тепла – эндотермические. При 270-280°C начинают протекать экзотермические процессы и температура повышается до 380°C. В этот период усиливается образование уксусной кислоты и метилового спирта и интенсивно выделяются парообразные и газообразные вещества. При 400°C в основном завершается отгонка летучих продуктов. В результате сухой перегонки древесины в остатке получают древесный уголь, а при охлаждении парообразных и газообразных веществ – древесную смолу, водный конденсат и неконденсирующиеся газы.

Древесный уголь используется в металлургии как высококачественное

топливо. Он не содержит серы и фосфора. Широко используется в качестве адсорбентов, восстановителей, а также для получения сероуглерода.

Водный дистиллят содержит муравьиную, уксусную, пропионовую и другие кислоты, ацетон, метилэтилкетон, метиловый спирт, ацетальдегид, фурфурол и другие вещества. Из водного дистиллята отгоняют метиловый спирт и экстрагируют серным эфиром уксусную кислоту.

Газы сухой перегонки содержат CO_2 (около 55%), CO (35%), CH_4 и его гомологи (10%). Они могут быть использованы как газообразное топливо.

Методы переработки нефти

Для переработки нефти и жидких нефтепродуктов применяют физические и химические методы. При физических методах для разделения нефти и нефтепродуктов используют различие температур кипения, кристаллизации, растворимости и других физических свойств индивидуальных углеводородов, входящих в состав нефти.

При химических методах переработки соединения, входящие в состав нефти и нефтепродуктов, под влиянием температуры, давления, катализаторов претерпевают глубокие химические превращения.

Разделение нефти перегонкой (физический метод) на фракции основано на разнице температуры кипения органических соединений, входящих в ее состав. В настоящее время перегонку производят в одноступенчатых и двухступенчатых трубчатых установках. В одноступенчатых установках нефть перегоняют при атмосферном давлении, получая бензиновую и другие высококипящие фракции. В двухступенчатых установках в начале ведут перегонку при атмосферном давлении до образования в остатке мазута, затем перегоняют мазут под вакуумом во избежание расщепления углеводородов под действием высокой температуры. Двухступенчатые установки перегонки нефти называются атмосферно-вакуумными (АВ).

В одноступенчатых установках основным аппаратом является трубчатая печь. Схема трубчатой печи приведена ниже на рис. 21.

Трубчатая печь имеет камеру сгорания 1, в которой факелообразно сгорает жидкое и газовое топливо, поступающее через форсунки 2, и отделенную перегородочной стенкой 3 конвекционную камеру 4. В потолочной и фронтальной частях камеры сгорания расположены радиантные трубы 5, обогреваемые непосредственно лучеиспусканием факела; трубы конвекционной камеры 6 нагреваются теплом отходящих дымовых газов.

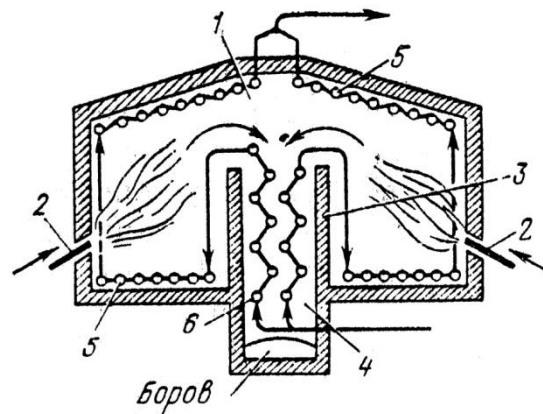


Рис. 21. Схема трубчатой печи: 1-камера сгорания; 2-форсунка; 3-перегородочная стенка; 4-конвекционная камера; 5-радиантные трубы; 6-трубы конвекционной камеры

В целях интенсификации перегонки нефти развивают радиантную часть трубчатых печей. Перерабатываемая нефть или нефтепродукты, поступая в печь, проходят сначала по трубам конвекционной камеры, затем по трубам камеры сгорания, нагреваясь при этом до нужной температуры. Высокая температура в камере сгорания обеспечивается интенсивным излучением от факела, имеющего температуру до 1600°C . Внутри труб нефть протекает с большой скоростью,

поэтому внутренний коэффициент теплопередачи также велик. Увеличение теплоотдачи в конвекционных трубах достигается расположением труб в шахматном порядке.

Принципиальная схема двухступенчатой установки для перегонки нефти приведена на рис. 22.

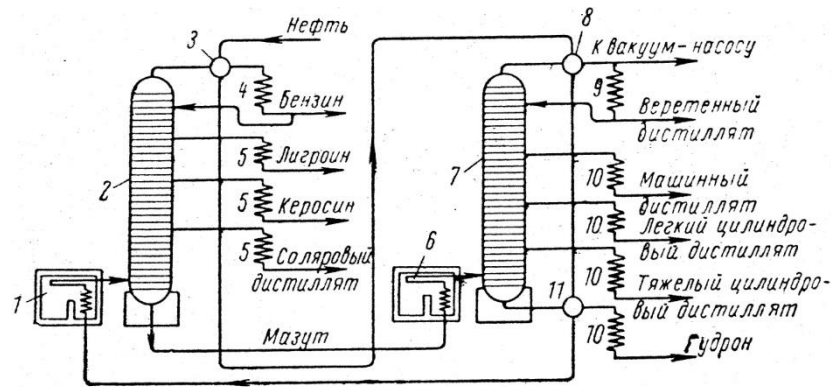


Рис. 22. Принципиальная схема двухступенчатой установки для перегонки нефти: 1,6-трубчатая печь; 2,7-ректификационная колонна; 3, 8, 11-теплообменники; 4, 9-конденсаторы; 5, 10-холодильники.

Нефть перед поступлением в трубчатую печь 1 первой ступени предварительно нагревают до 170-175°C в теплообменниках 3,8,11 теплом паров бензина, веретенного дистиллята и гудрона, выходящих из ректификационных колонн 2 и 7. В трубчатой печи 1 нефть дополнительно нагревают примерно до 350°C дымовыми газами и направляют в ректификационную колонну 2 первой ступени. Пары нагретой нефти поднимаются вверх колонны и ректифицируются. По высоте колонны отбирают фракции – соляровый дистиллят, затем керосин и лигроин, которые охлаждают в орошаемых водой холодильниках 5. Пары бензина отводят из колонны 2 сверху. Их охлаждают в теплообменнике 3 и в конденсаторе 4.

Полученный продукт – жидкий бензин – частично попадают на орошение колонны (флегма). Остаток от перегонки нефти в первой ступени – мазут

выводится из ректификационной колонны 2 и поступает в трубчатую печь 6 второй ступени, работающей под вакуумом. Мазут нагревается в печи 6 до 400-420°С и затем направляют в ректификационную колонну 7, где по высоте колонны отбирают дистилляты – тяжелый цилиндрический, легкий цилиндрический и машинный. Эти дистилляты охлаждают орошаемых водой холодильниках 10. Пары веретенного дистиллята отбирают из колонны 7 сверху, охлаждая в теплообменнике 8 и конденсаторе 9. Часть жидкого веретенного дистиллята подают на орошение колонны. Гудрон выводят из колонны 7 снизу через теплообменник 11 и холодильник 10.

В таблице 4. указан выход дистиллятов, получаемых на первой и второй ступенях перегонки нефти.

Таблица 4

Дистилляты	Температура отбора, °С	Выход, % от веса нефти
<i>Первая ступень</i>		
Бензиновый	До 170	14,5
Лигроиновый	160-200	7,5
Керосиновый	200-300	18,0
Соляровое масло	300-350	5,0
Остаток-мазут	-	55,0
<i>Вторая ступень</i> <i>(перегонка мазута под вакуумом 60-80 мм. рт. ст.)</i>		
Веретенный	230-250	10-12

Машинный	260-305	5
Легкий цилиндрический	315-370	7
Остаток-гудрон	-	27-30

Выход бензина при прямой перегонке нефти в зависимости от фракционного ее состава колеблется от 3 до 15%, при этом получают бензин с октановым числом в пределах 50-78.

Бензин является одним из основных продуктов переработки нефти. Малый выход его при прямой перегонке нефти послужил причиной широкого применения химических методов переработки нефти, обеспечивающих больший выход бензина. Кроме того, химические методы дают возможность улучшать состав и свойства получаемых продуктов переработки нефти и нефтепродуктов.

Лекция 10. Термический крекинг

Для увеличения ресурсов бензина с высоким октановым числом необходимо было изыскать более совершенные методы переработки нефти и нефтепродуктов. В этом направлении первый шаг был сделан русскими инженерами В.Г.Шуховым и С.Гавриловым в 1891 г. Ими было получено первый патент, в котором заложены были основы термического крекинга нефти и нефтепродуктов.

Термический крекинг – распад углеводородов при высокой температуре. Процессы термического крекинга можно разделить на три группы:

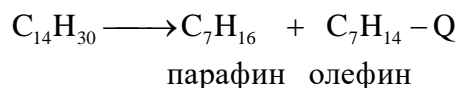
1. *Термический крекинг жидкого нефтяного сырья под высоким давлением от 20 до 70 атм.* Термический крекинг под высоким давлением применяют для переработки легких видов нефтяного сырья – от лигроина до мазута – с целью получения автомобильного бензина. Процесс проводят при температуре 470-540°C.

2. *Термический крекинг нефтяных остатков при низком давлении (коксование, деструктивная перегонка).* При переработке нефтяных остатков – полугудронов и гудронов целевым продуктом обычно является котельное топливо. Здесь идет неглубокое разложение сырья и поэтому, этот процесс получило название легкий крекинг или висбрекинг. Висбрекинг проводят под давлением 20 атм. Коксование или сухая перегонка нефтяных остатков проводится при 500°C и низком давлении. Основная цель процесса – получение нефтяного кокса. Деструктивная перегонка направлена на получение максимального выхода (соляровых фракций). Деструктивную перегонку проводят при давлении близком к атмосферному и температуре 450-500°C.

3. *Пиролиз жидкого и газообразного нефтяного сырья.* Пиролиз наиболее жесткая форма термического крекинга. Температура процесса – 670-800°C и выше, давление близко к атмосферному. Сырье пиролиза весьма разнообразно. Цель процесса – получение

газообразных непредельных углеводородов, в основном этилена, в качестве побочных продуктов образуются ароматические углеводороды.

Крекинг – весьма сложный процесс, которые протекают реакции изомеризации, полимеризации, циклизации, конденсации, расщепления и др. При высоких температурах происходит расщепление (распад) молекул органических соединений, содержащихся в нефти и нефтепродуктах на более мелкие молекулы, например:



На процесс термического крекинга оказывает влияние температура, давление, объемная скорость подачи сырья. Повышение температуры при крекинге приводит к увеличению выхода газообразных продуктов и количества ароматических углеводородов и олефинов. С повышением температуры скорость реакций крекинга увеличивается.

Давление затрудняет реакции расщепления, идущие с увеличением объема и благоприятно влияет на протекание вторичных реакций, в результате которых образуются соединения, улучшающие качество бензина. Выход жидких продуктов крекинга, в частности бензина, с повышением давления увеличивается.

Объемная скорость подачи сырья также оказывает влияние на термический крекинг. С понижением объемной скорости подачи сырья выход газообразных углеводородов повышаются, а с увеличением выход газов уменьшается, а жидкие продукты получают заметным выходом.

Теперь рассмотрим технологическую схему термического крекинга мазута в смешанной фазе (жидкой и паровой) с отдельным крекированием тяжелых и легких фракций. Схема показана на рис. 23.

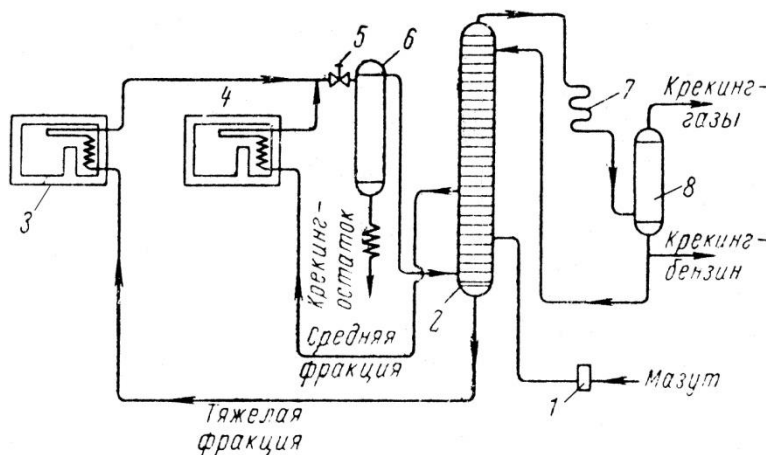


Рис. 23. Технологическая схема термического крекинга мазута: 1-насос; 2-ректификационная колонна; 3 и 4-трубчатые печи; 5-редукционный вентиль; 6-испаритель; 7-конденсатор; 8-сепаратор.

Мазут насосом 1 подается в нижнюю часть ректификационной колонны 2, где через него методом барботажа (пробулькиванием) пропускают нагретые пары, полученные в результате крекинга. При соприкосновении с мазутом из паров конденсируются тяжелые углеводороды, одновременно из мазута при его нагревании выделяются легкие фракции. Тяжелую фракцию выводят из колонны 2 снизу и направляют в трубчатую печь 3, а из средней части колонны выводят среднюю более легкую фракцию, которую направляют на крекирование в трубчатую печь 4. Температура в печи 3 470-480°C, в печи 4 500-510°C, давление в печах 60-70 атм.

Продукты крекинга из обеих печей направляют через редуцирующий вентиль 5 в испаритель 6, где происходит отделение паров от крекинг остатка, выводимого из испарителя снизу. Пары из испарителя поступают на разделение в ректификационную колонну 2. Пары бензиновой фракции и крекинг-газы отбирают из колонны сверху, пропускают их через конденсатор 7, где конденсируют бензин, который затем отделяют от крекинг – газов в сепараторе 8.

При термическом крекинге мазута получают примерно следующий выход продуктов: крекинг-бензина 30-35%, крекинг-газов 20-15%, крекинг-остатков 50-55%. Октановое число получаемого крекинг-бензина около 70. Крекинг газы содержат смесь предельных и непредельных углеводородов: этана, этилена, пропана, пропилена, бутанов и др. Эти газы являются ценным сырьем для синтеза органических соединений. Крекинг-остатков используется как котельное топливо.

Пиролиз углеводородного сырья

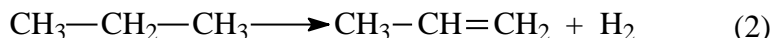
В настоящее время основным источником низших олефинов является пиролиз углеводородного сырья. Пиролиз представляет собой процесс глубокого расщепления под действием высоких температур. Сырье пиролиза может быть разнообразным – *газообразным* или *жидким*, *легким* или *тяжелым*. Однако основной целью пиролиза всегда является получение этилена. Основным сырьем процесса пиролиза с целью получения этилена является этан, пропан, бутан, содержащиеся в попутных газах нефтедобычи и в нефтезаводских газах, газовые бензины, низкооктановые бензины прямой перегонки нефти, а также рафинад каталитического крекинга. В последнее время в качестве сырья пиролиза применяют также средние и тяжелые нефтяные фракции и даже сырую нефть. Процессы пиролиза всех видов сырья являются источником не только этилена, но и пропилена, бутенов, бутадиена-1,3.

Для пиролиза характерно очень глубокое разложение исходного сырья. При этом с первичными реакциями распада, протекают вторичные реакции изомеризации, циклизации и уплотнения продуктов первичного распада, и поэтому в процессе пиролиза образуется сложная смесь продуктов.

Парафиновые, нафтеновые и высшие олефиновые углеводороды термодинамически нестабильны при повышенных температурах. Наиболее термодинамически стабильны метан, ацетилен, этилен и пропилен. Первичные реакции расщепления парафинов могут идти в двух направлениях, разрыв цепи по связи C–C с образованием непредельного и предельного углеводородов:



и дегидрирование (разрыв связей C–H)



Первое направление термодинамически более вероятно, так как энергия связи C–C меньше, чем связи C–H.

Пиролиз подобно крекингу, протекает по радикально-цепному механизму, предложенному Райсом. В развитии теории процесса большой вклад внесли Н.Н.Семенов, В.В.Воеводский и др. Радикально-цепной процесс состоит из стадии инициирования, продолжения и обрыва цепи.

Рассмотрим механизм пиролиза парафинов вначале на примере этана. В первой стадии идет распад по C–C:

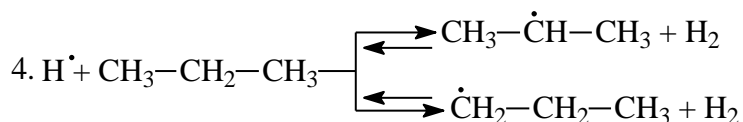
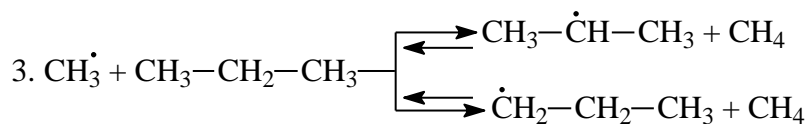
1. $\text{CH}_3\text{—CH}_3 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\cdot$
передача цепи
2. $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{—CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{—CH}_2\cdot$
продолжение цепи
3. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\cdot \rightleftharpoons \text{H}\cdot + \text{CH}_2=\text{CH}_2$
4. $\text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{—CH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{—CH}_2\cdot$
5. $2\text{CH}_3\cdot \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$
6. $\text{CH}_3\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\cdot \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8$
7. $2\text{C}_2\text{H}_5\cdot \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10}$

Реакции (1-7) описывают образование основных продуктов распада этана на начальных стадиях пиролиза. Согласно имеющимся в литературе данным, основными продуктами пиролиза этана являются H_2 , C_2H_4 и CH_4 .

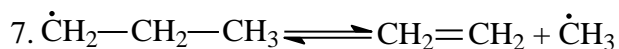
В случае пиролиза пропана на стадии продолжения цепи большую роль играют как радикал H, так и метилный радикал $\text{CH}_3\cdot$. Инициирование:

1. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$
2. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\cdot \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}\cdot$

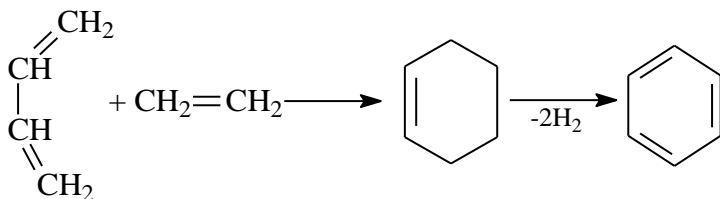
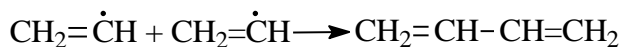
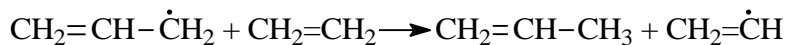
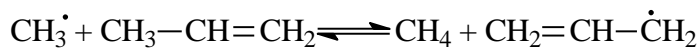
продолжение цепи



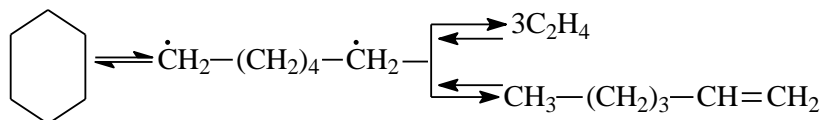
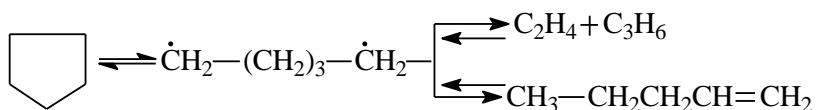
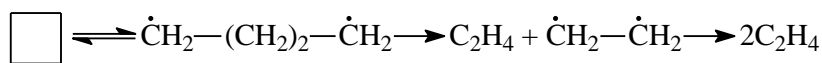
5. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_7\cdot$



Передача цепи:



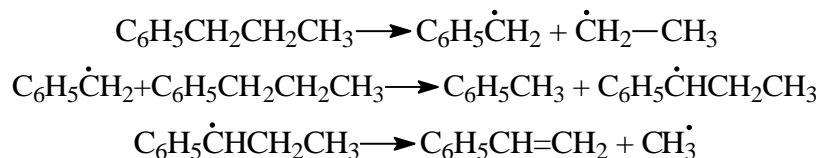
В процессе пиролиза также протекает реакция распада нафтеновых углеводородов по следующей схеме:



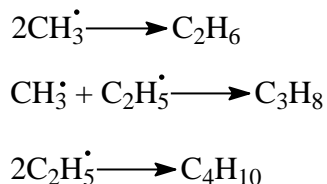
Ароматические углеводороды подвергаются практически только дегидроконденсации:



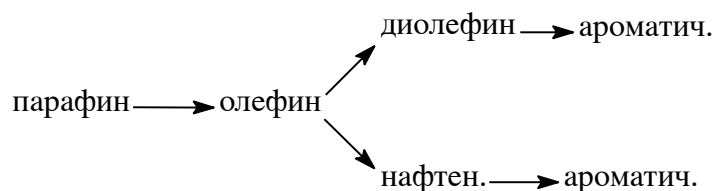
Алкилароматические углеводороды подвергаются главным образом деалкилированию и крекингу алкильных групп:



Этот процесс является цепным. Радикалы $\dot{\text{H}}$ и $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ведут цепь распада дальше. Обрыв цепи протекает так:



Общую схему реакций распада при пиролизе можно представить так:



В процессе пиролиза большую роль играют и реакции уплотнения. По мере углубления процесса в реакционной смеси появляется все больше продуктов уплотнения и кокса, мешающего нормальному протеканию процесса. В реакциях уплотнения принимают участие олефины и ароматические углеводороды. Предполагается, что кокс образуется в результате реакций полимеризации, дегидроциклизации и деструктивной поликонденсации.

Факторы, влияющие на процесс пиролиза

Состав продуктов пиролиза зависит от температуры, времени контакта, и от исходного сырья.

С повышением температуры выход этилена и пропилена повышается. При низкой температуре выход пропилена достигает максимума, чем выход этилена. Таким образом, варьируя температуру можно отрегулировать выходы этилена и пропилена и их соотношения.

При повышении температуры увеличивается концентрация радикалов и соответственно увеличивается скорость образования олефиновых, диеновых и ацетиленовых углеводородов. Так, при разных температурах образование олефинов тоже различно. При 850°C образование этилена достигает максимума, пропилена при 800°C, бутилена при 700°C.

Влияние времени контакта. С увеличением его выход этилена сначала возрастает, а затем начинает снижаться. Выход пропилена достигает до максимума значительно раньше. От выбора времени контакта зависит соотношение этилен: пропилен. Пиролиз углеводородного сырья нужно вести при высокой температуре и малом времени контакта. Выходу 50% C_2H_4 соответствует температура примерно $790^\circ C$ и время контакта около 1 сек. При $900^\circ C$ наблюдается максимум выход этилена на пропущенный этап при времени контакта около 0,08 сек. Значит с увеличением времени контакта выход C_2H_4 увеличивается. Выход этилена также зависит от *давления*. При понижении давления уменьшается количество продуктов уплотнения. Процесс пиролиза идет с увеличением объема и увеличивается парциальное давление паров сырья. Обычно пиролиз ведут при давлении, близком к атмосферному, а парциальное давление снижают путем разбавления его водяным паром, который получается на самой же установке за счет тепла продуктов. Водяной пар легче отделяется от продуктов пиролиза конденсацией. Кроме того, водяной пар в некоторой степени снижает отложение кокса в результате его газификации по реакции: $H_2O + C = H_2 + CO$

Состав продуктов пиролиза зависит от *природы сырья* и условий проведения процесса. Наиболее благоприятным сырьем для пиролиза являются парафиновые углеводороды нормального строения. Самый высокий выход этилена достигается при пиролизе этана. Из пропана и н. бутана получается меньше этилена, но больше пропилена, и значительное количество метана.

С увеличением молекулярной массы н. парафинов их термическая стабильность снижается, а выход этилена возрастает. На состав продуктов пиролиза влияет также *строение исходных углеводородов*. Изопарафины образуют мало этилена, много метана. Нафтены меньше этилена и больше бутадиена, а ароматические углеводороды почти не образуют этилена.

Жидкие продукты пиролиза. Выход жидких продуктов пиролиза существенно зависит от качества сырья. Из газообразных видов сырья получают от 2 до 8% жидких продуктов, из бензинов 20-30%, из газойлей 40-50% (масс.). На установке мощностью 300 тыс. т/год этилена получается до 250-300 тыс. т/год жидких продуктов. В настоящее время пиролиз рассматривается как один из основных источников бензина, ксилолов, циклопентадиена, циклопентена, изопрена, стирола, нафталина, нефтеполимерных смол, сырья для производства технического углерода, растворителей, специальных масел. Получение ряда химических продуктов из смолы пиролиза успешно конкурирует с традиционными процессами их получения. Так себестоимость бензина в 1,3-1,5 раза ниже, чем при каталитическом риформинге. За счет этого себестоимость этилена снижается на 20-30%.

