

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет
имени К.И. Сатпаева

Г.Ж. Елигбаева

ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ МОНОМЕРОВ

Рекомендовано Министерством образования и науки
Республики Казахстан в качестве учебника

Алматы 2013

УДК 66.0 (075.8)

ББК 35.11 я 73

Е 51

Е 51 Елигбаева Г.Ж. Основы химии и технологии мономеров: Учебник.
– Алматы: КазНТУ, 2013. – 249 с.

Ил. 93. Табл. 2. Библиогр. – 22 назв.

ISBN 978–601–228–493–5

В учебнике дается систематизированное изложение вопросов, отражающих современное состояние промышленного производства мономеров, основанного на базе продуктов переработки нефти, природного газа и углехимического сырья.

В первой главе даны основные определения и классификация мономеров. Во второй – приводятся краткие сведения о сырьевых источниках промышленного синтеза мономеров и основных способах получения сырья. В третьей главе рассматриваются главные процессы, входящие в технологическую схему производства любого мономера.

В четвертой и пятой главах описаны способы производства наиболее промышленно важных мономеров. Они разделены на две группы: поликонденсационные и полимеризационные мономеры. Подробно разобраны схемы промышленного синтеза перечисленных мономеров. В шестой главе описан современный подход к исследованию химико-технологических процессов производства мономеров на основе компьютеризированных программных пакетов, в частности, ChemCad.

Предназначен для бакалавров, обучающихся по специальности 5В072100 “Химическая технология органических веществ», а также может быть полезен для бакалавров всех специальностей химической технологии и нефтехимического направления.

УДК 66.0 (075.8)

ББК 35.11 я 73

Рецензенты:

*Абилов Ж.А., зав. каф. «Химия и технология органических веществ, природных соединений и полимеров» КазНУ им. аль-Фараби,
д-р хим. наук, проф.*

*Маймаков Т.П., директор АЦДО ВКГТУ им. Д.Серикбаева,
д-р хим. наук, проф.*

Алмабеков О.А., проф. каф. «Химия, химическая технология и экология» Алматинского технологического университета, д-р хим. наук,

Печатается по плану издания Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2013 г.

ISBN 978–601–228–493–5

© Елигбаева Г.Ж., 2013

© КазНТУ, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Мономеры – это химические соединения, используемые в качестве исходных веществ для получения полимеров в ходе реакций полимеризации или поликонденсации. Промышленное производство мономеров основано на базе продуктов переработки нефти, природного газа и углехимического сырья. Быстрое становление мирового производства мономеров как отдельной подотрасли промышленности органического и нефтехимического синтеза приходится на 40–70-е годы прошлого столетия, что было связано с потребностями бурно развивающейся промышленности пластмасс, синтетических волокон, пленок, каучуков. Буквально за несколько десятилетий были созданы заводы по синтезу многих мономеров и полимеров.

Потребность в новых полимерных материалах продолжает увеличиваться и в настоящее время, стимулируя развитие не только производства мономеров, но и всей отрасли добычи и переработки нефти – главного и основного сырьевого источника полимеров.

В Казахстане, богатом нефтяными месторождениями, проблема создания промышленности глубокой химической переработки нефти является одной из приоритетных государственных задач. Несомненно, что в ближайшем будущем на базе продуктов нефтепереработки возникнут заводы по синтезу таких мономеров, как этилен, пропилен, стирол, ароматические кислоты – исходные вещества для уже существующих в республике полимерных производств, ориентированных пока на импортное сырье, а также новых предприятий.

В этой связи вполне обосновано, что в учебные программы химических специальностей вузов вводится курс по основам технологии синтеза мономеров. Однако выбор учебников по данному предмету весьма ограничен. Вышедшая в 2002 г. обширная моно-

графия Н.А. Платэ и Е.В. Сливинского «Основы химии и технологии мономеров» является скорее энциклопедическим или справочным изданием как по своему объему (около 700 с.), так и по сути. Поэтому есть потребность в учебнике, ориентированном на учебную программу бакалавриата, которая включает не более 30 лекций и практических занятий по этому курсу.

Предлагаемая книга как раз рассчитана на программу бакалавриата. В первой главе даны основные определения и классификация мономеров. Во второй – приводятся краткие сведения о сырьевых источниках промышленного синтеза мономеров и основных способах получения сырья. В третьей главе рассматриваются главные процессы, входящие в технологическую схему производства любого мономера, начиная от химического процесса, операций по разделению реакционных смесей, очистке целевых продуктов и кончая способами утилизации реакционного тепла. Приведены также основные типы оборудования, используемого в этих процессах (ссылки на использованные учебники приведены в списке литературы).

В четвертой и пятой главах описаны способы производства наиболее промышленно важных мономеров. Они разделены на две группы: поликонденсационные и полимеризационные мономеры.

Поликонденсационные мономеры сгруппированы по химическому строению их функциональных заместителей. По этому принципу основные мономеры, используемые в промышленности, удастся подразделить всего на четыре большие группы. К ним относятся: 1) карбоновые кислоты и их производные (ангидриды и хлорангидриды); 2) мономеры, реагирующие за счет NH_2 -заместителей (диамины, меламин, карбамид); 3) гидроксилсодержащие мономеры (гликоли, их простые эфиры, глицерин, пентаэритрит); 4) изоцианаты.

Полимеризационные мономеры подразделены, как принято традиционно, на алкены, диены, винильные и акриловые. В этой же главе рассмотрены несколько типичных мономеров, которые используются как в процессах поликонденсации, так и полимеризации. Они выделены в отдельную подгруппу, куда вошли карбо-

нильный (формальдегид) и некоторые циклические мономеры (капролактам, окис этилена и пропилена, эпоксидные мономеры).

Подробно разобраны схемы промышленного синтеза перечисленных мономеров. Большинство схем заимствовано из книги Н.Н. Лебедева «Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза», и единичные – из монографии Н.А. Платэ и Е.В. Сливинского «Основы химии и технологии мономеров».

В шестой главе представлены некоторые примеры моделирования технологических схем производства мономеров в одном из компьютеризированных программных пакетов – ChemCad. Пакет ChemCad, разработанный компанией SIMSCI ChemStations, представляет собой эффективный инструмент для компьютерного моделирования химико-технологических процессов при разработке, модернизации и оптимизации химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств. Современный подход к исследованию химико-технологических процессов предусматривает не только изучение закономерностей протекания тех или иных процессов в отдельных аппаратах, но и анализ производства в целом, с учетом их взаимодействия. Непрерывное компьютерное образование студентов химиков-технологов, получаемое с первого курса, позволяет им не просто освоить навыки работы в том или ином пакете компьютерных программ, но и научиться решать сложные инженерные задачи, которые впоследствии могут встать перед ними на производстве.

Автор благодарит официальных и неофициальных рецензентов за внимательное прочтение и ценные замечания по сути и оформлению книги.

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ МОНОМЕРОВ

Термин «мономеры» произошел от двух греческих слов: «моно» – один и «мерос» – часть. Мономеры – это низкомолекулярные органические вещества, способные к превращению в полимеры в процессе различных химических взаимодействий. В свою очередь, полимерами называются высокомолекулярные вещества, имеющие цепное строение, в которых макромолекулярная цепочка состоит из множества повторяющихся частей, каждая из которых является элементарным звеном полимера.

Высокая молекулярная масса полимеров и цепное строение молекул определяют особенности всех физико-химических свойств и возможность получения на их основе различных полимерных материалов, обладающих прочностью, необходимой для эксплуатации в различных условиях. К числу таких материалов относятся пластмассовые изделия, синтетические волокна и пленки, каучуки и резины, лакокрасочные покрытия, связующие и др. Как известно, синтетические материалы успешно конкурируют и даже превосходят по многим свойствам натуральные аналоги, такие как хлопок, шерсть, древесина, стекло и т. п., а главное, выигрывают по такому показателю, как стоимость.

Для синтеза полимеров используют реакции двух типов: полимеризации и поликонденсации. Среди полимеризационных процессов наиболее распространенными являются реакции, протекающие за счет раскрытия двойных связей в алкенах (олефинах) или диеновых углеводородах, а также некоторых других кратных связей: $C \equiv C$ в ацетилене, $C \equiv N$ в нитрилах, $C=O$ в альдегидах. Кроме того, к полимеризации относят реакции раскрытия циклов, таких как в окисях олефинов, лактамах, лактонах и др. Полимеризация протекает как радикальный или ионный процесс путем последовательного присоединения молекул мономера к активному концевому фрагменту (радикальному или ионному) растущей полимерной цепи.

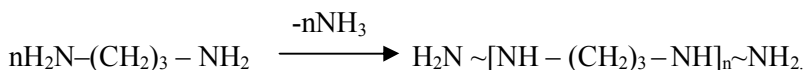
Поликонденсационные процессы протекают за счет реакций химического взаимодействия функциональных групп моно-

меров, способных к такому взаимодействию. При поликонденсации, в отличие от полимеризации, рост полимерной цепи осуществляется различными путями: присоединением мономера к мономеру, мономера к образовавшемуся олигомеру и олигомерных молекул друг с другом. Часто (но не всегда) реакция поликонденсации с образованием полимера сопровождается выделением побочных низкомолекулярных продуктов – H_2O , NH_3 , HCl , CH_3OH и др.

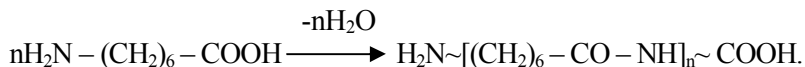
Реагирующими функциональными группами в мономере могут быть карбоксильные $\text{R}-\text{COOH}$, ангидридные $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$, хлорангидридные $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$, изоцианатные $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Все эти группы, способные к взаимодействию с $-\text{OH}$ или $-\text{NH}_2$ -группами аминов или гидроксисоединений, а также многих других. Число функциональных групп в молекуле каждого мономера должно быть не менее двух, чтобы обеспечить рост полимерной цепи. Функциональные группы могут содержаться в молекуле одного мономера или в молекулах двух различных по природе мономеров.

Различные варианты реакций поликонденсации с использованием мономеров разной химической структуры приведены ниже:

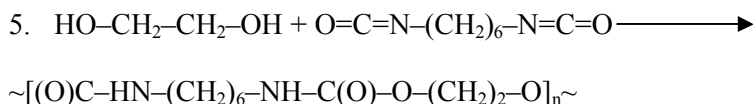
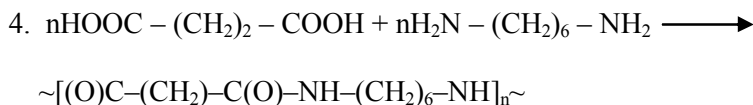
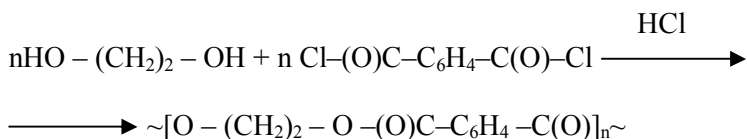
1. Две функциональные группы одинаковы; для поликонденсации может использоваться один мономер:



2. Функциональные группы разные, но содержатся в одной молекуле, способной к поликонденсации:



3. Функциональные группы разные и содержатся в двух разных мономерях:



В приведенных выше уравнениях каждый из мономеров имеет две функциональные группы, вступающие в реакцию поликонденсации, что обеспечивает линейный рост макромолекулы. Такие мономеры называются бифункциональными. В других случаях мономеры могут обладать функциональностью больше двух (чаще всего 3 или 4), т. е. иметь несколько реакционноспособных групп. Их называют полифункциональными мономерами.

Если в условиях синтеза полимера все группы полифункциональных мономеров будут участвовать одновременно, то образуется полимер, цепи которого имеют не линейное, а пространственно-сшитое строение. Такие «сшитые» (отвержденные) полимеры нерастворимы, неплавки и не могут быть переработаны в изделия. Однако в процессе поликонденсации можно создать условия, когда в реакцию вступают лишь две функциональные группы, образуя линейную макромолекулу. При этом другие группы останутся свободными заместителями в боковой цепи полимера. Это позволяет провести их конденсацию на второй стадии синтеза, непосредственно в изделии (например, в лакокрасочном покрытии или в листовом материале) с использованием специального отвердителя. При этом увеличивается теплостойкость, прочность, химическая устойчивость материала.

Понятие функциональности относится не только к поликонденсационным, но и к полимеризационным мономерам.

При реакциях полимеризации и поликонденсации большое значение имеет чистота мономеров. В случаях полимеризации содержащиеся в них примеси могут ингибировать реакцию, обрывать рост цепи макромолекулы, отравлять катализатор. При поликонденсации примеси могут приводить к побочным реакциям, нарушают эквимоларность соотношения двух мономеров, что снижает молекулярную массу полимеров и их технические характеристики. Поэтому к качеству мономеров предъявляются очень высокие требования. Концентрация примесей в некоторых случаях не должна превышать 0,01 %. Обычно содержание основного вещества в торговых марках мономера составляет 99,8–99,9 %.

В соответствии с химической структурой мономеров и типом реакции, используемой для синтеза полимеров на их основе, принято подразделять мономеры на две большие группы – полимеризационные и поликонденсационные. Производство основных, наиболее важных мономеров каждой из этих групп рассмотрено далее соответственно в главах 4 и 5.

Кроме того, имеются мономеры, способные образовывать полимерные молекулы в реакциях как полимеризации, так и поликонденсации. Типичными представителями таких мономеров являются формальдегид, окиси олефинов и эпоксиды. Не выделяя их в отдельную группу, мы включили краткие сведения о технологии их синтеза в главу 5, посвященную производству полимеризационных мономеров.

ГЛАВА 2. СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ

В настоящее время основным сырьем для производства мономеров является по преимуществу продукты переработки нефти, природного и попутных газов; некоторые мономеры получают на основе продуктов углехимических производств.

Для промышленного синтеза мономеров применяют не только нефтяное сырье, но и продукты его нефтехимической переработки. Это так называемые полупродукты (промежуточные продукты). Часто они почти не имеют самостоятельного целевого применения и производятся для того, чтобы на их основе синтезировать другие ценные вещества, и в частности, мономеры. К полупродуктам относятся, например, дихлорэтан, получаемый хлорированием этилена, продукты алкилирования бензола, этиленоксид, альдегиды, цианистый водород, образующийся окислительным аммонолизом метана, оксид углерода, выделяемый из синтез-газа и мн. др.

Роль и значение полупродуктов в органическом и нефтехимическом синтезе очень велики, т. к. синтез мономеров и других сложных органических соединений из алканов, олефинов, и прочих нефтепродуктов протекает через ряд промежуточных стадий, на которых образуются или используются полупродукты. Поскольку наибольшая доля сырья в промышленном синтезе мономеров приходится на нефтепродукты, необходимо остановиться несколько подробнее на главных процессах нефтепереработки, которые позволяют получать исходные полупродукты для дальнейшего их превращения в мономеры.

2.1. Продукты переработки нефти

Переработка нефти включает следующие основные операции: подготовку к переработке, первичные процессы переработки, вторичные процессы переработки, очистку нефтепродуктов.

Подготовка нефти к переработке сводится к выделению из нее попутных газов, воды, минеральных включений и нейтрали-

зацию химически активных примесей. При этом не изменяется ни состав самой нефти, ни химическая структура ее компонентов.

Попутные газы, являющиеся сырьем для мономеров и других продуктов нефтехимического синтеза, извлекаются на этой стадии подготовки нефти в газотделителях за счет уменьшения их растворимости при снижении давления. Извлеченные газы разделяются затем на газобензиновых заводах с получением газового бензина, этана, пропана, и бутана. Окончательное отделение газов проводится в стабилизационных установках путем их отгонки на специальных ректификационных колоннах с одновременным извлечением легких бензиновых фракций.

После отделения газов нефть отстаивают для ее отделения от песка, глины, воды и растворенных в воде солей. Окончательное обезвоживание нефти производится за счет процесса разрушения стойких эмульсий нефти с водой и последующего отделения воды в резервуарах-отстойниках. Заключительной стадией подготовки нефти является ее «защелачивание», т. е. нейтрализация химически активных примесей (сероводорода, серы, кислот и солей) растворами аммиака или щелочей.

2.1.1. Первичная перегонка нефти

Этот процесс является следующим этапом нефтепереработки. На современных установках первичная перегонка проводится с применением однократного испарения и последующей конденсации паров. При этом нефть разделяется на две фракции: легкую (обогащенную низкокипящими углеводородами) и тяжелую (с меньшим содержанием низкокипящих компонентов). В легкую фракцию входят бензин, лигроин, керосин и соляровый дистиллят (дизель), которые в процессе дальнейшей ректификации отбирают на различных (по высоте) участках дистилляционной колонны. Тяжелая фракция – это мазут. Используя перегонку, нельзя разделить компоненты нефти на более узкие фракции, кипящие в заданных температурных интервалах и являющиеся товарными продуктами. Поэтому после однократного испарения нефтяные фракции подвергают ректификации.

На установках первичной перегонки процессы однократного испарения и ректификации часто совмещают в единую технологическую схему и осуществляют в трубчатых печах, как показано на рис. 1.

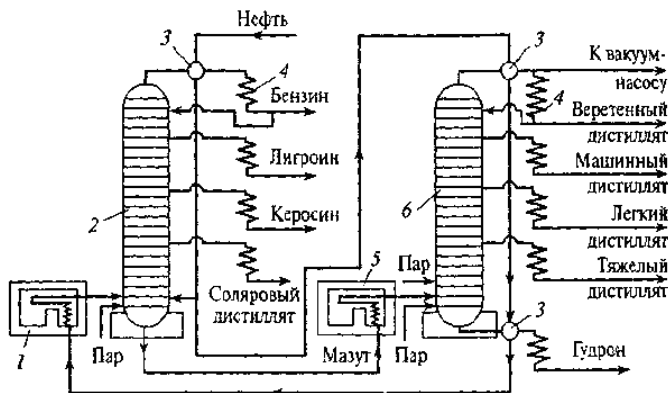


Рис. 1. Схема атмосферно-вакуумной установки для перегонки нефти:

1,5 – трубчатые печи; 2,6 – ректификационные колонны;
3 – теплообменники; 4 – конденсаторы

Нефть подается на перегонку (рис. 1) через теплообменники, где она нагревается до 170–175 °С теплотой обратного потока продуктов перегонки (утилизация тепла), и поступает в трубчатую печь 1. Нагретая до 350 °С нефть поступает в испарительную часть колонны 2, работающей под атмосферным давлением. Здесь происходит так называемое однократное испарение нефти. При впуске в испаритель нефть, нагретая в трубчатой печи, мгновенно испаряется вследствие резкого снижения давления; при этом расходуется часть теплоты. Пары низкокипящих фракций устремляются вверх навстречу стекающей вниз жидкости – флегме, при соприкосновении с которой они охлаждаются и частично конденсируются. Жидкость нагревается, и из нее испаряются более летучие фракции, т. е. жидкость обогащается труднолетучими углеводородами, а пары – легколетучими.

По высоте колонны отбирают дистилляты различного состава в строго определенных интервалах температур. Так, при 300–350 °С конденсируется и отбирается соляровое масло, при 200–300 °С – керосин, при 160–200 °С – лигроиновая фракция. Из верхней части колонны выводятся пары бензина, которые охлаждаются и конденсируются в теплообменниках 3 и 4. Часть жидкого бензина подают на орошение колонны 2. В ее нижней части собирается мазут, который подвергают дальнейшей перегонке для получения из него смазочных масел во второй ректификационной колонне 6, работающей под вакуумом.

При перегонке мазута вакуум применяется во избежание расщепления углеводородов под воздействием высоких температур. Предварительно мазут направляют во вторую трубчатую печь 5, где он нагревается до 400–420 °С. Образовавшиеся пары поступают в ректификационную колонну 6, в которой поддерживается остаточное давление 5,3–8,0 кПа. Стекающая вниз по колонне неиспарившаяся жидкость продувается острым водяным паром для облегчения условий испарения легких компонентов и снижения температуры в нижней части колонны.

По высоте колонны 6 отбирают либо фракции технических масел, либо одну фракцию, называемую вакуумным газойлем, который используется далее как сырье для процессов каталитического крекинга или гидрокрекинга. Из нижней части колонны выводится гудрон – остаток перегонки нефти. Гудрон используется как сырье для термического крекинга, коксования, производства битума или высоковязких масел.

Выход продукции на установках прямой перегонки зависит от состава исходной нефти и схемы установки. На одном и том же заводе из одинакового сырья на разных перегонных установках получают различное количество товарных продуктов.

2.1.2. Вторичные процессы переработки нефти

Различные фракции нефти, полученные в результате первичной перегонки, подвергают вторичным деструктивным процессам, которые изменяют первоначальную химическую природу

ду компонентов нефти и позволяют получать товарные продукты, потребляемые различными отраслями народного хозяйства.

К числу таких процессов относятся крекинг, гидрокрекинг, коксование, пиролиз, риформинг, гидроочистка, алкилирование и изомеризация. Они детально рассматриваются в специальных курсах по технологии переработки нефти и синтеза органических веществ. В данном учебном курсе мы остановимся несколько подробнее лишь на процессах крекинга, пиролиза и риформинга, поскольку именно они являются основными (хотя и не единственными) источниками сырья для процессов последующего нефтехимического синтеза, в т. ч. для промышленного производства мономеров. Указанные процессы вторичной нефтепереработки наряду с жидкими углеводородными фракциями, используемыми для топлив, позволяют получать либо полупродукты для мономеров, либо непосредственно сами мономеры. К таким продуктам относятся в первую очередь алкены, диеновые и ароматические углеводороды. Технологические схемы некоторых из этих процессов будут рассмотрены далее в связи с синтезом каждого из конкретных мономеров.

Крекинг нефтяных фракций прямой перегонки протекает либо как чисто термический процесс, либо при одновременном воздействии тепла и катализаторов. Применение катализаторов позволяет снизить температурный режим процессов, повышает их скорость и селективность. В обоих случаях исходное углеводородное сырье претерпевает глубокие химические изменения, связанные с деструктивной перестройкой углеводородных молекул. Протекающие при этом реакции чрезвычайно многообразны и зависят от химической структуры компонентов. Одновременно могут протекать реакции распада C–C связей, синтеза новых соединений и изомеризации, причем многие из них обратимы.

Термический крекинг осуществляется при температуре 470–540 °C под давлением 2,0–2,7 МПа. Разложение углеводородных цепей начинается при 380–400 °C. Однако повышение температуры способствует увеличению в продуктах легких компонентов и росту содержания алкенов. Термическому крекингу

подвергают различные виды сырья: от легкого прямогонного бензина до гудрона и тяжелых фракций вторичной переработки.

Основными продуктами термического крекинга являются углеводородный газ-сырье для нефтехимической промышленности, а также крекинг-бензин, керосиногазойлевая фракция, термогазойль и крекинг-остаток. В газовой фракции в основном содержатся углеводороды состава C_1 – C_2 . Бензиновая фракция содержит в своем составе значительное количество алканов нормального строения, алкены и диены; ее октановое число составляет 66–68.

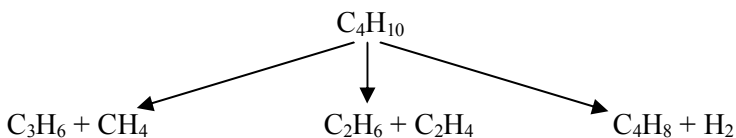
Каталитический крекинг, который проводится в присутствии синтетических алюмосиликатных катализаторов, содержащих 15–20 % цеолитов, позволяет резко увеличить выход ценных бензиновых фракций и повысить их качество, а также вырабатывать значительное количество ароматических углеводородов для нужд промышленности органического и нефтехимического синтеза.

Процессы каталитического крекинга протекают при температуре 450–525 °С и давлении 0,06–0,14 МПа. Образующаяся при этом газовая фракция содержит углеводороды C_3 – C_5 , а бензиновая фракция каталитического крекинга обогащена большим количеством разветвленных алканов и аренов и имеет октановое число 78–85.

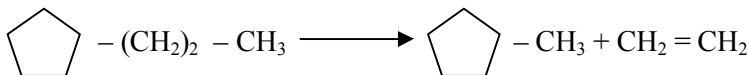
Не вдаваясь в подробности механизма термических и каталитических процессов, рассмотрим наиболее важные реакции, протекающие при термическом и каталитическом крекинге.

При **термическом крекинге** протекают химические превращения углеводородов различного строения; к числу чисто термических процессов, относятся следующие:

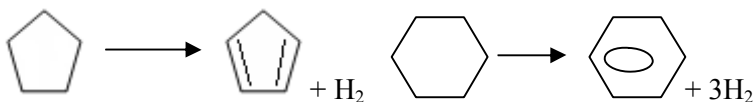
1. В алканах происходит разрыв C – C связей в середине цепи с образованием новых насыщенных и ненасыщенных углеводородов. При этом протекает также реакция дегидрирования:



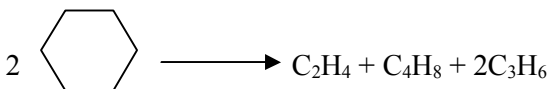
2. Для циклоалканов наиболее характерными являются следующие реакции: деалкилирование или укорочение боковых алкильных заместителей:



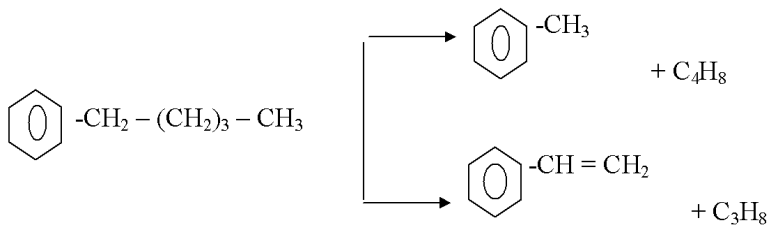
Дегидрирование циклов с образованием циклоалкенов и ароматических углеводородов:



Распад моноциклических углеводородов на алкены:



3. Для аренов характерны реакции деалкилирования или деструктивных превращений алкильных групп:



4. Арены подвергаются также процессам дегидроконденсации с постепенным увеличением молекулярной массы и образованием конденсированных ароматических структур. Дальнейшее развитие процессов конденсации разнообразных циклических аренов приводит в конечном итоге к образованию кокса.

Все вышеуказанные реакции термического крекинга протекают по свободно-радикальному механизму.

При **каталитическом крекинге** реакции углеводородов протекают на катализаторах по карбкатионному механизму. При этом наряду с реакциями разрыва цепи и деалкилирования происходит много других реакций, отличающихся от реакций термического крекинга: алкилирование, изомеризация, полимеризация, гидрирование. Это резко сказывается на составе продуктов крекинга. Так, в газовой фракции содержится меньше низкомолекулярных компонентов и больше изобутана, а бензины обогащены изоалканами и ароматическими углеводородами. В связи с этим состав продуктов каталитического и термического крекинга существенно различается.

Пиролиз – это наиболее жесткий процесс, протекающий при температуре 700–1000 °С и давлении, близком к атмосферному. Он предназначается для получения высокоценных низших алкенов, являющихся сырьем для нефтехимической промышленности и, в частности, для синтеза многих полимеризационных мономеров.

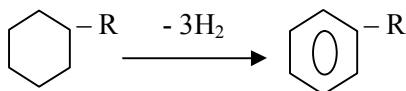
Наилучшим видом сырья для получения алкенов в процессе пиролиза являются нефтяные газы и жидкие фракции нефти (алканы). В процессе пиролиза происходят следующие их превращения: этан почти полностью дегидрируется в этилен; из пропана и бутана с большим выходом образуется этилен и пропилен; из углеводородов с числом атомов больше четырех получается этилен, пропилен, алкены C_4 и выше. При пиролизе изоалканов выход этилена меньше, т. к. образуется больше газообразных алканов, в особенности метана.

Глубина и состав пиролизата определяются температурой, временем контакта и давлением. Так, при пиролизе пропана с

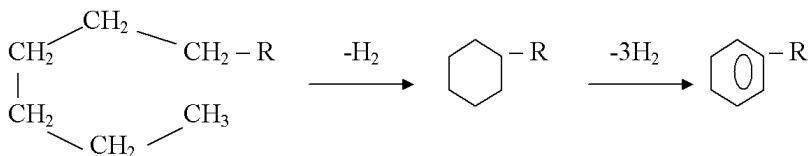
повышением температуры растет выход этилена и пропилена. Поскольку выход пропилена достигает максимума при более низкой температуре, ее изменение позволяет регулировать соотношение этилена и пропилена, которое зависит также от времени контакта. Наибольший выход этилена удастся получить в жестких условиях пиролиза: при 800 °С и времени контакта 0,3–0,4 секунды.

Риформинг используется с целью повышения октанового числа бензиновых фракций и получения аренов, которые так же, как и алкены, являются ценными продуктами нефтехимического синтеза. Процесс риформинга осуществляется при температуре 470–540 °С и давлении 2–4 МПа в присутствии катализаторов. В процессе риформинга молекулы углеводородов перестраиваются без изменения числа углеродных атомов в молекуле. При этом основными реакциями риформинга являются следующие:

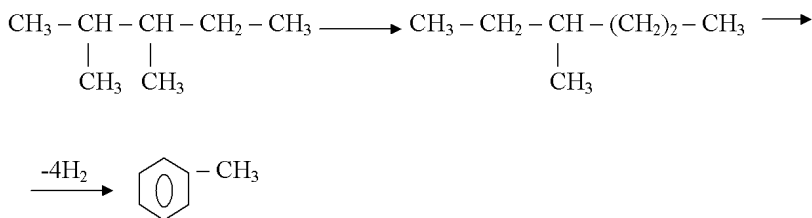
1. Дегидрирование циклоалканов с образованием ароматических соединений:



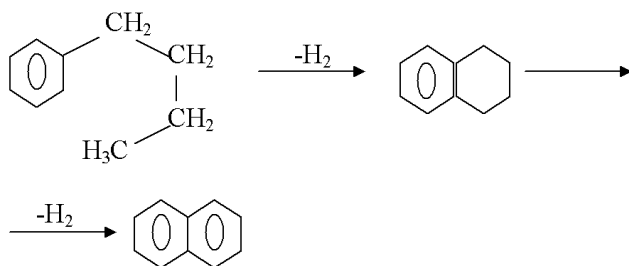
2. Дегидроциклизация алканов:



3. В молекулах алканов, содержащих в основной цепи менее шести атомов углерода, ароматизации алкана предшествует его изомеризация с удлинением цепи:



4. Ароматические углеводороды с алкильными заместителями при дегидрировании дают конденсированные арены:



5. Побочной, нежелательной реакцией является частичный термический крекинг высших алканов с образованием низших алканов и алкенов, которые затем подвергаются гидрированию:



Благодаря этой реакции в газах риформинга, почти нет алкенов. В составе газовой фракции содержатся исключительно алканы и водород.

6. Нежелательным побочным процессом является также дегидроконденсация ароматических углеводородов с образованием конденсированных полициклических соединений и последующее коксообразование, отравляющее катализатор. Поскольку реакция дегидроконденсации обратима, риформинг проводят

под давлением водорода, что предотвращает выделение кокса на катализаторе и удлинит срок его службы.

В настоящее время наиболее широкое распространение в промышленности получил процесс риформинга, называемый платформингом. Он проводится на катализаторах, содержащих платину. Продуктами риформинга является газовая фракция, содержащая алканы и водород, и жидкая фракция, в составе которой содержатся циклоалканы, высшие изоалканы и арены. Водород, образующийся при риформинге, направляют на установки гидрокрекинга и гидроочистки. Выход водорода концентрации 90 % может составлять от 0,7 до 1,5 %.

Жидкий риформат используют как высокооктановый компонент топлив (его октановое число 95) или направляют на выделение индивидуальных аренов, а именно бензола, толуола, этилбензола, изомеров ксилола, кумола, нафталина и некоторых других, используемых далее в качестве сырья для процессов органического и нефтехимического синтеза. Для выделения ароматической фракции из бензинов каталитического риформинга применяют экстракцию и последующую ректификацию.

2.2. Природные горючие газы

Природные горючие газы включают собственно природные газы, попутные газы, выделяемые при добыче нефти, и газы газоконденсатных месторождений.

Природный газ содержит в качестве основного компонента метан, объемная концентрация которого может составить от 70 до 99 % в зависимости от месторождения. Основное направление переработки метана – это производство синтез-газа (смеси CO и H₂), который является промышленным источником водорода и оксида углерода, а также применяется как сырье для многих органических синтезов, в т. ч. и некоторых мономеров. Так, например, на основе синтез-газа можно производить низшие алкены, используя реакцию Фишера-Тропша.

Кроме того, и сам метан используется в качестве сырья для синтеза полупродуктов в дальнейших процессах получения мо-

номеров. В частности, при термическом крекинге метана получают ацетилен, используемый для синтеза винилхлорида и ви-нилацетилена. При неполном (частичном) окислении метана получают цианистый водород – полупродукт при синтезе акрилонитрила и метилметакрилата.

Помимо метана в природном газе содержатся этан, пропан, бутан, небольшое количество азота, CO_2 , H_2S и инертных газов – гелия и аргона. Низшие углеводородные газы являются важным сырьем для получения олефиновых мономеров. Этан применяют как сырье для производства этилена; пропан (наряду с коммунально-бытовым назначением) идет на производство пропилена. Использование компонентов природных газов для химических целей позволяет высвободить существенное количество бензиновых фракций. При пиролизе бутана можно получать этилен и пропилен. При дегидрировании бутана синтезируют бутadiен и другие ценные продукты. Из инертных примесей особый интерес представляет гелий. До настоящего времени природные газы являются единственным сырьевым источником промышленного производства гелия.

Попутные нефтяные газы состава $\text{C}_2\text{--C}_4$, выделяют сразу при промысловой подготовке нефти или газа. Нефтяные газы выделяются также на всех стадиях первичной и вторичной переработки нефти.

Таким образом, все нефтяные газы нефтеперерабатывающих заводов являются ценным сырьем для промышленного производства мономеров. К примеру, в газах первичной перегонки нефти содержится до 50 % алканов $\text{C}_1\text{--C}_4$.

Наибольшее количество углеводородов C_2 , являющихся источником получения этилена, содержится в газах термического крекинга – до 41,1 % (мас.). Источником получения пропилена является фракция C_3 , которая содержится в газах первичной перегонки – ~ 52%, вторичной перегонки – ~ 35 % и термического крекинга – ~ 26 % (мас.). Сырьем для получения бутиленов может служить бутан-бутиленовая фракция каталитического риформинга, в которой этилен и пропилен находятся в небольших количествах, а изобутан и н-бутан составляют ~ 60 %.

Газовый конденсат – это смесь высококипящих углеводородов различного строения, которые выделяются из природного газа при его добыче на газоконденсатных месторождениях. Содержание жидких компонентов в 1 м³ газа может колебаться от 10 до 700 см³.

В пластовых условиях при сочетании высоких давлений (10–60 МПа) и температур в парообразном состоянии находятся некоторые бензино-керосиновые фракции, реже – более высокомолекулярные жидкие компоненты нефти. При разработке месторождений давление снижается до 4–8 МПа, и из газа выделяется сырой (нестабильный) конденсат, содержащий в отличие от стабильного наряду с углеводородами C₅ и выше растворенные газы метан-бутановой фракции. При уменьшении давления по мере расходования газа газовый конденсат выделяется в геологическом пласте и, следовательно, пропадает для потребителя. Поэтому при эксплуатации месторождений с большим содержанием газовых конденсатов из добытого на поверхность земли газа выделяют углеводороды C₃ и выше, а фракцию C₁–C₂ часто закачивают обратно для поддержания давления в пласте. Газовый конденсат также является источником углеводородного сырья для низших олефинов.

Наиболее распространенным процессом промышленной подготовки конденсатсодержащего природного газа является процесс низкотемпературной сепарации (температура – 30 °С, давление 7,6 МПа), который позволяет извлечь до 90–95 % углеводородов C₅₊. Степень извлечения легких углеводородов невысока и в среднем может составить: 10–15 % (масс.) этана и 30–40 % (масс.) пропан-бутановой фракции.

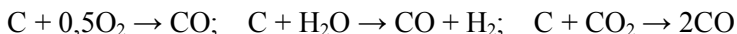
Более глубокое извлечение легких углеводородных газов достигается за счет применения низкотемпературных технологий, включающих ректификацию при пониженном давлении и низких значениях температуры – 60 °С до – 80 °С. В этом случае степень извлечения легких углеводородных газов и конденсата составляет: 30–50 % этана, 70–80 % пропан-бутановой фракции, 99–100 % C₅₊.

Выделяемая на установках промышленной подготовки природного газа жидкая фаза – нестабильный конденсат с повышенным содержанием этана, пропана и бутанов – поступает на установки стабилизации конденсата, на которых выделяют метан-этановую фракцию (направляемую в магистральный газопровод), а также широкую фракцию легких углеводородов и стабильный конденсат, который является сырьем для производства моторных топлив.

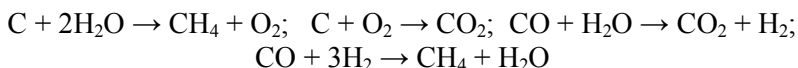
2.3. Продукты переработки угля

Процессы химической переработки угля можно подразделить на три основных типа: газификацию, термическое разложение (коксование и полукоксование) и гидрогенизацию.

Газификация угля представляет собой процесс превращения каменного или бурого угля с помощью газифицирующих агентов в смесь газов: CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂ и водяного пара. В качестве газифицирующих агентов обычно используют воздух, кислород, водяной пар, диоксид углерода и водород, а также смеси этих веществ. Основными реакциями при газификации являются реакции неполного окисления углерода органической массы:



Кроме основных происходят реакции вторичных превращений:



Газификация протекает при таких высоких температурах, при которых образование наряду с метаном других углеводородов практически исключается. Образующийся при газификации угля метан применяется как заменитель природного газа, а смесь CO и H₂ (синтез-газ) с разным соотношением компонентов, используя во многих последующих синтезах, о чем уже упоминалось выше.

Процессы термического разложения угля и его гидрогенизации, в отличие от газификации, является более подходящим для образования углеводородных соединений, которые либо сами служат полупродуктами последующих органических синтезов, либо являются сырьем для них. Для получения ценных химических соединений из угля используют процессы термической обработки (полукоксование, коксование) или термической обработки в присутствии водорода под давлением (гидрогенизация).

Термическое разложение угля сопровождается образованием кокса, смолы и газов (главным образом метана). Смолы полукоксования каменных углей в основном содержат ароматические соединения. Смолы полукоксования бурых углей наряду с ароматическими соединениями содержат также значительное количество насыщенных циклоалканов и алканов. Кокс является целевым продуктом полукоксования. При термической переработке угля в присутствии водорода можно почти полностью перевести органическую массу угля в жидкие и газообразные углеводороды.

Таким образом, гидрогенизация углей может применяться для получения не только моторных и авиационных топлив, но и основного нефтехимического сырья.

Гидрогенизационное сжижение угля – сложный процесс, включающий, с одной стороны, разукрупнение структуры органической массы угля с разрывом наименее прочных валентных связей под действием температуры, а с другой – гидрирование разорванных и ненасыщенных связей. Использование водорода необходимо как для увеличения соотношения $H:C$ в продуктах за счет прямого гидрирования, так и для стабилизации продуктов деструкции.

Основными первичными продуктами гидрогенизации угля являются гидрогенизат и шлам, содержащий ~ 15 % твердых продуктов (зола, непревращенный уголь, катализатор). Газообразные продукты гидрогенизации, содержащие углеводороды C_1-C_4 , аммиак, сероводород, оксиды углерода в смеси с водородом, направляются на очистку методом короткоциклового адсорбции, а газ с 80–85 %-м содержанием водорода возвращается

в процесс. При конденсации гидрогенизата отделяется вода, которая содержит растворенный аммиак, сероводород и фенолы (смесь одно- и многоатомных).

Для получения фенолов, ароматических углеводородов и олефинов разработана схема химической переработки продуктов сжижения угля, которая включает: несколько различных операций. В результате их проведения удастся выделить следующие вещества: до 30 % ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы), около 8 % низших олефинов (этилен 4 %, пропилен ~ 2 %); около 2 % фенолов C_6-C_8 ; почти 15 % сжиженных углеводородных газов C_3-C_4 . Ароматическая фракция и фенолы являются ценным сырьем для синтеза многих мономеров.

ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ

Процессы химической технологии являются последовательностью нескольких операций, позволяющих переработать сырьё в целевой продукт. При этом химический состав исходного сырья изменяется и образуется новое вещество (целевой продукт) с новыми физико-химическими свойствами.

Любой химико-технологический процесс состоит обычно из трех основных стадий: 1) подготовка сырья или исходных реагентов; 2) проведение химического взаимодействия, которое может протекать в несколько этапов; 3) выделение целевого продукта. Эти стадии процесса могут осуществляться в периодическом или непрерывном вариантах технологии. В периодическом режиме стадии загрузки сырья, проведения реакции и выгрузки продукта проводятся последовательно друг за другом в одном аппарате. Для непрерывных процессов характерно одновременное осуществление всех этих стадий в различных аппаратах.

На каждой из вышеуказанных стадий химикотехнологического процесса может осуществляться одна или несколько отдельных операций, которые тоже являются сами по себе какими – либо физическими или химическими процессами. Они отличаются большим разнообразием и многочисленностью. Их принято объединять в несколько больших групп в зависимости от законов, определяющих скорость протекания, т. е. в зависимости от кинетических закономерностей. К ним относятся следующие основные процессы: **химические, массообменные гидромеханические, тепловые и механические.**

Среди них **химический процесс является главным**, поскольку именно здесь происходит образование целевого продукта за счет химической реакции.

Наряду с ним большое значение имеют и вышеназванные сопутствующие процессы, которые способствуют более эффективному взаимодействию реагентов, определяют способы выделения целевого продукта из смеси, содержащей исходные, промежуточные и побочные вещества, позволяют поддерживать

оптимальный тепловой режим реакции, утилизировать реакционное тепло и выполнять другие вспомогательные функции.

Содержанием вышеуказанных технологических процессов, сопутствующих главному – химическому процессу, является следующее:

Гидромеханические процессы протекают при перемещении и разделении неоднородных жидких и газовых систем. К ним относятся транспорт жидких, газовых потоков и их смесей; выделение твердых частиц из жидкой и газовой среды путем осаждения, фильтрации и центрифугирования; перемешивание в жидких средах.

Массообменные процессы используются как при подготовке исходного сырья, так и на стадиях выделения и очистки целевого продукта, а также извлечения ядовитых или ценных побочных продуктов химической реакции. К таким процессам относятся: дистилляция и ректификация, абсорбция, экстракция, адсорбция, растворение и кристаллизация, сушка.

Тепловые процессы протекают в ходе промышленного синтеза веществ при нагревании и охлаждении сырья и продуктов реакции, выпаривании растворов и сушке с использованием теплообменных аппаратов и устройств, а также холодильного оборудования.

Механические процессы используют при транспортировке твердых материалов и подготовке к химическому процессу, а именно при измельчении, дозировке и приготовлении их смесей.

Все эти процессы детально изучаются в курсах «Общая химическая технология» и «Процессы и аппараты химической технологии». Тем не менее, для лучшего понимания и усвоения технологических схем производства мономеров мы считаем необходимым в данном курсе рассмотреть вкратце не только главный – химический процесс, но также и те из сопутствующих ему вспомогательных процессов, которые включаются обычно в виде условных обозначений в технологические схемы (в частности, представленные далее на рисунках в главах 4 и 5). Все они непосредственно связаны с разделением главных и побочных продуктов, их очисткой, утилизацией ядовитых и вредных ве-

ществ, а также с поддержанием заданного теплового режима процесса. В то же время мы не рассматриваем в данном курсе чисто механические процессы, такие как измельчение сырья, транспортировка материальных потоков способы перемешивания твердых и жидких систем и т. п.

3.1. Химические процессы

Основным содержанием химической технологии в целом являются многочисленные и разнообразные химические превращения, которым подвергаются исходные реагенты (или сырье) при их переработке в целевой продукт, отличающийся от исходных веществ химическими и физическими свойствами. Для синтеза органических веществ, в т. ч. и мономеров, используются химические реакции, существенно различающиеся условиями протекания, механизмом, кинетическими характеристиками.

3.1.1. Классификация и основные показатели химических процессов

В технологии химические процессы подразделяют на группы, используя при этом различные классификационные критерии: по типу механизма химического превращения; по агрегатному (фазовому) состоянию реагентов; по термическим условиям; по наличию катализатора.

По механизму химического превращения все химические процессы делятся на простые и сложные. Механизм простых процессов соответствует стехиометрическому уравнению; сложные – состоят из нескольких элементарных реакций, протекающих параллельно, последовательно или параллельно – последовательно. Некоторые из них получили специальные названия, например, цепные или автокаталитические.

По агрегатному (фазовому) состоянию реагентов различают гомогенные, т. е. протекающие в одной фазе и гетерогенные, осуществляемые в двухфазной (а иногда и более) системе. При этом учитывается и физическое состояние фаз: гомогенные

реакции могут быть газофазными, жидкофазными или твёрдофазными. Гетерогенные протекают на границе раздела двух различных несмешивающихся фаз: газ – жидкость, газ – твёрдое тело, жидкость – жидкость, жидкость – твёрдое.

По термическим условиям протекания реакции подразделяют на экзотермические (с выделением теплоты) и эндотермические (с поглощением теплоты). Иногда две реакции, протекающие с противоположными эффектами, удобно совмещать для экономии теплотозатрат.

По наличию катализатора реакции делятся на каталические и некаталические. С учетом того, находится ли катализатор в растворенном состоянии (гомогенная реакционная среда) или в твёрдой фазе (гетерогенные условия), различают гомогенно-каталические и гетерогенно-каталические реакции.

Для оценки эффективности химического процесса используются следующие основные критерии: степень превращения, выход продукта, селективность процесса.

Степень превращения (или конверсия) – это доля исходного реагента, принявшего участие в данном химическом процессе:

$$X = (C_0 - C_k) / C_0,$$

где X = степень превращения от взятого сырья; C_0 и C_k – начальное и конечное количество (или концентрация) исходного реагента.

Степень превращения может быть вычислена либо на количество взятого в реакцию сырья (или реагента), либо на то его количество, которое претерпело химические превращения как в главной, так и в побочных реакциях. Степень превращения выражают в долях от единицы или в процентах (от взятого или превращенного сырья). Этот показатель характеризует эффективность использования исходного реагента.

Выход продукта – это отношение количества вещества, превращенного в целевой продукт к общему количеству исходных веществ (или реагента) в реакционной смеси

$$\eta = C_n/C_o,$$

где η – выход целевого продукта на взятое сырье; C_n – количество вещества превращенного в целевой продукт.

Предельно возможное количество продукта, образующегося из исходных веществ (сырья или реагента) вычисляется, как известно, из стехиометрического уравнения. Это так называемый выход “от теоретически возможного”. Однако на практике в реальном химическом процессе выход всегда меньше теоретически возможного из-за наличия побочных реакций и других причин. Увеличение выхода можно достигнуть оптимизацией режима реакции: температуры, давления, состава реакционной смеси.