В легкой смоле пиролиза бензиновых фракцией содержится бензола до 6-7%, толуола до 4-4,5%, ксилолов до 2%, стирола около 1% (масс.) на исходное сырье. Фракция C_5 смолы пиролиза содержит до 30% циклопентадиена, включая димеры, и 10% изопрена на сырье. Тяжелая смола содержит нафталин и его гомологи, а также небольшое количество тетралина и его гомологов и конденсированных ароматических углеводородов.

Процесс пиролиза представляет собой эндотермическую реакцию, требующую подвода больших количеств тепла, создание высоких температур; необходимость «закалки» продуктов реакции, т.е. быстрое их охлаждение с целью прекращения процесса и предотвращения вторичных реакций.

В настоящее время практически единственным методом пиролиза является пиролиз в трубчатых печах. Первые установки пиролиза работали в так называемом мягком режиме. Для него характерны температуры $780-800^\circ C$ и время контакта 0,5-1с. В настоящее время

печи пиролиза работают при жестких режимах: температура 840-870°C, время контакта 0,2 сек. Переход на жесткие режимы позволил увеличить выход этилена с 22-24 до 27,5-29%.

Степень разбавления сырья водяным паром составляют для этана 15-20% (масс.) для бензина около 50-79% (масс.).

На современных установках пиролиза бензина работают печи с вертикальным расположением труб с производительностью от 10 до 30-35 т/ч по сырью.

Описание схемы пиролиза в трубчатой печи. Схема приводится на рис. 24.

Исходное сырье, подаваемое на пиролиз, подогревается в теплообменнике 1 и через конвекционную секцию печи 2 поступает в испаритель 3, где происходит разделение паров более тяжелой части сырья. В сепараторе 4 пары отделяются от капель жидкости и направляются сначала в радиантную секцию печи 2, где нагреваются до температуры реакции, затем переходят в реакционную камеру 5. Здесь при высокой температуре происходит образование ароматических углеводородов. Из камеры 5 парообразные продукты пиролиза поступают в аппарат 6, называемый гидравликой и состоящий из двух башен, орошаемых смолой. Нижняя часть первой по ходу паров башни погружена в смолу и образует гидравлический затвор. В гидравлике из продуктов пиролиза удаляется сажа и тяжелая смола, далее пары направляются в ректификационную колонну 10. Из ее верхней части отбираются газ и легкое масло, которые разделяются затем в сепараторе 12, из нижней части отводится жидкий остаток – тяжелые масла с большим содержанием ароматических углеводородов.

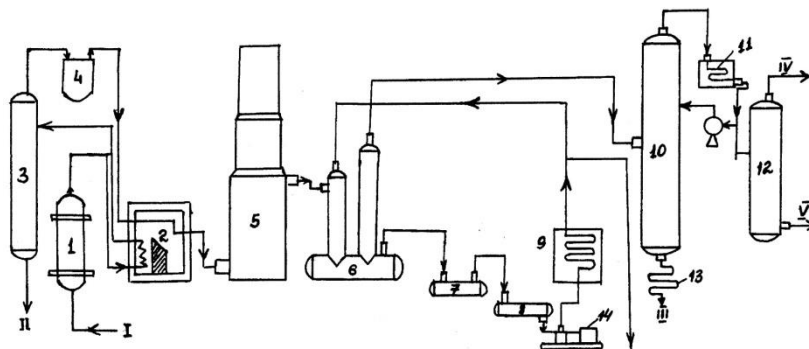


Рис. 24. Технологическая схема пиролиза в трубчатой печи: I-сырье, II-неиспаренное сырье, III-тяжелые жидкие продукты, IV-газы пиролиза, V-легкие жидкие продукты пиролиза; 1-теплообменник, 2-трубчатая печь, 3-испаритель 4,12-сепараторы, 5-реактор, 6-башенная гидравлика, 7,8-осадители, 9,13-холодильники, 10-ректификационная колонна, 11-конденсатор, 14-насос

Пиролиз в «кипящем слое»

Пиролизу можно подвергать также жидкое сырье, газообразные насыщенные углеводороды – этан, пропан, метан и др. с целью получения этилена и ацетилена.

«Кипящий слой» порошкообразного кварцевого теплоносителя образуется посредством продувки паром. Распад сырья в основном приходится на зону кипящего слоя.

Основными преимуществами пиролиза на твердом теплоносителе являются:

- 1) возможность проведения процесса при оптимально высоких температурах, но без применения дорогостоящих сталей;
- 2) возможность использовать тяжелое по фракционному составу сырье, не применимое для трубчатых печей;
- 3) энергию, необходимую для процесса в реактор приносит нагретый теплоноситель, после сжигания кокса на его поверхности.

К недостаткам процесса относится его цикличность, а также, несмотря на продувку паром, попадание небольших объемов продуктов сгорания в пирогаз. Это затрудняет последующее разделение газа и работу установки с рециркуляцией.

Схема промышленной установки пиролиза в «кипящем слое» приводится на рис. 25.

Пиролиз протекает в «кипящем слое» теплоносителя в реакторе 2, а нагрев теплоносителя и выжиг кокса - в линии газлифта 10, отделившийся в бункере 11 теплоноситель сыпается снова в реактор 2. Температура в слое теплоносителя от 700° до 850°С в зависимости от перерабатываемого сырья, которое предварительно подогревают в печи 1 до 400°С и смешивая затем с перегретым в печи 13 паром, вводят в нижнюю часть реактора 2 для псевдооживления. Пирогаз из реактора 2 проходит циклон 3, откуда уловленный теплоноситель возвращается в спускной стояк реактора, а очищенный пирогаз охлаждается в котле-утилизаторе 4 и холодильнике 5, после чего его подают газодувкой 6 в электрофильтр 7. Осевшие в электрофильтре частицы смолы и кокса направляются в виде пульпы на смешение с горячим воздухом из подогревателя 14, являясь топливом для горячего газлифта-нагревателя 10. Отработанные дымовые газы из бункера 11 через циклон 12, пароперегреватель 13, воздухоподогреватель 14 и циклон 15 выводятся в атмосферу. Температура в слое при пиролизе этана 850°С, пропана 825°С, бензина от 730° до 800°С. При этом выходы этилена соответственно равны в %; 56; 39,2; от 21,3 до 31,6. Общий выход газообразных олефинов составляет от 60 для этана до 48,3-51,7% масс. для бензина.

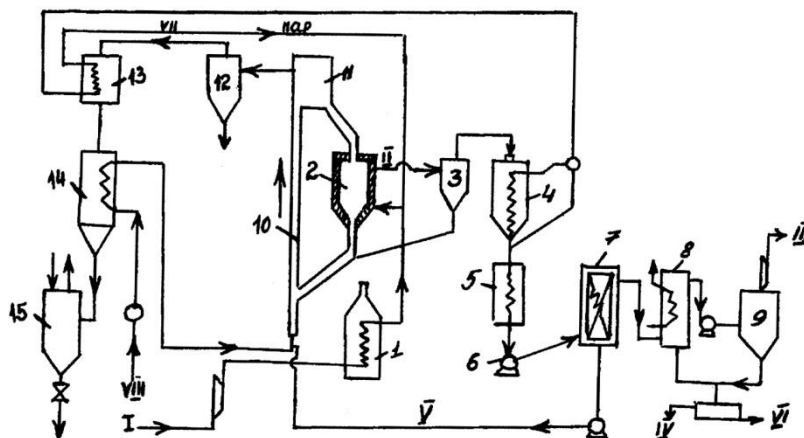


Рис. 25. Схема установки пиролиза в «кипящем слое»: I-сырье, II-продукты пиролиза, III-газ на разделение, IV-легкий дистиллят, V-тяжелый дистиллят, VI-вода, VII-водяной пар, VIII-воздух; 1-трубчатая печь, 2-реактор с «кипящим слоем», 3-циклон, 4-котел-утилизатор, 5,8-

холодильники, 6-газодувка, 7-электрофильтр, 9-сепаратор, 10-газлифт-нагреватель, 11-бункер, 12,15-циклоны, 13-печь-пароперегреватель, 14-воздухоподогреватель.

Разделение газа пиролиза. Для разделения газа пиролиза применяются следующие методы:

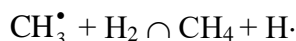
1. Конденсационно-ректификационный метод (низкотемпературная ректификация). Разделение газовой смеси – деметанизация и разделение этан-этиленовой фракции достигается конденсацией с последующей ректификацией под давлением с применением холодильных циклов.

2. Абсорбционно-ректификационный метод. Все компоненты тяжелее метана из газа извлекают абсорбцией при низких температурах и затем разделяют низкотемпературной ректификацией. Этот метод давно утратил свое значение, поскольку он менее экономичен. Необходимо отметить, что при разделении газа пиролиза основные затраты приходятся на создание низких температур. В связи с этим большое значение имеет эффективность и экономичность применяемых холодильных циклов.

Новые направления в пиролизе. Усовершенствование процесса пиролиза является весьма важной задачей и ведется как в направлении дальнейшего ужесточения режима и усиления регенерации тепла, так и путем использования гомогенных инициаторов и гетерогенных катализаторов.

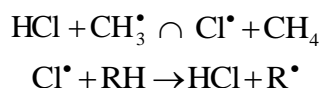
В последние годы разработан процесс Миллисеконд, отличающегося тем, что температура на выходе из печи составляет 900-930°C, а время контакта 0,03-0,1 с. Такой режим работы позволяет повысить выход этилена с 28-29,5% до 31,8%.

Другое направление – гидропиролиз, заключающийся в замене части водяного пара водородом. Роль водорода заключается в образовании радикалов Н· по реакции



Радикал CH_3^\bullet замещается более активным радикалом CH^\bullet . Поэтому концентрация молекулярного водорода должна быть достаточно высокой. При повышении давления водорода возрастает выход этана, выход этилена уменьшается.

В качестве инициаторов пиролиза русскими учеными (МИНХ И ГП) предложены галогенсодержащие и пероксидные соединения. Такой инициатор, как хлороводород, ускоряет реакцию пиролиза за счет замены радикала CH_3^\bullet более активным радикалом Cl^\bullet по реакции



присутствии 0,1% (масс.) HCl на сырье при температуре 800-820°C и времени контакта 0,2-0,4 с. выход этилена повышается до 36-40% (масс.), а суммы ненасыщенных углеводородов C₂-C₄ до 60%.

Весьма перспективным методом улучшения показателей пиролиза является применение гетерогенных катализаторов. В качестве катализаторов обычно используют

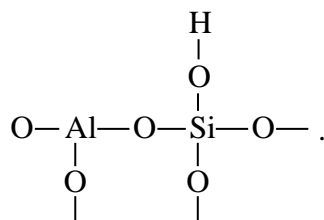
оксиды переходных металлов или их композиции с оксидами щелочных или щелочноземельных металлов, осажденных на носители. В настоящее время наиболее отработанным является катализатор на основе KVO_3 и различных промоторов, снижающих коксообразование. При использовании этого катализатора при 780°C и времени контакта 0,1-0,2 с. выход этилена составляет 37-40% (масс.) а суммы ненасыщенных углеводородов 58-62% (масс.) на сырье.

Лекция 11. Каталитический крекинг

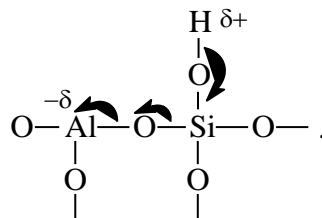
Расширение ассортимента и улучшение качества бензинов потребовало ускоренное развитие каталитических процессов. В нефтепереработке наиболее распространен каталитический крекинг, занимающий второе место после первичной перегонки нефти. Основная цель процесса – получение высокооктанового бензина из сырья, выкипающего в пределах $200-500^\circ\text{C}$. Вместе с бензином получают средние дистиллятные фракции-газойли и газ с высоким содержанием изобутилена.

Каталитический крекинг проводят при $450-500^\circ\text{C}$ под давлением, близким к атмосферному 0,06-0,14 МПа, в присутствии алюмосиликатных катализаторов.

Катализаторы. Промышленное значение имеют катализаторы процесса каталитического крекинга трех типов: природные активированные алюмосиликаты, синтетические аморфные алюмосиликаты и синтетические кристаллические алюмосиликаты. Первые катализаторы каталитического крекинга – аморфные алюмосиликаты типа монтморрилонита ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$). Эти катализаторы термически мало устойчивы. Выход бензина на них не превышает 20-30% (масс.). В настоящее время природные алюмосиликаты практически полностью вытеснены синтетическими. В их состав входят 10-30% Al_2O_3 , 90-70% SiO_2 и небольшое количество других окислов (Fe_2O_3 , CaO) и др. Выход бензина в присутствии синтетических катализаторов достигает 34-36% (масс.). Алюмосиликаты имеют высокую кислотность, обусловленную наличием активных центров. Алюмосиликаты имеют примерно следующую структуру



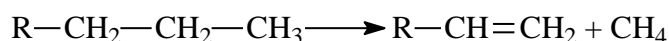
По-видимому, подвижный протон возникает вследствие электронного смещения по следующей схеме:



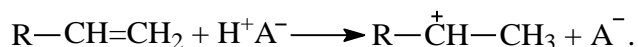
Появление протона на поверхности катализатора способствует протеканию различных реакций, которые приводят к повышению октанового числа бензина.

В настоящее время в процессе каталитического крекинга используют цеолитсодержащие катализаторы, которые позволяют увеличить выход бензина до 45-47%. Цеолитсодержащие катализаторы более устойчивы к действию ядов и высокой температуры.

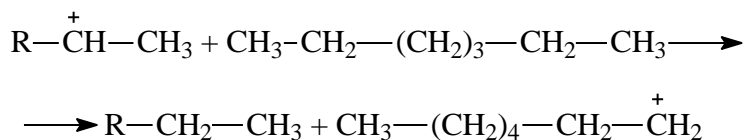
Химизм процесса. Каталитический крекинг проходит по карбоний-ионному механизму на поверхности катализатора. Алканы вначале подвергаются термическому крекингу



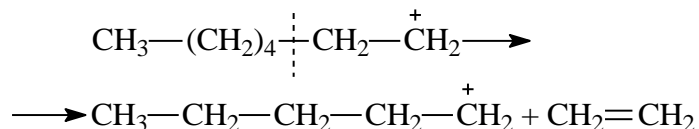
Образующиеся олефины присоединяют протон и превращаются в карбкатионы:



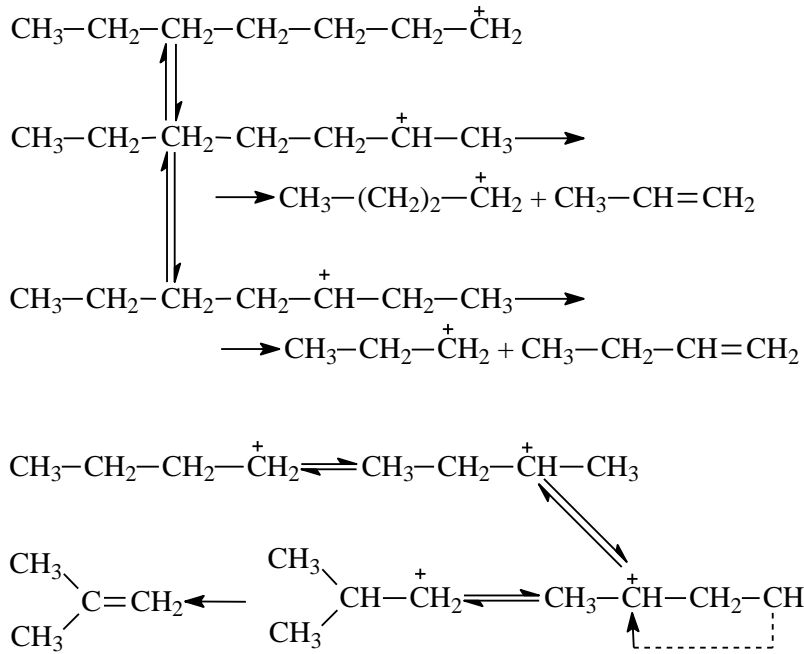
Карбкатион отрывает гидрид-ион от молекулы алкана



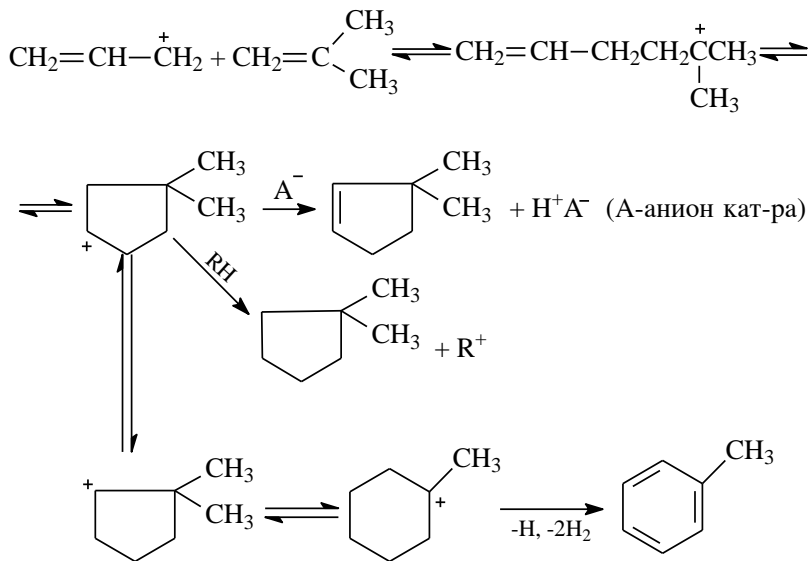
Карбкатион может разложиться по β -правилу:



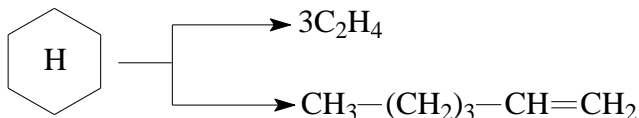
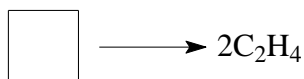
Быстрая изомеризация первичных ионов во вторичные приводит к тому, что этилен образуется в значительно меньших количествах, чем пропилен, образующийся по следующей схеме:



При каталитическом крекинге образуются алкенильные ионы, которые приводят к образованию циклопарафиновых и ароматических углеводородов по следующей схеме:

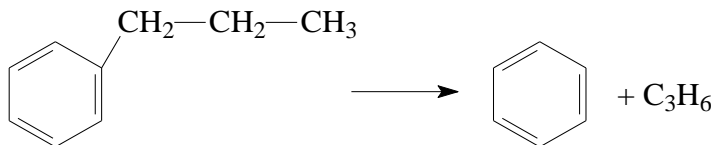


Нафтеновые углеводороды считаются идеальным компонентом сырья каталитического крекинга, так как крекинг нафтенового сырья идет с большими скоростями, получаются более высокие выходы бензина и образуется меньше газов.

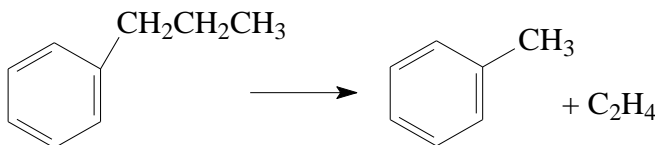


Распад ароматических углеводородов:

при каталитическом крекинге



при термическом крекинге



При каталитическом крекинге олефинов наблюдаются интенсивный перенос H_2 , приводящий к значительно большему содержанию парафинов в продуктах крекинга. При каталитическом крекинге ароматических углеводородов образуется значительное количество кокса. Кокс содержит до 8-9% H_2 и является смесью ненасыщенных и полициклических ароматических углеводородов.

Факторы, влияющие на каталитический крекинг

1. *Температура.* Изменение температуры крекинга при заданной глубине превращения сырья влияет на качество бензина. Повышение температуры увеличивает содержание олефиновых углеводородов в бензине, снижает количество парафиновых и ароматических углеводородов. Каталитический крекинг эндотермичен и повышение температуры снижает выход бензина и кокса, увеличивает выход газа и октановое число бензина.

2. *Время реакции.* Увеличение объемной скорости сырья снижает выходы газа, бензина и кокса. Выходы газа и кокса при уменьшении объемной скорости возрастают больше, чем выход бензина. Сильное снижение объемной скорости приводит в результате разложения бензина к уменьшению его выхода. Октановое число бензина при увеличении объемной скорости несколько возрастает вследствие повышения содержания в нем олефиновых углеводородов.

3. *Давление.* С увеличением давления повышается адсорбция на катализаторе высококипящих компонентов сырья и продуктов крекинга и интенсифицируется образование кокса. В промышленной практике давление в реакторе не превышает 0,2-0,25 МПа, а парциальное давление паров снижают вводом водяного пара.

4. *Качество сырья.* Качество сырья существенно влияет на выходы продуктов и качество бензина каталитического крекинга. При крекинге тяжелых фракций нефти выход бензина снижается, а кокса повышается.

Легкие и средние ароматические углеводороды крекируются примерно с такими же выходами бензина и кокса. Получаемые из них бензиновые фракции содержат больше ароматических углеводородов.

5. *Катализатор.* Наилучшим сырьем для каталитического крекинга является сырье нафтенового основания.

Основными преимуществами каталитического крекинга являются:

- 1) высокий выход бензина с высоким октановым числом по сравнению с термическим крекингом;
- 2) более высокая скорость процесса и большая ценность полученных продуктов;
- 3) Постоянность температуры во всем объеме процесса.

Отрицательной стороной является уход катализаторной пыли в составе дымовых газов (в случае кипящего слоя).

Теперь рассмотрим технологическую схему процесса. Схема приводится на рис. 26.

Легкий или тяжелый газойль, подогреваясь в теплообменниках 1 до 200°C подается в трубчатую печь 2. Здесь сырье подогревается до 480°C и смешиваясь с водяным паром, поступает в реактор 3, где происходит процесс крекинга на алюмосиликатных катализаторах в «кипящем слое». Кипящий слой – это условное название, на самом деле никакого кипения слоя не происходит. Температура в реакторе 480-500°C. Продукты реакции очищаются от пыли катализатора в циклоне 5 и поступают в ректификационную колонну 6, охлаждаясь в холодильнике 12. В ректификационной колонне отделяются газы от легкого и тяжелого газойля. Газы в сепараторе 7 отделяются от каталитического бензина, часть бензина возвращается в ректификационную колонну для орошения. Легкая и тяжелая газойль охлаждается в теплообменниках 1, отбирается для нужных целей.

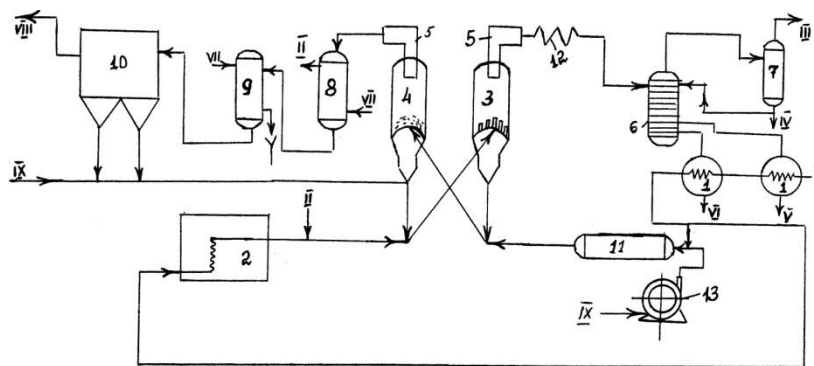


Рис. 26. Технологическая схема каталитического крекинга: I-сырье, II-водяной пар, III-газы крекинга, IV-бензин крекинга, V-легкая газойлевая фракция, VI-тяжелая газойлевая фракция, VII-вода, VIII-дымовые газы, IX-воздух; 1-теплообменники, 2-трубчатая печь, 3-реактор, 4-регенератор, 5-циклон аппараты, 6-ректификационная колонна, 7-сепаратор, 8-котел-утилизатор, 9-увлажнитель, 10-электрофильтр, 11-воздушный охладитель, 12-холодильник, 13-насос.