Селективность (или избирательность) процесса – это отношение количества вещества, превращенного в целевой продукт, к общему количеству исходных веществ (сырья или реагента), принявших участие в данном химическом процессе

$$\Phi = C_n/(C_o - C_k),$$

где Φ – селективность процесса; C_n – количество вещества, превращенного в целевой продукт; C_o и C_k – начальное и конечное количество реагента.

Селективность химического процесса – важный показатель, определяющий экономику процесса в целом. Задача технолога – создать такой процесс, в котором нет или сведены до минимума побочные реакции, но протекает (по возможности) одна реакция образования целевого продукта и с максимальным выходом.

В общем случае соотношение между степенью превращения, выходом и селективностью имеет вид

$$\eta = X \cdot \Phi.$$

В технологии важным показателем является также такой критерий, как производительность отдельного аппарата, цеха или завода в целом. Производительность – это количество целевого продукта, получаемого в единицу времени (в час, или в сутки, или в год).

Иногда используется понятие интенсивности химического процесса, т.е. производительности, отнесенной к какой-либо величине, например к количеству (или объему) катализатора. Полной характеристикой химического процесса может служить совокупность всех вышеперечисленных показателей: степени превращения, выхода целевого продукта, селективности (избирательности) процесса, производительности и интенсивности производства.

3.1.2. Материальный и тепловой баланс химического процесса

Расчет реакционного объема, необходимого для заданной степени превращения так же как, определение степени превращения во взятом аппарате при заданных условиях его работы, производится на основании уравнений материального и теплового баланса химического процесса.

Материальный баланс составляется на основании закона сохранения массы материи и имеет вид уравнения. В отличие от материального баланса, основанного на стехиометрических соотношениях веществ в реакции, технологический материальный баланс составляется по действительным условиям проведения процесса. При этом необходимо учитывать все возможные отклонения от теоретически возможной глубины превращения, в частности, наличие побочных реакции, снижающих выход целевого продукта. В общем баланс по исходному веществу можно представить в следующем виде:

$$M_{\text{вх}} - (M_{\text{вых}} + M_{\text{х.п}}) = M_{\text{нак}},$$

где $M_{\text{нак}}$ — количество вещества, остающегося в реакторе; $M_{\text{вх}}$ — количество вещества, загруженного в реактор; $M_{\text{вых}}$ — количество, выходящее из реактора;

$M_{\text{х.п}}$ — количество химически превращенного в реакторе вещества.

В каждом конкретном случае вид уравнения материального баланса зависит от типа реактора. В табл. 1 приведены примеры уравнений материального баланса для различных химических

реакторов. За основу расчета материального баланса принимают единицу массы продукта (тонну) или его количество, получаемое в единицу времени (час, сутки, год). Связь между балансами на единицу продукции и на единицу времени определяется производительностью реактора.

Таблица 1

Уравнения материального баланса для различных
типов реакторов

Тип реактора	Общий вид уравнения
Периодический реактор идеального смешения	$\frac{dM_i}{d\tau} = \frac{d(VC_i)}{d\tau} = r_i V$
Непрерывный реактор идеального смешения	$\frac{d(VC_i)}{d\tau} = v_v C_{i_v} - v_{вых} C_{i_{вых}} + r_{i_{вых}} V$
Полунепрерывный реактор идеального смешения	$\frac{d(VC_{i_{вых}})}{d\tau} = v_v C_{i_v} - v_{вых} C_{i_{вых}} + r_{i_{вых}} V$ $v dC_i = r_i S dL$ $\frac{V_n}{M_{общ}} r_{i_n} = C_{i_n} v_n - C_{i_{n-1}} v_{n-1}$

Тепловой баланс химического процесса составляют на основе закона сохранения энергии и записывают в виде уравнения. В общем виде оно имеет следующий вид:

$$Q_{вх.} + Q_p - (Q_{вых.} + Q_{тепл.}) = Q_{нак.}$$

где $Q_{нак}$ – теплота, остающаяся в реакторе (накопление); $Q_{вх.}$ – теплота входящего потока (приход); Q_p – теплота химической реакции (приход); $Q_{вых.}$ – теплота выходящего потока (расход); $Q_{тепл.}$ – теплота передаваемая через стенку аппарата (расход).

Для каждого типа реактора уравнение теплового баланса имеет свой конкретный вид; эти уравнения приведены в табл. 2.

Очень удобной формой выражения материального и теплового баланса, кроме таблиц, является графическое их изображение в виде диаграмм (рис. 2). Число и ширина полос на диаграмме пропорциональны количеству веществ, участвующих в процессе, их массе и теплотам.

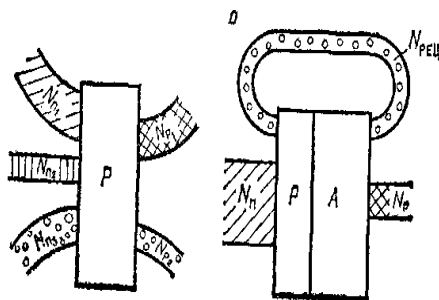


Рис. 2. Диаграммы материального (теплового) баланса реактора:

a – реактор без рециркуляции; *б* – реактор с рециркуляцией;

P – реактор; *A* – разделительный аппарат; N_n – поток,

входящий в реактор; N_p – поток, выходящий из реактора;

N_{rec} – рециркулирующий поток

Таблица 2

Характеристическое уравнения основных типов реакторов ($V=\text{const}$)

Периодический реактор идеального смешения	$\tau = C_0 \int_0^x \frac{dx}{-r}$
Непрерывный реактор идеального смешения	$\tau = \frac{C_0(x_k - x_0)}{-r_k}$
Непрерывный реактор идеального вытеснения	$\tau_{cp} = C_0 \int_{x_0}^{x_k} \frac{dx}{r}$
Каскад, состоящий из n реакторов идеального смешения	$\tau_{cp} = \sum_{i=0}^n \frac{V_i}{v_0} \quad \tau_{n \rightarrow \infty} = \int_{x_0}^{x_k} \frac{dx}{-r}$

3.1.3. Химические реакторы

В промышленном органическом синтезе целевой продукт производят в технологической установке, являющейся последовательностью многих аппаратов и оборудования, в которых протекают как подготовительные, так и главные процессы. К ним относятся подготовка сырья (измельчение и сушка, компрессия газов, испарение жидкостей, транспортировка твердых, жидких, газообразных продуктов и пр.); подвод тепла в зону реакции; процесс химического превращения, а также сопутствующие процессы: обезвреживание ядовитых и вредных выбросов и стоков, утилизация тепла и побочных продуктов и т. п.

Главным звеном такой технологической цепочки является, несомненно, аппарат для осуществления химического процесса, называемый реактором. Конструкции реакторов весьма разнообразны, что объясняется сложностью и многообразием протекающих в них химических превращений.

Тем не менее, все реакторы можно подразделить на несколько отдельных типов. При этом обычно используются различные клас-

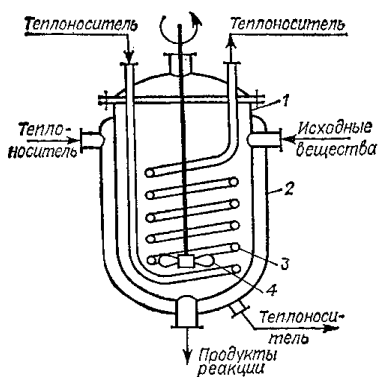


Рис. 3. Реактор для периодического процесса:
1 – корпус; 2 – рубашка;
3 – змеевик; 4 – мешалка

сификационные признаки: организация осуществляемого химического процесса, гидродинамический или тепловой режим; физические свойства взаимодействующих веществ.

По организации химического процесса реакторы подразделяются на три группы:

1. Реакторы периодического действия – это аппараты, в которых все отдельные стадии процесса протекают последовательно в разное время (рис. 3.). Параметры периодического технологического процесса (концентрация веществ и температура) изменяются

во времени. Такие реакторы имеют малую производительность и плохо поддаются автоматическому контролю и регулированию.

2. Реакторы непрерывного действия – это аппараты, в которых отдельные стадии процесса (подача сырья, химическая реакция и вывод готовой продукции) осуществляется параллельно в одно и то же время (рис. 4). В таких реакторах параметры процесса постоянны во времени, а продолжительность реакции нельзя измерить непосредственно. Большинство крупнотоннажных процессов в промышленном органическом синтезе осуществляется в реакторах непрерывного действия, поскольку они высокопроизводительны и легко поддаются контролю и регулированию.

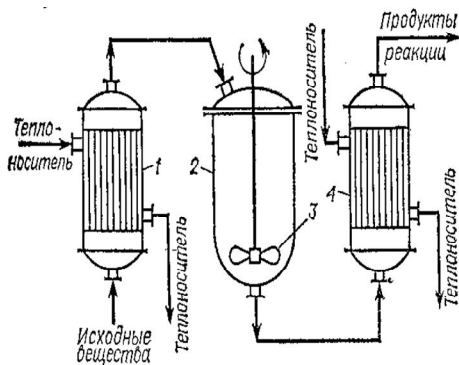


Рис. 4. Реактор для непрерывного процесса:
1, 4 – теплообменник; 2 – реактор; 3 – мешалка

3. Реакторы полунепрерывного действия работают в неустановившихся условиях, т. к. одни реагенты поступают непрерывно, а другие периодически (рис. 5.). Возможен и другой вариант: реагенты поступают периодически, а продукт выгружается непрерывно. Такие реакторы применяют в малотоннажных производствах, в частности, для экзотермических реакций, когда можно путем прерывистой подачи регулировать тепловыделение и скорость химического процесса.

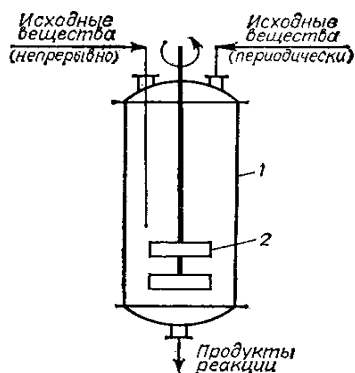


Рис. 5. Реактор для полунепрерывного процесса:
1, 4 – теплообменник; 2 – реактор;
3 – мешалка

По гидродинамическому режиму, т. е. по виду перемешивания реакторы также подразделяются на три группы:

1. Реакторы идеального смешения (полного перемешивания) – это аппараты, в которых реагенты мгновенно и полностью перемешиваются. К ним относятся все аппараты предыдущего типа (т. е. и периодические, и непрерывные) с мешалками, в т. ч. precisely-циркуляционные и аппараты с кипящим слоем (рис. 6).

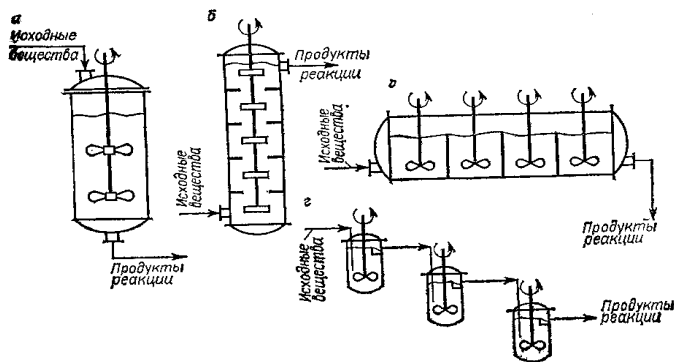


Рис. 6. Реакторы смешения:

а – одноступенчатый аппарат;

б – вертикальный многоступенчатый аппарат;

в – многосекционный горизонтальный аппарат;

г – батарея аппаратов смешения

2. Реакторы идеального (полного) вытеснения – это аппараты, в которых движение реагентов носит поршневой характер, т. е. каждый предыдущий объем, проходящий через аппарат, не смешивается с последующим и как бы вытесняется им. Этому типу реакторов соответствуют кожухотрубные аппараты, колонны, заполненные сплошным слоем неподвижного катализатора и др. (рис. 7).

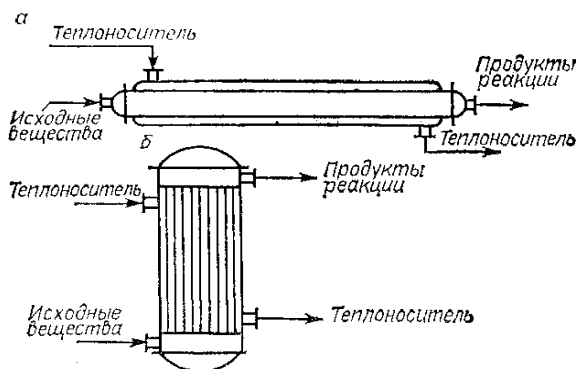


Рис. 7. Реакторы вытеснения:

а – однотрубный аппарат; б – многотрубный аппарат

3. Реакторы с промежуточным гидродинамическим режимом имеют очень широкое распространение. К ним относятся все аппараты, где имеются отклонения от идеального режима перемешивания в реакционном объеме, где возникают застойные зоны, т. е. объемы с малым перемешиванием или вообще без перемешивания. Такое часто случается в реакторах большого объема при небольшой скорости вращения мешалки, или при наличии в аппарате внутренних теплообменников, или при большой скорости подачи реагентов в аппарат непрерывного действия.

По тепловому режиму различают три вида реакторов:

1. Изотермический реактор характеризуется постоянством температуры во всем реакционном объеме. Для поддержа-

ния постоянства температуры необходим внешний теплоноситель, поверхность теплообмена и режим полного перемешивания. Такие условия возникают только в реакторах полного смешения, т. е. в аппаратах с мешалками или кипящим слоем катализатора.

2. Адиабатический реактор характеризуется полным отсутствием теплообмена с внешней средой. При этом вся теплота реакции аккумулируется реакционной массой и идет на изменение теплового состояния системы. В таких реакторах имеется большой перепад температур веществ на входе и выходе из аппарата, который на этом пути возрастает для экзотермических процессов и убывает для эндотермических. Для адиабатических реакторов нужна хорошая теплоизоляция. Примером могут служить реакторы для пиролиза углеводов.

3. Политропические реакторы – это такие аппараты, где происходит внешний теплообмен. В них осуществляется подача теплоты либо через стенку, разделяющую охлаждающийся и нагревающийся потоки, либо непосредственным их смешением. Теплообменники могут быть помещены внутрь или снаружи реактора. В качестве теплоносителя используют сырье, реакционную смесь, инертные газы. Теплота реакции используется также для подогрева исходных реагентов.

Конструктивные типы реакторов зависят от условий проведения химического процесса и свойств участвующих в нем веществ. Применяются в промышленном производстве следующие типы конструкций реакторов: реакционные камеры, колонны, теплообменники, печи. При выборе реактора учитываются следующие факторы: агрегатное и фазовое состояние веществ, участвующих в процессе, и их химические свойства; температура и давление в процессе; тепловой эффект и скорость теплообмена; интенсивность перемешивания; непрерывность и периодичность процесса.

Наиболее разнообразны и сложны по устройству и действию реакторы для гетерофазных каталитических процессов. Их

можно классифицировать по разным критериям; по фазовому составу реагентов (в однофазных системах – это газ или жидкость, в двухфазных – это системы: газ – жидкость или жидкость-жидкость); по агрегатному состоянию катализатора (твердое тело, жидкость или суспензия); по способу создания межфазной поверхности (барботаж, механическое диспергирование газа, пленочное течение жидкости); по состоянию катализатора (неподвижный или кипящий слой).

Основные конструкционные материалы, используемые для создания химических реакторов, могут быть самыми различными. Наиболее распространенными являются металлы: в первую очередь – сталь и чугун различных марок, включая нержавеющие, кислотостойкие, жаропрочные стали. Из цветных металлов наибольшее применение находят алюминий, медь, никель, титан.

Из неметаллических материалов часто применяются керамика, фарфор, стекло, кислотоупорный бетон. Графит и графитовые материалы используются для повышения теплопроводности и защиты от агрессивных сред. Для создания отдельных конструктивных деталей (мешалок, покрытий, арматуры) используются полимеры и композиционные материалы на их основе; текстолит, стеклопластик, винипласт, тефлон и др.

Перемешивание в реакторе часто является необходимым условием осуществления реакции в заданном режиме температуры и времени. Способ перемешивания зависит от агрегатного состояния реагентов. Так, для смешения газов применяют сопло, инжектор, лабиринтный и каскадный смесители. Их действие основано на перемешивании путем диффузии в смешанных потоках газа. Для перемешивания жидкостей и их смесей с твердыми телами используют механический способ с помощью мешалок различных типов (пропеллерной, турбинной, якорной и т. д.) или шнеков. Часто используется и пневматическое перемешивание с помощью воздушного подъемника или пневматического смесителя. Для перемешивания в системе газ – жидкость

применяют барботаж, а в системе газ – твердое предпочтительнее перемешивание за счет движения твердого слоя материала (движущийся слой и кипящий слой).

Теплообмен в реакторах происходит при нагревании или охлаждении реакционной смеси. Различают два основных метода теплообмена – прямой и косвенный. В случае прямого теплообмена теплота в реакторе передается по одному из следующих вариантов: 1) за счет циркуляции теплоносителя непосредственно в реакционном объеме; 2) за счет частичного или полного испарения одного из компонентов реакционной смеси или за счет эндотермической реакции; 3) теплоту получают непосредственно в реакторе за счет экзотермической реакции или электрического разряда.

Примерами могут служить различные ситуации. При сильно экзотермической реакции, чтобы отвести излишнее тепло, жидкий реагент частично испаряют, что приводит к поглощению теплоты. Образующиеся при этом пары конденсируют в наружном холодильнике и возвращают в реактор. Для нагревания реагента его часто смешивают с водяным паром. Для охлаждения газообразного продукта экзотермической реакции его смешивают с потоком холодной жидкости.

При косвенном теплообмене теплоноситель и реакционная смесь в реакторе разделены непроницаемой стенкой, через которую происходит нагрев или охлаждение. Поверхность теплообмена может иметь различную форму (змеевик, рубашка, кольцо и т. д.) и располагаться как внутри, так и снаружи реактора. На рис. 8. приведены примеры расположения теплообменных устройств и способов обеспечения оптимальных температур в реакторах.

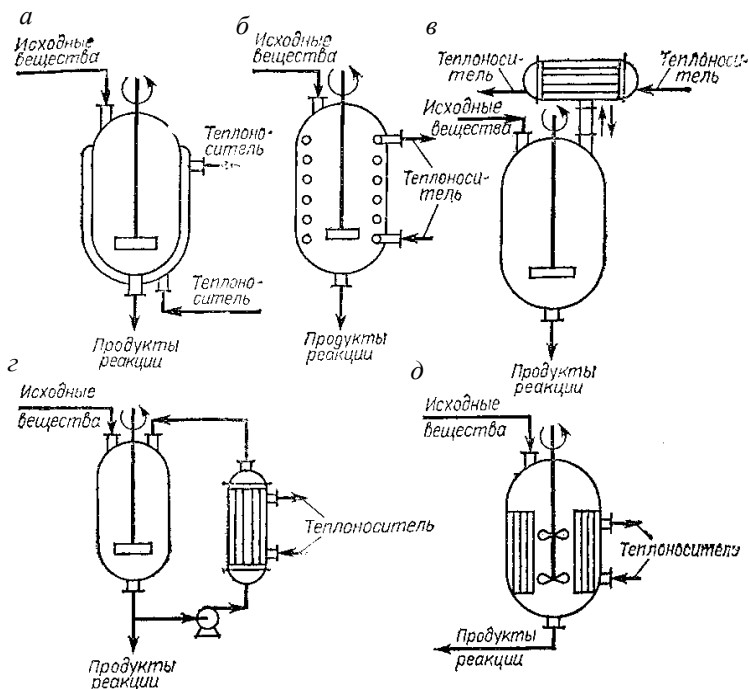


Рис. 8. Типы теплообменных устройств в аппаратах смешения:
 а – аппарат с рубашкой; б – с внутренним змеевиком;
 в – с наружным дефлегматором; г – с наружным теплообменником;
 д – с внутренним теплообменником

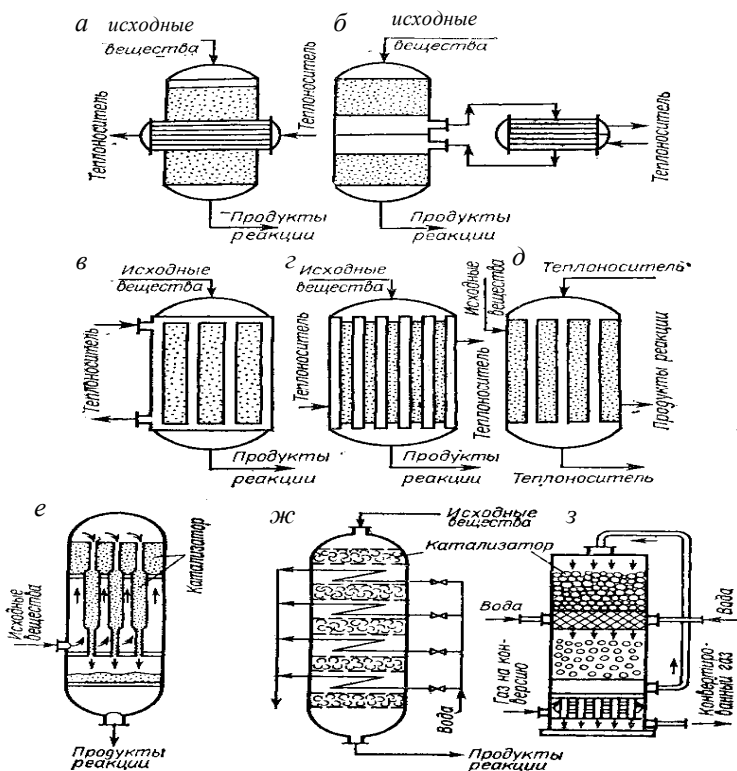


Рис. 9. Типы теплообменных устройств в реакторах вытеснения:
 а – реактор с внутренним теплообменником; б – с наружным теплообменником; в – с кольцевыми охлаждающими зонами;
 г – с катализатором в трубках; д – с катализатором в межтрубном пространстве; е – с сочетанием полок и труб с катализатором;
 ж – с полками и водяным и холодильниками между слоями катализатора; з – с впрыскиванием воды между слоями катализатора

3.2. Массообменные процессы

Массообменными называются такие процессы, сущность которых состоит в переходе вещества из одной фазы в другую в направлении достижения равновесия между фазами. Скорость этих процессов определяется законами фазового равновесия.

Процессы массообмена используются в химической технологии для разделения реакционной смеси, выделения и очистки целевого продукта, предварительной подготовки исходного реагента, извлечения ценных или вредных веществ из газовых выбросов и других операций.

К массообменным процессам относятся: абсорбция, дистилляция и ректификация, экстракция, адсорбция, растворение и кристаллизация, сушка. Все эти технологические операции особенно важны в производстве мономеров, к чистоте которых предъявляются повышенные требования, поскольку наличие малейших примесей (иногда $> 0,01\%$) существенно снижает в ходе дальнейшей переработки качество полимеров и материалов на их основе.

В процессах массообмена между двумя фазами принимают участие три компонента. Два из них являются основой двух различных фаз (жидкость – газ, или твердое – жидкость, или две несмешивающиеся жидкости). Третий компонент – это извлекаемое вещество, переходящее из одной фазы в другую до достижения равновесия. Движущей силой массообмена является разница (градиент) концентраций распределяемого вещества между фазами:

$$\Delta c = c - c_p,$$

где c – фактическая концентрация вещества в данной фазе; c_p – равновесная концентрация его.

Процесс массопередачи выражается основным уравнением для единицы времени

$$\Delta m = k \Delta c f,$$

где Δm – количество вещества, перешедшее из одной фазы в другую;

f – поверхность раздела фаз; Δc – движущая сила процесса массообмена.