Через некоторое время катализатор теряет активность, вследствие отложения кокса. Для регенерации использованный катализатор спускается в линии пневмотранспорта и смешиваясь с воздухом (температура 550°C) поднимается в регенератор 4. Здесь происходит регенерация катализатора при 550-600°C, сжигается кокс на катализаторе, очищенный от кокса катализатор вновь смешиваясь с сырьем, поступает в реактор 3. Таким образом, пылевидный катализатор непрерывно движется между реактором и регенератором. Катализаторные пыли одновременно являются и теплоносителями. Из регенератора 4 дымовые газы через циклон 5 поступают в котел-утилизатор 8, за счет тепла дымовых газов вода испаряется и полученный пар смешивается с сырьем для подачи в реактор 3. Далее дымовые газы из 8 поступают в увлажнитель 9, где газы орошаются водой и увлажняются, а затем подается в электрофильтр 10. Дымовые газы в электрофильтре окончательно очищаются от пыли катализатора и сверху выпускаются в атмосферу, а катализаторные пыли возвращаются, смешиваясь с воздухом в регенератор 4. При каталитическом крекинге образуется 10-15% газа, состоящего из предельных и непредельных углеводородов C_1-C_5 . Газ в основном состоит из 80-90% C_3-C_4 .

Бензин каталитического крекинга содержит значительное количество изопарофиновых и ароматических углеводородов и имеет октановое число 78-85. Выход бензина около 47%.

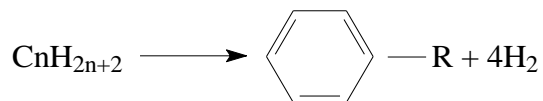
Легкий газойль используется как дизельное топливо, тяжелый газойль для производства сажи и как сырье для термического крекинга. Дымовые газы содержат 8-9% CO, CO₂, H₂ и водяных паров.

Каталитический риформинг

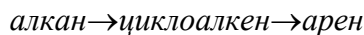
Научные основы каталитического риформинга углеводородов были заложены в начале XX в. В отличие каталитического крекинга на алюмосиликатных контактах кислотного типа, при каталитическом риформинге применяют гетерогенные бифункциональные катализаторы. Каталитический риформинг осуществляют при 470-540°C и при давлении 4-5 МПа, пропуская паров углеводородного сырья и водорода через контактный аппарат с катализатором. Назначение процесса состоит в повышении октанового числа прямогонного бензина и лигроина, а также получения ароматических углеводородов.

Химизм процесса. При риформинге в основном протекают реакции изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекинга. Изомеризация алканов протекает по карбокатионному механизму. Эти реакции приводят к образованию малоразветвленных изомеров, обладающих более высокими октановыми числами.

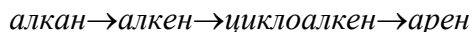
Дегидроциклизация – одна из важнейших реакций риформинга, заключающаяся в превращении алканов в арены:



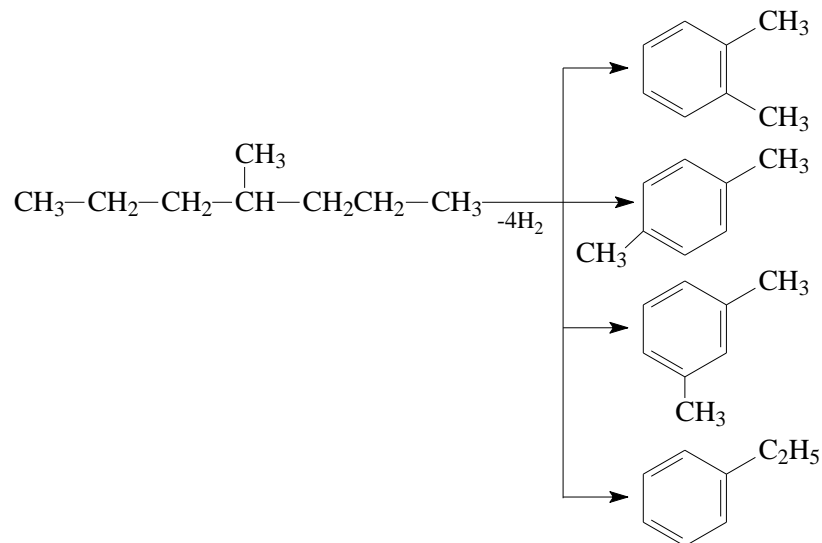
Механизм ароматизации окончательно не ясен. Считают, что на катализаторах окислительно-восстановительного типа реакция протекает по схеме:



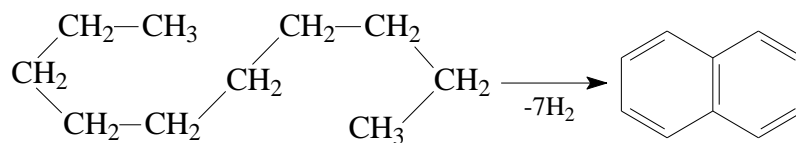
На бифункциональном катализаторе, характеризующемся наличием как окислительно-восстановительных, так и кислотных центров, возможна другая схема превращений:



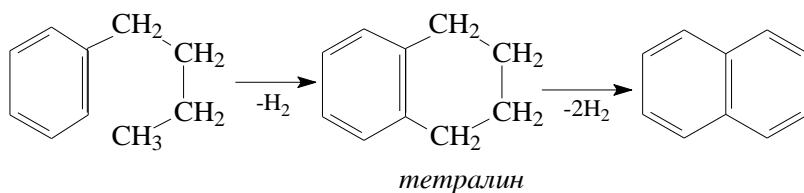
При дегидроциклизации алканов образуются изомерные арены:



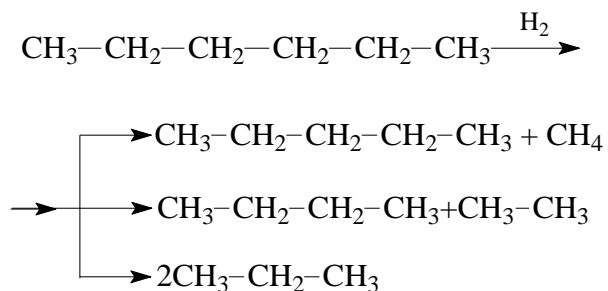
Алканы, содержащие 10 и более атомов углерода, образуют арены с конденсированными кольцами. Например, декан превращается в нафталин:



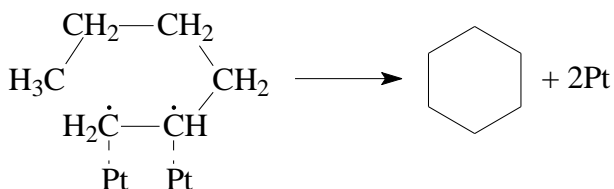
Дегидроциклизация алкилароматических углеводородов ведет к образованию конденсированных ароматических систем:



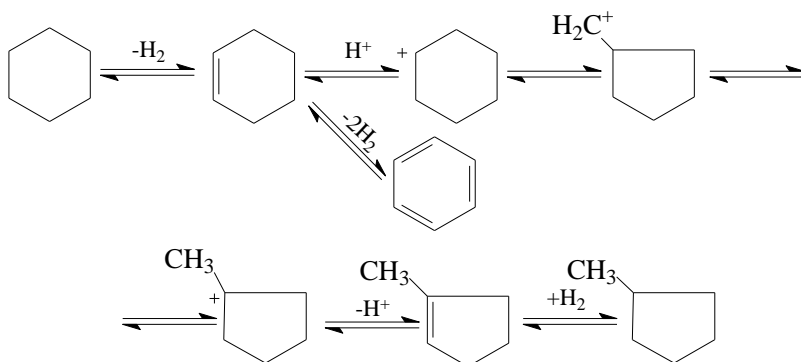
При риформинге протекают и реакции гидрокрекинга, которые дают низшие алканы:



Эту реакцию иногда называют деструктивным гидрированием. Реакции гидрирования и дегидрирования катализируются металлами, а изомеризация катализируется кислотами и кислотными окислами. При объяснении механизма дегидроциклизации предполагают, что сначала происходит адсорбция молекулы парафина или олефина на активных центрах катализатора с образованием промежуточных аддуктов свободнорадикального типа, которые далее замыкаются в цикл:



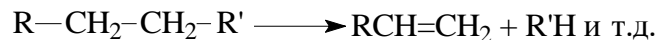
Механизм реакции превращения циклогексана при каталитическом риформинге можно описать следующей схемой:



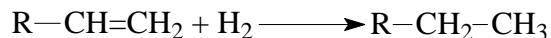
Образуются продукты распада нефтяных углеводородов.

Параллельно протекают реакции дегидрирования, изомеризации и крекинга с последующим гидрированием непредельных углеводородов.

Кроме рассмотренных выше, часто протекают нежелательные реакции. Происходит расщепление высших углеводородов с образованием олефинов:

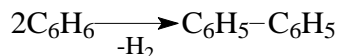


В присутствии гидрирующих катализаторов (Pt) олефины насыщаются водородом и дают парафины:



Поэтому в отличие от газов крекинга газы риформинга содержат мало непредельных углеводородов и состоят почти из парафинов.

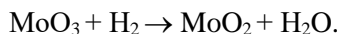
Другой нежелательной реакцией является дегидроконденсация ароматических углеводородов с образованием полициклических и конденсированных соединений. Эти реакции приводят к выделению кокса, который отлагается на поверхности катализатора



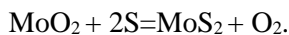
Катализаторы. Для катализаторов риформинга очень важно соотношение между дегидрирующей и кислотной активностями. Для этой цели используют два типа катализаторов:



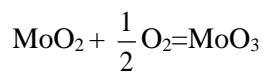
Эти катализаторы очень активны. Молибденсодержащие катализаторы устойчивы против сернистых соединений. При риформинге катализатор (1) в присутствии H₂ восстанавливается



MoO₂ реагирует с серой с образованием сульфида молибдена MoS₂



MoS₂ также может играть роль катализатора. Регенерация катализатора протекает по следующей схеме:



Платиносодержащий катализатор не устойчив против сернистых соединений и потому сырье перед подачей в процесс риформинга очищают от серы. Процесс, протекающий в присутствии молибденсодержащих катализаторов называется гидроформингом, а в присутствии платины – платформингом.

Катализаторы риформинга являются бифункциональными, они обладают гидрирующим – дегидрирующим и кислотной активностями. В широко применяемых катализаторах риформинга платина нанесена на окись алюминия, обработанную хлором и фтором и кислотная активность катализатора определяется содержанием в нем галоида. При низкой кислотности катализатора катализат риформинга содержит много нормальных парафинов и октановое число невысокое. При эксплуатации катализатора Pt-Al₂O₃-F(Cl) активность его снижается вследствие галоида.

Факторы, влияющие на процесс

Температура. С повышением температуры увеличивается содержание ароматических углеводородов в катализате и его октановое число. Повышение температуры увеличивает выход газообразных продуктов гидрокрекинга в несколько большей степени, чем выход ароматических углеводородов. Температура риформинга выше 530°C не применяется.

Давление. Реакции риформинга идут с увеличением объема. Для подавления коксообразования и парциального давления отдельных компонентов и для уменьшения непредельных углеводородов в газе, риформинг проводят в присутствии H₂. Водород подавляет дегидроконденсации, полимеризации, расщепления и др. нежелательные реакции. Оптимальное давление 3,5-4 МПа, дальнейшее повышение давления практически не влияет на срок службы катализатора. Установки риформинга при таком давлении работают без регенерации катализатора 2 года и более. Соотношение H₂:сырье на входе в реакторы поддерживается в пределах 3-10 моль/моль.

Сырье. Фракционный состав сырья определяется целевым продуктом риформинга. Если целью риформинга является получение бензола, толуола и ксилолов, то используют фракции, содержащие углеводороды C₆ (60-81°C), C₇ (82-111°C) и C₈ (115-145°C). Если целью является получение высокооктанового бензина, то риформингу подвергают фракции бензина с концом кипения 180-190°C.

Объемная скорость подачи сырья. Оказывает влияние на выход бензина каталитического риформинга. Объемная скорость составляет при риформинге 1-5 ч⁻¹. Уменьшение объемной скорости сопровождается увеличением октанового числа катализатора, а также возрастают количество ароматических углеводородов в риформате.

Теперь рассмотрим технологическую схему каталитического риформинга. Схема приведена на рис. 27.

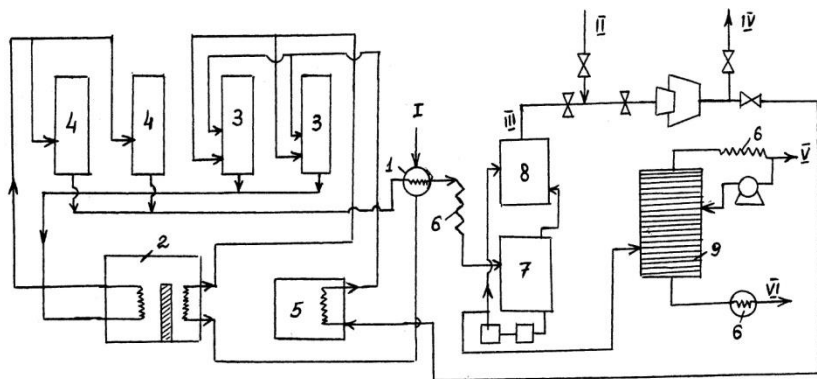


Рис. 27. Схема установки каталитического риформинга: I-сырье, II-водород, III-циркулирующий водород, IV-разбавленный водород, выводящий из установки, V-газы риформинга, VI-стабильный бензин; 1-теплообменник, 2-трубчатая печь, 3,3-реакторы (первая секция), 4,4-реакторы (вторая секция), 5-печь для водорода, 6-холодильник, 7-сепаратор, 8-абсорбер, 9-газосепаратор.

Описание схемы. Сырье, подогреваясь за счет тепла реакционных продуктов в теплообменнике 1 до 180-200°C поступает в первую секцию печи 2 и подогреваясь до температуры 470-540°C поступает в реакторы 3,3. В реакторы одновременно подается водород через печи 5 с температурой 580°C. В реакторах 3 находятся катализаторы и протекает процесс риформинга. Реакции риформинга являются эндотермическими и поэтому в реакторе температура понижается и процесс может затормозиться. Для исключения этого явления и чтобы процесс полностью завершился, продукты реакции из реактора 3 переправляют во вторую секцию труб печи 2 и здесь подогреваются до температуры реакции и вновь возвращаются во вторую секцию реакторов 4. Здесь процесс риформинга полностью завершается. Процесс риформинга является адиабатическим, извне реакторы не подогреваются, а тепло, необходимое для проведения процесса, поступает с сырьем и водородом. Продукты реакции со второй секции реакторов подаются в теплообменник 1, где происходит обмен теплом и оттуда в холодильник 6, где охлаждаются до 40°C, а затем поступают в сепаратор 7. Сепаратор 7 работает под давлением 26 атм. Продукты реакции под высоким давлением отделяются от H_2 и сверху сепаратора H_2 поступает в абсорбер 8. Продукты реакции из сепаратора 7 подаются в газосепаратор 9 с низким давлением. Происходит перепад давления и отделяются жидкие продукты от газов риформинга. Газы отводятся сверху сепаратора 9, охлаждаются в холодильнике 6 и отбираются для нужных целей. Снизу газосепаратора отбирается бензин риформинга. Следует отметить, что часть жидких продуктов из сепаратора 7 подается в абсорбер 8 для поглощения жидких продуктов уносящихся с водородом. Сверху абсорбера 8 H_2 в концентрированном виде возвращается в процесс. При этом концентрация H_2 должна быть не менее 60%. Если концентрация уменьшилась, в процесс добавляют свежие порции водорода. Концентрация может уменьшаться за счет растворения в нем

низкомолекулярных парафинов C₁-C₄.

Бензин каталитического риформинга содержит 50-60% (масс.) аренов, около 30% (масс.) алканов, 10-15% (масс.) циклоалканов и меньше 2% (масс.) непредельных соединений. Октановое число бензина 95. Получается бензин с высокой стабильностью. Сравнительные данные состава различных бензинов приводятся в таблице 5.

Таблица 5

Состав различных бензинов

Бензины	Октановое число	Содержание в %			
		парафины	непредельные	нафты	ароматические
Прямой гонки:					
<i>из парафинового сырья</i>	20-60	65	-	30	5
<i>из нафтового сырья</i>	20-60	35	-	55	10
Термического крекинга:					
<i>из парафинового сырья</i>	-	37	39	16	8
<i>из нафтового сырья</i>	65-80	30	30	25	15
Каталитического крекинга:					
<i>из парафинового сырья</i>	-	46	16	23	15
<i>из нафтового сырья</i>	74-82	33	13	32	22
Каталитического риформинга	95	30	2	10-15	50-60

Выход бензина при термическом крекинге мазута составляет 7-15%, при крекинге керосино-соляровой фракции 15-25%, при крекинге лигроина достигает 70%.

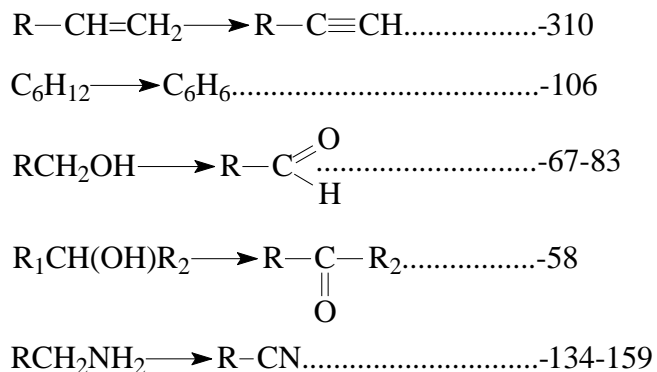
Лекция 12. Производство непредельных углеводородов Процессы дегидрирования

Дегидрированием могут быть получены бутадиен 1,3 (дивинил), 2-метилбутадиен 1,3 (изопрен), стирол, α-метилстирол и 2-метилпропен (изобутилен).

Характерными условиями для процессов дегидрирования являются:

1) процесс дегидрирования во всех случаях является эндотермическим; тепловой эффект некоторых реакций дегидрирования приводится ниже:

Тепловой эффект
реакций, кДж/моль



2) он является обратимым, с повышением температуры равновесие сдвигается в сторону образования продуктов реакции;

3) реакции дегидрирования протекают с увеличением объема. С понижением давления равновесие сдвигается в правую сторону, т.е. в сторону образования конечного продукта.

Характерным процессом дегидрирования является производство дивинила.

Производство дивинила

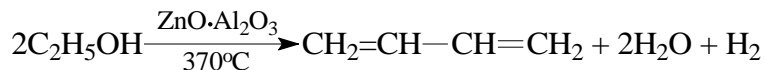
Дивинил или бутадиен 1,3 является основным мономером для синтеза каучуков общего и специального назначения. В последние годы большое значение приобрело выделение бутадиена из газов пиролиза нефтяного сырья. Это самый экономичный метод получения бутадиена.

В Японии бутадиен получают только из фракции C₄ газов пиролиза, в США более 80% из газов пиролиза, в государствах СНГ наряду с дегидрированием н. бутана и извлечением бутадиена из газов пиролиза, сохранилось производство бутадиена из этанола.

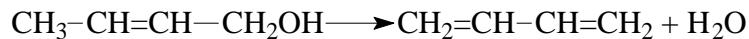
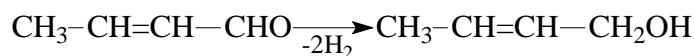
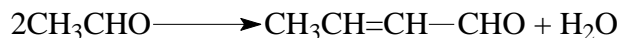
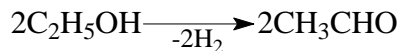
Существуют следующие способы получения дивинила:

1. *Метод С. В. Лебедева.* Метод разработан С.В. Лебедевым в 1928 г. На основе этого метода впервые в мире 1932 г. было организовано крупное промышленное производство синтетического каучука. С.В.Лебедевым был применен многофункциональный дегидрирующий-дегидратирующий катализатор, состоящий из ZnO·Al₂O₃.

Реакция образования бутадиена из этанола протекает по следующей схеме:

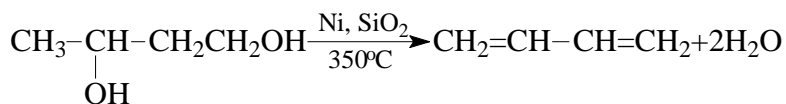
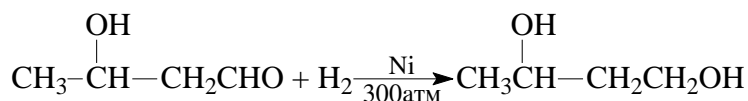
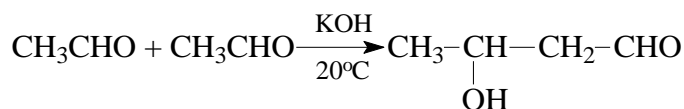


Она проходит через ряд стадий:

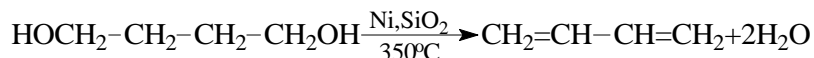
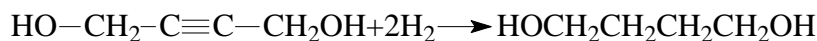
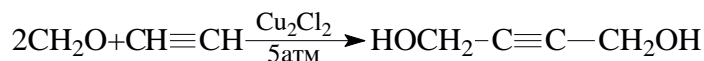


Выход 41%.

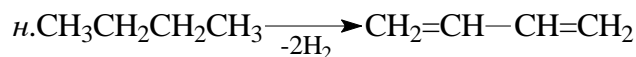
2. *Метод Остромыслинского.*



3. *Метод Penne.*

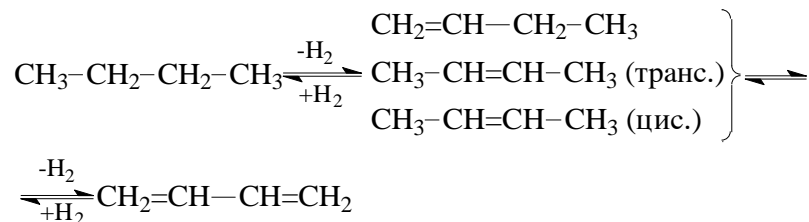


4. Дегидрирование н. бутана.



Из этих методов в настоящее время в государствах СНГ большое применение находит последний. Применяемый в качестве сырья н.бутан находится в попутных газах и в газах нефтепереработки.

Дегидрирование н.бутана является обратимой реакцией



В первой стадии дегидрирования получают три изомерных н.бутена, которые при дальнейшем дегидрировании дают бутадиев-1,3. Тепловой эффект первой и второй стадии (-ΔH) составляет – 126 и 113,7 кДж/моль соответственно.

Для получения приемлемой глубины равновесного превращения парафина требуется высокие температуры (до 700°C), при которых происходит преимущественный распад парафина по связям С–С (энергия связи 330 кДж/моль) и С–Н (энергия связи 380-420 кДж/моль). Термическое дегидрирование происходит с малой скоростью и низкой селективностью и не может быть использовано для получения бутенов и бутадиев. Поэтому процесс дегидрирования в промышленности проводят в присутствии дегидрирующих катализаторов, что позволяет снизить температуру.

В промышленных условиях процессы дегидрирования бутана и бутенов можно вести в ограниченном оптимальном интервале температур. При дальнейшем повышении температуры выход бутенов и бутадиев начинает снижаться, вследствие усиления вторичных реакций распада и утолщения. Реакция распада приводит к образованию углеводородов C₁–C₂, а в результате реакций уплотнения образующихся олефинов и диенов происходит накопление на поверхности катализатора пленки кокса, снижающей его активность. Поэтому необходима периодическая регенерация катализатора – выжиг углистых отложений.

Реакция дегидрирования протекает в присутствии катализатора с поглощением тепла и увеличением объема, и эта реакция требует высокой температуры и низкого давления. С повышением температуры и понижением давления равновесная степень превращения н.бутана повышается. Дегидрирование бутана может осуществляться в одну или две стадии. Двухстадийное дегидрирование н. бутанов состоит из следующих операций:

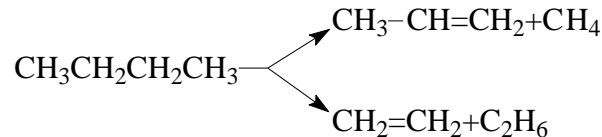
- 1) дегидрирование бутана до бутенов (1 стадия дегидрирования);
- 2) разделение контактного газа первой стадии дегидрирования, абсорбцией и ректификацией с выделением бутан-бутеновой фракции,
- 3) разделение бутан.бутеновой фракции экстрактивной дистилляцией с возвратом бутана на первую стадию дегидрирования.

Теперь рассмотрим первую стадию дегидрирования н. бутана в н. бутены. В этой стадии применяются алюмохромовый катализатор, приготовленный нанесением Cr₂O₃ на оксид алюминия. В качестве промоторов используют оксиды калия, церия, магния и др. Содержание оксида хрома составляет от 10-20% до 40% от массы катализатора. Такой катализатор становится активным уже при 500°C, на реакция дегидрирования идет в таких условиях слишком медленно. Оптимальной температурой является 560-585°C для дегидрирования н. бутана в н. бутены. Катализатор очень чувствителен к водяным парам, при этом он теряет свою активность. Отравление катализатора является обратимым процессом, после удаления воды активность ее восстанавливается. Действие воды объясняется следующим соображением:

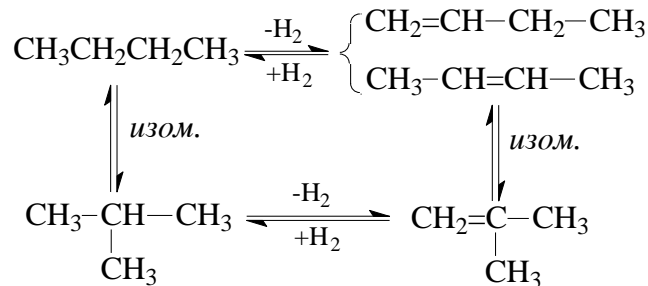


Это предположение подтверждается тем, что при обработке катализатора водой, содержащего в основном CrO выделяется водород. На алюмохромом катализаторе, не смотря на то, что он обладает селективностью, протекают ряд побочных реакций. Основными побочными реакциями являются крекинг и изомеризация.

Реакции крекинга идут в следующих направлениях:



Кроме того протекают реакции уплотнения олефинов, которые приводят к образованию кокса. Алюмохромовый катализатор обладает слабым изомеризирующим действием, в результате которого образуется небольшое количество метилпропена по следующей схеме:



Согласно существующим представлениям, катализ на алюмохромовом катализаторе основан на взаимодействии н.бутана с ионами металла, на поверхности катализатора (представление Г.Д.Любарского). Детальный механизм процесса до конца не раскрыт. Изучение кинетики реакций дегидрирования н.бутана показало, что образование бутадиена из н.бутана проходит только через стадию образования н. бутенов.

Реакция дегидрирования н.бутана в н.бутены эндотермична и для ее осуществления требуется высокая температура. Основной трудностью является подвод большого количества тепла. Вторая трудность-необходимость выжигания коксовых отложений с поверхности катализатора.

Необходимо также учесть некоторые специфические особенности алюмохромового катализатора. Этот катализатор готовится из дешевого и доступного сырья, что является его несомненным преимуществом. Основной недостаток алюмохромового катализатора заключается в большой чувствительности к дезактивирующему действию воды. Поэтому сырье необходимо тщательно освобождать от влаги. Выход бутенов в процессе дегидрирования не превышает 30-40%.

Для дегидрирования н.бутана применяют следующие типы реакторов:

- 1) трубчатый реактор со стационарным слоем катализатора и внешним обогревом.
- 2) реактор с псевдооживленным слоем катализатора, без внешнего обогрева.

Дегидрирование н.бутана в трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора был разработан фирмой *Phillips*. Трубчатый реактор обогревался дымовыми газами. В качестве сырья использовался 98%-ный бутан. Алюмохромовый катализатор содержал 40% Cr_2O_3 , 10% V_2O_5 и 50% Al_2O_3 . Этот процесс не получил широкого применения.

Дегидрирование бутана в псевдооживленном слое катализатор впервые осуществлено в бывшем СССР.

Теперь рассмотрим схему дегидрирования н.бутана в н.бутилены. Схема приводится на рис. 30.

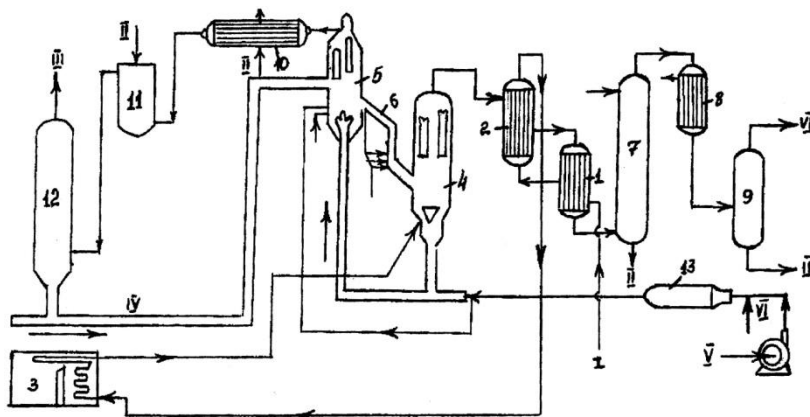
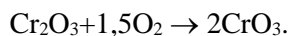


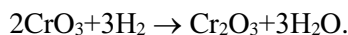
Рис. 30. Схема установки дегидрирования н.бутанов в бутилены: I-сырье, II-вода, III-дымовые газы, IV-катализатор, V-воздух, VI-горючие газы, VII-контактные газы. 1-испаритель, 2-теплообменник, 3-трубчатая печь, 4-реактор, 5-регенератор, 6-циклон, 7-скруббер, 8-конденсатор, 9-газосепаратор, 10-кател-утилизатор, 11-увлажнитель, 12-электрофилтр.

Во фракции дегидрируется, концентрация н.бутана должна быть не менее 96%. Поэтому бутановую фракцию сначала отделяют путем ректификации от изобутана и пентана. После этого во фракции могут оставаться незначительное количество C_2 , C_3 , C_5 углеводородов. С целью полного отделения бутановой фракции от этих углеводородов ее подают в испаритель 1, затем в теплообменник 2, где за счет контактных газов подогревается до 150°C , и подается в трубчатую печь 3. Здесь фракция подогревается до температуры реакции и поступает в реактор 4. Реакция дегидрирования протекает в кипящем слое катализатора при температуре 585°C . Катализатор находится в реакторе в пылевидном виде и контактные газы могут уносить с собой катализаторные пыли. Контактные газы освобождаются от катализаторной пыли в циклоне 6. Затем контактные газы сверху реактора 4 поступают в теплообменник 2, а затем испаритель 1 и отсюда в скруббер 7, где промываются водой и охлаждаются. После этого контактные газы дополнительно охлаждаются, и частично конденсируется в конденсаторе 8. Конденсат и смесь газов подается в газосепаратор 9, здесь идет полное разделение газов от воды. Надо отметить, что по мере протекания реакции дегидрирования на катализаторе отлагается кокс, и он становится тяжелым. Под тяжестью кокса катализатор попадает на линию газлифта и отсюда под давлением горячего воздуха поднимается в регенератор 5 при

помощи воздуха, поступающего из печи 13 с температурой 650°C. В регенераторе идет сжигание кокса, и катализатор Cr₂O₃ окисляется в CrO₃



Когда CrO₃ попадает в восстановительную среду реактора, происходит его восстановление



Вода является сильнейшим ядом для катализатора. Это было одной из причин снижения выхода и селективности в реакторе с кипящим слоем. Эти недостатки были устранены путем секционирования реактора и регенератора. В секционированном регенераторе предусмотрен десорбер-восстановитель, куда подается топливный газ или бутан для восстановления CrO₃ и азот для десорбции паров воды и кислорода. Таким образом, реактор поступает уже восстановленный катализатор и не происходит отравления его водой.

Газы регенерации проходят котел-утилизатор 10, увлажнитель 11 и электрофильтр 12, после чего выбрасывается в атмосферу, а катализаторные пыли возвращаются в регенератор 5.

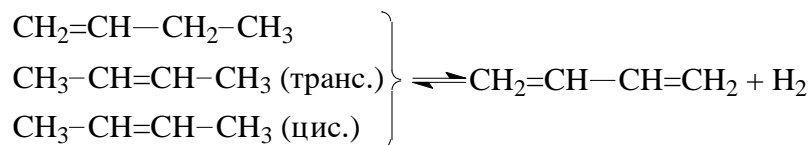
Выход бутенов и бутадиена на пропущенный н.бутан составляет 30-32% (масс.), 2,5% бутадиена и более 1% 2-метилпропена.

Оптимальный режим работы: температура 540-550°C на входе в кипящем слое 560-590°C; давление 0,12 МПа; объемная скорость 150-180 ч⁻¹.

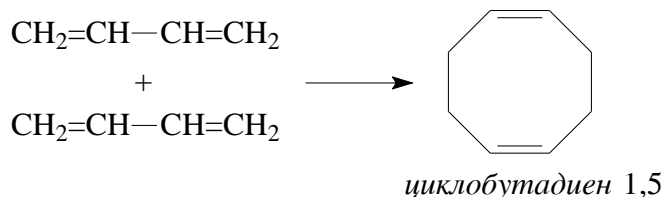
Дегидрирование н.бутенов в бутадиен-1,3 (вторая стадия)

Дегидрирование н.бутенов проводится при высоких температурах и пониженном парциальном давлении углеводородного сырья, так как при атмосферном давлении очень низки выходы бутадиена. Снижение парциального давления углеводородных паров достигается путем разбавления бутенов водяным паром. Разбавление азотом, метаном, диоксидом углерода нежелательно из-за увеличения объема контактного газа.

В результате дегидрирования все три изомерных н.бутена дают бутадиен 1,3:

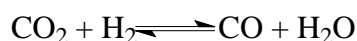
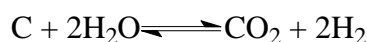
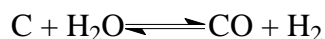


Основными побочными реакциями являются полимеризация бутадиена:



и крекинг бутадиена и бутенов.

В результате реакций уплотнения на катализаторе откладывается кокс. При взаимодействии кокса с водяным паром могут проходить следующие реакции:



Эта одна из фракции водяного пара-регенерация катализатора. Получающийся бутадиен-1,3 очень склонен к реакциям полимеризации. Поэтому температура не должна быть очень высокой, а продолжительность реакции не должна превышать 0,1-0,2 с. С увеличением времени контакта и повышением температуры начинают протекать вторичные реакции и понижается выход бутадиена. Отложения кокса невелики благодаря большому разбавлению водяным паром.

В настоящее время у нас и за рубежом для дегидрирования н.бутенов в дивинил распространены реакторы адиабатического типа с использованием водяного пара в качестве теплоносителя. Таким образом, водяной пар играет роль разбавителя и теплоносителя.

Катализаторы. Аллюмохромовые катализаторы в этом процессе не применяются из-за большей чувствительности к водяному пару. Применяются два типа катализаторов дегидрирования: железосодержащие и хромкальцийникельфосфатные (КНФ). Железосодержащий катализатор фирмы *Shell* содержит FeO_3 (70-90%), K_2CO_3 (до 15%), Cr_2O_3 (2%), является саморегенирующимся и может работать без регенерации 500 ч. Отечественный железосодержащий катализатор К-16 состоит из Cr_2O_3 (около 50%), Fe_2O_3 (25%), ZnO (23%) и SiO_2 (0,5-1%). Катализатор У-48 фирмы *Hirdler* содержит Fe_2O_3 (55%), K_2CO_3 (35%), Cr_2O_3 (3%). Кальцийникельфосфатные катализаторы (ИМ-2204) имеют формулу $\text{CaNi}(\text{PO}_4)_6$ и стабилизированы Cr_2O_3 . Эти катализаторы значительно активнее железосодержащих.

Оксидным железосодержащим катализатором второй стадии характерны небольшие выходы бутадиена до 20%. На катализаторе ИМ-2204 выход бутадиена вдвое больше, чем на других, селективность его значительно выше. Катализаторы на основе оксида железа могут длительное время работать без регенерации.

Описание схемы процесса. Схема установки приводится на рис. 31. Сырье – бутеновая фракция, состоящая из 78% бутенов, 15% н.бутана и незначительного

количества пропилена, изобутилена и дивинила около 1% в смеси с рециркулирующими бутенами в испарителе 1 испаряется и нагревается до 80°C и поступает в нагреватель 2, где она подогревается до 450°C и отделяется от неиспаренной части фракции, а затем подается в печь 3, где она подогревается до 550°C и поступает в верхнюю часть реактора 4. Туда же подается водяной пар, перегретый в трубчатом пароперегревателе 5 до 700-760°C. Водяной пар здесь является теплоносителем, который создает температуру реакции. Температура на входе в реактор поддерживается около 650°C. Пары бутенов в водяной пар смешиваются в верхней части реактора. В нижней части реактора имеется решетка, поддерживающая слой катализатора. Высота катализаторного слоя в реакторе 1,8 м. Смесь парообразных бутенов с водяным паром проходит слой катализатора сверху вниз. По мере прохождения смеси $C_4H_8 + H_2O$ по высоте реактора температура снижается. Очень большое значение имеет в процессе время пребывания паров над катализатором. Смешение паров н.бутенов с перегретым водяным паром надо осуществить очень быстро и эффективно и свести до минимума время пребывания паров над катализатором. В противном случае происходит термическое разложение н.бутенов. Поэтому смеситель целесообразно размещать непосредственно над слоем катализатора. Контактный газ перед выходом из реактора охлаждается до 540-550°C в конденсаторе для подавления вторичных реакций – полимеризации, разложения и др. Этот процесс резкого охлаждения называется *закалкой*. Далее контактный газ направляется в котел-утилизатор 5, охлаждается до 250-260°C. Затем газ подается на водяную промывку в скруббер 6, далее в конденсатор 7, здесь вода конденсируется и конденсат направляется для закалки путем впрыска в нижнюю часть реактора 4. Далее газ поступает в скруббер 8, где окончательно промывается водой и сверху направляется на разделение, а снизу отделяется вода.

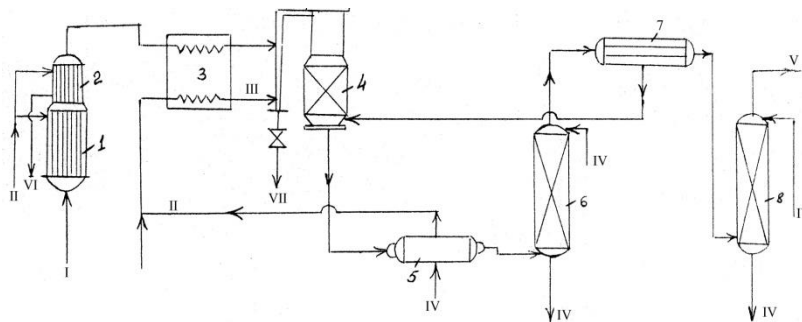


Рис. 31. Схема установки дегидрирования бутенов в бутадиен 1,3: I-сырье, II-насыщенный водяной пар, III-перегретый водяной пар, IV-вода, V-контактные газы, VI-неиспаренная часть сырья, VII-полимеризованная часть бутенов.

Следует отметить, что катализатор в реакторе требует периодической регенерации, поэтому необходимо иметь резервный реактор для переключения потока бутенов. Регенерация катализатора осуществляется путем продувки катализатора водяным паром под давлением 0,3 МПа при температуре 600°C. После каждого цикла дегидрирования реактор автоматически переключается на регенерацию. Вторая стадия дегидрирования является весьма энергоемкой. Расход топлива на второй стадии больше, чем в первой. Наиболее характерным для второй стадии является большой расход водяного пара, сильно удорожающий процессы целом.

Одностадийное дегидрирование

н.бутана в бутадиен 1,3

При одностадийном дегидрировании н.бутана исключается одна стадия дегидрирования и разделения продуктов первой стадии. Выход бутадиена - 1,3 на израсходованный бутан при одностадийном дегидрировании с учетом всех потерь составляет около 50%.

Одностадийное дегидрирование проводят при повышенных температурах и низких давлениях, при этом равновесие реакции дегидрирования н.бутана сдвигается в сторону образования бутадиена 1,3:



Так, равновесное превращение н.бутана в бутадиен 1,3 при атмосферном давлении и температуре 600°C составляет всего 6% и возрастает с повышением температуры.

При давлении 0,016 МПа и той же температуре равновесный выход бутадиена 1,3 составляет 27,5%.

Для одностадийного дегидрирования н.бутана применяют алюмохромовый катализатор, который содержит 18-20% оксида хрома и представляет собой таблетки размером 4x4 мм.

Одностадийное дегидрирование н.бутана проводят при пониженном давлении 0,015-0,02 МПа и несколько более высокой температуре, чем дегидрирование н.бутана в бутены (610-630°C).

На дегидрирование поступает смесь н.бутана с н.бутенами и для процесса существенно, чтобы количество н.бутенов в контактом газе было не меньше содержания их в смеси, поступающей на дегидрирование. В противном случае будут дегидрироваться главным образом н.бутены, а не бутан и не удастся обеспечить одностадийность процесса. Степенью одностадийности процесса называется отношение количества н.бутенов в контактом газе к их количеству в загрузке реактора.

$$\text{Степень одностадийности, \%} = \frac{\text{н.бутены в контактом газе}}{\text{н.бутены в загрузке}} \cdot 100$$

Условия дегидрирования и содержание н.бутенов в загрузке должны обеспечивать степень одностадийности $\geq 100\%$.

Поточная схема производства бутадиена 1,3 одностадийным дегидрированием н.бутана схематично можно представить следующим образом:



**Блок схема производства бутадиена 1,3
одностадийным дегидрированием н.бутана**

Одностадийное дегидрирование н.бутана проводится на установках фирмы Худри (*Houdry*) в реакторах регенеративного типа при остаточном давлении 0,016-0,02 МПа. Поскольку процесс идет на алюмохромовом катализаторе, разбавление водяным паром исключается, разрежение создается вакуум-компрессорами.

Регенеративный принцип заключается в том, что циклы дегидрирования и регенерации чередуются в одном и том же реакторе, причем тепло выделенное во время цикла регенерации, аккумулируется катализатором и используется во время цикла дегидрирования. Таким образом, количество тепла, выделяющееся при сжигании кокса, должно покрывать расход тепла на реакцию дегидрирования. Продолжительность цикла дегидрирования определяется количеством тепла, аккумулированным катализатором во время цикла регенерации. Для создания мощного аккумулятора тепла катализатор смешивается с инертным теплоносителем, представляющим собой плавленный оксид алюминия (алунд) с повышенной теплоемкостью (1,5 кДЖ/кг·град) в массовом соотношении 1:3.

Катализатор для одностадийного дегидрирования должен обладать повышенной прочностью и стабильностью и хорошей регенерационной характеристикой.

Теперь рассмотрим технологическую схему установки Худри одностадийного дегидрирования н.бутана (рис. 32). Дегидрирование осуществляется в нескольких группах реакторов, по 3-8 реакторов в каждой группе. Сырье – бутан.бутеновая фракция содержащая от 25 до 35% н.бутенов перегревается в печи 1 до 600-620°C и поступает в часть реакторов 2, где контактирует с катализатором. Температура колеблется от 630 до 590°C в начале и конце цикла дегидрирования.

Разрежение в реакторах создается при помощи вакуум-компрессоров. Контактный газ из реактора 2 поступает на охлаждение, после чего направляется на разделение. После окончания цикла дегидрирования поток сырья переключается на следующие реакторы. Реакторы бывшие в работе переключаются на продувку для удаления углеводородных паров. После продувки реакторы переключаются на регенерацию топочными газами, содержащими небольшое количество кислорода. Затем проводится эвакуация продуктов сгорания пароструйным эжектором, после чего в реакторы вновь начинает поступать поток сырья.

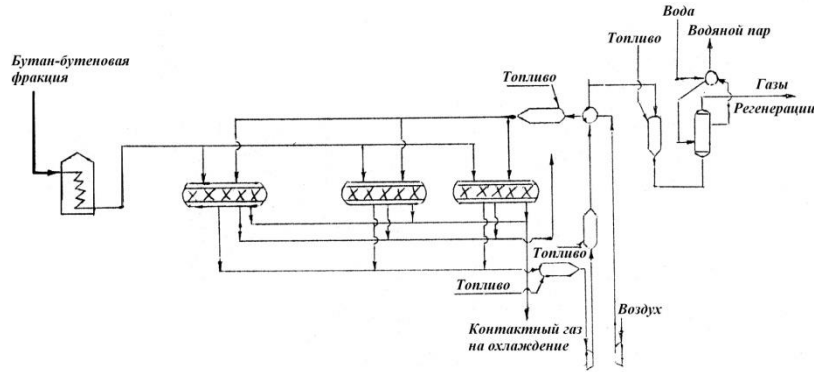


Рис. 32. Принципиальная схема одностадийного дегидрирования н.бутана: 1- трубчатая печь, 2-реакторы, 3-топки под давлением, 4-газовая турбина, 5- компрессор, 6-теплообменник, 7-котел-утилизатор.

Имеются схемы с пятью, шестью, семью или восемью реакторами в блоке. Три или два реактора работают на дегидрировании, столько же на регенерации и один или два на вспомогательных операциях (переключение задвижек, эвакуация, продувка). Все операции по переключению задвижек осуществляются автоматически.

Реакторы представляют собой горизонтальные пустотелые аппараты из стали, содержащей 27% хрома, диаметром 3,7-5,8 м и длиной 11-13 м, футерованные керамической плиткой. Смесь катализатора и теплоносителя (алунда) насыпается на решетку невысоким слоем. Решетка изготавливается из керамики, во избежание коррозии, вызванной чередованием восстановительной и окислительной среды при высоких температурах.

Выход бутадиена 1,3 на пропущенное сырье составляет 11,1% (масс.). Селективность 55,8 (масс.).

Выход кокса на сырье 2,8% (масс.).

Основными достоинствами процесса одностадийного дегидрирования н.бутана являются упрощение схемы производства, снижение расходного коэффициента по сырью и уменьшение энергетических затрат. Недостатки процесса заключаются в коротких периодах контактирования, что требует сложной автоматики, и в низком выходе бутадиена за проход. Однако экономика процесса одностадийного дегидрирования н.бутана благоприятнее, чем двухстадийного. Так цена бутадиена, полученного одностадийным дегидрированием н.бутана, несколько ниже, чем полученного дегидрированием н.бутенов.

Разделение контактного газа

Контактный газ дегидрирования н.бутана и н.бутенов содержит около 25% дивинила, около 65% бутан - бутеновой фракции, продукты распада C_1-C_3 . Из этого газа необходимо выделить фракцию C_4 . В случае двухстадийного дегидрирования выделяется фракция, состоящая из бутенов и бутадиена. Методом ректификации их разделить нельзя, потому что разность температур кипения не превышает 1-2°C:

изобутан – 11,7 °C

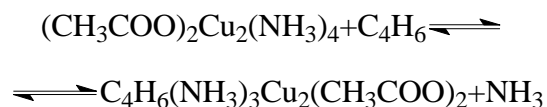
изобутилен.....	– 6,6 °С
бутен-1	– 6,5 °С
бутадиен 1,3.....	– 4,7 °С
н. бутан.....	– 0,5 °С
транс-бутен-2.....	+ 0,3 °С
цис-бутен-2	+ 3,7 °С

В связи с этим для разделения бутан.бутеновой фракции обычно применяют метод экстрактивной дистилляции. В этом методе применяют в качестве экстрагентов ацетон, ацетонитрил, фурфурол, диметилформамид.

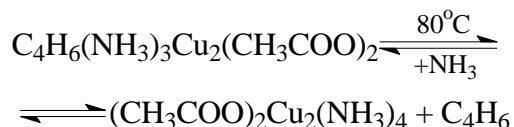
Процесс экстрактивной дистилляции осуществляется в тарельчатой колонне. В колонну наряду с сырьем подается и экстрагент, который абсорбируя непредельную часть фракции, остается в остатке. В ректификате концентрируются насыщенные компоненты фракции. Для выделения бутадиена 1,3 от бутеновой фракции применяются методы азеотропной и экстрактивной дистилляции, а также метод хемосорбции. В методе хемосорбции применяется аммиачный раствор-ацетата одновалентной меди. Он обладает высокой поглотительной способностью, достаточно стабилен при нагревании.

Аммиачный раствор ацетата одновалентной меди образует комплексы не только с бутадиеном, но и с бутенами. Однако, его поглотительная способность по отношению к бутадиену примерно в 10 раз больше, чем к бутену-1.

Комплексообразование идет по реакции:



Эта реакция идет на холоду. При нагревании комплекс разрушается и выделяется бутадиен-1,3.



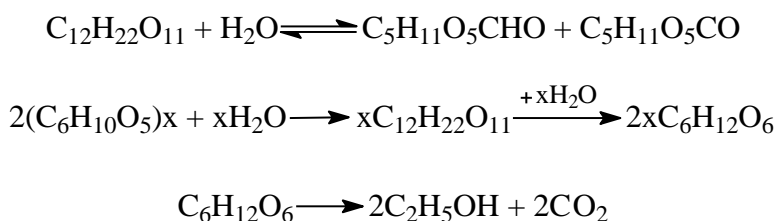
Затем дивинил промывается от NH_3 и направляется на полимеризацию. Товарный бутадиен-1,3 для полимеризации должен иметь чистоту 98-99%.