Таким образом, скорость массопередачи определяется перепадом (градиентом) концентрации между фазами и величиной поверхности их раздела. Создание максимальной поверхности соприкосновения фаз является одной из главных задач в технологических процессах массообмена.

3.2.1. Абсорбция

Абсорбция – это процесс избирательного поглощения газов или паров из газовой смеси жидким поглотителем (абсорбентом). При физической абсорбции поглощаемый компонент не взаимодействует химически с поглотителем и поэтому процесс обратим. На этом основан обратный процесс десорбции, т.е. выделение поглощенного газа из его раствора в абсорбенте. Если же поглощенный компонент образует с абсорбентом химическое соединение, то процесс называют хемосорбцией.

В основе процесса абсорбции лежат законы Генри и Рауля. Согласно закону Генри количество газа, растворяющегося в жидкости, прямо пропорционально парциальному давлению газа над ней:

$$P^* = k \cdot x,$$

где P^* – парциальное давление растворенного газа; x – содержание газа в мольных долях; k – коэффициент Генри, зависимый от температуры и свойств газа и жидкости.

По закону Рауля парциальное давление компонента над раствором равно давлению пара чистого компонента (p), умноженному на его мольную долю в растворе:

$$P^* = p \cdot x.$$

Из рассмотрения законов Рауля и Генри следует, что растворимость газов в жидкости увеличивается с повышением давления и понижением температуры, а также зависит от физиче-

ских и химических свойств газов и жидкостей. Кроме того, при повышении температуры абсорбента (т. е. уменьшении растворимости газа) или понижении давления происходит десорбция поглощенного газа.

В промышленности процесс абсорбции обычно сочетают с десорбцией, что позволяет многократно использовать абсорбент. Примерами промышленного использования абсорбции могут служить процессы разделения углеводородных газов на нефтеперерабатывающих установках, очистка газовых выбросов от ядовитых примесей, выделение ценных компонентов из газовых фракций крекинга и пиролиза, отделение реакционных газовых смесей от аммиака, углекислого газа, сероводорода и т. п.

Процесс абсорбции проводится в аппаратах колонного типа, где реализуется противоток абсорбента и разделяемой газовой (паровой) смеси. Как и другие процессы массопередачи, абсорбция протекает на границе раздела фаз, поэтому конструкция абсорбционного аппарата должна обеспечивать максимальную поверхность соприкосновения между жидкостью и газом. По способу образования этой поверхности абсорберы подразделяются на следующие группы: насадочные, барботажные (тарельчатые) и распылительные.

Насадочные абсорберы являются наиболее распространенными. Они представляют собой колонный аппарат, заполненный насадкой (рис. 10).

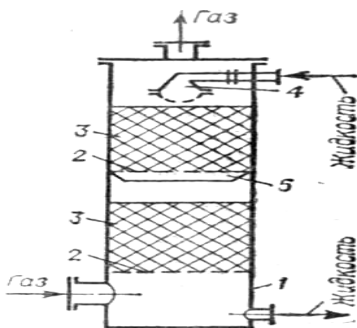


Рис. 10. Насадочный абсорбер:

- 1 – корпус; 2 – решетка;
- 3 – насадка; 4 – брызгалка;
- 5 – направляющий конус

Насадка может иметь различную форму (кольца Рашига, куски труб, шары) и выполняется из различных материалов (керамика, стекло, дерево, металл и пр.) Она может заполнять либо весь объем, либо укладываться слоями на разделительных решетках. Для орошения используют различные устройства: брызгалки, открытые сита, распределительные тарелки с трубками (рис. 11.).

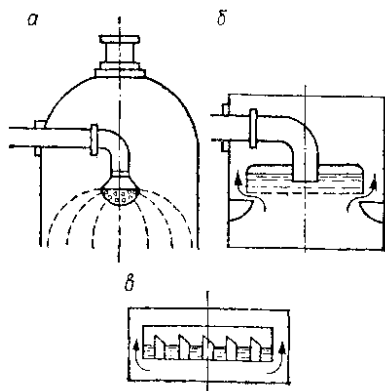


Рис. 11. Оросительные устройства:

- а – брызгалка;
б – открытое сито;
в – распределительная тарелка с трубками*

Барботажные абсорберы представляют собой тарельчатые колонны. Чаще всего применяются тарельчатые колонны с колпачками круглого или туннельного сечения (рис. 12). Наряду с колпачковыми имеются и другие виды тарелок: ситчатые, клапанные, струйные.

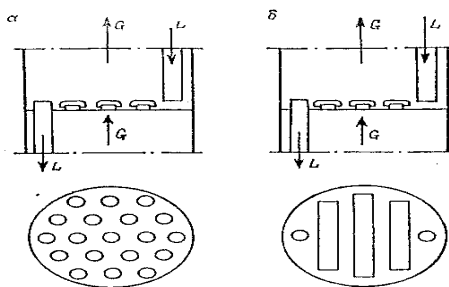


Рис. 12. Колпачковая тарелка:

- а – с круглым колпачком;
б – с туннельным колпачком*

Во всех случаях на тарелках поддерживаются слои жидкого абсорбента, через который барботирует восходящий поток газа, распределяясь в нем пузырьками и струйками. Газ последовательно проходит через слои жидкого абсорбента на тарелках, расположенных в колонне на определенном расстоянии друг от друга. Жидкость непрерывно перетекает с верхних тарелок на нижние, обогащаясь постепенно тем компонентом газовой смеси, который хорошо растворим в абсорбенте.

Газовая смесь, попадая в межтарелочное пространство, отделяется от унесенных капель и брызг жидкости. Контакт между поднимающимся газом и жидкостью осуществляется непрерывно. Абсорбционная колонна может работать при атмосферном или избыточном давлении газа.

Распылительные абсорберы, показанные на рис. 13, отличаются тем, что в них поверхность взаимодействия между газом и жидким абсорбентом образуется каплями жидкости, полученными с помощью форсунок, распылителей, сеток и т. п. Распылители подразделяются на три группы: гидравлические, работающие под давлением жидкости; пневматические, в которых распыление достигается сжатым газом или паром; центробежные, где распыление осуществляется быстро вращающимся диском, на который подается жидкий абсорбент.

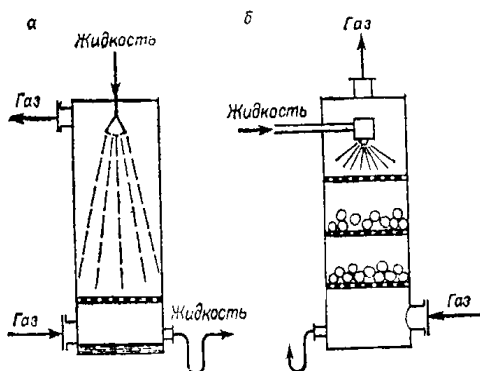


Рис. 13. Распылительный абсорбер:
а – полюй; б – с шаровой насадкой

Сепараторы для разделения газожидкостных потоков используются для отделения жидкости, унесённой газом, поскольку газ, выходящий из абсорбера, все еще содержит в своем потоке мелкие капли и брызги жидкого абсорбента. Сепараторы устанавливают сразу после абсорбционной колонны или их монтируют вместе с колонной перед выходом газа.

В насадочных абсорберах самым простым сепарационным устройством может служить дополнительный слой насадки высотой около 30 см из мелких колец. Существуют также сепарационные устройства больших размеров, работающие на различных принципах воздействия на жидкую фазу при разделении газожидкостной смеси: гравитационные, центробежные, вихревые.

После отделения в сепараторе остатков жидкой фазы газ, очищенный в процессе абсорбции от одного из компонентов, может быть выброшен в атмосферу или отправлен на дальнейшие выделения (в зависимости от технологических целей). Вся собранная жидкая фаза (т. е. раствор одного из компонентов первичной газовой смеси в жидком абсорбенте) отправляется на десорбцию.

Десорбция представляет собой обратный процесс удаления растворенного газа из раствора с целью регенерации отработанного жидкого абсорбента и выделения поглощенного газа. Способом десорбции в зависимости от свойств обрабатываемой системы может быть отгонка или ректификация с десорбирующим агентом (водяной пар, инертный газ) или без него, а также повышение температуры абсорбента или понижение его давления, которые приводят к снижению растворимости газа. Процесс десорбции осуществляется в таких же аппаратах, как и абсорбции, чаще всего в колоннах тарельчатого типа.

На рис. 14. показана схема абсорбционно–десорбционной установки. Газ, содержащий извлекаемый компонент, проходит через абсорбер 1 снизу вверх, а жидкость стекает сверху вниз. При этом уходящий из абсорбера газ встречается со свежим абсорбентом, что обеспечивает более полное его извлечение. Абсорбер – это колонна, заполненная насадкой, уложенной на опорные решетки, имеющие отверстия для прохождения газа и стока жидкости. Жид-

кая фаза, выходящая из абсорбера, проходит теплообменник 2, где она подогревается и затем поступает на десорбцию в ректификационную колонну 3. В десорбере 3 абсорбент освобождается от поглощенного газа и насосом 4 подается в теплообменник 2, где охлаждается и возвращается в абсорбер.

3.2.2. Дистилляция и ректификация

Дистилляция и ректификация – это процессы разделения жидких смесей, основанные на неравенстве составов жидкости и пара, образующегося над ней при испарении. Они широко применяются в химической технологии при разделении бинарных или многокомпонентных смесей жидкостей и очистке органических растворителей.

Дистилляция или перегонка – это процесс частичного испарения жидкой смеси с образованием пара, конденсация которого приводит к образованию жидкости нового состава (дистиллята), который содержит больше летучего компонента, чем исходная смесь.

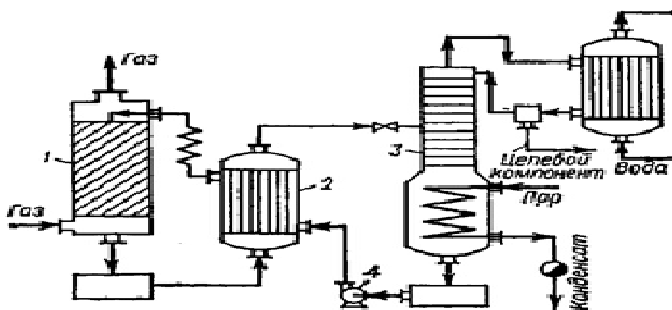


Рис. 14. Схема абсорбционно-десорбционной установки непрерывного действия:

- 1 – абсорбер (насадочная колонна); 2 – теплообменник;
– десорбер (ректификационная колонна); 4 – насос

Ректификация является сложным процессом дистилляции, при котором происходит противоточное взаимодействие жидкости и пара, образующегося из этой жидкости. При этом пар непрерывно обогащается легколетучим низкокипящим компонентом, а жидкость – высококипящим. При ректификации может быть достигнута любая заданная степень разделения жидкостей.

Процессы дистилляции и ректификации основаны на законах равновесия между жидкой и паровой фазами, образующимися при испарении жидкой смеси. Это рассмотренные выше законы равновесия для систем газ – жидкость, открытые Раулем, Генри, Дальтоном, а также законы Коновалова, установленные им более 100 лет назад:

Первый закон Коновалова: пар находящийся в равновесии с раствором, всегда содержит в избытке тот компонент, прибавление которого к раствору понижает его температуру кипения.

Второй закон: при экстремальных значениях давления пара (или температуры кипения) смесей составы жидкой и паровой фаз совпадают. Такие смеси называют нераздельно кипящими (азеотропными)

В смеси двух жидкостей в соответствии с законом Рауля парциальное давление паров каждого компонента зависит от температуры и его мольной доли в смеси:

$$P_{\text{нк}} = P_{\text{нк}} \cdot x; P_{\text{вк}} = P_{\text{вк}}(1 - x),$$

где $P_{\text{нк}}$ и $P_{\text{вк}}$ – давление пара чистых компонентов при данной температуре; x – мольная доля низкокипящего компонента в смеси.

Полное давление (Π) пара над жидкостью в соответствии с законом Дальтона равно

$$\Pi = P_{\text{нк}} + P_{\text{вк}} = P_{\text{нк}} \cdot x + P_{\text{вк}}(1 - x).$$

Таким образом, состояние равновесия жидкость – пар в двухкомпонентной системе описывается следующими взаимозависимыми параметрами: давлением паров над жидкой смесью, парциальными давлениями её компонентов и их мольным содер-

жанием. Исходя из этого, для описания условий равновесия разделяемых жидких бинарных смесей используют три вида диаграмм фазового равновесия (рис. 15), получаемых опытным путем: 1) зависимость давления пара от состава жидкости, $p = f(x)$; 2) зависимость температуры кипения от состава жидкости и пара, $t = f(x, y)$; 3) зависимость состава пара от состава жидкости, $y = f(x)$.

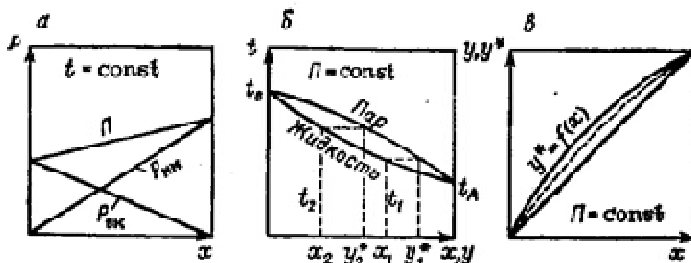


Рис. 15. Статика дистилляции взаимнорастворимой двухкомпонентной (бинарной) жидкой смеси:
 $a - p = f(x)$; $б - t = f(x, y)$; $в - y = f(x)$ и $y^* = f(x)$

Простая дистилляция (перегонка) может осуществляться в нескольких вариантах: периодически или непрерывно, однократно или многократно, с дефлегмацией и фракционированием. Простую перегонку применяют для очистки жидкости от малолетучих или нелетучих примесей, а также в случаях, когда компоненты жидкой смеси сильно различаются по температурам кипения, т. е. состав пара будет существенно отличен от состава жидкой фазы.

Однократное испарение или равновесная дистилляция показана на рис. 16. Оно обычно осуществляется в непрерывном режиме. Жидкая смесь испаряется за счет нагрева паром или горячими газами. Образовавшийся пар конденсируется в холодильнике и отводится в сборник дистиллята, а жидкость – в сборник кубового остатка. Если требуется получить несколько фракций дистиллята, то устанавливается несколько сборников. В этом случае простую перегонку называют **фракционированной дистилляцией**.

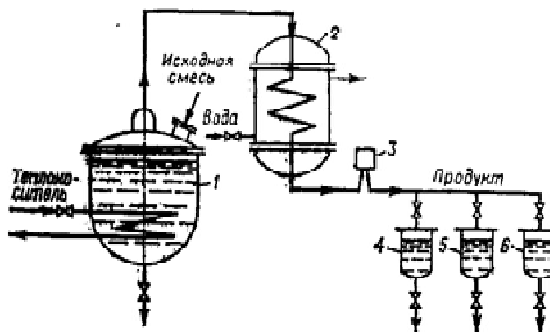


Рис. 16. Схема установки для простой дистилляции:
1 – перегонный куб; 2 – конденсатор-холодильник;
3 – смотровой фонарь; 4–6 – сборники дистиллята

Степень разделения компонентов простой дистилляции можно повысить применением **дефлегмации** (рис. 17).

Пары, выходящие из перегонного куба 1, поступают в дефлегматор 2, в котором конденсируются не полностью, а частично. При этом конденсируется преимущественно менее летучий компонент, а пары обогащаются низкокипящим. Конденсат (флегма) возвращается в перегонный куб и подвергается многократному испарению.

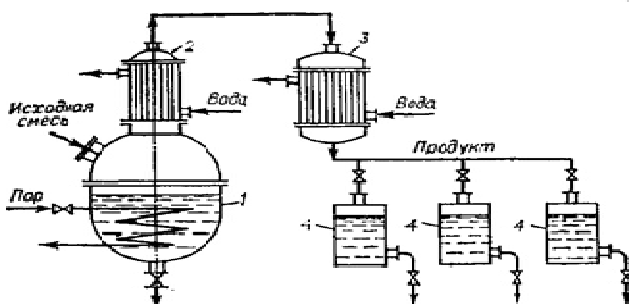


Рис. 17. Схема установки для простой дистилляции с дефлегмацией:
1 – куб; 2 дефлегматор; 3 – конденсатор-холодильник;
4 – сборники

Дистилляция в токе водяного пара применяется обычно для очистки веществ, нерастворимых в воде, имеющих довольно высокую температуру кипения и недостаточную термическую устойчивость при этой температуре. Перегонка с водяным паром позволяет снизить температуру кипения вещества и тем самым избежать его осмоления при термическом разложении. Этот процесс применяется для выделения жирных кислот, эфирных масел и смол, а также для дезодорации (удаления неприятного запаха) масел, жиров и других продуктов.

Схема установки дана на рис 18. Исходная смесь нагревается в кубе 1, обогреваемом через рубашку глухим паром. Внутри куба через барботер подают острый пар. Образующиеся при испарении смеси пары направляют в конденсатор – холодильник 2, а затем в сепаратор 3, где чистый жидкий продукт и водный конденсат расслаиваются и затем разделяются.

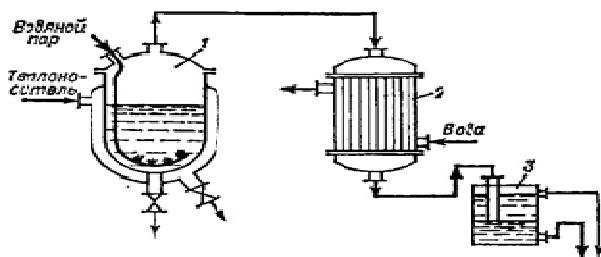


Рис. 18. Схема установки для дистилляции в токе водяного пара:

1 – куб с паровой рубашкой; 2 – конденсатор-холодильник;

3 – сепаратор

Ректификация – это многократное чередование процессов испарения и конденсации с целью разделения смеси жидкостей на чистые компоненты. Этот процесс, в отличие от простой дистилляции, проводится в противотоке жидкости и пара, который поднимается вверх по ректификационной колонне и обогащается низкокипящим компонентом при каждом контакте со стекающей вниз жидкостью (флегмой).

Процесс ректификации можно проводить периодически или непрерывно при атмосферном, пониженном или повышенном давлении. Для осуществления процесса ректификации используют аппараты двух типов: колонны со ступенчатым контактом фаз (тарельчатые) и непрерывным контактом (насадочные и пленочные колонны). По своей конструкции эти аппараты аналогичны рассмотренным выше абсорбционным колоннам. Все их разнообразие сводится к разнице в конструкциях тарелок, либо в материале или форме насадок. Расчет ректификационных колонн, куда входит определение высоты колонны, числа тарелок, флегмового числа рассматривается в курсе «Процессы и аппараты химической технологии».

На рис 19. представлена общая схема ректификационной установки непрерывного действия. В ректификационную колонну 1 из куба – испарителя 2 подаются снизу вверх пары кипящей жидкой смеси. На каждой тарелке происходит частичная конденсация пара труднолетучего компонента и частичное испарение легколетучего. По мере движения вверх пар обогащается легколетучим компонентом и поступает в дефлегматор 3, охлаждаемый водой. Флегма стекает на верхнюю тарелку, а дистиллят выводится из дефлегматора через теплообменник 5. Исходную смесь подогревают до температуры кипения в теплообменнике 4 и подают в колонну на ту тарелку, где кипит смесь того же состава. С низа куба – испарителя отводят кубовый остаток (труднолетучий компонент) через теплообменник 6.

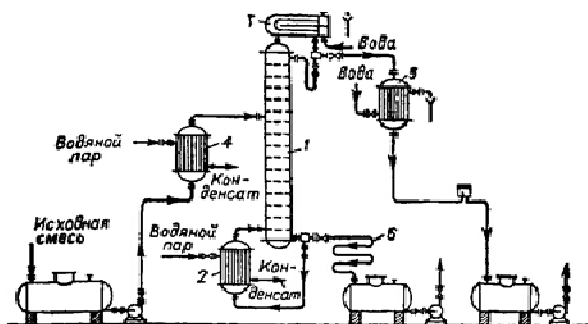


Рис. 19. Схема ректификационной установки непрерывного действия:
 1 – колонна; 2 – куб-испаритель; 3 – дефлегматор;
 4–6 – теплообменник

Экстрактивная ректификация используется для разделения близкокипящих компонентов смеси, характеризующихся очень низкой летучестью. Процесс разделения таких смесей основан на введении третьего жидкого компонента, являющегося разделителем. Он должен быть менее летуч, чем оба разделяемые компоненты и должен хорошо растворять более труднолетучий компонент. Так, например, к смеси н-бутана ($t_{\text{кип}} = 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) и псевдобутилена ($t_{\text{кип}} = 0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$) добавляют ацетон ($t_{\text{кип}} = 56\text{ }^{\circ}\text{C}$), который хорошо растворяет псевдобутилен и не растворяет н-бутан.

Ректификационная установка для разделения вышеуказанной (и других подобных смесей) состоит из двух колонн, в первую из которых поступает смесь исходных разделяемых жидкостей. На одну из верхних тарелок вводится ацетон, который экстрагирует псевдобутилен из жидкой и паровой фаз и не растворяет н-бутан. В результате в дистилляте первой ректификационной колонны оказывается чистый н-бутан, а смесь ацетона с псевдобутиленом удаляется в виде кубового остатка. Он поступает затем на вторую ректификационную колонну, где разделяется псевдобутилен (в дистилляте) и ацетон (в кубовом остатке). Ацетон возвращается на повторное использование в первую колонну.

Азеотропная ректификация используется для разделения двух жидкостей с добавлением третьего компонента, который с одним из двух исходных образует более летучую азеотропную смесь. Она отгоняется в качестве дистиллята, а другой практически чистый компонент удаляется в виде кубового остатка.

Подобный вариант азеотропной ректификации, показанный на рис. 20, применяется для разделения азеотропной смеси этиловый спирт – вода ($t_{\text{кип}} = 78\text{ }^{\circ}\text{C}$). В качестве разделяющего компонента используют бензол, образующий с водой более летучую азеотропную смесь ($t_{\text{кип}} = 64,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), которая уходит в дистиллят. Кубовый остаток представляет собой безводный этиловый спирт.

Бензол, в качестве азеотропирующего компонента с водой используется также для получения абсолютно безводных полярных органических растворителей, таких, например, как диметилсульфоксид, которые трудно абсолютировать другими методами.

3.2.3. Экстракция

Экстракция – это один из массообменных процессов, целью которого является выделение (или разделение) одного или нескольких веществ из раствора или твердого материала. Экстракционные процессы подразделяются на жидкофазные (т. е. разделение в системе жидкость – жидкость) и твердофазные (выделение в системе твердая фаза – жидкость). Движущей силой экстракции, как и других массообменных процессов, является разность концентраций выделяемого вещества в двух фазах, стремящаяся к выравниванию до достижения равновесия.

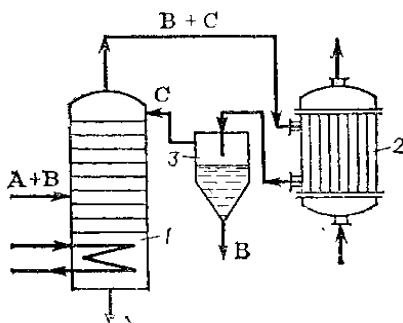


Рис. 20. Схема установки для азеотропной ректификации:
1 – колонна; 2 – дефлегматор; 3 – отстойник

Часто процесс экстракции проводится в сочетании с другими массообменными процессами (ректификацией, выпариванием и др.). Так, например, предварительная экстракция из жидкой смеси одного из её компонентов позволяет экономить тепло, которое необходимо было бы истратить для ректификационного разделения. Экстракция предпочтительнее ректификации при разделении смесей жидкостей с близкими температурами кипения, малой летучестью, недостаточно термически устойчивых или нераздельнокипящих (азеотропных) смесей. Кроме того, экстракция незаменима при извлечении вещества из сильно разбавленных растворов. При-

мером может служить, в частности, экстракция малых количеств уксусной кислоты этилацетатом из водных растворов.