В настоящее время процесс выделения бутадиена методом хемосорбции используется только на старых заводах. Значительно более эффективен процесс экстрактивной дистилляции.

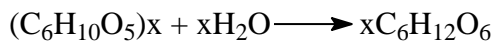
Лекция 13. Производство спиртов гидратацией олефинов

Гидратацией олефинов получают этанол, изопропанол, втор-бутанол и трет. бутанол. Различают сернокислотную и прямую гидратацию олефинов. Наиболее важным продуктом является этанол. Этанол получают из пищевого сырья, из продуктов гидролиза древесины, из сульфитных щелоков и из этилена. Из пищевого сырья его получают следующим образом:

Углеводы и крахмал действием ферментов, содержащихся в дрожжах, сначала превращаются в моносахариды:



При этом получают и высшие спирты. Сбраживанием продуктов гидролиза древесины получают гидролизный этанол. В качестве сырья используют древесные отходы деревообрабатывающих заводов. Гидролиз целлюлозы, содержащейся в древесине, осуществляют действием разбавленной 0,5%-ной H_2SO_4 на древесину при 150-170°C и давлении 0,98-1,46 МПа с образованием глюкозы, которую затем подвергают спиртовому брожению.



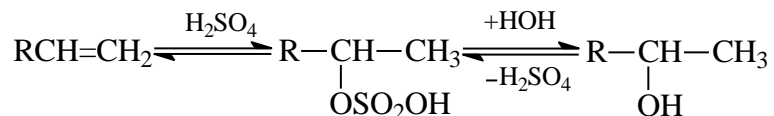
Сбраживанием сульфитных щелоков получают сульфитный этанол. Сульфитным щелоком называют отходы целлюлозно-бумажного производства, полученные после гидролиза целлюлозы. Спирт, полученный таким путем очень дешев, однако ресурсы этого сырья ограничены.

Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что использование пищевого сырья нецелесообразно и потому этанол получают из углеводородного и непищевого растительного сырья.

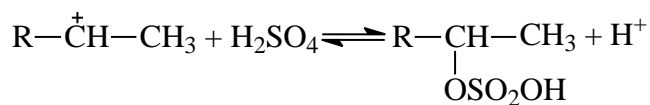
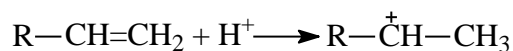
Производство спиртов сернокислотной гидратацией олефинов

В 1930 году в бывшем Советском Союзе М.А.Далиным с сотрудниками были проведены исследования сернокислотной гидратации олефинов, а в 1936 г. в Баку была создана первая в бывшем СССР промышленная установка по получению этанола из нефтяных газов.

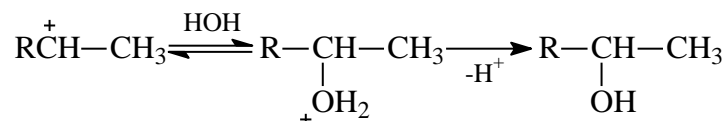
Сернокислотная гидратация протекает в две стадии:



Первая стадия – взаимодействие олефинов с H_2SO_4 протекает как электрофильное присоединение по правилу Марковникова. H_2SO_4 в этом процессе играет роль и катализатора, и реагента. Сначала H_2SO_4 диссоциирует с образованием протона

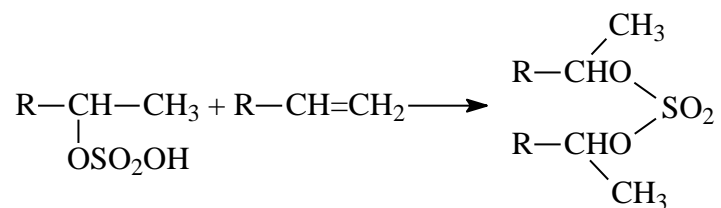


Если в системе присутствует вода, могут также образовываться ионы алкоксония, которые разлагаются с образованием спирта:

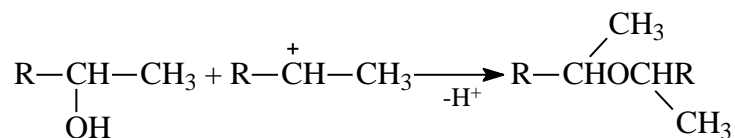


Наряду с этим протекает ряд побочных реакций:

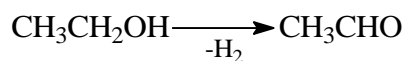
1. Образование диалкилсульфатов:



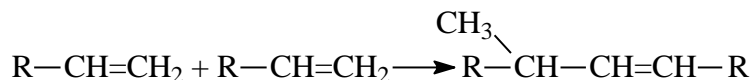
2. Образование простых эфиров:



3. Образование карбонильных соединений при дегидрировании спирта:

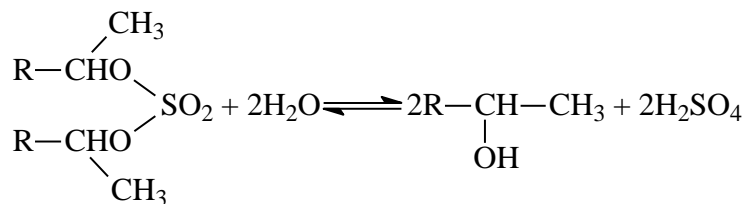
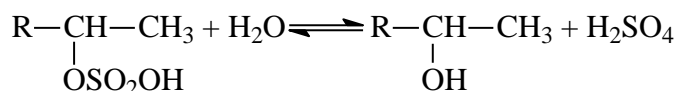


4. Димеризация олефинов



Наиболее низкой реакционной способностью при взаимодействии с H_2SO_4 обладает этилен. С увеличением молекулярной массы олефинов их реакционная способность возрастает. Олефины изостроения обладают более высокой реакционной способностью.

Вторая стадия – гидролиз алкилсульфатов водой, осуществляемый при нагревании острым водяным паром



При сернокислотной гидратации этилена выход этанола-ректификата составляет 85% от стехиометрического. Получается также диэтиловый эфир до 7%.

Преимуществами этого процесса являются:

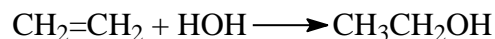
- а) спирт получается чистым;
- б) количество ценного побочного продукта – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ диэтилового эфира составляет не менее 10%.

Недостатками сернокислотной гидратации являются:

- а) большой расход H_2SO_4 (на каждую тонну спирта расходуется тонна H_2SO_4);
- б) сильная коррозия аппаратов;
- в) необходимость отпаривания возвратной H_2SO_4 . Концентрация ее в процессе снижается до 60%.

Производство спиртов прямой гидратацией олефинов

Прямая гидратация олефинов заключается в непосредственном присоединении воды к олефину:



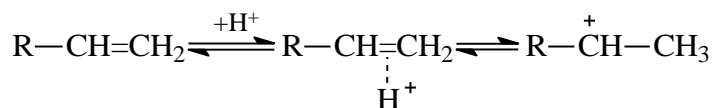
Прямая гидратация олефинов проводится в присутствии катализатора H_3PO_4 или оксида вольфрама на носителях. Прямое присоединение воды к несимметричным олефинам происходит по правилу Марковникова.

Механизм прямой гидратации олефинов в присутствии фосфорной кислоты был предложен Н.М.Чирковым.

Первая стадия:

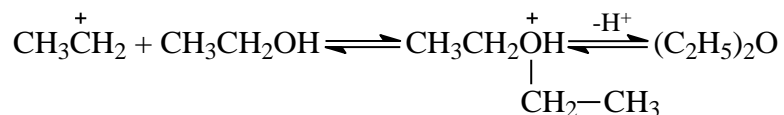


Во второй стадии олефин образует с протоном π -комплекс, который переходит в более стабильный ион карбония:

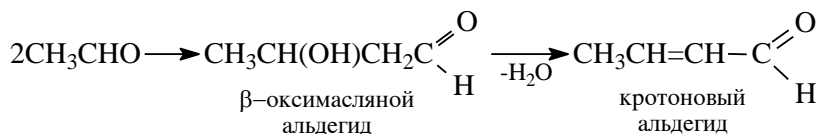
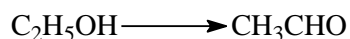


Далее ион карбония взаимодействует с водой за счет неподеленной электронной пары атома кислорода. В результате образуется ион алкоксония, который отщепляет протон с образованием спирта.

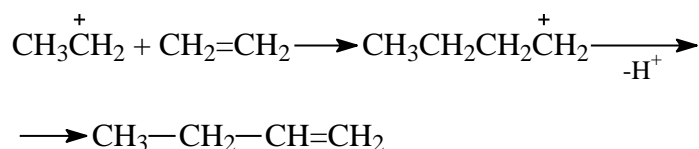
В производстве этанола прямой гидратацией этилена широко применяется H_3PO_4 на твердом носителе. В качестве носителя для фосфорной кислоты применяют поверхностно-активные соединения (силикагель, алюмосиликат, цеолиты, монтмориллонит). Носитель пропитывают 85%-ной фосфорной кислотой и сушат при 100°C . Готовый катализатор содержит 35-40% H_3PO_4 . При прямой гидратации этилена протекает ряд других реакций, приводящих к побочным продуктам



За счет дегидрирования спирта образуется ацетальдегид:



За счет димеризации этилена образуются димеры:



Факторы, влияющие на процесс

Температура. Реакцию прямой гидратации олефинов желательнее проводить при невысоких температурах. Однако выбор температуры зависит от активности катализатора. Активность катализатора при низких температурах очень мала. На практике процесс ведут в присутствии фосфорной кислоты в паровой фазе в температурном интервале 260-300°C.

Степень конверсии этилена зависит также от *мольного соотношения* $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2\text{O}$. С увеличением соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_4$ до 0,7-0,75 степень конверсии возрастает, но при дальнейшем его увеличении она снижается. В промышленных условиях принято мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_4$ равное (0,6-0,7):1.

Давление. Повышение давления благоприятствует реакции гидратации, причем оптимальное давление составляет 6,7-8 МПа. Оптимальное парциальное давление водяных паров равно 2,7-3 МПа; оптимальное парциальное давление этилена составляет 3,65-3,7 МПа. Общее давление складывается из парциальных давлений воды, этилена и примесей.

Влияние времени контакта. С увеличением времени контакта степень конверсии этилена возрастает. Оптимальное время контакта 17-19 с, это соответствует объемной скорости 1800-2000 ч⁻¹.

Основной особенностью процесса прямой гидратации этилена является малая степень конверсии этилена, за один проход – не выше 4,5%. Этим обусловлена необходимость рециркуляции значительных его количеств. При циркуляции этилена в системе возможно накопление инертных примесей (метан, этан), поэтому содержание их в исходном этилене не должно превышать 2-5%. В результате циркуляции концентрация примесей в непревращенном этилене возрастает и тем самым конденсация этилена снижается. Заданную концентрацию этилена в системе поддерживают путем отдувки части циркулирующего газа в систему газофракционирования. Отдувкой можно вывести из системы все поступающие туда инертные примеси.

Реакция прямой гидратации этилена идет с выделением значительного количества тепла, и это тепло расходуется на нагревание самого этилена и водяного пара.

Активность катализатора в процессе работы снижается вследствие уноса кислоты и зауглераживания. Срок службы катализатора составляет 400-500 ч.

Затем катализатор регенирует путем выжигания кокса и пропитки его H_3PO_4 . Срок катализатора можно увеличить до 900-1000 часов.

В качестве сырья для процесса прямой гидратации используется технический этилен, содержащий 98-99,9% C_2H_4 .

Технологическая схема прямой гидратации этилена (рис. 37) состоит из нескольких непрерывно протекающих операций: 1) приготовления исходной парогазовой смеси; 2) гидратации этилена; 3) нейтрализации паров продуктов, образующихся в результате реакции; 4) рекуперации тепла рециркулирующих потоков и 5) очистки циркулирующего газа. Гидратация этилена проводится в контактном аппарате, который для защиты от коррозии выкладывается красной медью. Этилен, сжатый компрессором, смешивается с водяными парами и вся смесь направляется в теплообменник и затем в печь, откуда парогазовая смесь при $280^\circ C$ поступает в гидрататор, который заполнен твердым катализатором на высоту 8,5 м. Время контакта 18-20 с. Необходимую для процесса температуру исходной смеси можно получить смешением этилена с перегретым паром высокого давления (около $70 \cdot 10^5$ Н/м²). По режиму работы гидрататор приближается к адиабатическому реактору идеального вытеснения.

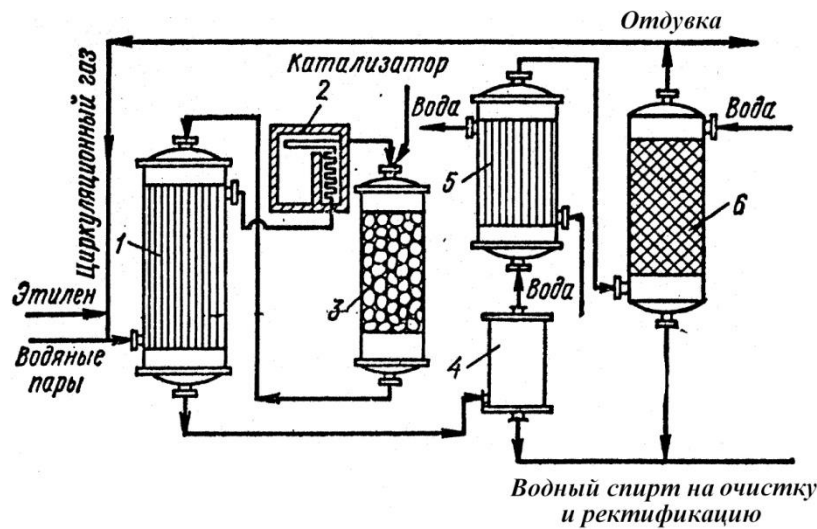


Рис. 37. Принципиальная схема установки для производства этилового спирта каталитической гидратацией этилена в паровой фазе: 1-трубчатый теплообменник; 2-печь; 3-реактор; 4-сборник; 5-холодильник; 6-промывная колонна с насадкой.

Образовавшаяся в результате реакции смесь продуктов последовательно отдает тепло в теплообменнике, конденсируется водный раствор спирта в емкости и затем окончательно охлаждается в холодильнике. Полная отмывка газа от паров спирта идет в скруббере. Непрореагировавший этилен после сжатия вновь направляется в гидрататор, а спирт-сырец подвергается ректификации. На 1 т этилового спирта расходуется 0,685 т этилена, 5,6 кг фосфорной кислоты, 2 кг носителя и 16 кг едкого натра. Срок службы катализатора равен примерно 600 ч. Введением распыленной фосфорной кислоты в реактор в ходе процесса можно продлить службу катализатора, после чего его нужно заменять, так как на поверхности осаждаются смолистые соединения. Парофазная каталитическая гидратация этилена является более перспективной, чем сернокислотная.

Недостатками катализатора H_3PO_4 является его коррозионная агрессивность, хотя коррозия аппаратуры небольшая, а также постепенный унос кислоты с поверхности носителя. Несмотря на это, 80% всего количества этилового спирта, производимого мировом масштабе, получают этим методом.

Недостатками прямой гидратации являются:

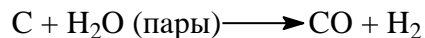
а) спирт получается не чистым. Для очистки его от кротонового альдегида требуется дополнительная установка для гидрирования кротонового альдегида;

б) количество второго побочного продукта диэтилового эфира небольшое, по сравнению с сернокислотной гидратацией этилена.

Преимуществом метода прямой гидратации является несравненно малый расход катализатора.

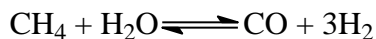
Производство синтез-газа

Синтез-газом называется смесь оксида углерода и водорода. В прошлом его получали из угля. Пропусканием водяных паров через раскаленный уголь получали водяной газ или синтез-газ:



Этот метод не экономичен ввиду дороговизны угля.

В настоящее время синтез-газ получают из углеводородного сырья: природного газа метана, попутных и нефтезаводских газов, бензина и мазута. Основной метод производства синтез-газа-каталитическая конверсия метана водяным паром при высоких температурах. При этом протекают следующие реакции:



Различают три разновидности каталитической конверсии метана: конверсия водяным паром; смесью водяного пара с диоксидом углерода и смесью водяного пара с кислородом. До 1960 г. каталитическую конверсию метана вели при давлениях, близких к атмосферному. В настоящее время ее ведут при давлении 2-3 МПа и выше, что эконо-

мически выгоднее. Процесс ведут при 800°C в присутствии никеля, осажденного на окиси алюминия. В качестве промоторов использует щелочные добавки.

Каталитические синтезы на основе углерода и водорода развиваются уже более 60 лет. В 1924 г. Фишер и Тропш разработали метод получения смеси углеводородов и кислородсодержащих соединений при давлении 10-15 МПа и температуре 360-420°C в присутствии железного катализатора, промотированного КОН. Метод Фишера-Тропша получил распространение в довоенной Германии для производства синтетического топлива из-за отсутствия нефти. В дальнейшем интерес к этому методу ослабел.

Далее было показано, что на Zn-Cr катализаторе из CO+H₂ можно получить метанол:



Изменив условия из CO и H₂ можно получить не только CH₃OH, но и другие кислородсодержащие продукты и углеводороды, которые показаны на схеме:

CO+H ₂	Ni + ThO ₂ ; Ni + MgO 250-500°C; 0,1 МПа	→ CH ₄
	Co, Ni + ThO ₂ ; MgO 150-500°C; 0,1-1 МПа	→ C _n H _{2n+2} + C _n H _{2n} , n=1-100
	Fe + Cu, NaOH, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ 200-300°C; 0,1-0,3 МПа	→ Смесь парафинов, олефинов и кислородсодержащих соединений
	Co + ZrO ₂ ; ThO ₂ ; MgO 190-300°C; 1 МПа	→ твердые парафины (Т плавл. 70-98°C)
	Ru + MgO 180-300°C; 10-100 МПа	→ Высокомолекулярные парафиновые углеводороды
	ThO ₂ ; ZrO ₂ ; Al ₂ O ₃ +K ₂ CO ₃ 400-450°C; 10 МПа	→ Парафины и олефины изостроения
	ZnO, Cr ₂ O ₃ ; ZnO, CuO 200-400°C; 3-5 МПа	→ CH ₃ OH
	Fe, Fe-Cr + Al ₂ O ₃ ; NaOH 180-220°C; 1-3 МПа	→ CH ₃ OH + высшие спирты

Производство метанола

CH₃OH является крупнотоннажным продуктом, производство которого наращивается быстрыми темпами. Метанол применяется для производства формальдегида (около 40%), метилгалогенидов, диметилтерефталата, ионнообменных смол, метиламинов. Его также применяют в качестве растворителя и экстрагента. За последнее 10 лет появились новые области применения метилового спирта, такие как производство метилтретбутилового эфира, высокооктанового компонента автомобильного бензина, производство уксусной кислоты и этилена.

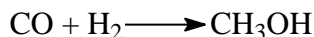
Ранее метанол получали при сухой перегонке древесины. При этом получается всего 2-3% CH_3OH , 10% CH_3COOH и немного ацетона. Смесь очищают дробной перегонкой. С 1934 г. в бывшем СССР в промышленном масштабе был осуществлен синтез метанола из CO и H_2 . Мощность современных установок синтеза достигает 250 тыс. тонн в год.

Реакция образования метанола идет с выделением тепла и уменьшением объема $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} - \Delta H = 110,8 \text{ кДж}$ и поэтому процесс надо вести при низких температурах и высоком давлении. Равновесная концентрация CH_3OH в реакционной смеси зависит от температуры, давления и состава газа.

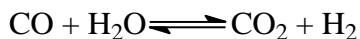
При повышении температуры равновесная концентрация CH_3OH значительно понижается. С повышением давления эта концентрация возрастает. Равновесное содержание метанола в смеси зависит также от соотношения $\text{H}_2:\text{CO}$. С ростом этого соотношения равновесная концентрация метанола снижается, особенно при высоких температурах. Катализаторы, применяемые в синтезе CH_3OH , должны обладать высокой активностью и селективностью, быть стабильными, должны иметь высокую механическую прочность. В промышленности наибольшее распространение получили таблетированные цинкхромовые катализаторы типа $\text{ZnO}; \text{ZnCr}_2\text{O}_4$, а также $3,3\text{ZnO}; \text{ZnCr}_2\text{O}_4$. Срок службы таких катализаторов зависит от соотношения $\text{H}_2:\text{CO}$ в газе и при $\text{H}_2:\text{CO}=6$ и более составляет от одного до двух лет.

В последние годы используют медьцинкхромовые $\text{CuO}, \text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ и медьцинкалюминиевые $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы. В государствах СНГ используется катализатор СНМ-1, который содержит 52-54% CuO , 26-28% ZnO и 5,6% Al_2O_3 . Эти катализаторы проявляют активность при температуре 220-270°C и при более низких давлениях (4-5 МПа).

До 1975 г. считали, что промышленный синтез метанола из CO и H_2 протекает по реакции



В 1975 г. группой исследователей А.Я.Розовским, Ю.Б.Каганом, С.М.Локтевым и др. был предложен и экспериментально доказан новый механизм синтеза метанола, согласно которому на оксидных катализаторах метанол образуется только из диоксида углерода и водорода. При этом протекают следующие реакции:



В промышленных условиях процесс ведут под давлением 3-5 МПа, температура 230-280°C, объемная скорость 8000-12000 ч⁻¹, мольное соотношение $\text{H}_2:\text{CO}=5:1$. Содержание CO_2 в газовой смеси должно быть 4-5% (объем.). Он необходим для поддержания активности катализатора. Срок службы таких катализаторов 3-4 года.

Теперь рассмотрим технологическую схему синтеза метанола. Схема приводится на рис. 38.

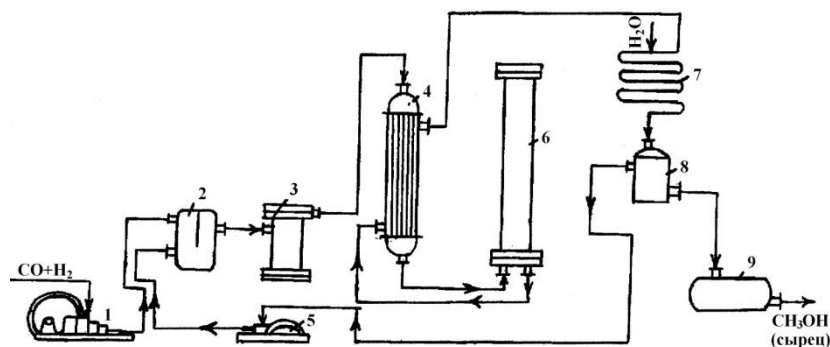
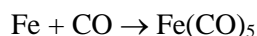


Рис. 38. Технологическая схема синтеза метанола: 1-компрессор, 2-смеситель, 3-фильтр, 4-трубчатый теплообменник, 5-циркуляционный компрессор, 6-колонна синтеза, 7-холодильник-конденсатор, 8-сепаратор, 9-сборник спирта-сырца.

Компримированный в компрессоре 1 до давления 2,5 МПа синтез-газ направляется в смеситель 2, где смешивается с циркуляционным газом и направляется в фильтр 3. Здесь синтез-газ тщательно очищают от масла, серы и карбониллов железа.



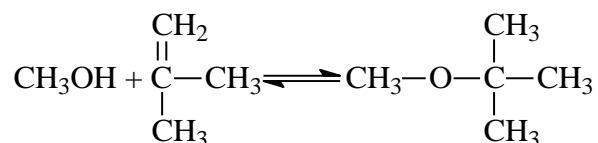
Карбонил железа образуется вследствие карбонильной коррозии углеродистой стали при высоких давлениях. Далее синтез-газ подается в теплообменник 4, обогреваемый горячим реакционным газом до 220°C и отсюда в реактор 6. Реакторы синтеза метанола изготавливают из высоколегированной стали для предотвращения взаимодействия водорода с углеродом стали т.е. – карбонильной коррозии. Чаще всего применяются реакторы полочного типа, число полок составляет 5-6; максимальная температура в аппарате не превышает 380-390°C. Реактор извне не подогревается, в него встраивается теплообменник, куда поступают горячие реакционные газы, которое поддерживают нужную температуру. Далее в реакторе протекает реакция синтеза CH_3OH и полученные реакционные газы возвращаются в теплообменник 4, где отводится тепло этих газов, а затем сверху поступают в конденсатор 7, где происходит конденсация CH_3OH и для отделения от непрореагировавших газов подается в сепаратор 8. Сверху сепаратора газы CO , CO_2 , H_2 , CH_4 и др. через компрессор 5 возвращаются в процесс, а CH_3OH из сепаратора 8 отводится для очистки. При получении метанола из CO и H_2 образуется целая гамма побочных продуктов, в том числе диметиловый эфир и высшие спирты. Выход CH_3OH за один проход составляет 5-20%. Процесс является непрерывным. Выход CH_3OH можно достичь 85-87% от стехиометрического.

Новые направления переработки метанола

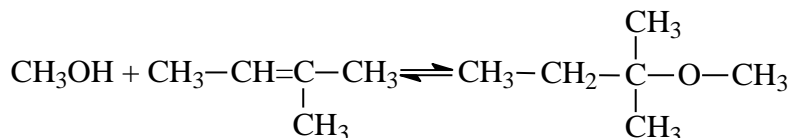
Одной из новых областей применения метанола является использование его в качестве моторного топлива взамен, ставшего дефицитным и весьма дорогим бензина. Метанол либо добавляют к бензину в количестве до 5%, либо используют целиком вместо бензина. Однако метанол обладает низкой теплотворной способностью и является весьма

токсичным. Поэтому на основе метанола получают новые высокооктановые компоненты бензина.

Среди новых процессов переработки метанола важное место занимает производство метилтретбутилового эфира (МТБЭ). Его используют в качестве высокооктанового компонента моторных топлив. МТБЭ получают из метанола и изобутилена по реакции



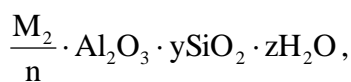
Учитывая ограниченность ресурсов изобутилена, разработан также процесс получения метилтретамилового эфира (МТАЭ) из изоамиленов и метанола. Октановое число МТАЭ на 6 пунктов ниже, чем МТБЭ. МТАЭ получают по реакции



Реакцию проводят в жидкой фазе в мягких условиях. В качестве катализатора используют Н-форму катионообменных смол.

Производство высокооктанового бензина из метанола является одним из быстро развивающихся направлений переработки метанола. Этот процесс разработан фирмой *Mobil oil*. В ближайшие годы процесс будет внедрен в регионах богатых дешевым углем.

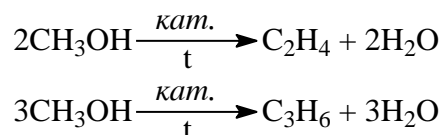
В качестве катализаторов этой реакции используют высококремнеземные цеолиты типа ZSM состава



где: М-катион; n-его валентность; y=12-100; z-количество молекул H₂O. Характерной особенностью цеолитов ZSM является стабильность до температуры 800°C.

Производство этилена и других низших олефинов является еще одной областью применения метанола. Превращение метанола в этилен и другие олефины можно осуществить на цеолите ZSM-5, модифицированном оксидом магния.

Уравнение реакции получения из метанола олефинов.

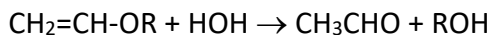


Приведенные уравнения реакции получения из метанола олефинов показывают, что для получения 1 кг этилена или пропилена требуется 2,29 кг метанола. Процесс ведут при температуре 350-400°C.

Лекция 14. Производство ацетальдегида

Одним из важнейших промышленных синтезов на основе ацетилена является производство ацетальдегида. Из ацетилена ацетальдегид может быть получен тремя методами:

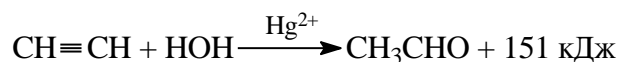
- 1) гидратацией ацетилена в жидкой фазе с ртутно-железным катализатором по способу И.Г.Кучерова;
- 2) гидратацией ацетилена в паровой фазе на твердом катализаторе (окислы металлов, соли H_3PO_4);
- 3) гидролизом простых виниловых эфиров по следующей реакции:



Кроме этих методов ацетальдегид получается неполным каталитическим окислением этилового спирта и каталитическим окислением этилена. Последний является наиболее перспективным методом.

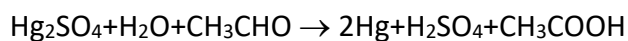
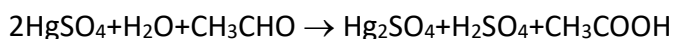
Ацетальдегид CH_3CHO , называемый также уксусным альдегидом, представляет собой легколетучую жидкость с резким запахом. Температура кипения +21°C. Хорошо растворяется в воде, в спирте и в других органических растворителях. Ацетальдегид весьма реакционноспособное соединение, на его основе получают ценные химические продукты, как, например, уксусная кислота, уксусный ангидрид и др.

Сначала рассмотрим производство ацетальдегида на основе реакции Кучерова, открытая в 1881 г., по которой ацетилен в присутствии солей окиси ртути присоединяет одну молекулу воды и превращается в ацетальдегид:

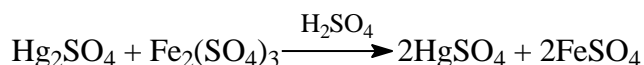
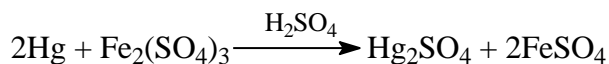


Для осуществления данной реакции в промышленности применяют катализаторный комплекс, состоящий примерно 200 г/л H₂SO₄, 0,5-0,6 г/л HgO и 40 г/л окислов железа.

Присутствие и влияние катализатора заключается в следующем: ацетальдегид – сильный восстановитель, в присутствии которого идет восстановление ртути (II) до ртути (I), а затем до металлической ртути:



Для сохранения необходимого состава катализаторной жидкости вводят металлическую ртуть и окислители, которые в присутствии H₂SO₄ переводят Hg в сульфат ртути (II), требуемую для процесса гидратации:



Металлическую ртуть вводят периодически, распыляя ее через воронку в верхней части реактора. На каждую тонну ацетальдегида безвозвратно теряется около 0,1 кг ртути. При этом 50-60% ацетилен гидратируется.

Оптимальным условием для реакции гидратации ацетилен по Кучерову является: давление 1,5·10⁵-2,5·10⁵ Н/м² (1,5-2,5 атм) и температура 90-100°С.

Теперь рассмотрим циклическую схему производства ацетальдегида по реакции Кучерова. Схема показана на рис. 39. Ацетилен, предварительно тщательно очищенный от примесей, смешивают с обратным ацетиленом и непрерывно подают в гидрататор 1 пробуккиванием (барботажем) через контактную жидкость, содержащую в 1л 200г H₂SO₄, 0,5г HgO и 40 г окислов железа в виде

сульфата окиси ртути и сульфата железа. Гидрататор изготавливается из ферросилиция или из нержавеющей стали. Высота гидрататора 15м, диаметр узкой части 1,34м. верхняя часть гидрататора расширена для улавливания брызг и пены. Гидрататор состоит из нескольких полок барботажного типа, по которой происходит движение фаз по схеме перекрестного потока. Для поддержания температуры в пределах 90-100°С вниз гидрататора подают острый пар.

50-60% ацетилена переходит в гидрататоре в ацетальдегид. Образовавшийся ацетальдегид, непрореагировавший ацетилен и пары воды проходят холодильники 2 и 3. В первом конденсируются пары воды и конденсат возвращается в гидрататор 1, а во втором ацетальдегид и вода, направляемые в сборник 5 и далее на ректификацию. В колонне 4 водой извлекают остатки ацетальдегида,

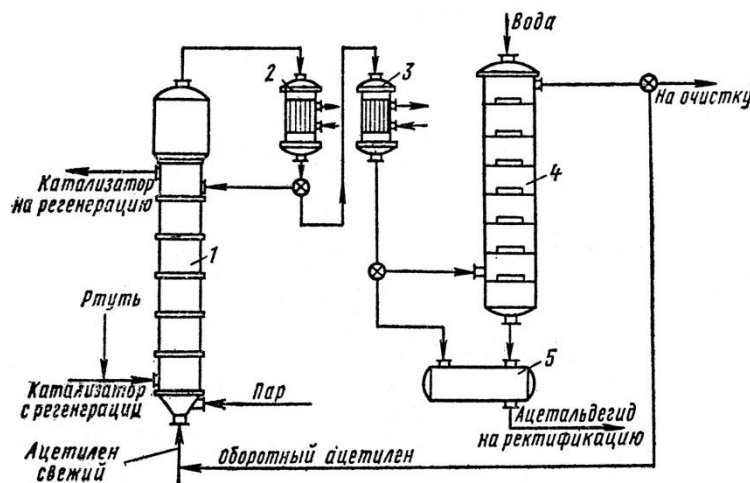
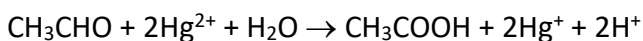
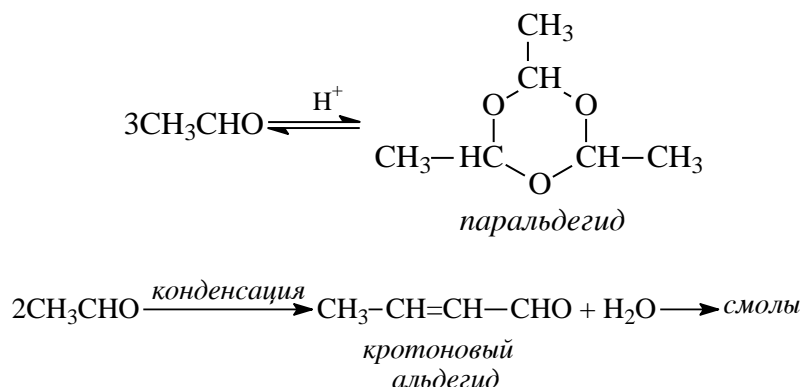


Рис. 39. Схема производства ацетальдегида гидратацией ацетилена в жидкой фазе: 1-барботажный гидрататор; 2 и 3-трубчатые холодильники; 4-барботажная колонна; 5-сборник ацетальдегида.

а не вошедший в реакцию ацетилен возвращают вновь в гидрататор 1. Часть оборотного газа (около 10%) непрерывно отбирают после колонны 4 и направляют на очистку от CO_2 и N_2 . Выход ацетальдегида составляет около 96% от теоретического. Для получения 1т ацетальдегида расходуется 680 кг ацетилена, 0,1 кг ртути, около 3 т водяного пара, а также некоторое количество серной и азотной кислот и железного купороса. В ходе процесса в виде побочных продуктов

выделяются уксусная кислота, кротоновый альдегид и паральдегид. Они образуются в результате следующих реакций:

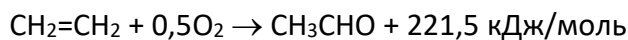


Развитие побочных реакций можно в значительной степени уменьшить, снижая концентрацию альдегида в реакционной жидкости. Это достигают путем непрерывной отдувки образовавшегося ацетальдегида в токе непревращенного ацетилен, который подают на реакцию в 2-2,5 – кратном избытке.

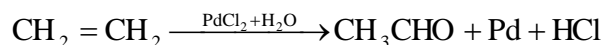
Один из крупных недостатков этого метода состоит в применении токсичных и дорогостоящих ртутных солей в качестве катализаторов. Были предложены нертутные катализаторы в виде смеси состава $\text{CdHPO}_4 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, обладающая кислотными свойствами и содержащая металл той же группы периодической системы, что и ртуть. Эта смесь активна при 350-400°C.

В настоящее время значительная часть ацетальдегида получают окислением этилена.

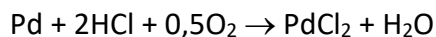
Производство ацетальдегида из этилена. Этот процесс основан на более дешевом сырье, чем ацетилен и протекает в одну стадию на катализаторе $\text{CdCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ и дает выход альдегида свыше 95%, не достигаемый при других способах.



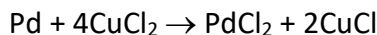
В этой реакции в качестве катализатора берутся раствор PdCl_2 , однако такой раствор медленно реагирует с олефинами, происходит медленное окисление палладия. Этот процесс проводят в двух реакторах; в одном окисление (карбоксилирование) олефина.



В другом окисление металлического палладия



Скорость этой реакции ниже, чем вышеуказанной реакции и поэтому активность катализатора быстро падает. Для ускорения этих процессов создают окислительно-восстановительную среду с добавлением в раствор хлористого палладия соль двухвалентной меди, легко окисляемую кислородом. Другими словами, соли меди служат переносчиками кислорода:

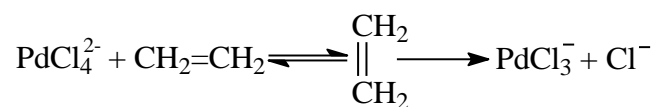


Обе эти реакции протекают в кислотной среде, в которой хлорид-палладия находится в форме H_2PdCl_4 .

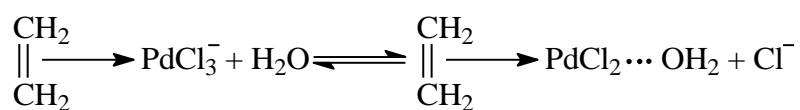
Механизм образования ацетальдегида в присутствии хлорида палладия из этилена в водной среде включает следующие стадии: сначала образуется палладиевый комплекс с соляной кислотой с последующей диссоциацией



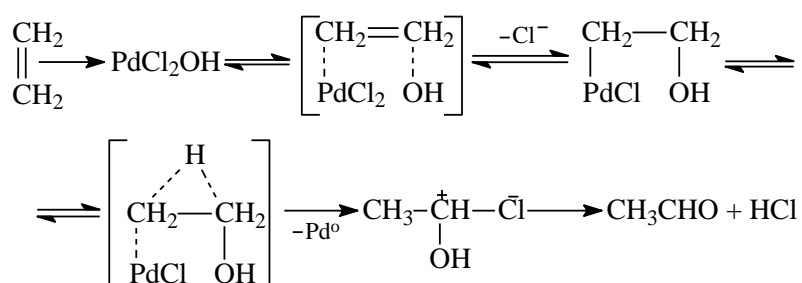
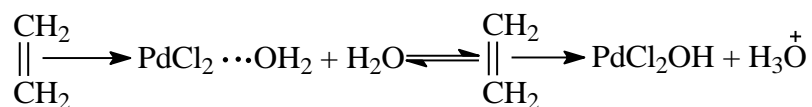
Анион PdCl_4^{2-} образует π -комплекс с этиленом



следующей стадией является образование гидрокомплекса с молекулой воды π -комплекса этилена



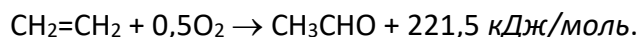
Образовавшийся гидрокомплекс является слабой кислотой и сразу подвергается диссоциации:



На основании механизма окисления этилена кинетическое уравнение скорости реакции окисления этилена хлоридами палладия следующие:

$$W = K \frac{[C_{C_2H_4}][C_{Pd^{2+}}]}{[C_{H^+}][C_{Cl^-}]}$$

Как видно из уравнения существенное влияние на скорость реакции окисления этилена оказывает содержание ионов Cl^- . Уменьшение концентрации ионов хлора приводит к увеличению скорости реакции. Реакция окисления этилена в ацетальдегид сопровождается выделением значительного количества тепла



В качестве побочных продуктов при окислении этилена в ацетальдегид образуются уксусная и муравьиная кислоты, метилхлорид, этилхлорид, ацетальдегидхлорид, кротоновый альдегид и диоксид углерода.

На процесс окисления этилена в ацетальдегид оказывает влияние состав катализатора, кислотность среды, давление, температура, мольное соотношение этилена и кислорода.

Состав катализатора. Соотношение металлов окислительно-восстановительной системы (медью и палладием) должно быть от 25:1 до 50:1. Ведение процесса с катализатором такого состава экономично, так как палладий – дорогостоящий металл. Скорость реакции окисления этилена зависит также от мольного соотношения в катализаторе меди и галогена. Оптимальным является соотношение от 1:1,4 до 1:1,8. Если содержание хлора в катализаторе мало, снижается конверсия этилена. Если же количество галогена больше, реакция замедляется. В этом случае в катализатор добавляют ацетат меди.

Кислотность среды. Окисление этилена в ацетальдегид проводится в кислой среде (рН 0,8-3) или нейтральной среде (рН 6-7,5). Повышение рН приводит к выпадению из катализаторного раствора хлорида одновалентной меди, который приводит к снижению выхода альдегида.

Температура. Конверсия этилена в ацетальдегид происходит при 20°C, при этом скорость реакции очень мала. Сравнительно интенсивно реакция протекает при 100-130°C. Давление при этом поддерживают 0,3-1,11 МПа, которое способствует ускорению процесса за счет улучшения растворимости газов.

В реакциях окисления олефинов в соответствующие альдегиды значительное влияние оказывает соотношение *олефин:кислород*, которое должно составлять 2:1. С целью безопасности работают обычно с недостатком кислорода.

Для предотвращения побочных реакций конденсации и хлорирования необходим непрерывный отвод ацетальдегида из зоны реакции по мере образования. Выход ацетальдегида в зависимости от условий реакций и состава катализатора колеблется в пределах 84-98% (масс.).

В последние годы имеются сведения о получении ацетальдегида из дешевого сырья – природного газа и пропана окислением в присутствии гетерогенных катализаторов.

Теперь рассмотрим технологическую схему производства ацетальдегида окислением этилена. Существуют два варианта процесса – *одностадийный* и *двухстадийный*.

В одностадийном методе окисление этилена и регенерация катализатора совмещены в одном аппарате, а в двухстадийном процессе карбонилирование этилена в одном, окисление металлического палладия происходит в другом. В одностадийном методе во избежание образования взрывоопасных смесей, ведут процесс в избытке этилена, возвращаемого затем на реакцию. Это делает необходимым применять в качестве окислителя не воздух, а технический этилен. При двухстадийном процессе используется в качестве окислителя воздух.

Технологическая схема одностадийного процесса окисления этилена в ацетальдегид в присутствии хлорида палладия представлена на рис. 40.

В реактор 1, заполненный катализаторным раствором, подают кислород и этилен. Реактор работает с постоянным уровнем жидкости при 130°C и давлением 0,3 МПа. Реактор заполняют насадкой для интенсификации массопереноса от газа к жидкости. Для предохранения реактора от коррозии его изготавливают из титана или других кислотостойких материалов. В реакторе 1 могут идти побочные реакции за счет конденсации образовавшегося ацетальдегида. Для предотвращения этих нежелательных реакций образовавшегося ацетальдегида выдувает избыточным этиленом.

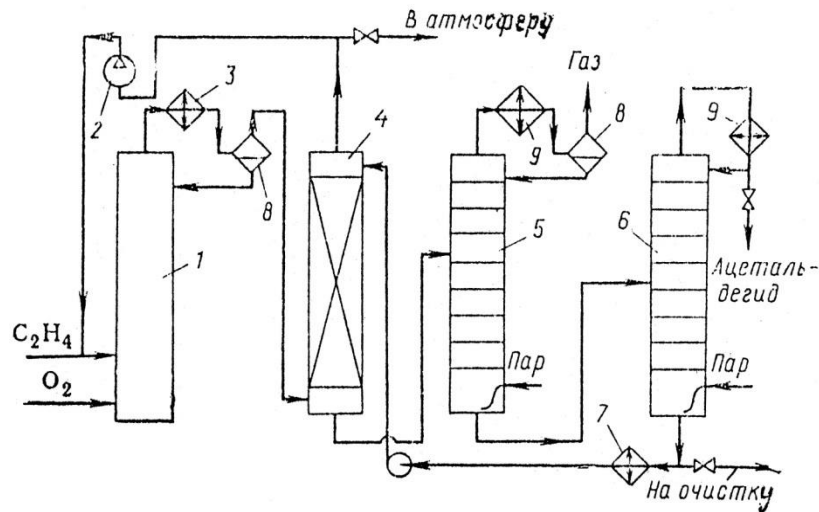


Рис. 40. Технологическая схема одностадийного процесса окисления этилена в ацетальдегид: 1-реактор, 2-циркуляционный компрессор, 3-холодильник, 4-абсорбер, 5-отпарная колонна, 6-ректификационная колонна, 7-холодильник, 8-сепараторы, 9-конденсаторы-холодильники.

Газо-паровую смесь, содержащий этилен, немного кислорода и инертные примеси направляют из реактора 1 через холодильник 3, которую конденсируют воду в абсорбер 4, где ацетальдегид поглощают водой, орошающей насадку абсорбера. Остаточного газа, содержащего этилен возвращают на окисление с помощью компрессора 2 в начало цикла. Незначительную часть газа выводят с установки в атмосферу. Выходящий из нижней части абсорбера 4 10%-ный водный раствор ацетальдегида направляют в отпарную колонну 5, где отгоняют растворенные газы и летучие примеси. Растворенные газы (хлорацетальдегид, кротоновый альдегид и др.) отпариваются острым паром в отпарной колонне 5. Водный раствор ацетальдегида из отпарной колонны 5 поступает в ректификационную колонну 6, в которой острым паром отгоняется ацетальдегид. Пары ацетальдегида конденсируются в конденсаторе-холодильнике 9, часть конденсата возвращается на орошение колонны 6, а остальное количество выводится как товарный продукт. С низа ректификационной колонны 6, большую часть кубовой жидкости, содержащей менее летучие побочные продукты (кротоновый альдегид и др.) возвращают после охлаждения в холодильнике 7 на абсорбцию в колонну 4. Сверху отпарной колонны 5 выводятся газы и легколетучие примеси, охлаждаются в холодильнике 8 и газы выпускаются в колонну 5. Степень превращения этилена за проход 30-50%. Требования к качеству ацетальдегида: содержание (% масс.) ацетальдегида не менее 99,7, кротонового альдегида 0,07,

хлора не более 0,003 и воды не более 0,15.

Преимуществом одностадийного процесса являются меньшие капитальные затраты и расходы энергии, но связанные с применением более дорогостоящего окислителя (кислород). Ниже сопоставлены экономические показатели (табл. 7) производства ацетальдегида тремя основными методами:

Таблица 7

№	Метод	Себестоимость, %	Капитальные затраты, %
1.	Прямая гидратация ацетилена	100	100
2.	Из этилена через этанол	85-95	60-70
3.	Прямое окисление этилена	55-60	45-55

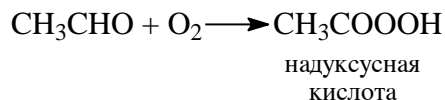
Таким образом, метод получения ацетальдегида прямым окислением этилена имеет явные экономические преимущества перед другими методами и вытесняет их из промышленности.

Производство уксусной кислоты

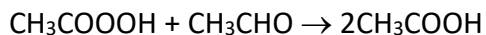
Уксусная кислота CH_3COOH бесцветная жидкость с т. кип. 118°C , т. пл. $16,6^\circ\text{C}$. Хорошо смешивается с водой и органическими растворителями. Применяется в качестве растворителя, в пищевых целях, для синтеза монохлоруксусной кислоты и сложных эфиров (этилацетат, бутилацетат и др.), мономеров и других ценных веществ.

В прошлом уксусную кислоту получали сухой перегонкой дерева, брожением этилового спирта. С начала XIX века ее получают синтетическим путем: окислением ацетальдегида или гидратацией кетена:

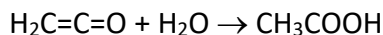
Окисление ацетальдегида



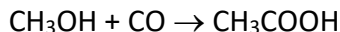
затем надуксусная кислота при взаимодействии с другой молекулой уксусного альдегида превращается в уксусную кислоту



Гидратация кетена



Из синтетических методов также можно указать окисление н.бутана или легкого бензина, не получивший широкого распространения. Наиболее новым и экономичным является синтез из метанола и CO реакцией карбонилирования:

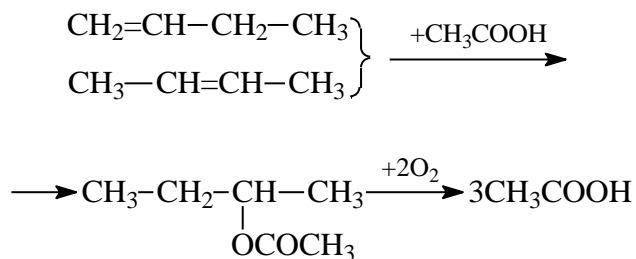


Эта реакция впервые была осуществлена В.Реппе в присутствии карбонил никеля и промоторов. В качестве промоторов применяли йод и йодопроизводные. Впервые этот процесс был реализован в промышленности при катализе соединениями кобальта при температуре 250°C и давлении 70-75 МПа. Выход уксусной кислоты составлял ≈ 90% по метанолу. Последующие годы учеными США был разработан процесс с родиевым катализатором, что позволило снизить температуру и давление синтеза соответственно до 175-185°C и 2,7-2,9МПа. Этот метод распространялся по многим развитым странам благодаря тому, что он дает выход уксусной кислоты около 99% по метанолу и считается самым экономичным из всех способов получения уксусной кислоты.