Жидкофазное экстрагирование является, как уже отмечено выше, способом выделения вещества, находящегося в растворе исходного растворителя, за счет другого жидкого компонента, называемого экстрагентом. Метод основан на лучшей растворимости выделяемого компонента в экстрагенте, чем в исходном растворителе. Процесс жидкофазной (жидкостной) экстракции используется в химической технологии для извлечения в чистом виде различных продуктов синтеза, редких элементов, очистки сточных вод и т. д.

В первой стадии экстракции исходные фазы (первичной раствор и экстрагент) приводят в тесное соприкосновение, обеспечивающее максимальное развитие поверхности контакта фаз. При этом получают две новые фазы, которые называется экстрактом и рафинатом. Экстракт представляет собой раствор извлеченного компонента в экстрагенте, рафинат – остаточный исходный раствор. Экстракт и рафинат разделяют отстаиванием, центрифугированием или другими методами.

Экстракция отличается от других массообменных процессов низкой рабочей температурой. Экстракционное разделение наиболее экономично при разделении смесей, чувствительных к высоким температурам. Во многих случаях оно осложняется химической реакцией. Экстракционные процессы осуществляются в аппаратах, называемых экстракторами.

В процессе жидкостной экстракции важную роль играет выбор экстрагента, т. е. растворителя для целевого вещества, извлекаемого из раствора. Каждый растворитель для определенного компонента имеет предельную ёмкость, т. е. предел насыщения. Выбираемый для определенного процесса экстрагент должен иметь высокую предельную ёмкость и избирательность по целевому извлекаемому компоненту.

Отношение равновесных концентраций целевого компонента в экстракте и рафинате называется коэффициентом распределения

$$m = y^*/x,$$

где m – коэффициент распределения; y^* и x – равновесные концентрации целевого компонента (в процентах или массовых долях) в экстракте и рафинате.

По величине **коэффициента распределения** судят об экстракционной способности растворителя: чем больше « m », тем выше эта способность. Значения « m » могут находиться в пределах от 1 до 10 000.

Для оценки разделяющей способности растворителя используют соотношения:

$$m_1 : m_2 = \beta; \quad (y_1 \cdot x_2) : (y_2 \cdot x_1) = \beta; \quad y_1 : y_2 = \beta.$$

Величину β называют **коэффициентом разделения (или коэффициентом селективности)**. Он показывает, во сколько раз отношение равновесных концентраций разделяемых компонентов в экстракте больше, чем в рафинате. В реальных условиях величина β должна быть не менее 2. Концентрацию веществ выражают в процентах или массовых долях.

На практике значения равновесных концентраций в экстракте и рафинате находят по коэффициенту распределения « m » или по изотерме экстракции $y^* = f(x)$. Обе эти основные характеристики определяют экспериментально. Изотермы экстракции, для различных веществ выглядят так, как показано на рис. 21. Предельная концентрация компонента ($y_{\text{нас}}$) извлекаемого экстрагентом определяется на графике как участок ординаты, отсекаемый касательной, проведенной к изотерме параллельно абсциссе.

Тройные системы (извлекаемый компонент, исходный растворитель и экстрагент) часто изображают в виде треугольных диаграмм состава (рис. 21), на которых вершины равностороннего треугольника соответствуют содержанию чистых (100 %-ных) компонентов А, В и С. Точки на сторонах треугольника определяют составы двухкомпонентных смесей из растворов АВ, АС и ВС, а точки внутри треугольника – составы трёхкомпонентных систем. Для любой точки М, лежащей внутри треугольника АВС, можно определить содержание всех трёх компонентов, проведя через эту точку прямые, параллельные сто-

ронам треугольника. Отрезок ML, равный отрезку BD, представляет собой содержание компонента А (исходного растворителя); отрезок MD, равный DQ – это содержание С (экстрагента); отрезок ME, равный AQ – это содержание компонента В (экстрагируемого из раствора вещества).

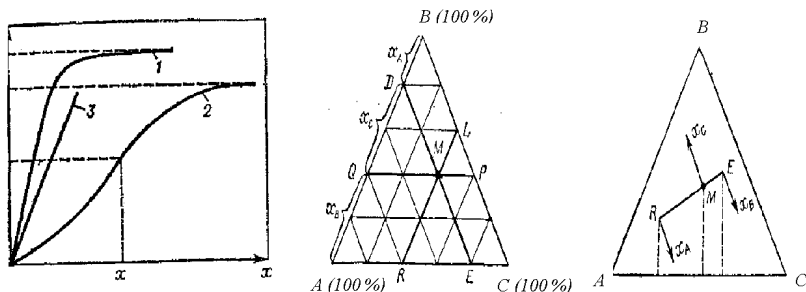


Рис. 21. Изотермы экстракции: 1, 2 – $y = f(x)$; 3 – $y = mx$.

Треугольная диаграмма и правило рычага:

*A, B – компоненты жидкой смеси, подлежащей разделению;
C – растворитель*

Подобные графические методы широко используются для расчетов процесса экстракции бинарных жидких смесей и распределения компонентов между двумя несмешивающимися фазами.

Методы экстракционного разделения подразделяются на три группы: 1) однократное экстракционное извлечение; 2) многократное извлечение с подачей свежего растворителя на каждую ступень; 3) многократное противоточное извлечение одним или двумя экстрагентами. Первые два способа применяют в лабораторной практике или в производствах небольшого масштаба. Третий способ является наиболее распространенным в промышленной технологии.

Однократное экстракционное извлечение состоит в смешении раствора двух компонентов ($F = A+B$) с экстрагентом (S) в смесителе, интенсивном их перемешивании и разделении отстаиванием на два слоя – экстракт (E) и рафинат (R) рис. 22.

Процесс можно проводить периодически или непрерывно. Во втором случае экстрагент регенерируют ректификацией или выпариванием и непрерывно возвращают в смеситель.

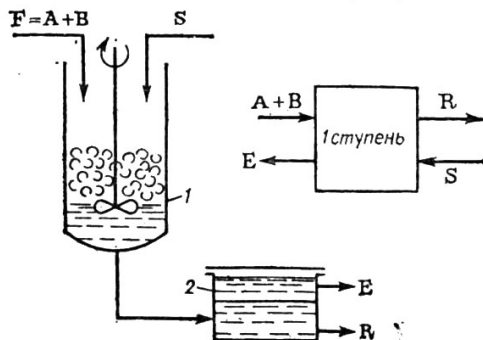


Рис. 22. Схема одноступенчатой экстракции:
1 – смеситель; 2 – отстойник

Многократное экстрагирование предусматривает подачу рафината первой ступени на вторую ступень экстракционного разделения, где он смешивается со свежим экстрагентом, а после отстаивания и разделения новый рафинат поступает далее на третью ступень экстракции и так далее до последней ступени. Такой способ используют в тех случаях, когда необходимо получить особо чистый компонент (A) и применяется дешевый экстрагент (например, вода), не требующий регенерации.

Многократное противоточное экстракционное извлечение, схематически изображенное на рис. 23., основано на том, что исходный раствор (F) и экстрагент (S) движутся противотоком в установке из последовательно соединенных ступеней причем конечный экстракт (E) удаляется из первой ступени, а конечный рафинат (R_n) – из последней. Такой процесс осуществляют в нескольких системах смеситель-отстойник, одна из которых показана на рис. 22, или в колонных экстракторах различных конструкций.

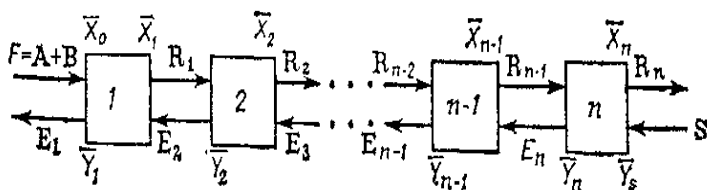


Рис. 23. Принципиальная схема многоступенчатого противоточного экстрагирования

Простейшим смесительно-отстойным аппаратом является смеситель с мешалкой. Используются такие инжекторные, диафрагменные и трубчатые смесители (рис. 24).

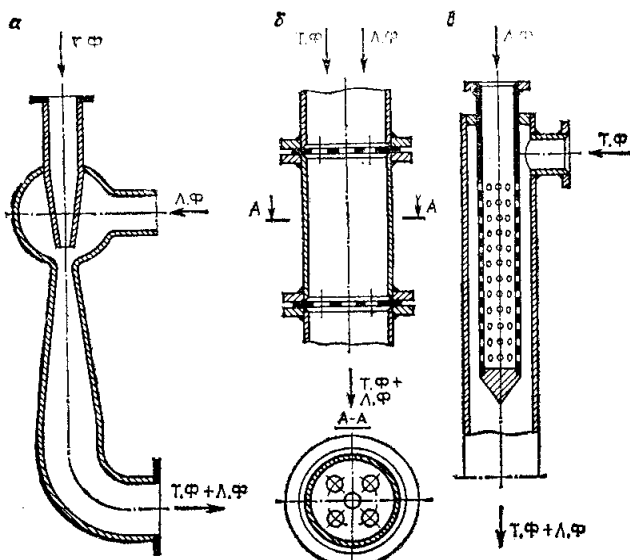


Рис. 24. Типы смесителей:
а – инжекторный; б – диафрагменный; в – трубчатый

Для разделения экстракта и рафината применяют отстойники кубового типа (рис. 25), а также гидроциклоны, центрифуги и центробежные сепараторы.

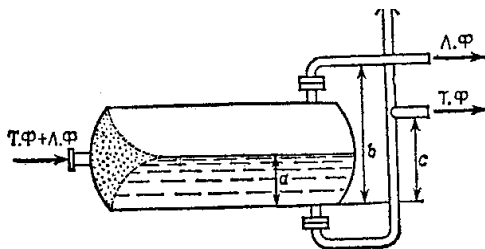


Рис. 25. Схема отстойника

В промышленности часто используют более сложные аппараты, в которых смешение и разделение фаз осуществляется одновременно (рис. 26).

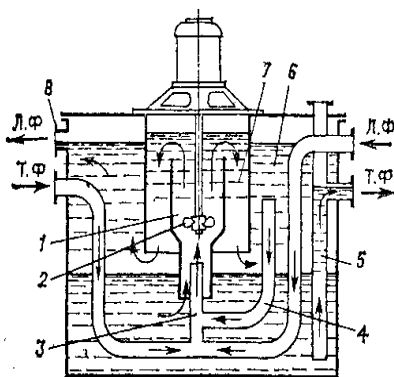


Рис. 26. Смесительно-отстойный экстрактор:

- 1 — зона смешения; 2 — мешалка;
- 3 — смесительная труба;
- 4 — циркуляционная труба;
- 5 — сифон; 6 — зона расслаивания;
- 7 — кольцеобразное пространство;
- 8 — переливной патрубок

Экстракторы колонного типа подразделяются на гравитационные аппараты без подвода внешней энергии (насадочные, тарельчатые, распылительные) и с подводом энергии. К последним относятся роторно-дисковые, пульсационные, центробежные и др.

3.2.4. Адсорбция

Адсорбция – это процесс поглощения одного или нескольких компонентов из газовой или жидкой смеси твердым поглотителем – адсорбентом. Процесс адсорбции используется в химической технологии при разделении, очистке и сушке газов, паров и растворов. Адсорбция незаменима при извлечении летучих растворителей из их смеси с воздухом или другими газами и парами, осушке исходного сырья или продукта, находящихся в жидкой или паровой фазе и других операциях. Типичными примерами использования процессов адсорбции является очистка промышленных газовых выбросов от таких ядовитых газов, как двуокись серы, закись и окись азота, сероуглерод, выделение ароматических углеводов из коксового газа, осушка алканов перед подачей в реакторы для проведения синтезов на их основе и мн. др.

Обратный процесс выделения адсорбированного вещества из адсорбента называется десорбцией. Обычно оба процесса – десорбция и адсорбция осуществляются в связке друг с другом для того, чтобы извлеченный адсорбентом компонент использовать или вернуть в производственный цикл.

Адсорбция может быть обусловлена физическими силами взаимодействия вещества с твердой поверхностью адсорбента или же силами химического взаимодействия. В последнем случае её называют хемосорбцией.

Адсорбентами могут служить многие твердые вещества с сильно развитой внутренней поверхностью (пористостью). Адсорбенты подразделяются на макропористые (глины, алюмосиликаты, силикагели и алюмогели) с диаметром пор от 10^{-9} до 10^{-7} м, микропористые (активные угли, цеолиты или «молекулярные сита») с диаметром пор от 10^{-10} до 10^{-9} м. В реальных адсорбентах могут сочетаться и микро- и макропоры.

Характеристиками адсорбента является поглотительная способность (активность) и селективность, т. е. избирательность поглощения из разделяемой смеси. Оба эти параметра определяются фазовым равновесием процесса адсорбации и природой

адсорбента. На практике иногда пользуются эмпирическим правилом: полярные вещества лучше адсорбируются полярными адсорбентами (типа силикагелей) неполярные – неполярными активными углями (неполярными адсорбентами).

Фазовое равновесие при адсорбции характеризуется зависимостью количества вещества, поглощенного единицей массы (или объема) адсорбента от температуры и концентрации этого вещества в смеси паров или в растворе:

$$a = f(y, T),$$

где a – количество поглощенного твердым адсорбентом вещества, равновесное с его концентрацией в разделяемой смеси, кг/м^3 адсорбента; y – относительная массовая доля адсорбируемого вещества в смеси, кг/м^3 смеси.

При постоянной температуре это уравнение принимает вид

$$a = f(y) \text{ или: } a = f_1(p),$$

где p – парциальное давление адсорбируемого вещества в парогазовой смеси.

Графические зависимости $a = f(y)$ и $a = f_1(p)$ представляют собой линии равновесия при адсорбции – изотермы адсорбции, которые характеризуют поглощительные свойства адсорбентов и используются при выборе адсорбентов. По изотермам адсорбции можно вычислить количество адсорбируемого вещества (количество адсорбции).

В промышленности процессы адсорбции (и десорбции) могут проводиться как в периодическом, так и в непрерывном режимах. Это зависит от состояния слоя адсорбента, который может быть неподвижным или движущимся (взвешенным, “кипящим”).

Десорбция является составляющей частью адсорбционного процесса выделения вещества, проводимого обычно в замкнутом цикле. Десорбцию осуществляют одним из двух методов: 1) вытеснением адсорбированного вещества более активным агентом, который лучше поглощается адсорбентом (водяной

пар, пары органических растворителей или инертный газ); 2) испарением поглощенного вещества путем нагревания адсорбента. Нагревание используют также для более полной регенерации адсорбента после удаления поглощенного вещества. Такой процесс называют окислительной регенерацией адсорбента.

Адсорбционный процесс сопровождается повышением температуры в адсорбционной системе, которое связано с выделением теплоты адсорбции, а также со многими другими факторами: физическими характеристиками адсорбента, скоростью и концентрацией потока, протекаемого через адсорбент, теплоемкостью и теплопроводностью веществ, участвующих в процессе. Теплота адсорбции – это величина такого же порядка как теплота фазового перехода; она колеблется от одного до нескольких десятков килоджоулей на 1 моль адсорбируемого вещества. При обратном процессе десорбции энергия расходуется в количестве, равном теплоте адсорбции (не считая потерь).

Наиболее распространенным является периодический процесс адсорбции – десорбции, проводимый в цилиндрических адсорберах горизонтального или вертикального (рис. 27) типа. Для уменьшения потерь тепла в окружающую среду при регенерации и сушке адсорбента аппарат оборудован снаружи тепловой изоляцией. Обычно процесс проводят в четыре стадии: адсорбция, десорбция, сушка адсорбента и его охлаждение.

Установка обычно включает два (или несколько) адсорберов указанного типа, где осуществляется непрерывный процесс. Для этого аппараты включают попеременно: в одном проводится адсорбция, в другом – десорбция.

Аппараты с неподвижным слоем адсорбента могут быть выполнены также в виде трубчатых теплообменников. В трубках находится адсорбент, а в межтрубное пространство поступает вода, которая может быть охлаждающей – при адсорбции или греющей при десорбции.

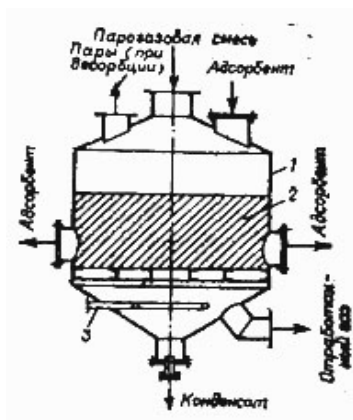


Рис. 27. Адсорбер периодического действия с неподвижным слоем адсорбента:

1 – корпус; 2 – слой адсорбента;
3 – барботер

Непрерывные процессы проводят также в аппаратах с движущимся или псевдооживленным слоем адсорбента. В адсорберах первого типа движение парогазовой смеси происходит сквозь медленно опускающийся (под действием силы тяжести) слой адсорбента. В случае адсорбции в псевдооживленном слое адсорбент может двигаться самопроизвольно или принудительно, а отделение адсорбента от газового потока проводится в сепараторах-циклонах или путем ректификации.

3.2.5. Кристаллизация

Кристаллизация – это массообменный процесс выделения твердой фазы в виде кристаллов, чаще всего из растворов, а также из расплавов. Кристаллизация используется в химической технологии для получения целевого продукта в чистом виде. Получение большого количества кристаллов какого-либо вещества в промышленных условиях называется массовой кристаллизацией.

Наиболее распространенной в технологии органического и нефтехимического синтеза является кристаллизация из водных растворов. Её осуществляют за счет понижения растворимости вещества при снижении температуры раствора или удалении части растворителя. Гораздо реже применяется кристаллизация из органических растворителей (углеводороды, спирты, эфиры и др.).

Процесс очистки кристаллизацией из раствора включает следующие стадии: собственно кристаллизация; отделение кристаллов от маточного раствора; перекристаллизация (если это необходимо); промывка и сушка кристаллов.

В основе процесса кристаллизации лежит способность вещества растворяться в данном растворителе. Эта способность, называемая растворимостью, зависит от природы самого вещества, растворителя и температуры. Растворимость выражается концентрацией вещества (в граммах или в числе молей) в 100 г, 1000 г или 1000 молях растворителя. Для большинства веществ растворимость увеличивается с повышением температуры; однако как исключение существуют вещества, для которых характерно снижение растворимости с повышением температуры (отрицательная растворимость).

Для любого данного вещества в конкретном растворителе и при определенной температуре существуют предельные значения растворимости. Такие растворы называют насыщенными растворами. Они находятся в равновесии с твердой фазой при данной температуре. Из насыщенных растворов кристаллизация протекает при охлаждении.

Иногда концентрация в растворе может быть выше предельной растворимости. Такие растворы называются пересыщенными. Они нестабильны, т. к. кристаллизация в них может начаться спонтанно при незначительном изменении условий, добавке небольшого кристаллика вещества, попадании в раствор соринки или даже при ударе.

Растворимость в зависимости от температуры характеризуется кривыми растворимости, получаемыми по экспериментальным данным. Они называются диаграммами состояния и являются графиками функции концентрации от температуры: $c = f(t)$, приведенными на рис. 28. Область “В” на этих диаграммах соответствует ненасыщенным растворам; кривая 1 характеризует границу насыщения и относительно стабильную (метастабильную область). Область “А” соответствует пересыщенному раствору и называется нестабильной (лабильной).

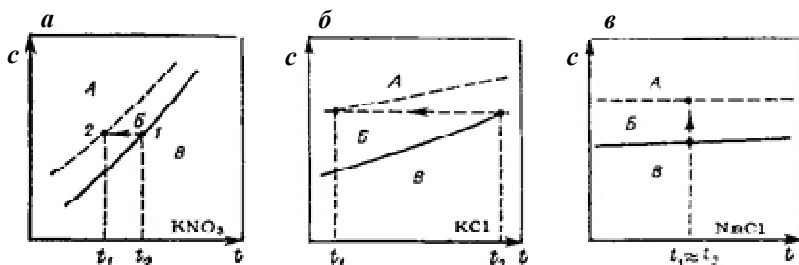


Рис. 28. Диаграммы состояния $c = f(t)$ растворов:
*а – с резким возрастанием растворимости; б – с плавным
 возрастанием растворимости; в – с незначительным изменением
 растворимости при изменении температуры раствора*

Если кривая растворимости идет круто (рис. 28, *а*), то при небольшом снижении температуры (от t^2 до t^1) раствор переходит из метастабильной области (насыщенный раствор) в область перенасыщения (кривая 2), т. е. в область выше кривой 1 и здесь происходит выделение твердой фазы вещества. Кристаллизация таких растворов (близких к насыщению) осуществляется при охлаждении.

Если растворимость с увеличением температуры возрастает медленно (рис. 28, *б*), то переход в область пересыщения происходит только при значительном охлаждении и при этом выделяется незначительное количество твердой фазы. В этом случае кристаллизацию целесообразно вести путем удаления части растворителя. Если растворимость незначительно изменяется в широком диапазоне температур (рис. 28, *в*), то в этом случае кристаллизацию ведут при выпаривании.

Скорость процесса кристаллизации зависит от температуры раствора, степени его пересыщения, скорости перемешивания и образования зародышей кристаллов. Зародыши (центры кристаллизации) образуются из перенасыщенных или насыщенных и переохлажденных растворов самопроизвольно. Скорость их образования можно увеличить повышением температуры, перемешиванием, встряхиванием или присутствием примесей.

Кристаллизация из раствора в промышленном производстве может проводиться различными методами, отличающимися способами создания перенасыщения. Среди них наиболее распространены следующие:

1. Кристаллизация с удалением части растворителя с помощью испарения или вымораживания. Этот способ называется изотермической кристаллизацией. Недостаток этого метода – отложение кристаллов на теплопередающих поверхностях.

2. Кристаллизация с охлаждением при постоянном содержании растворителя в растворе. Этот способ называется изогидрическим.

3. Комбинированные способы кристаллизации – вакуум-кристаллизация, дробная (фракционированная) и кристаллизация с удалением части растворителя потоком воздуха.

Аппаратура для осуществления указанных методов весьма разнообразна и выбор её определяется свойствами растворов кристаллизующихся веществ и масштабами производства.

Наиболее распространенными являются кристаллизаторы с охлаждением раствора водой или воздухом, поступающими в рубашку аппарата или охлаждающий змеевик. Эти аппараты представляют собой каскады цилиндрических вертикальных ёмкостей, в которых обеспечивается перемешивание раствора механической мешалкой. Широко распространены также вращающиеся кристаллизаторы барабанного типа (рис. 29) с водяным или воздушным охлаждением через рубашку или непосредственно. Длина такого барабана может достигать 15 м при диаметре 1,5 м; он устанавливается наклонно для облегчения выгрузки кристаллов.

Существуют кристаллизаторы с псевдооживленным слоем кристаллов, которые пригодны для проведения изогидрической (рис. 30, а) или изотермической (рис. 30, б) кристаллизации, а также вакуум-кристаллизаторы, установленные в виде каскада (рис. 31).

Кристаллизация из расплава применяется, как уже упоминалось, наряду с кристаллизацией из раствора. Кристаллизации подвергают расплавы многих органических веществ с целью их отверждения и получения твердых продуктов в форме гранул, пластинок или чешуек, удобных для последующей расфасовки и транспортировки.