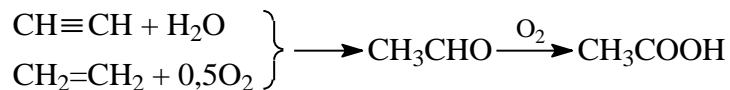
В последние годы в промышленности осуществлено окисление н.бутенов в уксусную кислоту. Процесс разработан фирмой Bayer и отличается высокой селективностью. Сырьем для процесса служит смесь н.бутенов из фракции C₄ газов

пиролиза. Процесс состоит из двух стадий:

- 1) превращение н.бутенов в втор-бутилацетат;
- 2) окислительный крекинг втор-бутилацетата в уксусную кислоту:

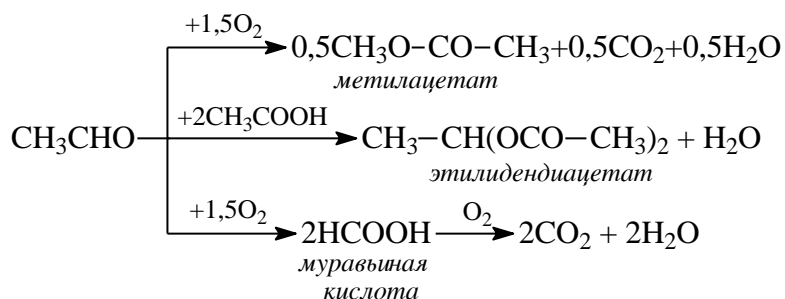


Пока наибольшее практическое значение имеет окисление ацетальдегида:



При окислении ацетальдегида в уксусную кислоту в качестве катализатора используют ацетат марганца – $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,05-0,1% масс. по отношению к ацетальдегиду).

В процессе окисления ацетальдегида в уксусную кислоту образуются побочные продукты по следующим реакциям:



Окисление ацетальдегида ведется в растворе уксусной кислоты при температуре 60-70°C и давлении 0,4-0,5МПа, используя обогащенный кислородом воздух или технический кислород. Основным реактором в производстве уксусной кислоты из ацетальдегида является окислительная барботажная колонна.

Схема получения уксусной кислоты окислением ацетальдегида приведена на рис. 41.

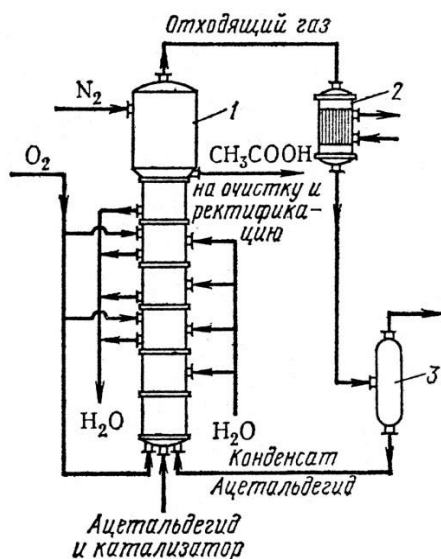


Рис. 41. Схема получения уксусной кислоты окислением ацетальдегида: 1- окислительная колонна; 2-конденсатор; 3-сепаратор

Производство уксусной кислоты состоит из трех стадий: 1) окисление ацетальдегида; 2) абсорбция ацетальдегида из отходящих газов и 3) выделение ацетальдегида из уксусной кислоты.

Ацетальдегид вместе с катализатором непрерывно поступает в окислительную колонну 1 снизу. Основной процесс окисления осуществляется в барботажной окислительной колонне 1. Реакционная смесь занимает всю колонну, за исключением верхней части, в которую во избежание взрыва паров подается азот. Взрыв может вызваться надуксусной кислотой, которой накапливается в реакционном аппарате. Необходимый для окисления кислород подается в колонну

1 в разных точках по высоте жидкости. Для поддержания температуры в пределах 70°C внутри колонны размещают змеевик, по которому циркулирует вода. Сырая уксусная кислота вместе с побочными продуктами реакции (уксусный ангидрид, муравьиная кислота, вода и др.) отводится на очистку и ректификацию. Смесь паров ацетальдегида, уксусной кислоты и других веществ из верхней части колонны направляется в холодильник-конденсатор 2, а затем в сепаратор 3, откуда непрореагировавший ацетальдегид направляется снова в реакционную колонну 1. Из сепаратора 3 газы после промывки выпускаются в атмосферу.

Перегонкой сырой уксусной кислоты получают техническую уксусную кислоту примерно следующего состава: 97-99% уксусной кислоты, 0,1-0,5% муравьиной кислоты, 0,5-1% воды, до 0,5% этилацетата и 1% метилацетата. Выход кислоты составляет около 90% от теоретического. Для получения пищевой уксусной кислоты техническую подвергают дальнейшей очистке.

Лекция 15. ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Производство синтетических каучуков

Впервые натуральный каучук был охарактеризован в 1735 г. французским ученым Шарль Кондамином, однако его промышленное применение стало возможным после открытия Гудбиром в 1839 г. процесса вулканизации каучука серой с образованием резины.

Еще в XIX век было установлено, что элементарным звеном натурального каучука является изопрен. Дальнейшие исследования показали, что каучукообразные синтетические материалы могут быть получены также из других диеновых углеводородов. Так, в 1900 г. Кондаков получил каучукоподобный материал из 2,3-диметилбутадиена 1,3, а в 1909-1914 гг. С.В.Лебедев показал возможность получения каучукоподобных материалов из других диенов, в частности из бутадиена 1,3.

Синтез каучуков в промышленном масштабе был начат впервые в мире в бывшем Советском Союзе в 1932 г. на основе работ С.В.Лебедева.

В настоящее время промышленность выпускает большое число различных каучуков, которые в зависимости от свойств и области применения можно разделить на две группы: *каучуки общего назначения и каучуки специального назначения.*

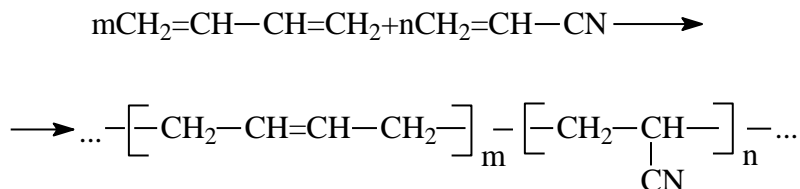
Каучуки общего назначения используются для производства шин, резиновых технических изделий, резиновой обуви и других предметов массового потребления. Их производство достигает 75-80% от общего объема. К каучукам общего назначения относятся: натрий-бутадиеновый каучук (СКБ), получаемый блочной полимеризацией бутадиена в присутствии металлического натрия; бутадиен-стирольный (СКС) и бутадиен α -метилстирольный (СКМС), получаемые сополимеризацией бутадиена со стиролом или метилстиролом в эмульсии. К каучукам общего назначения относятся также: стереорегулярные каучуки на основе бутадиена (СКБ) и изопрена (СКИ), получаемые

полимеризацией бутадиена и изопрена в присутствии стереоспецифических катализаторов; этиленпропиленовый каучук (СКЭП), получаемый сополимеризацией этилена с пропиленом в присутствии стереоспецифических катализаторов; бутадиеновый каучук, получаемый полимеризацией бутадиена в водной эмульсии.

Каучуки специального назначения характеризуются особыми свойствами, отвечающими потребностям специальных областей техники. Так, если от изделия требуется масло- и бензостойкость, стойкость к истиранию, тепло- и морозостойкость, химическая стойкость, газонепроницаемость, то применяются каучуки специального назначения.

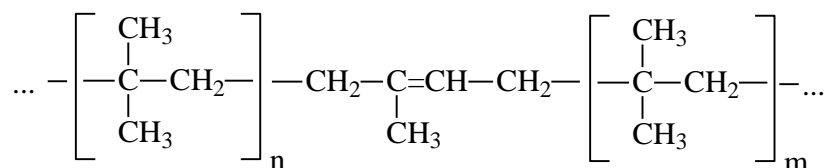
К каучукам специального назначения относятся:

1. **Бутадиен-нитрильный каучук (СКН)**, получаемый сополимеризацией бутадиена 1,3 с акрилонитрилом в водной эмульсии. Он отличается хорошей бензо- и маслостойкостью, а также кислото- и щелочестойкостью.



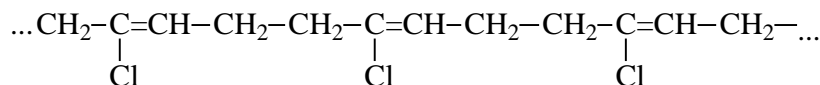
2. **Полиизобутилен (ПИБ)**, получаемый полимеризацией изобутилена при низких температурах. Он обладает хорошими диэлектрическими свойствами, а также стойкостью действию кислот, щелочей и окислителей.

3. **Бутилкаучук (БК)**, получаемый сополимеризацией изобутилена и изопрена. Он обладает высокой тепло-, паро-, озоностойкостью, а также стойкостью к маслам, спиртам, кетонам и другим органическим продуктам



Бутилкаучук имеет линейное строение с нерегулярным чередованием изопреновых звеньев.

4. **Хлоропеновый каучук, наирит**, получаемый полимеризацией 2-хлорбутадиена. Он отличается хорошей кислото- и маслостойкостью:



Характерной особенностью хлоропренового каучука является его способность к вулканизации без серы и вообще без вулканизирующих агентов.

5. *Сульфидные каучуки* или *тиоколы*, получаемые поликонденсацией различных дигалогенпроизводных алифатического ряда с полисульфидом натрия. Они отличаются высокой химической стойкостью, малой газо- и влагопроницаемостью.

6. *Уретановые каучуки*, получаемые взаимодействием диизоцианатов с простыми и сложными эфирами, характеризуется высокими показателями механических свойств.

7. *Фторкаучуки*, получаемые сополимеризацией перфторолефинов. Они отличаются высокой химической стойкостью.

8. *Силоксановые каучуки*, получаемые поликонденсацией кремнийсодержащих мономеров, характеризуются высокими показателями диэлектрических свойств.

Приведенная классификация каучуков является до некоторой степени условной, так как одни и те же каучуки могут применяться как каучуки общего, так специального назначения (бутилкаучук, хлоропреновые, бутадиен-нитрильные). Наиболее распространенным методом получения синтетических каучуков является полимеризация в водных эмульсиях.

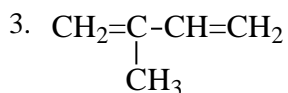
Для получения синтетических каучуков общего и специального назначения основными мономерами являются:



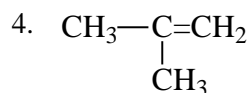
бутадиен 1,3



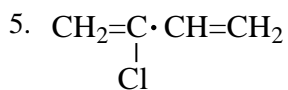
стирол



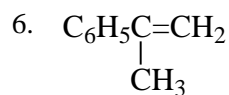
2-метилбутадиен 1,3



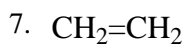
изобутилен



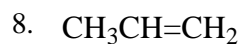
хлоропрен



α -метилстирол



этилен

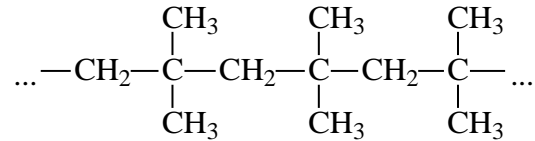


пропилен



Производство полиизобутилена

Полиизобутилен (ПИБ) получают полимеризацией очень чистого изобутилена в растворе в присутствии катализаторов кислотного характера кислот Льюиса. При этом получается полимер регулярного строения:



В зависимости от температуры полимеризации, природы и концентрации катализатора можно получать полиизобутилены с различным молекулярным весом. Полимеры с молекулярным весом от 70000 до 225000 – каучукоподобны, с молекулярным весом порядка 50000 напоминают пластифицированный натуральный каучук (НК), а с более низким – являются вязкими жидкостями. Полиизобутилены с молекулярной массой ниже 50000 применяются в качестве пластификаторов.

Характерной особенностью полиизобутиленов является отсутствие двойных связей, поэтому они неспособны вулканизоваться обычными методами. Катализаторами для синтеза полиизобутиленов служат фтористый бор и галогениды алюминия. В присутствии BF_3 полимеризация изобутилена заканчивается в течение нескольких секунд, в присутствии AlBr_3 для полимеризации требуются минуты, а в случае применения TiCl_4 реакция завершается в течение нескольких часов. С понижением температуры полимеризации молекулярный вес полимера повышается.

Во избежания чрезмерно энергичного течения реакции и для сохранения постоянства температуры реакция проводится в среде низкокипящих растворителей. Таким растворителем является этилен ($T_{\text{кип.}} - 103,9^\circ\text{C}$). При нагревании или под действием солнечного света может происходить деструкция низкотемпературных твердых полиизобутиленов. В качестве стабилизаторов применяются сульфиды и дисульфиды алкилфенолов. Стабилизаторы вводятся в ПИБ только после полимеризации. Теперь рассмотрим технологическую схему получения полиизобутилена. Схема приведена на рис. 43.

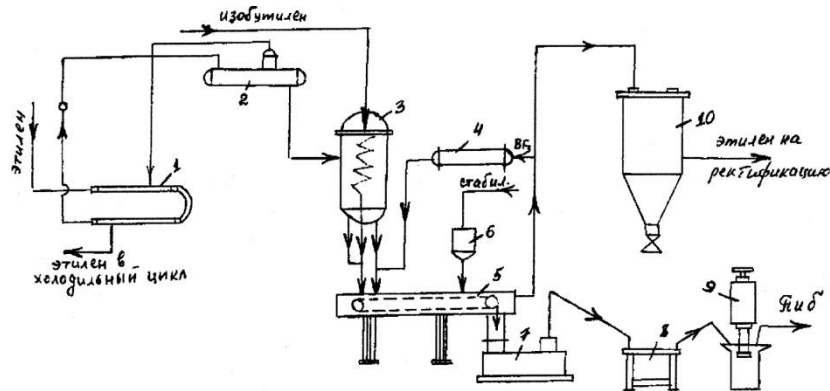


Рис. 43. Технологическая схема процесса производства полиизобутилена: 1-теплообменник, 2-сепаратор, 3-дозатор, 4-приемник фтористого бора, 5-ленточный полимеризатор, 6-дозатор для стабилизатора, 7-смеситель, 8-стеллажи, 9-упаковочный пресс, 10-колонна для очистки возвратного этилена от фтористого бора.

Изобутилен – ректификат охлаждается сначала до -40°C , а затем при прохождении через дозатор 3, охлаждаемый жидким этиленом, подвергается дальнейшему охлаждению до -85°C . Жидкий этилен поступает в отделение полимеризации, проходит через теплообменник 1, где охлаждается газообразным этиленом, поступающим после дросселирования в холодильный цикл и поступает в сепаратор 2. В сепараторе жидкий этилен охлаждается до температуры кипения $-103,9^{\circ}\text{C}$ за счет испарения некоторой его части. Газообразный этилен из сепаратора проходит через межтрубное пространство теплообменника 1 и направляется в холодильный цикл. Жидкий этилен из сепаратора стекает в дозатор 3, где за счет испарения некоторой части этилена, протекающей по змеевику изобутилен охлаждается до -85°C .

Полимеризация изобутилена осуществляется в непрерывнодействующем ленточном полимеризаторе 5. На ленту полимеризатора поступает по одной линии смесь изобутилена с этиленом в соотношении 1:1. Изобутилен вытекает из дозатора, этилен – из корпуса дозатора. По другой линии на ленту полимеризатора стекает жидкий этилен, содержащий фтористый бор. После смешения обоих потоков жидкостей на ленте образуется слой полимера изобутилена толщиной около 2-3 см. Полимеризация завершается в течение нескольких секунд. На ленту полимеризатора подается стабилизатор в виде 25%-ного раствора в низкополимерном полиизобутилене. Затем полимер изобутилена дегазируется и поступает в смеситель 7, обогреваемый паром. В смесителе полимер подвергается смешению и дополнительной дегазации. Выходящий из смесителя в горячем виде полимер раскладывается на стеллажах 8 для охлаждения, после чего при помощи прессы 9 упаковывается в мешки, припудренные тальком. Выходящий из полимеризаторов газообразный этилен после прохождения через колонну 10, заполненную негашеной известью, поступает на ректификацию и возвращается в этиленовый холодильный цикл.

Применение полиизобутилена. На основе полиизобутилена изготавливают прокладочные материалы с высокой стойкостью к действию кислот, щелочей и окислителей, а также листовые антикоррозионные и гидроизоляционные материалы для химического оборудования.

В медицине полиизобутилен применяют при изготовлении липких пластырей, специальных перевязочных материалов и т.д. Широкое применение полиизобутилен находит в пищевой промышленности для изготовления пробок, уплотнительных колец и других изделий. Недостатком ПИБ-ов является ползучесть, а также нестойкость к действию масел и растворителей.

Методы проведения полимеризации

Полимеризацию можно проводить в блоке, в растворе, в эмульсии, в суспензии, в газовой фазе.

Блочная полимеризация или полимеризация в массе проводится в отсутствии растворителя в конденсированной фазе. В результате реакции образуется твердая масса полимера (или блок). Обычно блочную полимеризацию проводят в присутствии инициаторов. Недостатками блочной полимеризации являются: а) затруднение отвода тепла, б) неоднородность полимера по молекулярной массе.

Полимеризацию в растворе проводят либо в жидкости, смешивающейся с мономером и с образующимся полимером, либо в среде, растворяющей только мономер. При проведении полимеризации в растворе облегчается отвод тепла и улучшается массообмен вследствие перемешивания. Получаемый полимер более однороден по молекулярной массе.

Полимеризация в эмульсии широко применяется в промышленности для получения синтетических полимеров. В качестве дисперсионной среды используют воду, в которую вводят эмульгаторы – поверхностно-активные вещества (например, соли жирных кислот). Полимеризацию в эмульсии проводят при интенсивном перемешивании и низких температурах, что позволяет повысить стерео-регулярность полимера. Процесс полимеризации протекает в присутствии водорастворимых инициаторов (пероксидов, гидропероксидов) в мономере, на поверхности раздела фаз мономер – вода. Полученную устойчивую суспензию полимера в воде называют *латексом*. Полимеризация в эмульсии позволяет легко отводить тепло реакции за счет нагрева дисперсионной среды – воды.

Полимеризацию в суспензии проводят, диспергируя мономер в виде капель в нерастворяющей или плохо растворяющей среде (обычно воде). Капли стабилизируют водорастворимыми полимерами, а также твердыми гидрофильными порошками. Полимеризацию в каждой капле можно рассматривать как микроблочную полимеризацию.

Полимеризация в газовой фазе – при этом мономер находится в газовой фазе, а полимер образует твердую или жидкую фазу. Катализатор вводят в виде твердой фазы. Процесс проводят в псевдожизненном слое катализатора. Тепло реакции отводится путем охлаждения мономера в выносных холодильниках.

Производство химических волокон

Волокнами называют полимеры, которые могут вытягиваться в тонкие, гибкие и прочие нити.

Все волокна можно разделить на два больших класса: натуральные и химические.

Химические волокна получают путем химической переработки природных или синтетических высокомолекулярных соединений. Благодаря своим ценным механическим и физико-химическим свойствам, химические волокна находят широкое применение в различных областях народного хозяйства.

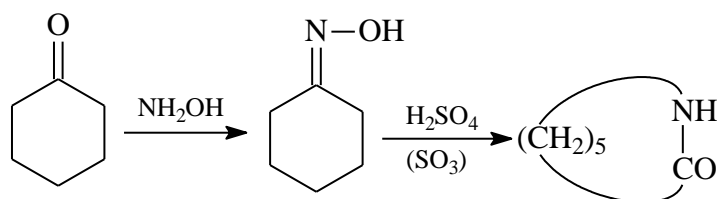
В зависимости от природы исходного полимера химические волокна подразделяются на *искусственные* и *синтетические*.

К *искусственным* относятся волокна, получаемые химической переработкой природных высокомолекулярных соединений. К ним принадлежат волокна, вырабатываемые из целлюлозы и белков.

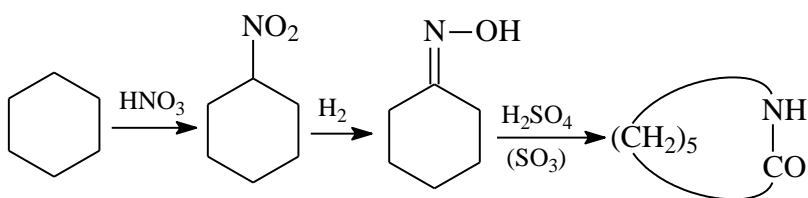
К *синтетическим* относятся волокна, получаемые из синтетических высокомолекулярных соединений. В зависимости от строения макромолекул эти волокна в свою очередь делятся на *карбоцепные* и *гетероцепные*.

Гетероцепные волокна являются основным типом синтетических волокон. В промышленном масштабе вырабатываются в основном два вида гетероцепных волокон – полиамидные и полиэфирные. Основным видом карбоцепных волокон являются полиакрилонитрильные волокна.

К гетероцепным волокнам относятся полиамидные волокна. Из полиамидных волокон наиболее широкое развитие получило капрон, найлон и др. Исходным сырьем для получения капрона является капролактam, получаемый из циклогексанона и циклогексана по следующей схеме реакций:

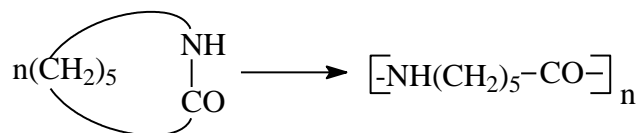


Нитрование циклогексана



Капролактam бесцветное кристаллическое вещество (температура плавления 70°C).

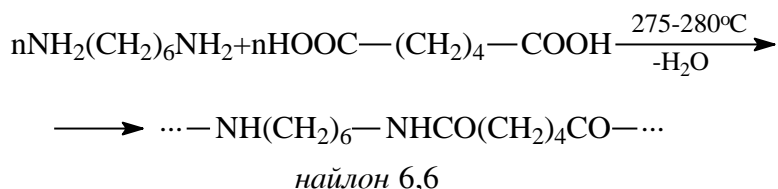
Полимеризацией капролактама получают волокнообразующий полимер поликапроамид.



Молекулярная масса технических полиамидов колеблется в пределах 8000-25000. Температура плавления в пределах 185-264°C.

В технике капрон применяют для изготовления парашютов, рыболовных снастей, приводных ремней, бытовых изделий.

Исходным продуктом для производства найлон 6,6 являются адипиновая кислота и гексаметилендиамин (ГМДА):



ГМДА – твердое вещество с температурой плавления 42°C, температура кипения 196°C. Для получения найлоновой смолы применяется соль адипиновой кислоты и ГМДА, называемая солью АГ. Соль АГ получается при смешивании метанольных растворов адипиновой кислоты и ГМДА. Преимущество применения соли заключается в том, что она может быть хорошо очищена перекристаллизацией от вредных примесей и кроме того, соль является химически стойкой, при хранении чего нельзя сказать о ГМДА.

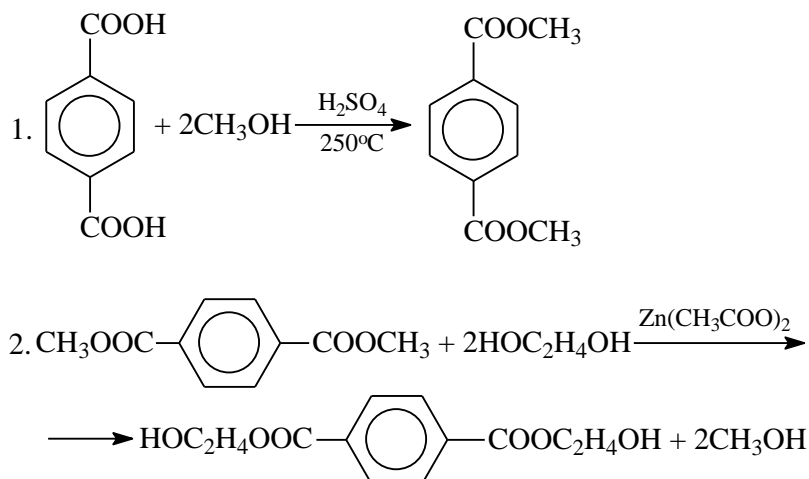
Для проведения поликонденсации эту соль растворяют в воде и 60%-ный раствор загружают в автоклав, куда добавляют 0,5-1% CH_3COOH . Реакция проводится при температуре 270-280°C, давление 17-18 атм.

Гексаметиленадипамид применяют для изготовления волокна, шестерн, шкифов, подшипников.

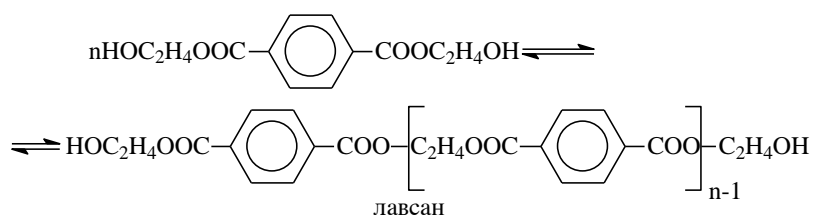
Молекулярный вес найлона находится в пределах 20000-30000, температура плавления ~250°C.

Лавсан. В промышленности широко применяется лавсан, получаемый на основе терефталевой кислоты и этиленгликоля. Исходным сырьем для получения лавсана являются терефталевая кислота, этиленгликоль и метанол.

Лавсан получается следующими реакциями:



Метилловый спирт отгоняется, реакция ведется в токе N_2 . После отгонки избытка этиленгликоля реакционная масса подвергается поликонденсации при температуре 250-280°C:



Температура плавления 260-265°C, молекулярный вес 20000-30000, плотность 1,38 г/см³.

Синтетические волокна имеют ряд недостатков по сравнению с природными: они имеют низкую гигроскопичность, что очень важно для соблюдения гигиенических условий. Полиэфирные волокна плохо окрашивается и требует подбора специальных красителей.

Технология производства химических волокон складывается из приготовления прядильного раствора или расплава полимера, формования волокна и отделки. Прядильный раствор определенной концентрации (7-25%) и вязкости готовят растворением полимера в растворителе; прядильный раствор получают нагреванием до температуры плавления полимера, плавящегося без разложения. Растворы и расплавы тщательно очищают фильтрованием от механических примесей и пузырьков воздуха и затем подают на формование.

Формование волокон производится продавливанием прядильной массы (раствора или расплава) через фильерунообразователь, представляющий собой металлический колпачок, в доньшке которого имеется множество мельчайших отверстий (до 25000 диаметром 0,04-0,25 мм). Каждая струйка, выходящая из отверстия фильеры, затвердевает с образованием элементарного волокна.

Различают три способа формования (прядение): мокрое прядение из раствора; сухое прядение из раствора и из расплава. В процессе мокрого прядения отверждение струек происходит в осадительной ванне (раствор электролитов) вследствие коагуляции полимера. Мокрое прядение применяют при формовании

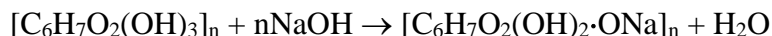
вискозного волокна.

Сухое прядение из раствора характеризуется отвердением струек в токе теплого воздуха вследствие удаления растворителя из прядильного раствора. Таким образом, прядения получают ацетатное волокно, а также некоторые синтетические волокна. Сухое прядение из расплава производится в токе холодного воздуха или инертного газа. При охлаждении происходит отвердение струек полимера.

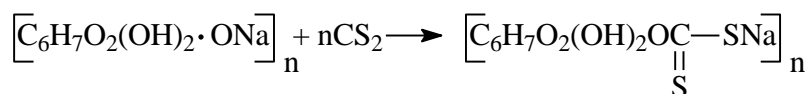
Отделка волокна включает удаление примеси тщательной промывкой, отбелку, окрашивание, сушку и некоторую текстильную подготовку.

Производство искусственных волокон

К искусственным волокнам относятся вискозные и ацетатные волокна, получаемые на основе целлюлозы. Сырьем для изготовления вискозного волокна служит чаще всего древесная целлюлоза, получаемая сульфитным способом. Вначале целлюлозу обрабатывают 18-20% раствором едкого натра (мерсеризация), при этом она набухает и взаимодействует с едким натром, образуя щелочную целлюлозу по уравнению:



Полученную щелочную целлюлозу отжимают от избытка едкого натра и выдерживают при температуре 20-22⁰С в течение 12-24 ч. Это делается для того, чтобы понизить степень полимеризации целлюлозы (деполимеризация) и получить раствор для формования необходимой вязкости. После предварительного созревания щелочную целлюлозу обрабатывают сероуглеродом CS₂, при этом получают ксантогенат целлюлозы оранжево-желтого цвета по уравнению

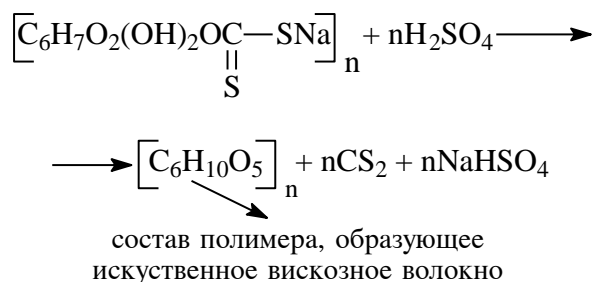


Эта реакция протекает при 25-30⁰С в течение 2-3 ч. Ксантогенат целлюлозы в отличие от исходной и щелочной целлюлозы хорошо растворим в 4-7%-ном растворе NaOH. Получаемый вязкий щелочной раствор ксантогената целлюлозы называют вискозой. На современных заводах вискозного волокна все процессы получения прядильного раствора – мерсеризация, предсозревание, ксантогенирование и растворение ксантогената целлюлозы проводят в одном аппарате ВА (вискозный аппарат). Полученный прядильный раствор перед формованием выдерживают в течение 24-60 ч. при 14-17⁰С – процесс созревания. В процессе созревания происходит полное омыление ксантогената, при этом повышается способность вискозы к коагуляции при мокром способе формования волокна.

Приготовленный таким образом прозрачный желтоватый раствор ксантогената подают сжатым воздухом на формование волокна (мокрым способом) продавливанием через фильеры, погруженные в ванны водным

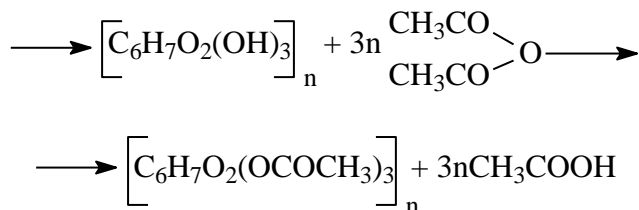
раствором серной кислоты, Na_2SO_4 , ZnSO_4 .

Выходящие из отверстий струйки ксантогената проходят через раствор в ванне, имеющий температуру $45-50^\circ\text{C}$, при этом происходит коагуляция и разложение ксантогената целлюлозы H_2SO_4 с образованием затвердевших вискозных волокон:



Вискозное волокно устойчиво к действию органических растворителей, выдерживает температуру $100-120^\circ\text{C}$. Недостатком его является щелочнестойкость и потеря прочности в мокром состоянии.

Ацетатное волокно получают взаимодействием целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии уксусной кислоты и катализатора (серная или хлорная кислоты):



Раствор ацетилцеллюлозы формируют в волокно сухим методом из растворов в смеси ацетона и спирта. Ацетатное волокно в мокром состоянии меньше теряет прочность, чем вискозное. Ткани из него хорошо сопротивляются сминанию. Ацетатное волокно является хорошим электроизолятором.

Производство пластических масс

Пластическими массами называют конструкционные материалы, содержащие полимер, который при формовании изделия находится в вязкотекучем состоянии, а при эксплуатации – в стеклообразном. Основной частью пластических масс являются полимеры. Кроме полимеров в состав пластмасс входят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, отвердители, красители и другие добавки.

Каждый из этих компонентов придает пластмассе определенные свойства.

Связующая смола (полимер) обуславливает сцепление компонентов в способную формоваться в массу, переходящую через короткий промежуток времени в твердое состояние. Содержание смолы в композиции обычно составляет 40-50%. Многие полимеризационные пластмассы состоят почти целиком из смолы

и не содержат наполнителей.

Наполнители являются важным компонентом смеси; они придают пластмассе ценные эксплуатационные свойства – прочность, термостойкость и пр., а также снижают стоимость пластмассовых изделий. В качестве наполнителей применяют дешевые, доступные органические и неорганические материалы в виде порошков, волокон, слоистых материалов: древесную муку, сажу, асбест, графит, слюду, стекловолокно и др. Наполнители составляют до 60 вес. % пластмассы.

Пластификаторы – вещества, совмещающиеся со смолой, (смола растворяется в пластификаторе), снижающие температуру перехода смолы в текучее пластическое состояние и тем самым облегчающие переработку в изделия. Пластификаторы также влияют на механические свойства материалов и повышают долговечность изделий из пластмасс. В качестве пластификаторов применяют высококипящие жидкие вещества, как фталаты, алкил- и арилфосфонаты и др.

Стабилизаторы – сажа, амины – вещества, повышающие сопротивляемость материала процессам окисления, деструкции, действию света, кислорода воздуха.

Смазывающие вещества вводят в композицию для придания материалу текучести во время прессования готовых изделий из пресс-формы (предупреждения прилипания). К таким относят соли стеариновой кислоты, воски.

Отверждающие вещества способствуют переходу смолы в неплавкое и нерастворимое состояние. Сущность отверждения заключается в сшивке линейных цепей макромолекулы в трехмерную форму с поперечными связями. В качестве отвердителей применяют различные вещества (например, полиамины) в зависимости от исходной смолы.

В зависимости от поведения при нагревании полимеры делятся на термопластичные и терморезактивные.

Термопластичные полимеры, или термопласты, при нагревании размягчаются, а при охлаждении затвердевают. Этот процесс является обратимым.

Терморезактивные полимеры, или реактопласты, при нагревании (или на холоду) структурируются и превращаются в твердые неплавкие и нерастворимые продукты. Этот процесс является необратимым.

По способу получения пластические массы делятся на два больших класса:

- 1) пластические массы на основе полимеров, получаемых по реакциям полимеризации;
- 2) пластические массы на основе полимеров, получаемых по реакциям поликонденсации.

Наиболее распространенными пластмассами являются полиолефины, полистирол, поливинилхлорид, фенопласты и аминопласты.

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

Основным видом сырья для производства полиолефинов являются этилен и пропилен. Однако в настоящее время для получения полиолефинов применяются и некоторые другие α -олефины. К ним относятся бутен-1, 3-метил-бутен-1, гексен-1, октен-1 и др.

Ценные механические свойства полиолефинов обусловлены их высокой

молекулярной массой и регулярностью строения. Молекулярная масса технических образцов полиолефинов колеблется от 30000 до 200000 и более. Полиолефины механически прочны, химически стойки, обладают хорошими диэлектрическими показателями, низкой газо- и влагопроницаемостью, а также низкой стоимостью и доступностью сырья позволили полиолефинам занять первое место в мире по выпуску пластмасс.

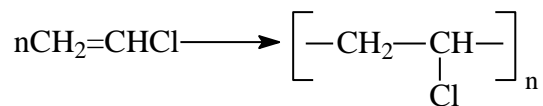
Полиэтилен. Впервые полиэтилен был получен в лабораторных условиях в 1936 г. английскими химиками Фосетом и Джиббсом и независимо от них советским химиком Динцесом. Полимеризацию проводили при 200⁰С и давлении 100МПа в присутствии небольшого количества кислорода.

Промышленное производство полиэтилена было начато в Англии в 1938 г. В 1952 г. Циглером были найдены катализаторы, которые вызывали полимеризацию этилена с образованием полиэтилена при атмосферном давлении. Немного позже в США фирмой Philips был разработан катализатор, состоящий из оксидов металлов переменной валентности для полимеризации этилена при небольшом давлении. Катализатор Циглера является комплекс триэтилалюминия с тетрахлоридом титана ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_4$), который нашел широкое практическое распространение в промышленности.

Полиэтилен применяется в качестве электроизоляционного материала, для изготовления труб, пленок, тары и изделий различного профиля. Наибольшее распространение в промышленности получило производство полиэтилена высокого давления. Полиэтилен высокого давления получают методом радикальной полимеризации при 200-270⁰С и 150-400МПа в присутствии инициаторов (кислород, органические пероксиды).

Полипропилен. Полипропилен представляет собой высокомолекулярный продукт полимеризации пропилена в присутствии катализаторов Циглера-Натта. Полимер пропилена получается по координационно-ионному механизму. В зависимости от конфигурации атомов углерода различают изотактические (цис-положение), синдиотактические (транс-положение), атактические (построены пространственно нерегулярно) и стереоблочные полимеры. Полимеризация на катализаторах типа Циглера-Натта обычно приводит к образованию смесей кристаллического (изотактического и синдиотактического) полимера. Высокое содержание изотактического изомера придает полипропилену ценные физико-механические свойства. Полипропилен, выпускаемый в промышленности представляет собой смесь различных структур, соотношение которых зависит от условий проведения процесса. В зависимости от условий реакции получают полипропилен с молекулярной массой от 60000 до 700000. Для получения полипропилена заданной молекулярной массы применяются регуляторы, способствующие обрыву цепей. В качестве регуляторов используются водород и соединения, содержащие подвижный атом водорода.

Поливинилхлорид. Этот полимер занимает второе место по объему производства, уступая лишь полиолефинам. Поливинилхлорид (ПВХ) получают радикальной полимеризацией винилхлорида в присутствии инициаторов:



В промышленности наибольшее распространение получил суспензионный способ полимеризации винилхлорида. Процесс проводят при температуре 50-57°C и давлении до 12 МПа. В качестве инициаторов применяют растворимые в мономере органические пероксиды или азосоединения. Стабилизаторами служат поливиниловый спирт, метилцеллюлоза и др. Поливинилхлорид представляет собой аморфный порошок белого цвета, плохо растворимый в хлорированных углеводородах, смеси ацетона с бензолом, диоксане. Растворимость полимера уменьшается с повышением молекулярной массы.

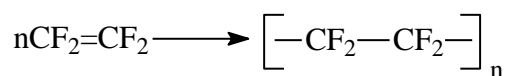
Пластмассы на основе ПВХ применяются во всех областях народного хозяйства: для изготовления труб, профильных изделий, пленок, кабельных оболочек, линолеума, искусственной кожи и др.

Полистирол. Полистирол третий по объему производства термопластичный полимер, представляющий собой твердый жесткий материал аморфной структуры. Молекулярная масса полистирола зависит от способа его получения. Степень полимеризации промышленных марок колеблется от 500 до 2000. Наиболее высокую молекулярную массу имеет эмульсионный полистирол. Полистирол обладает ценными свойствами: легкости обработки, низкой плотности, термической стойкости, отличным диэлектрическим свойствам. Наряду с этим он имеет и некоторые недостатки. Полистирол хрупок, обладает низкой ударной вязкостью, подвержен старению. Для улучшения свойств полистирола его модифицирует различными сополимерами. Соплимеры стирола с акрилонитрилом имеют более высокую прочность при растяжении. Для повышения физико-механических показателей полистирола получают сополимеры стирола с акрилонитрилом и бутадиеном.

Полимеризация стирола проводится либо под действием свободно-радикальных инициаторов, либо с использованием циглеровских каталитических систем. В промышленности полистирол получают блочным, суспензионным и эмульсионным методами.

Полистирол практически водостоек, обладает высокой стойкостью к действию кислот, щелочей (он разрушается только под действием азотной кислоты и олеума). Растворяется в ароматических углеводородах, сложных эфирах, кетонах. Нерастворим в спиртах и в бензине.

Фторопласты. Фторопласты – высокомолекулярные фторпроизводные этилена. Наибольшее значение из них имеют политетрафторэтилен. Политетрафторэтилен, или фторопласт-4 получается полимеризацией тетрафторэтилена в присутствии пероксидных катализаторов:



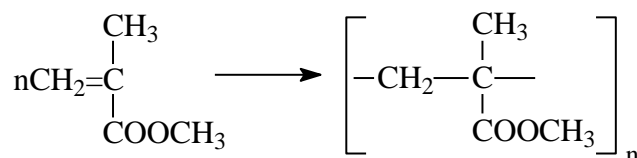
Они обладают высокими термическими и химическими стойкостями.

Политетрафторэтилен представляет собой рыхлый порошок. Молекулярная

масса его равна 100000-500000. Он горюч. Обладает хорошими диэлектрическими свойствами.

Полиакрилаты. Полиакрилаты представляют собой полимеры эфиров непредельных кислот акриловой и метакриловой. Практическое значение имеет полиметилметакрилат, представляющий собой полимер метилового эфира метакриловой кислоты.

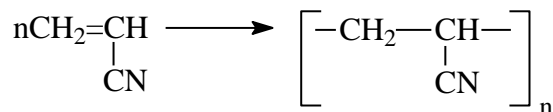
Полиметилметакрилат получают радикальной полимеризацией метилметакрилата:



Полимеризация идет под действием света и в присутствии инициаторов. В промышленности используют в качестве инициаторов пероксиды.

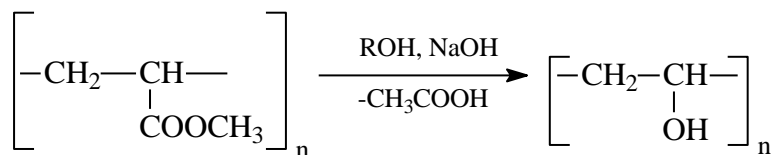
На основе полиметилметакрилата выпускают листовые материалы – прозрачные бесцветные и цветные органические стекла. Полиметилметакрилат растворяется в хлорированных и ароматических углеводородах, ацетоне, муравьиной и уксусной кислотах.

Полиакрилонитрил. Полиакрилонитрил получается полимеризацией акрилонитрила в водной среде в присутствии пероксидов и других соединений:



Температура разложения полиакрилонитрила 220-230°C, молекулярная масса 40000-60000. Из полиакрилонитрила вырабатывают волокна. Полиакрилонитрильное волокно широко применяется в качестве заменителя шерсти для изготовления верхнего трикотажа и различных тканей.

Поливиниловый спирт. Виниловый спирт неустойчивое соединение и поэтому поливиниловый спирт получают в промышленности омылением поливинилацетата в присутствии спиртового раствора щелочи:



Щелочь участвует в реакции как катализатор и как реагент. По мере омыления поливинилацетата поливиниловый спирт выпадает из метанола в виде геля или порошка.

Поливиниловый спирт представляет собой порошок или хлопьевидное вещество от белого до кремового цвета. Наиболее важными свойствами

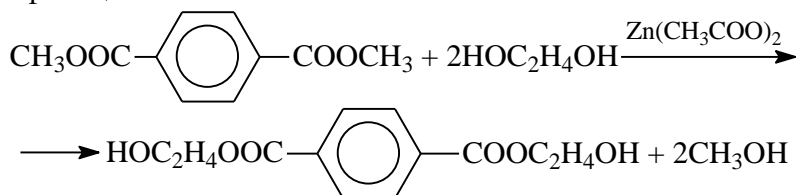
поливинилового спирта является его растворимость в воде и стойкость к действию органических соединений. Волокна из поливинилового спирта используются для изготовления приводных ремней, шнуров и ниток, для хирургических целей, рыболовных сетей.

Полимеры, получаемые по реакции поликонденсации

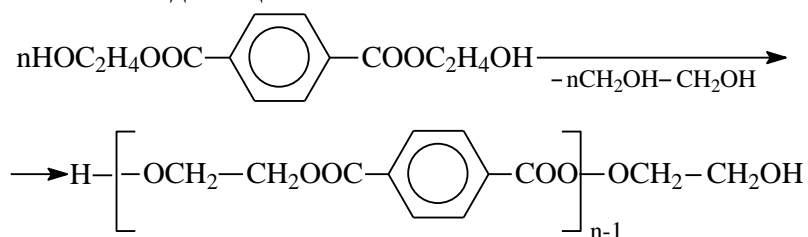
Полиэфиры. Полиэфиры представляют собой продукты поликонденсации гликолей или многоатомных спиртов с дикарбоновыми кислотами, их ангидридами и хлорангидридами. Из полиэфиров наибольшее значение имеет полиэтилентерефталат. Он получается поликонденсацией этиленгликоля и терефталевой кислоты.

В промышленности получил распространение метод переэтерификации диметилтерефталата этиленгликолем с последующей поликонденсацией дигликольтерефталата по следующей схеме:

переэтерификация



поликонденсация



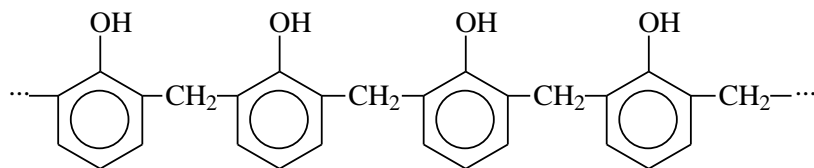
Полиэтилентерефталат – бесцветный термопластичный полимер, нерастворимый в обычных растворителях; растворяется только в конц. H_2SO_4 , м-крезоле. Полиэтилентерефталат имеет среднюю молекулярную массу 15000-30000, температуре плавления 255°C . Он широко применяется для изготовления синтетических волокон и пленок.

Фенолформальдегидные смолы. Получают при поликонденсации фенолов с формальдегидом. Основным сырьем для производства служат фенол и формальдегид.

В зависимости от соотношения фенола и формальдегида и от природы катализатора можно получать олигомеры двух типов: термопластичные (новолаки) и терморезистивные (резолы).

Новолачные олигомеры представляют собой продукты поликонденсации фенола, взятого в избытке, с формальдегидом в присутствии кислотных катализаторов (соляная, серная и др. кислоты). При соотношении фенол:формаль-

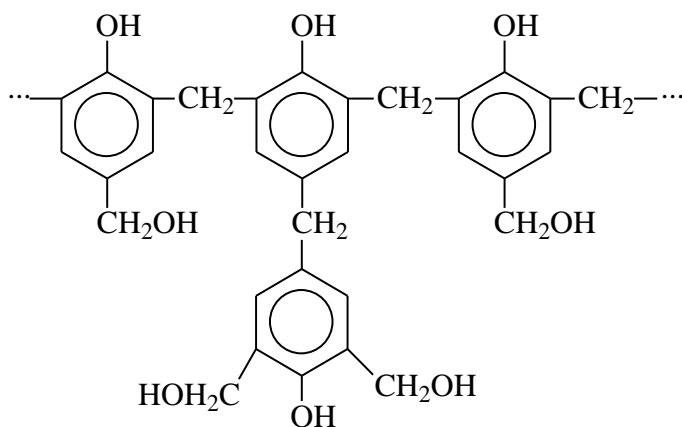
дегид 7:6 образуются линейные олигомеры



Новолаки не отверждаются при длительном хранении и при нагревании до 180°C, хорошо растворяются в спирте и ацетоне.

Новолачные фенолформальдегидные олигомеры находят применение в технике для изготовления пенопластов и изоляционных материалов.

Резольные фенолформальдегидные олигомеры получают конденсацией фенола с избытком формальдегида (мольное соотношение фенол:формальдегид 6:7) в присутствии щелочных катализаторов (NaOH, KOH, NH₃). В результате реакции получают разветвленные олигомеры (резолы), структура которого приводится ниже:



Резолы имеют большое практическое значение.

Новолачные и резольные смолы готовят в сухом и жидком состоянии, а также в виде эмульсии и лаков. Ниже показана схема получения фенолформальдегидной смолы (рис. 44).

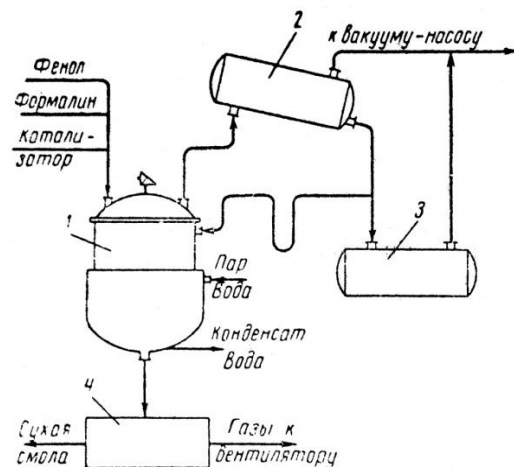


Рис. 44. Схема получения фенолформальдегидной смолы. 1-реактор; 2-холодильник-конденсатор; 3-вакуум-приемник; 4-противень

В реактор 1 загружают в нужном соотношении (в зависимости от получения новолачной или резольной смолы) фенол, формалин и катализатор. Смесь перемешивают и нагревают до 70-75°C подачей пара в рубашку реактора. После этого нагревание прекращают. За счет тепла реакции температура в реакторе повышается до 90°C. Для устранения дальнейшего повышения температуры в рубашку реактора подается холодная вода. Пары воды, выходящие из реактора 1, охлаждаются в холодильнике-конденсаторе 2 и конденсат возвращается обратно в реактор. В реакторе образуется эмульсионная смесь, состоящая из воды, непрореагировавших фенола и формальдегида и полученной смолы.

Для получения сухой фенолформальдегидной смолы в реакторе создают вакуум (разрежение 300 мм рт.ст.), а в рубашку конденсатора 2 подают для обогрева пар. Получаемый в конденсаторе 2 конденсат собирают в вакуум-приемник 3. Приготовленную смолу выпускают из реактора в противень 4, где ее охлаждают и затем направляют на склад.