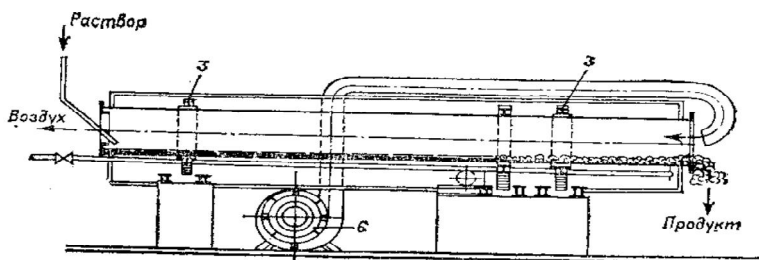


Рис. 29. Барабанные кристаллизаторы:
1 – барабан; 2 – охлаждающая рубашка; 3 – бандажи;
4 – ролики; 5 – обогреваемая камера; 6 – вентилятор

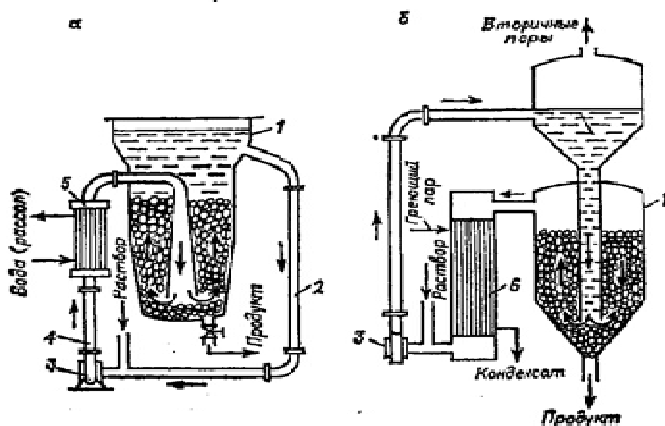


Рис. 30. Кристаллизаторы с псевдоожиженным слоем:
а – для изогидрической кристаллизации; б – для изотермической
кристаллизации; 1 – корпус; 2 – всасывающая линия циркуляционного
контура; 3 – циркуляционный насос; 4 – напорная линия;
5 – холодильник; 6 – испаритель

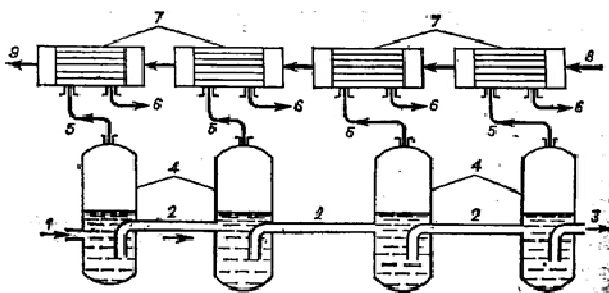


Рис. 31. Многоступенчатый вакуум-кристаллизатор
(по типу адиабатных испарителей):

1 – вход горячего концентрированного раствора; 2 – переток суспензии; 3 – выход продукта; 4 – корпус (ступень);
5 – вторичный пар; 6 – конденсат; 7 – поверхностный конденсатор; 8, 9 – охлаждающая жидкость (вход, выход)

Отверждение расплавов осуществляется в разнообразных аппаратах в зависимости от свойств обрабатываемых веществ и требований, предъявляемых к форме конечной товарной продукции. Наибольшее распространение получили вальцовые кристаллизаторы (рис. 32.). Существуют также конвейерные, ленточные аппараты, а также кристаллизаторы с псевдоожиженным слоем.

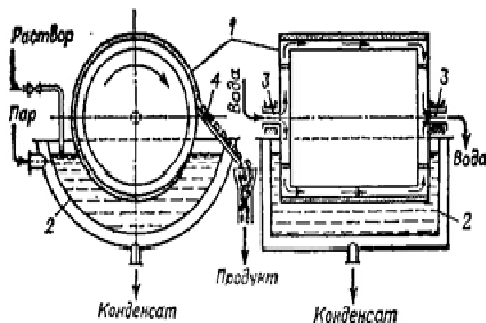


Рис. 32. Одновальцовый кристаллизатор (для расплавов):

1 – барабан; 2 – корыто; 3 – полые валы;
4 – нож для съема кристаллов

Помимо отверждения кристаллизация из расплава может использоваться для фракционного разделения бинарных и многокомпонентных смесей на отдельные компоненты или фракции, обогащенные некоторыми компонентами. В частности, эта технология используется в производстве бензола, ксилола, нафталина и других веществ. Разделение и очистка веществ кристаллизацией из расплава может проводиться в двух вариантах: направленной кристаллизации и зонной плавки.

В направленной кристаллизации осуществляют медленное перемещение расплава из зоны нагревания в зону охлаждения. На границе этих зон происходит кристаллизация, и её фронт распространяется по мере продвижения расплава. При этом примеси, имеющиеся в веществе, перераспределяются по длине кристаллизующегося образца пропорционально коэффициенту их распределения между кристаллической и расплавленной фазами. По ходу движения передняя часть слитка обогащается примесью, а остальная обедняется. По окончании процесса очистки закристаллизовавшуюся часть слитка отделяют, а оставшуюся часть подвергают вторичной очистке таким же образом.

Зонная плавка, в отличие от процесса направленной кристаллизации, проводится при медленном перемещении вдоль образца очищаемого вещества специальных нагревателей, создающих в образце зону расплава.

При этом по длине образца возникают две подвижные межфазные границы расплавления и кристаллизации. Вследствие разной растворимости примеси в жидкой и кристаллической фазах при движении расплавленной фазы вдоль образца происходит перераспределение концентрации примесей. За один проход нагревателей степень очистки недостаточна, поэтому процесс повторяют многократно, пока не будет достигнуто требуемое распределение примесей. В конце очистки загрязненную часть образца отделяют.

3.2.6. Сушка

Сушка – это массообменный процесс, при котором влага, содержащаяся в материале, (твёрдом, жидком или пастообразном) удаляется путем её испарения и отвода образующихся паров. Подвод теплоты, необходимой для испарения влаги, может осуществляться различными путями. В зависимости от этого различают различные виды сушки: контактную, конвективную, радиационную, сублимационную и азеотропную. Для каждого вида сушки используется и своё оборудование. При выборе способа сушки должны учитываться физико-химические свойства материала и его вид (частицы, гранулы, паста или жидкость), допустимая температура сушки, начальная и конечная влажность.

Контактная сушка, или сушка на греющих поверхностях проводится при атмосферном давлении или под вакуумом. Она используется в тех случаях, когда недопустим непосредственный контакт материала с сушильным агентом (теплоносителем), которым часто является пар или горячий воздух.

Наиболее распространенными контактными аппаратами являются сушильные шкафы, где часто создают вакуум для ускорения процесса сушки. На рис. 33. изображена схема такого аппарата, где сушка проводится на противнях, установленных на поверхности полых плит, обогреваемых паром или горячей водой. Такой сушильный шкаф соединен во время работы с вакуум-насосом, перед которым устанавливается поверхностный конденсатор, в котором могут улавливаться пары высушиваемого растворителя, если он представляет ценность. Сушилки такого типа малопроизводительны, т. к. проводятся в неподвижном слое материала в условиях плохой теплопроводимости из-за зазоров между противнями и плитами. Загрузка и выгрузка материала осуществляется вручную.

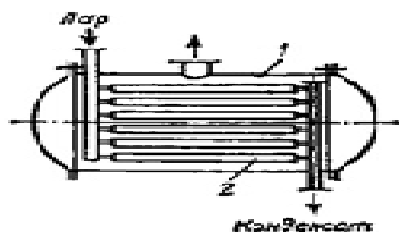


Рис. 33. Вакуум-сушильный шкаф:
1 – камера; 2 – полые плиты

Гораздо более производительными являются гребковые сушилки, в которых материал во время сушки перемешивается, а загрузка и выгрузка механизированы. Такой аппарат показан на рис 34. Для непрерывной сушки пастообразных материалов применяют вальцовые сушилки (рис. 35).

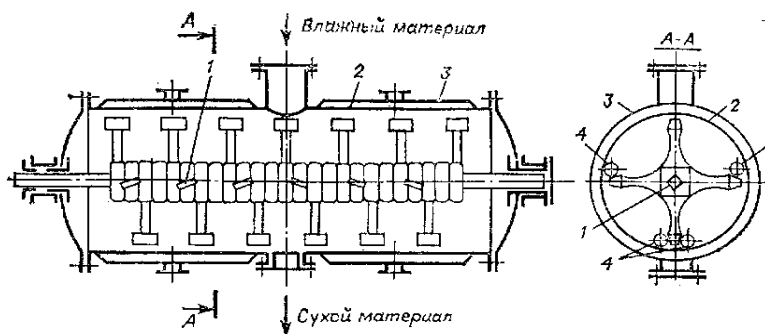


Рис. 34. Гребковая сушилка:
1 – вал с гребками; 2 – барабан; 3 – рубашка;
4 – трубы («скалки»)

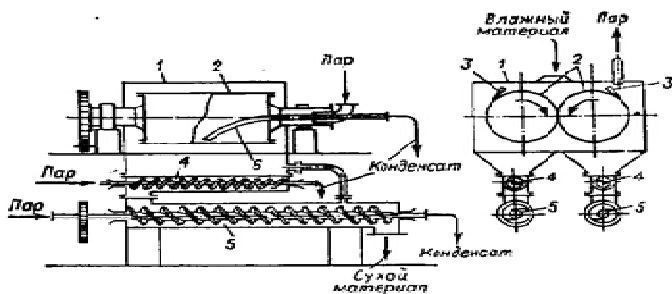


Рис. 35. Вакуумная двухвальцовая сушилка:
1 – кожух; 2 – барабаны-ва́льцы; 3 – ножи; 4, 5 – осушители;
6 – сифонная трубка

Конвективная сушка осуществляется за счет тепла сушильного агента, который находится в непосредственном контакте с высушиваемым материалом. Сушильным агентом при этом может быть поток горячего воздуха или газа, который не только передает тепло материалу, но и уносит с собой пары растворителя. Конструкции аппаратов для конвективной сушки весьма разнообразны. К группе конвективных сушилок относятся ленточные (рис. 36), барабанные вращающиеся (рис. 37), туннельные (рис. 38) сушилки, где соблюдаются одинаковый принцип контакта твердого материала с теплоносителем.

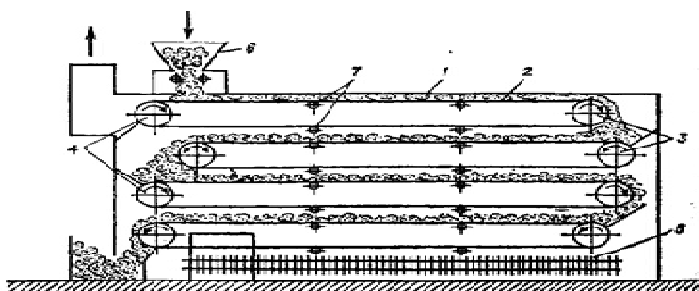


Рис. 36. Ленточная сушилка:
1 – кожух; 2 – транспортирующая лента; 3, 4 – звездочки (ролики);
5 – калорифер; 6 – загрузочное устройство; 7 – направляющие ролики

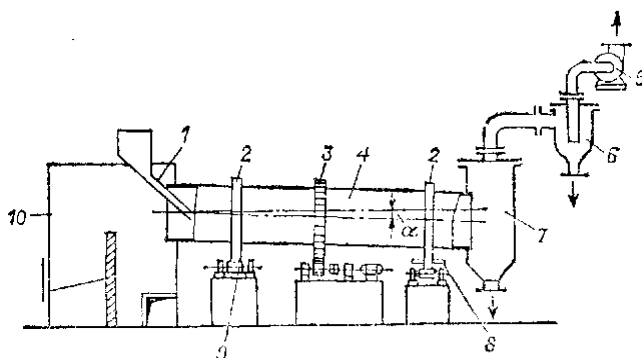


Рис. 37. Барабанная сушилка:

- 1 – устройство для загрузки; 2 – бандаж; 3 – зубчатое колесо;
4 – барабан; 5 – вентилятор; 6 – циклон; 7 – приемный бункер;
8 – упорные ролики; 9 – опорные ролики; 10 – топка

Конвективная сушка осуществляется также в сушилках со взвешенным (псевдооживленным) слоем высушиваемого материала (рис. 39). При разных конструктивных решениях принцип их работы одинаков: высушиваемый материал как бы «вспенивается» потоком горячего воздуха и твердые частицы высыхают в камере во взвешенном состоянии в горячей воздушной среде.

Распылительные сушилки (рис. 40). Они представляют собой камеру или полую башню (высотой до 8 м при диаметре 5 м), в верхней части которой распыляется раствор вещества через форсунки или центробежные распылители. Снизу подается горячий воздух, нагреваемый в калорифере. Высушенный продукт в виде мелкого порошка отводится с низа сушилки шнеком. В аппарате этого типа скорость сушки очень велика, поскольку поверхность контакта распыленных частиц раствора с горячим воздухом может составлять до 300 м^2 на 1 мм^3 высушиваемого раствора.

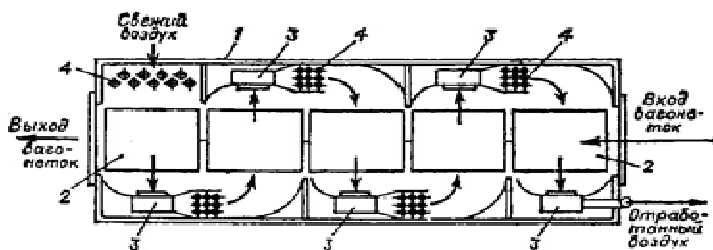


Рис. 38. Туннельная сушилка:
1 – кожух; 2 – вагонетки; 3 – вентиляторы;
4 – внутренние калориферы

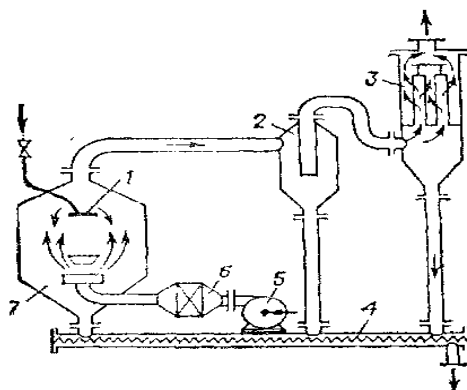


Рис. 39. Распылительная сушилка:
1 – распылитель; 2 – циклон; 3 – рукавный фильтр; 4 – шнек;
5 – вентилятор; 6 – калорифер; 7 – сушильная камера

Поэтому время высушивания составляет сотые доли секунды при скорости подачи горячего воздушного потока 0,4 м/с. После отделения твёрдого сухого порошка горячий воздух пропускают через систему пылеуловителей для сбора мельчайших частиц вещества.

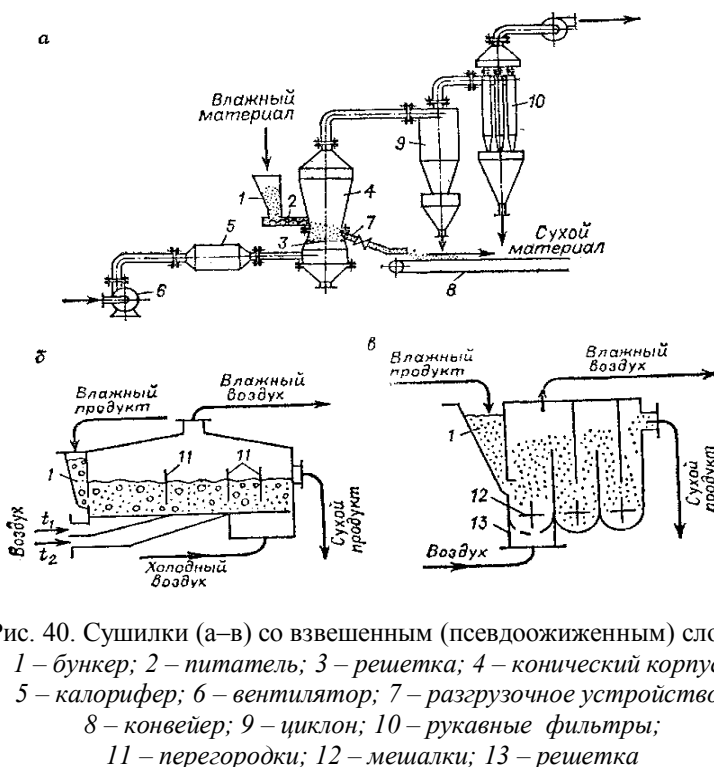


Рис. 40. Сушилки (а-в) со взвешенным (псевдооживленным) слоем:

- 1 – бункер; 2 – питатель; 3 – решетка; 4 – конический корпус;
 5 – калорифер; 6 – вентилятор; 7 – разгрузочное устройство;
 8 – конвейер; 9 – циклон; 10 – рукавные фильтры;
 11 – перегородки; 12 – мешалки; 13 – решетка

Радиационная сушка осуществляется за счет энергии потока инфракрасных лучей. При этом скорость испарения влаги и производительность аппарата значительно выше, чем при контактной и конвективной сушке. Источником излучения служат специальные электрические лампы, которые создают поток лучей, направленный на поверхность высушиваемого материала, перемещающегося на транспортной ленте. Сушку инфракрасными лучами можно проводить не только с помощью электроламп накаливания, но и путем использования экранов (стальных, чугунных или керамических), обогреваемых горячими газами. Поток тепловых лучей от таких экранов является источником тепла.

Азеотропная сушка используется для удаления воды из органических жидкостей, например для высушивания органических растворителей, хорошо смешивающихся с водой, или растворов веществ в таких растворителях. Подобные системы обычно не удастся высушить от воды путем прямой ректификации.

Подобный вариант азеотропной сушки этилового спирта показан на рис. 41.

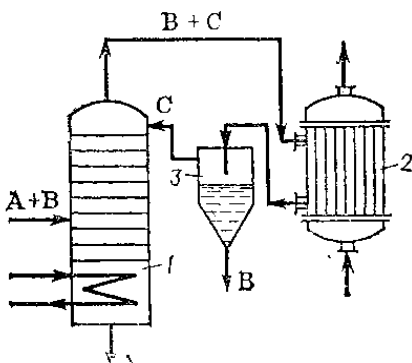


Рис. 41. Схема установки для азеотропной ректификации:

- 1 – колонна;
- 2 – дефлегматор;
- 3 – отстойник

В качестве осушающего компонента используют бензол ($t_{\text{кип}} = 80^\circ$), образующий с водой азеотропную смесь с температурой кипения $64,8^\circ\text{C}$. Ректификация этой смеси приводит к тому, что вся вода уходит в дистиллят вместе с бензолом. Кубовый остаток представляет собой абсолютно сухой этиловый спирт.

3.3. Гидромеханические процессы

Гидромеханические процессы протекают при движении жидких систем и их смесей с газами и твердыми веществами. Сюда относятся такие технологические операции, как транспортировка жидких потоков, перемешивание в жидких системах и их смесях с твердыми частицами, а также разделение таких неоднородных систем.

Не рассматривая сугубо механические процессы транспортировки жидкости и газов, а также перемешивания в жидких средах,

мы остановимся вкратце на процессах разделения двухфазных систем жидкость – твердые частицы (суспензии), газ – твердые частицы (взвеси, пыль и дым) и жидкость – жидкость (эмульсии).

Задачи разделения таких неоднородных смесей возникают во многих технологических процессах на заключительных стадиях выделения целевого продукта из реакционной смеси (суспензии или эмульсии). На подготовительных стадиях возникает необходимость разделения систем газ – твердое или газ – жидкость (например, освобождение воздушного потока от пыли или влаги).

Основными процессами разделения выше указанных систем являются: **осаждение, центрифугирование, фильтрование.**

3.3.1. Осаждение

Осаждение гравитационное (или свободное) осуществляется в неоднородных системах под действием сил тяжести. Такой вид осаждения твердых частиц из жидкой фазы возможен в разбавленных суспензиях при объемной концентрации твердой фазы менее 5 %. Осаждение из концентрированных суспензий называют стесненным осаждением. В обоих случаях отделение твердой фазы осаждения проводят в аппаратах, называемых отстойниками. Отстойники бывают периодического, полунепрерывного и непрерывного действия.

Отстойники периодического действия изготавливают любой формы и размеров. Наиболее широко распространены непрерывнодействующие отстойники с гребковой мешалкой, применяемые для разделения (осветления) суспензии. Это невысокий цилиндрический резервуар, диаметр которого может составлять от 12 до 120 м, с коническим днищем рис. В центре расположен вал, на котором закреплены гребки для непрерывного перемещения осаждающихся частиц к разгрузочному отверстию. Осветленная жидкость непрерывно отводится из верхней части аппарата через сливной желоб. Такие отстойники могут быть и многоярусными (рис. 42). Недостатком работы указанных отстойников является большое содержание влаги в осадке (до 60 %).

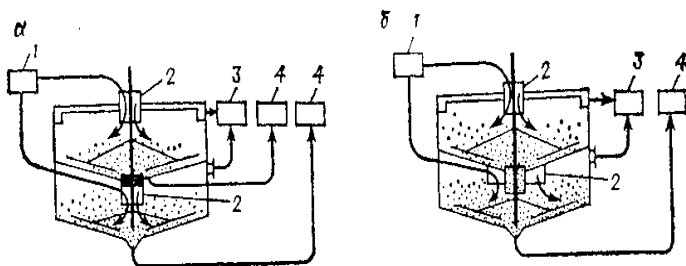


Рис. 42. Схемы (а, б) двухъярусного отстойника:
1 – бак с промывной водой; 2 – загрузочная воронка; 3 – бак для слива осветленной жидкости; 4 – бак для шлама (осадка)

Методы гравитационного осаждения используются также при разделении систем газ – твердые частицы. Так, осаждение пыли под действием сил тяжести осуществляется в отстойниках-газоходах или в пылеосадительных камерах (рис. 43).

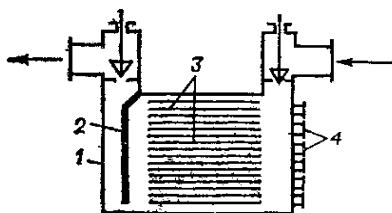


Рис. 43. Пылеосадительная камера:
1 – камера; 2 – отражательная перегородка; 3 – полки;
4 – люки для удаления пыли

В них при движении потока газа изменяется его скорость и направление, что приводит к осаждению пыли на полках. Газ, освобожденный от пыли, огибает отражательную боковую перегородку и уходит из камеры. Пылеосадительные камеры используют для грубой очистки от пыли, т. к. в них степень очистки не превышает 40–50 %. Наряду с камерами применяются жалюзийные пылеуловительные устройства с большим количеством щелей, проходя которые, газ освобождается от пыли, т. к. в них степень очистки не превышает 40–50 %.

В тех случаях, когда свободное гравитационное осаждение не эффективно, применяется принудительное осаждение под действием центробежных сил. Оно целесообразно тогда, когда плотность твердых частиц в суспензии близка к плотности жидкой фазы. Простейшим аппаратом для осаждения в этом случае является гидроциклон. Гидроциклоны представляют собой цилиндрические аппараты с углом конусности в нижней части 10–20 °. Отношение высоты цилиндрической части к диаметру равно 5 : 1. В гидроциклоне при вращении жидкости образуются два потока: внешний и внутренний (схема на рис. 44).

Внешний выносит из аппарата вниз наиболее крупные частицы, а внутренний продвигает к верхнему патрубку осветленную жидкость. Гидроциклоны применяют для разделения суспензий с размерами частиц от 10 до 150 мкм, а также нестойких эмульсий. Часто несколько гидроциклонов используют в виде каскада для получения нужной степени разделения.

Циклоны применяются также для разделения неоднородных систем газ – твердые частицы. Схема подобных циклонов приведена на рис. 45.

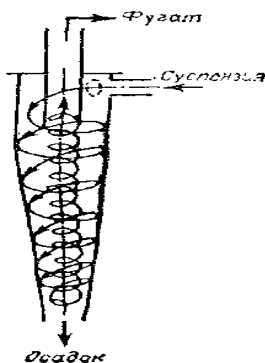


Рис. 44. Схема гидроциклона

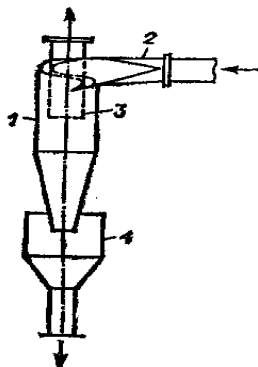


Рис. 45. Схема циклона:
1 – корпус; 2 – входной патрубок;
3 – выхлопная труба;
4 – пылеотводящий патрубок

Пылегазовая смесь подается в них тангенциально через патрубок 2 со значительной скоростью (20–25 м/с). При этом прямолинейное движение потока преобразуется во вращательное, и поток движется вниз по спирали. Частицы пыли, как более тяжелые, прижимаются к внутренним стенкам и сползают вниз через патрубок 4 в пылесборник. Поток газа, дойдя до конца конической части корпуса и не найдя выхода (пылесборник закрыт), поворачивает вверх, закручивается по меньшему радиусу и выходит по трубе 3.

Циклонная очистка применяется для очистки запыленных газовых потоков с содержанием твердой фазы до 400 г/м³ при объеме потока до 6 м³/с. Если требуется большая производительность по газу (V до 140 м³/с), то используют батарейные циклоны, состоящие из нескольких циклонов (до 120), смонтированных в общем корпусе.

3.3.2. Фильтрация

Фильтрацией называют процесс разделения неоднородных систем жидкость – твердое (суспензий) и газ – твердое (взвесь) путем прохождения через пористую перегородку, которая пропускает жидкую (или газовую) фазу и задерживает твердую. Движущей силой фильтрации является разность давлений в пространстве до и после фильтрующей перегородки. Разность давлений создается либо массой столба суспензии, либо вакуумированием, либо подачей сжатого газа. На рис. 46 показана схема фильтрации: $P_1 > P_2$ и движущая сила $\Delta P = P_1 - P_2$.

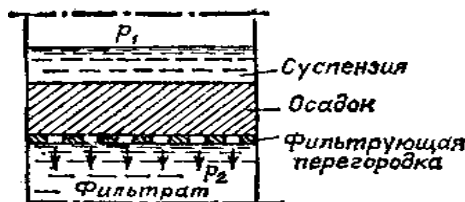


Рис. 46. Схема процесса фильтрации

В качестве фильтрующих перегородок используют ткани (натуральные, синтетические, асбестовые) или пористые кера-

мические и металлические перегородки, а также слои песка, гравия и пр. Процесс фильтрования обычно не оканчивается разделением на осадок и фильтрат. Осадок часто до удаления с фильтра промывают, другой жидкостью для удаления фильтрата, или продувают или подсушивают.

В производстве применяется большое количество разнообразных фильтрующих аппаратов, что связано со спецификой суспензий разной природы. Из фильтров периодического действия наиболее часто используются нутч- и друк-фильтры. Они представляют собой ёмкости с перфорированным днищем, на котором закреплена фильтрующая ткань. Движущей силой фильтрации является вакуум, присоединенный к нижней части нутч-фильтра или давление, создаваемое в верхней части друк-фильтра. Осадок собирается на фильтре и удаляется вручную, а фильтрат – в сборнике. Эти фильтры используют в малотоннажном производстве.

Более производительными являются рамные фильтр-прессы (рис. 47), которые состоят из чередующихся плит 2 и рам 1, между которыми зажата фильтрующая ткань 3. Суспензия подается под избыточным давлением по каналу, а фильтрат стекает вниз. Фильтрование прекращают, когда все пространство внутри рамы заполнится осадком. После этого осадок промывают, разбирают рамы, отодвинув подвижную плиту 6, и выгружают осадок вручную.

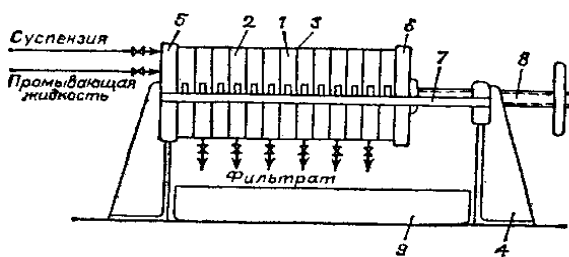


Рис. 47. Рамный фильтр-пресс:

- 1 – рама; 2 – плита; 3 – фильтрующая ткань; 4 – станина;
5 – упорная плита; 6 – подвижная концевая плита; 7 – горизонтальная направляющая; 8 – зажимной винт; 9 – сборный желоб для фильтрата или промывной жидкости

Кроме ручных фильтр-прессов имеются и полностью автоматизированные. На рис. 48 показан такой пресс с горизонтальными камерами фильтрации.

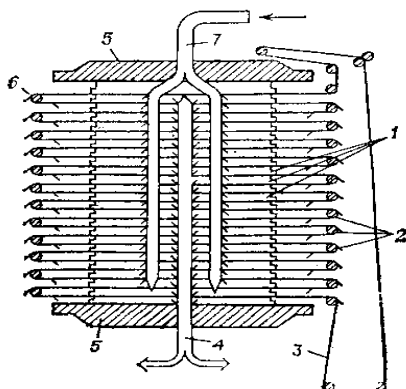


Рис. 48. Схема действия автоматизированного фильтр-пресса с горизонтальными камерами:

- 1 – фильтровальные плиты;
- 2 – направляющие рамки;
- 3 – фильтровальная ткань;
- 4, 7 – коллекторы; 5 – опорные плиты; 6 – ножи

Цикл работы его состоит из следующих операций: сжатия плит, фильтрации, промывки осадка и его продувка, разгрузка осадка с ткани путем её перемещения.

Кроме жидких неоднородных систем – суспензий в технологии часто приходится подвергать фильтрации газы, содержащие твердые частицы. Для этого систему газ – твердое пропускают через пористые перегородки, на которых задерживаются твердые частицы. Для этого применяются чаще всего рукавные фильтры (рис. 49). Запыленный газ нагнетается вентилятором в камеру 9 и затем поступает в рукава 7. При этом пыль оседает в рукавах, а очищенный газ удаляется через выхлопную трубу 4. Отдельные рукавные секции время от времени отключаются от газового потока для очистки ткани от пыли путем продувки обратным потоком воздуха и механическим встряхиванием рукава. Пыль перемещается в камеру 9 и выгружается шнеком 11. Подобные фильтры используют для очистки больших воздушных потоков, при необходимости высокой степени обеспыливания.

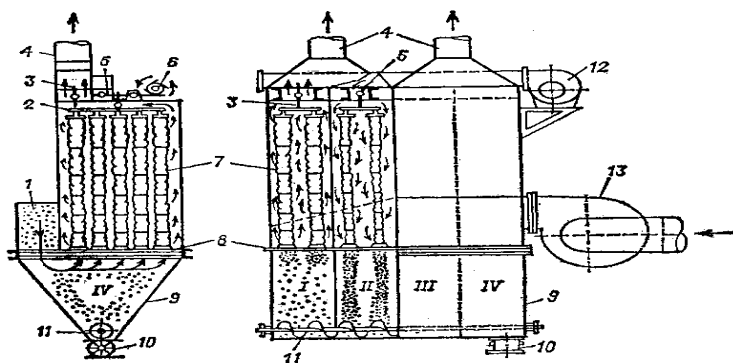


Рис. 49. Рукавный фильтр с механическим встряхиванием:

*I – IV – секции фильтра; 1 – входной газопровод; 2 – рама;
3, 5 – дроссельные клапаны; 4 – выхлопная труба; 6 – встряхивающий
механизм; 7 – рукава; 8 – распределительная решетка; 9 – камера;
10 – шлюзовый затвор; 11 – шнек; 12, 13 – вентиляторы*

Наряду с рукавными фильтрами используют также фильтры с несколькими полужесткими фильтрующими перегородками, собранными в одном корпусе. Такие перегородки могут изготавливаться из стекловаты или тонких синтетических волокон. Через них очищают газовые потоки не только от пыли, но и от аэрозолей. Применяются также патронные фильтры с пористыми керамическими перегородками, используемые для тонкой очистки газов от частиц, диаметром $< 0,5$ мкм.

Среди аппаратов непрерывного действия часто применяют барабанный вакуум-фильтр (рис. 50). Он представляет собой горизонтальный цилиндрический барабан 1, установленный над корытом 4 с суспензией так, что часть барабана погружена в суспензию. Поверхность барабана покрыта фильтрующей тканью. Под фильтрующей поверхностью создается разрежение и во время вращения барабана суспензия захватывается этой поверхностью. При этом осадок остается на ткани, а фильтрат попадает внутрь барабана и выводится наружу. Через каждый оборот барабана осадок срезается с ткани ножом. Внутри барабана имеются

отдельные секции, через которые возможно проводить стадии промывки и подсушки осадка. Чтобы суспензия не отстаивалась в корыте, необходимо непрерывное ее перемешивание.

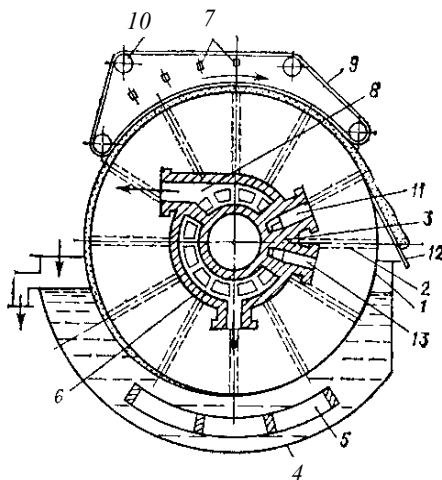


Рис. 50. Барабанный вакуум-фильтр с наружной поверхностью фильтрования:

1 – барабан; 2 – соединительная трубка; 3 – распределительное устройство; 4 – резервуар для суспензии; 5 – качающаяся мешалка; 6, 8 – полости распределительного устройства, сообщающиеся с источником вакуума; 7 – разбрызгивающее устройство; 9 – бесконечная лента; 10 – направляющий ролик; 11, 13 – полости распределительного устройства, сообщающиеся с источником сжатого воздуха; 12 – нож для съема осадка

3.3.3. Центрифугирование

Центрифугирование – это процесс, в котором можно осуществлять обе вышерассмотренные операции разделения неоднородных систем: осаждение и фильтрацию. Аппаратом для проведения этого процесса является центрифуга – вращающийся с большой скоростью цилиндрический барабан (ротор) с перфорированными

или сплошными стенками, внутрь которого подают суспензию. При вращении твердые частицы стремятся осесть на стенки ротора под действием центробежных сил. В результате образуется осадок и осветленная жидкость – слив (или фугат). Центрифуги подразделяются на отстойные, фильтрующие и сепараторы.

Отстойные центрифуги служат для осаждения твердых частиц размером от 5 до 100 мкм при их концентрации в суспензии до 40 %. Такая центрифуга периодического действия с ручной выгрузкой осадка показана на рис. 51.

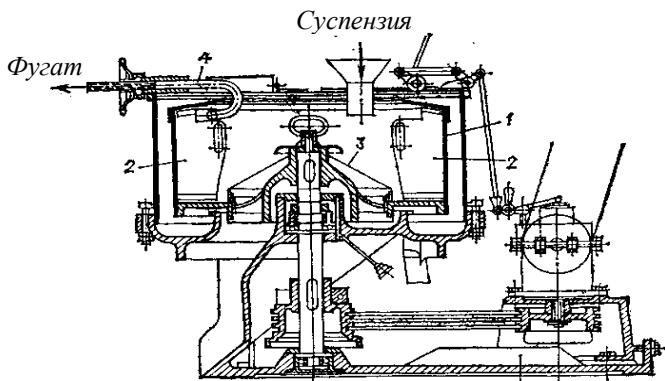


Рис. 51. Отстойная центрифуга периодического действия:
1 – кожух; 2 – барабан; 3 – ступница; 4 – разгрузка фугата

Механизированная центрифуга для непрерывной работы с выгрузкой осадка шнеком изображена на рис. 52. Она используется для разделения суспензий с концентрацией твердой фазы от 5 до 30 % (по объему). Если разделению подлежат суспензии с незначительным содержанием твердой фазы или эмульсии, то применяются трубчатые сверхцентрифуги (рис. 53). Скорость ротора в таких центрифугах достигает 45 тыс. оборотов в минуту. Они работают в периодическом режиме, т. к. требуют время от времени остановки для ручной выгрузки осадка.

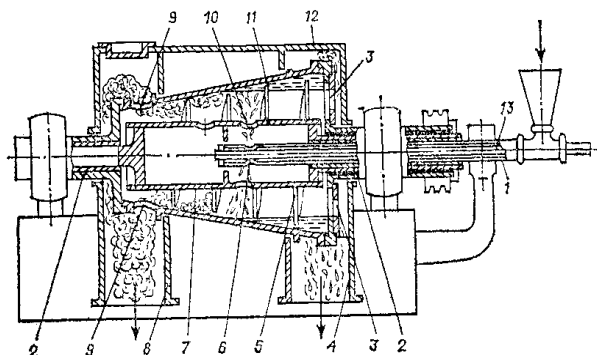


Рис. 52. Отстойная центрифуга со шнековым устройством для выгрузки осадка:

- 1 – наружная труба; 2 – полые цапфы; 3 – отверстия для прохождения слива; 4 – камера для слива; 5 – шнек;
6, 10 – отверстия для прохождения суспензии;
7 – цилиндрическое основание шнека; 8 – камера для осадка;
9 – отверстия для прохождения осадка; 11 – конический ротор со сплошными стенками; 12 – кожух; 13 – внутренняя труба

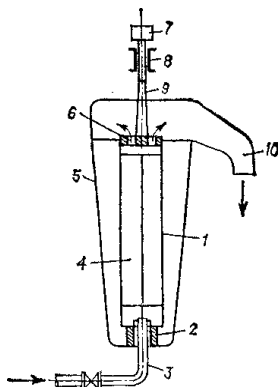


Рис. 53. Трубчатая сверхцентрифуга:
1 – ротор; 2 – подпятник; 3 – труба для подачи суспензии; 4 – радиальные лопасти; 5 – кожух; 6 – отверстия;
7 – шкив; 8 – опора; 9 – шпindel; 10 – труба для отвода осветленной жидкости

Сепараторы предназначены для осветления жидкостей и разделения эмульсий. Подобный жидкостной сепаратор представлен на рис. 54. Эмульсия поступает по центральной трубе 1 в

нижнюю часть ротора и затем под действием центробежных сил распределяется тонкими слоями между тарелками 2, снабженными отверстиями. При этом более тяжелая жидкость отбрасывается к боковым стенкам ротора и отводится через патрубок 3. Более легкая жидкость перемещается к центру ротора и уходит через кольцевой канал 4. Сепаратор работает в непрерывном режиме.

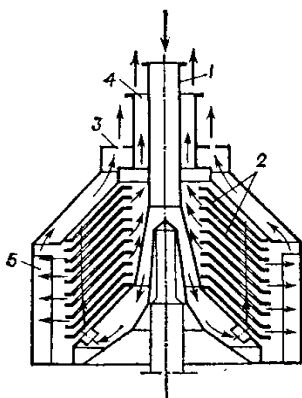


Рис. 54. Жидкостный сепаратор тарельчатого типа:

*1 – труба для подачи эмульсии;
2 – тарелки; 3 – отверстие для отвода
более тяжелой жидкости; 5 – ребра*

Фильтрующие центрифуги применяют тогда, когда необходимо промыть твердую фазу, осажденную из суспензии, и получить осадок с наименьшей влажностью. Такая центрифуга изображена на рис. 55.

Внутренние стенки ротора центрифуги покрыты фильтрующей тканью. Фильтрующие центрифуги предназначены для разделения грубодисперсных суспензий с размером частиц > 100 мкм и объемной концентрацией не менее 20 %. Суспензия поступает в узкую часть конической воронки 2, которая вращается с той же скоростью, что и ротор 10, покрытый металлическим щелевым ситом. Попадая в ротор, жидкая фаза проходит сквозь щели сита и удаляется из кожуха центрифуги по штуцеру 4. Твердая фаза задерживается на сите в виде осадка, который периодически перемещается к краю ротора. Осадок затем удаляется через канал 3.

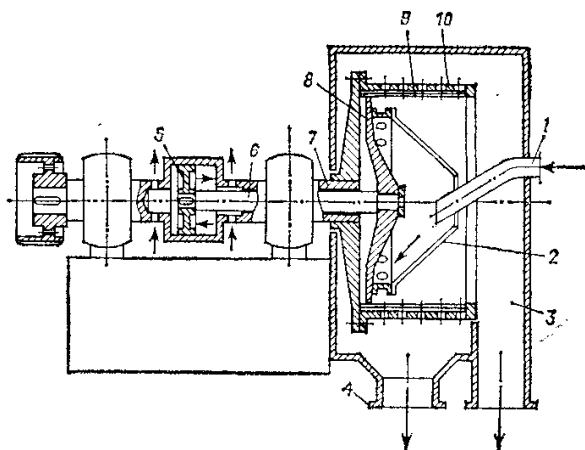


Рис. 55. Центрифуга с пульсирующим поршнем для выгрузки осадка:

- 1 – труба для подачи суспензии; 2 – коническая воронка;
3 – канал для отвода осадка; 4 – штуцер для удаления слива;
5 – диск, перемещающийся возвратно-поступательно; 6 – шток;
7 – полый вал; 8 – поршень; 9 – металлическое щелевое сито;
10 – перфорированный ротор

Промышленность выпускает также центрифуги с пульсирующей выгрузкой осадка, а также аппараты со шнековой выгрузкой осадка. Они применяются в крупнотоннажном производстве. Их производительность может составлять от 1000 до 6000 кг/ч суспензии.

3.3.4. Мокрая очистка газов

Мокрая очистка газов используется для удаления пыли, часто с одновременной абсорбцией вредных газовых примесей. Простейший аппарат для мокрой очистки – это скруббер (рис. 56). Он представляет собой колонный аппарат с насадкой. Снизу подается очищаемый газ, а сверху вода. Очищенный газ выводится сверху, а снизу – водная суспензия. Степень очистки в скрубберах составляет 75–85 %.

Более тонкая очистка газов достигается в скрубберах Вентури (рис. 57). Запыленный газ подается через конфузور в горловину 2, где его скорость достигает 60–150 м/с. Через отверстие 3 туда же

вводится вода, которая разбрызгивается на мелкие капли, встречаясь с газовым потоком. Этот поток воды и газа проходит затем диффузор 4, который снижает скорость потока до 20–25 м/с, и попадает в циклонный сепаратор 5. Здесь капли воды, поглотившие пыль, отделяются в отстойнике 6, а очищенный газ отводится вверх.

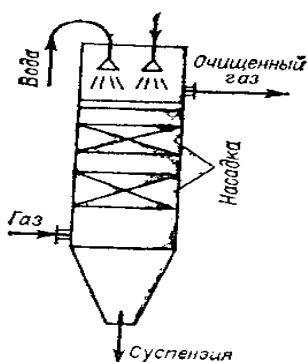


Рис. 56. Насадочный скруббер

Для очистки сильно запыленных газов используются барботажные (пенные) пылеуловители (рис. 58).

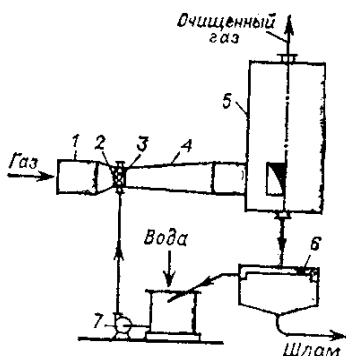


Рис. 57. Скруббер Вентури:
1 – конфузор; 2 – горловина;
3 – отверстия для ввода жидкости;
4 – диффузор; 5 – циклонный
сепаратор; 6 – отстойник;
7 – насос

Аппарат представляет собой камеру, где установлены перфорированные тарелки 1. Вода подается сверху, а загрязненный газ снизу. Газ барботирует через воду и превращает ее в слой пены, где пыль поглощается и удаляется через порог 2. Оставшаяся часть жидкости сливается на нижние тарелки и поглощает более крупные частицы пыли. Степень очистки в таких пылеуловителях достигает 99 %.

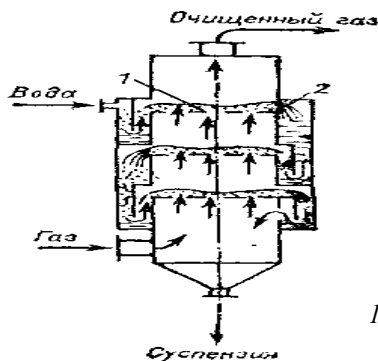


Рис. 58. Барботажный (пенный)
пылеуловитель:
1 – тарелка; 2 – регулируемый порог

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

В отличие от полимеризационных мономеров, где реакционными центрами, участвующими в процессе роста макроцепи, являются неопределенные связи, в мономерах для поликонденсации в качестве таких реакционных центров выступают функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом. При всем разнообразии процессов поликонденсации и химической природы исходных мономеров их можно все же объединить в несколько групп по принципу общности химической структуры их функциональных заместителей, участвующих в реакции поликонденсации.

В соответствии с такой классификацией можно выделить прежде всего группу ди- и поликарбоновых кислот. Они способны к поликонденсации с мономерами, содержащими в молекуле две (или более) гидроксильные группы (-ОН). При этом получаются полимеры, основные цепи которых образованы сложноэфирными связями (полиэфиры). Если же при поликонденсации с ди- или поликарбоновыми кислотами в качестве второго мономера используют первичные диамины (с группами NH_2 в молекуле), то продуктами реакции становятся макромолекулы с атомами азота, которые включены в цепь в виде амидных связей или имидных циклов (полиамиды и полиимиды).

При получении этих полимеров в реакции поликонденсации используют часто не сами карбоновые кислоты, а их производные: ангидриды, хлорангидриды, эфиры низших спиртов и другие, которые отличаются большей активностью.

Таким образом, карбоновые кислоты и их производные составляют первую обширную группу поликонденсационных мономеров. Гетероцепные и гетероциклические полимеры на их основе (полиэфиры, полиамиды, полиимиды) играют важнейшую роль в создании полимерных материалов инженерно-технического назначения, характеризующихся повышенными физико-механическими и теплофизическими показателями.

Сомономеры ди- и поликарбоновых кислот, используемые в реакциях поликонденсации, представляют собой также самостоятельные группы мономеров. К ним относятся уже упомянутые выше

гидроксипроизводные, содержащие в молекуле не менее двух -ОН групп: гликоли, глицерин, бисфенолы. Первичные диамины алифатического и ароматического ряда составляют группу азотсодержащих мономеров; к ней с полным правом можно отнести также карбамид (мочевину) и меламин, -NH₂ группы которых участвуют в реакциях поликонденсации с формальдегидом.

Мономеры с функциональными группами -ОН и -NH₂ участвуют также и в получении других классов поликонденсационных полимеров, таких как полиуретаны, полимочевины, полиэпоксиды и др.

Обозначенные выше группы мономеров далеко не исчерпывают всего многообразия соединений, применяемых в реакциях поликонденсации. Однако именно на них приходится значительная удельная доля в общем объеме производства мономеров. Далее мы остановимся на процессах промышленного производства наиболее типичных представителей этих и других групп поликонденсационных мономеров.

4.1. Карбоновые кислоты и их производные

В качестве мономеров для поликонденсации часто используются органические кислоты, содержащие в молекуле две (или более) карбоксильные группы. Наряду с ними применяются также их производные: эфиры и хлорангидриды, образующиеся при замене ОН – группы карбоксила на радикал OR (в эфирах), или атом Cl (в хлорангидридах). Активным мономером является также дихлорангидрид угольной кислоты (фосген). Если обе карбоксильные группы в молекуле пространственно сближены, (как, например, в о-фталевой или малеиновой кислотах), то они легко образуют циклические ангидриды – весьма реакционно-способные мономеры в реакции поликонденсации. Химические структуры этой группы мономеров представлены ниже:



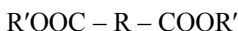
дикарбоновая
кислота



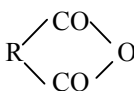
дихлорангидрид
дикарбоновой
кислоты



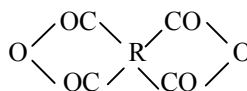
дихлорангидрид
угольной кислоты



дикарбоксилат
(диэфир)
дикарбоновой
кислоты



ангидрид
дикарбоновой
кислоты



диангидрид
тетракарбоновой
кислоты

Карбоновые кислоты подразделяются на алифатические, непредельные и ароматические. Первые из них используют в реакции поликонденсации в паре с алифатическими диаминами для получения полиамидов марки «найлон». Две другие группы применяют при синтезе полиэфиров. Однако карбоксильные группы в ароматических мономерх недостаточно активны. Поэтому чаще их переводят в более реакционную форму ангидридов или хлорангидридов.

Для получения подавляющего большинства мономеров с карбоксильными группами используют реакцию окисления углеводородного сырья. Окислительные процессы при этом проводят чаще всего в гомогенных условиях в жидкой фазе, т. е. в растворе подходящего растворителя или в избытке исходного жидкого сырья. Окисление может протекать либо как чисто термический радикальный процесс, либо как каталитический, активируемый солями металлов переменной валентности (Mn, Co и др.).

Окисление – это сложный многоступенчатый процесс, сопровождающийся образованием различных промежуточных продуктов: перекисей, гидроперекисей, спиртов, альдегидов, кетонов и целевых карбоновых кислот. Кроме того, одновременно могут образовываться продукты побочных реакций и процессов деструктивного окислительного распада сырья. Поэтому образующийся в результате оксидат требует тщательного разделения и очистки.

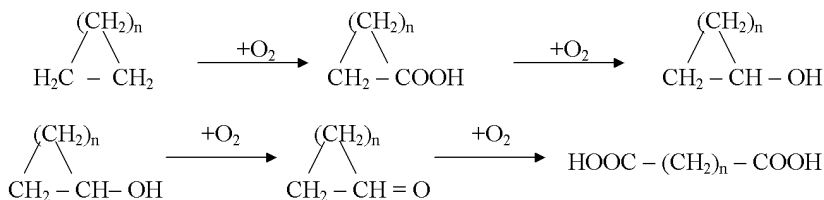
В качестве окисляющих агентов в промышленном синтезе обычно применяют воздух, технический кислород (иногда в смеси с азотом) или азотную кислоту в виде разбавленных 40–60 %-ных растворов (для подавления побочных процессов нитрования). Гораздо реже как окислители используют перекисные соединения: перекись водорода и перуксусную кислоту.

Окислительные процессы относятся к числу самых экзотермических, поэтому требуется эффективный теплоотвод из зоны реакции для регулирования глубины, скорости окисления и достижения оптимального выхода целевого продукта. Кроме того, необходима рациональная утилизация реакционного тепла. Наличие в реакционной зоне взрывчатых смесей углеводородов и воздуха создает при высокой температуре процесса пожаро- и взрывоопасные условия. Это требует особого внимания к вопросам безопасности при создании технологий.

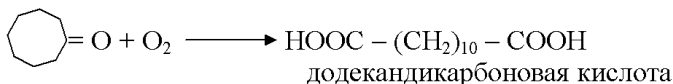
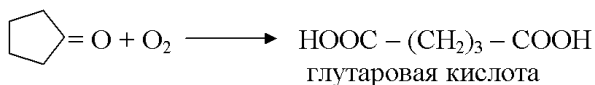
4.1.1. Алифатические дикарбоновые кислоты

Сырьем для промышленного синтеза многих алифатических дикарбоновых кислот служат циклоалканы (нафтены). При их окислении в мягких условиях (в жидкой фазе и при умеренной температуре) циклическая структура нафтена сохраняется, а реакция сопровождается обычной последовательностью образования всех промежуточных продуктов окисления: гидроперексидов, циклических спиртов, альдегидов, кетонов.

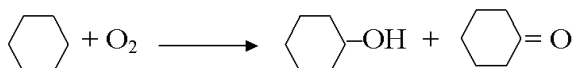
Затем последующая стадия окисления приводит к разрыву цикла с образованием дикарбоновых кислот:



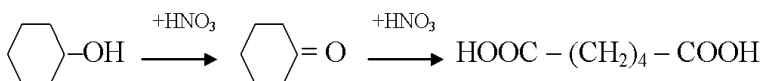
В технологических процессах окисление обычно проводят в две стадии: сначала из циклоалканов получают полупродукты – кетон или спирт, которые образуются при более низкой температуре, а затем их доокисляют в целевую дикарбоновую кислоту. Таким путем синтезируют, например, глутаровую кислоту из цикlopentanона и додекандикарбоновую из циклооктанона:



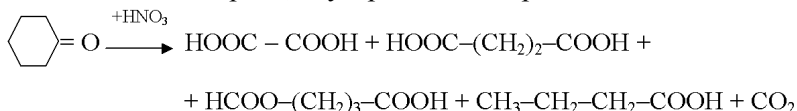
Среди алифатических дикарбоновых кислот важнейшей является адипиновая кислота, которая служит мономером для синтеза нейлона – 6,6, а также полупродуктом в производстве пластификаторов и гексаметилендиамина. В промышленности реализован двухстадийный процесс синтеза адипиновой кислоты из циклогексана, который сначала окисляет воздухом при температуре 60–80 °С, получая смесь циклогексанола (анола) и циклогексанона:



На второй стадии проводят доокисление полученной смеси азотной кислотой (60 %-ной) при температуре до 120 °С. При этом спирт (анол) сначала окисляется в циклический кетон (циклогексанон), а затем при его дальнейшем окислении образуется адипиновая кислота:



Побочными продуктами окислительного процесса являются щавелевая, янтарная, глутаровая и валериановая кислоты:



Часто на вторую стадию синтеза направляют только циклогексанол, а циклический кетон (циклогексанон) используют как полупродукт для синтеза другого мономера – капролактама. Технологи-

ческая схема второй стадии вышеописанного синтеза – доокисления циклогексанола (анола) азотной кислотой приведена на рис. 59.

Анол и 60 %-ная HNO_3 (в соотношении 1: 2) с добавкой катализатора (смесь оксида меди и метаванадата аммония) подают через насос 1 (где смесь разбавляется большим количеством циркулирующего оксидата) в трубчатый реактор 2, охлаждаемый водой. Здесь при 60–80 °С и при 0,3–0,5 МПа происходит первая стадия окисления анола в кетон.

Оксидат первой стадии выходит с верха колонны 2 в сепаратор 3, где его освобождают от окислов азота, после чего большую его часть направляют на рециркуляцию, а меньшую – в реактор 4 второй ступени окисления. Продукт реакции с верха колонны 4 через сепаратор 5 (отделение оксидов азота) поступает в скруббер 6 для дополнительной отдувки воздухом от оксидов азота.

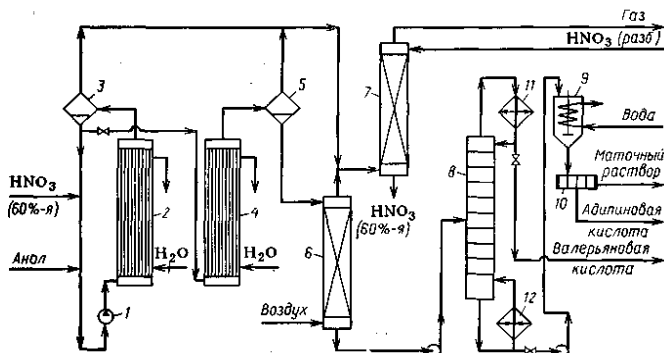


Рис. 59. Технологическая схема окисления циклогексанола в адипиновую кислоту:

- 1 – насос; 2, 4 – реакторы; 3, 5 – сепараторы; 6, 7 – скрубберы;
8 – вакуум-ректификационная колонна; 9 – кристаллизатор;
10 – центрифуга; 11 – дефлегматор; 12 – кипятильник

Отдувочный газ вместе с оксидами азота после сепараторов 3 и 5 поступает в скруббер 7, орошаемый слабой азотной кислотой, которая «укрепляется» до необходимой для окисления концентрации (60 %). Газ после этого скруббера подвергают санитарной очистке и сбрасывают в атмосферу.

Оксидат из скруббера 6 направляют в вакуум-ректификационную колонну 8, где отгоняется валериановая кислота. Кубовую жидкость колонны 8 охлаждают в кристаллизаторе 9, выпавшие кристаллы адипиновой кислоты отделяют от маточного раствора на центрифуге 10. Адипиновую кислоту подвергают дополнительной очистке перекристаллизацией.

Маточный раствор, содержащий смесь щавелевой, янтарной, глутаровой и части адипиновой кислот, разделяют далее различными методами (дробной кристаллизацией, экстракцией, переводом в сложные эфиры).

Как видно из приведенной схемы, двухстадийный метод окисления циклогексанола, полученного предварительно окислением циклогексана на отдельной технологической линии, представляет собой фактически трех-стадийный и достаточно сложный процесс. Поэтому сравнительно недавно была предложена другая схема промышленного производства, включающая одностадийное окисление циклогексана в адипиновую кислоту. Процесс включает окисление циклогексана воздухом, которое осуществляют в барботажной колонне в растворе уксусной кислоты при 80–100 °С в присутствии катализатора (ацетата кобальта) и промотора (ацетальдегида). При этом степень превращения циклогексана составляет 80–90 %, а селективность по адипиновой кислоте – 70–75 %.

4.1.2. Фталевые кислоты

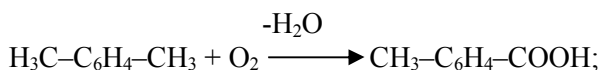
Среди ароматических дикарбоновых кислот наибольшее распространение в качестве мономеров получили терефталевая (п-фталевая) и изофталевая (м-фталевая) кислоты. Терефталевая кислота и ее диметилловый эфир (диметилтерефталат) используются для поликонденсации с гликолем при получении полиэтилентерефталата (ПЭТ). Этот крупнотоннажный полиэфир идет на производство волокна «лавсан», прозрачной бутылочной тары и пленки. Изофталевая кислота применяется в производстве ненасыщенных полиэфирных и алкидных смол для лакокрасочной продукции. Третий изомер фталевых кислот – о-фталевая кислота чаще используется в реакциях полимерообразования в виде ангидрида.

При синтезе фталевых кислот применяется традиционный метод каталитического окисления ксилолов в жидкой фазе в избытке исходного сырья в присутствии растворимых солей кобальта в качестве катализаторов. Окисление проводят воздухом под давлением, необходимым для поддержания смеси в жидком состоянии.

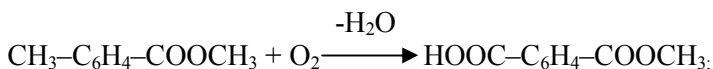
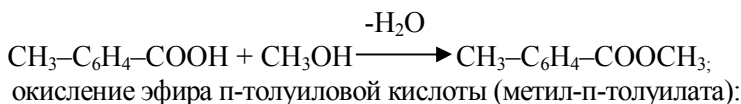
Особенностью окисления ксилолов, как и других полиметилбензолов, в этих условиях является то, что реакция завершается образованием монокарбоновой кислоты. Так, из *p*- и *m*-ксилолов получают соответственно лишь *p*- или *m*-толуиловые кислоты. Это связано с тем, что образовавшаяся карбоксильная группа сильно дезактивирует вторую метильную, препятствуя ее окислению. В более жестких условиях (260–280 °С) можно окислить и вторую метильную группу, но выход дикарбоновой кислоты составит всего 40–60 %. Решение проблемы было найдено в том, что, как оказалось, этерификация карбоксильной группы снимает ее дезактивирующее действие.

На этой основе разработан четырехстадийный метод получения диметилтерефталата, который наряду со свободной терефталевой кислотой может использоваться как мономер для синтеза ПЭТ в реакции поликонденсации с этиленгликолем. Метод включает следующие стадии:

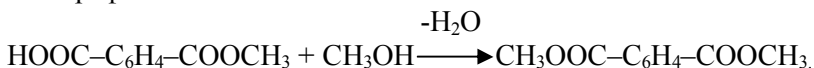
синтез *p*-толуиловой кислоты путем окисления *p*-ксилола воздухом:



этерификацию метанолом *p*-толуиловой кислоты с получением метил-*p*-толуилата:



этерификацию монометилового эфира с получением диметилтерефталата:



При разработке промышленного способа синтеза диметилтерефталата оказалось выгодным совмещать в одном реакционном аппарате стадии 1 и 3 окисления метил-п-толуилата и п-ксилола, а также стадии этерификации 2 и 4 п-толуиловой кислоты и монометилтерефталата. Технологическая схема производства диметилтерефталата по этому способу приведена на рис. 60.

Эфиры, выходящие из эфиризатора 7, подвергают вакуум-перегонке последовательно в аппаратах 8, 10 и 12, где разделяют продукты основных, побочных реакций и непревращенный м-п-толуилат.

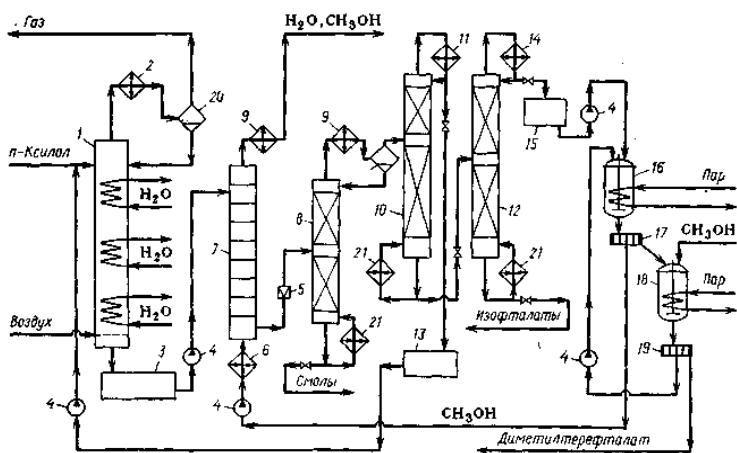


Рис. 60. Технологическая схема производства диметилтерефталата:

- 1 – окислительная колонна; 2 – холодильник; 3, 13, 15 – сборники;
- 4 – насосы; 5 – редукционный вентиль;
- 6 – испаритель-перегреватель; 7 – эфиризатор; 8 – испаритель;
- 9 – конденсатор; 10, 12 – ректификационные колонны;
- 11, 14 – конденсаторы-дефлегматоры; 16, 18 – автоклавы;
- 17, 19 – центрифуги; 20 – сепараторы; 21 – кипятильники

Полученный сырой диметилтерефталат отправляют для очистки на двухступенчатую кристаллизацию с предварительным растворением в автоклавах 16 и 18, последующим охлаждением и фильтрацией на центрифугах 17 и 19. Суммарный выход диметилтерефталата с учетом всех потерь составляет 85–90 %.

Если необходимо получить в качестве товарной продукции свободную терефталевую кислоту, то диметилтерефталат подвергают щелочному гидролизу водой с выделением и регенерацией метанола и дикарбоновой кислоты.

Синтез диметилизофталата и его перевод в свободную изофталевую кислоту, осуществляется так же, как и терефталевой.

В связи со сложностью и многостадийностью вышеописанного окислительного процесса многие годы продолжались разработки вариантов одностадийного окисления п- и м-ксилолов. В настоящее время такие методы реализованы в промышленности и даже вытесняют прежний многостадийный синтез изо- и терефталевых кислот через их диметилвые эфиры.

Общей характерной чертой одностадийных процессов окисления ксилолов является использование уксусной кислоты в качестве растворителя, кобальтовых или кобальт-марганцевых катализаторов и промоторов окисления (альдегиды или NaBr). Окисление проводят воздухом при 125–150 °С и давлении 4 МПа. Реактором служит барботажная колонна или аппарат с мешалкой. Тепло реакции отводят за счет испарения углеводородного сырья, воды и уксусной кислоты. Уксусную кислоту и катализатор после отделения продуктов окисления снова подают в реактор, но образующаяся вода замедляет реакцию. Поэтому ее необходимо удалять из системы циркулирующей уксусной кислоты.

Технологическая схема одностадийного процесса получения терефталевой (или изофталевой) кислоты путем окисления ксилола приведена на рис. 61.

В реакторе 1, куда подают п-ксилол, воздух, катализатор и рециркулирующую уксусную кислоту, протекает реакция окисления. Конденсат отделяют от воздуха в сепараторе 3 и возвращают в реактор. Реакционную массу (суспензию терефталевой кислоты в растворителе) фильтруют на центрифуге или фильтре 4, промыва-

ют свежей уксусной кислотой и отправляют на очистку. Ректификационные колонны 5 и 6 служат для очистки уксусной кислоты от воды и примесей, после чего ее отправляют на рециркуляцию.

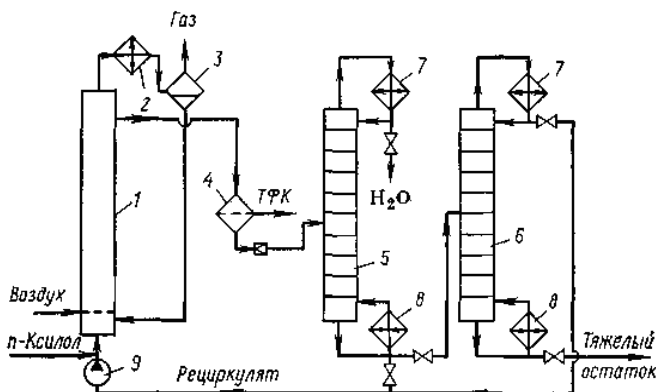


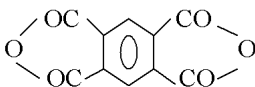
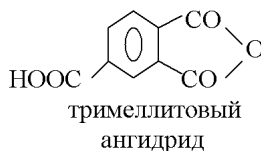
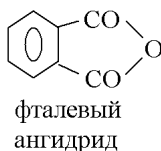
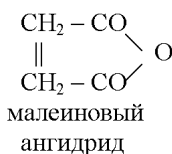
Рис. 61. Технологическая схема одностадийного синтеза терефталевой кислоты:

- 1 – реактор; 2 – холодильник; 3 – сепаратор; 4 – центрифуга;
5 – ректификационная колонна; 6 – колонна регенерации уксусной кислоты; 7 – дефлегматоры; 8 – кипятильники; 9 – насос

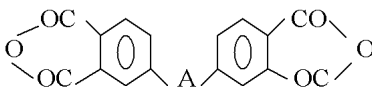
4.1.3. Ангидриды карбоновых кислот

В этой группе мономеров наиболее важными являются малеиновый и фталевый ангидриды. Они производятся в больших объемах и используются как полупродукты в промышленности органического синтеза и в качестве мономеров. В настоящее время большое значение приобрели также ангидриды ароматических три- и тетракарбоновых кислот: тримеллитовой, пиромеллитовой, дифенилоксидтетракарбоновой и др. Хотя они относятся к числу малотоннажных продуктов, но их роль в создании современных полимерных термостойких материалов очень велика.

Химическая структура указанных ангидридов соответствует формулам:



пиромеллитовый ангидрид

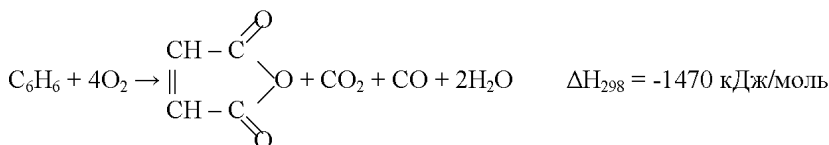


диангидриды дифенилтетра-
карбоновых кислот
где A = связь, O, SO₂, CH₂, C(CH₃)₂

Промышленный синтез этих мономеров базируется в основном на реакции газофазного гетерогенно-каталитического окисления углеводородного сырья. Как уже упоминалось, все процессы окисления характеризуются сильной экзотермичностью, что вызывает необходимость отвода большого количества тепла, которое утилизируется обычно для выработки водяного пара.

Малеиновый ангидрид широко используют в производстве ненасыщенных полиэфиров – основы современных отверждающихся лако-красочных покрытий. В основе технологии производства maleinического ангидрида лежат процессы газофазного окисления бензола. Его получают также как побочный продукт при производстве фталевого ангидрида.

Процесс окисления бензола описывается следующими уравнениями:



Нежелательной побочной реакцией является полное окисление (горение) сырья:



В процессе окисления концентрация бензола в исходной воздушной смеси не должна находиться в зоне концентраций, лежащих в области пределов взрываемости, т. е. в интервале 1,4–7,1 % (об.) при 25 °С. Процесс осуществляют в интервале 1,2–1,3 %, т. е. ниже этого предела.

Лучшим катализатором окисления бензола оказалась смесь оксидов ванадия и молибдена, которую обычно наносят на широкопористый Al_2O_3 . Катализатор часто модифицируют оксидами фосфора, титана, бора. Оптимальная область температур 350–400 °С, причем выход малеинового ангидрида, как правило, составляет 70–75 %.

Реакцию проводят при 80–180 °С и давлении 0,1–0,2 МПа в паровой фазе на стационарном слое катализатора при соотношении бензол: воздух, равном 1:30, что соответствует объемной концентрации бензола 1,2 %. Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 62.

Бензоловоздушная смесь подогревается в теплообменнике 1 до 120–150 °С и подается в реактор 4, представляющий собой трубчатый теплообменник. Продукты реакции проходят котел-утилизатор 3, теплообменник 1, который используется для подогрева исходной бензоловоздушной смеси, и холодильник 2. Далее они попадают в конденсатор-сепаратор 5, в котором происходит конденсация большей части малеинового ангидрида. Газы подвергают мокрой очистке в водном скруббере 6. Раствор малеиновой кислоты доводится в скруббере до концентрации 40 % (масс.), затем подается на испарение, дегидратацию и выделение ангидрида-сырца.

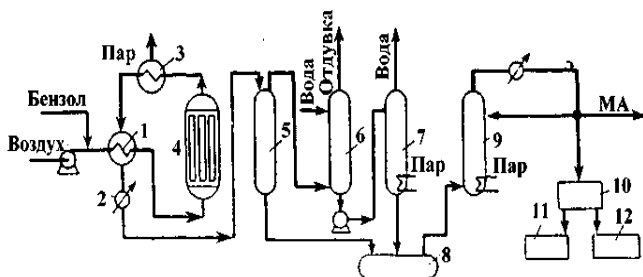
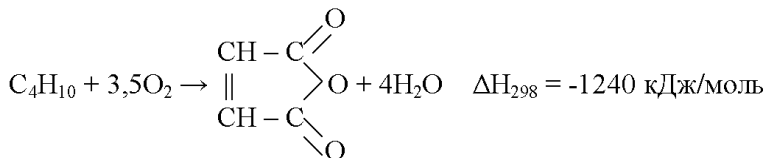
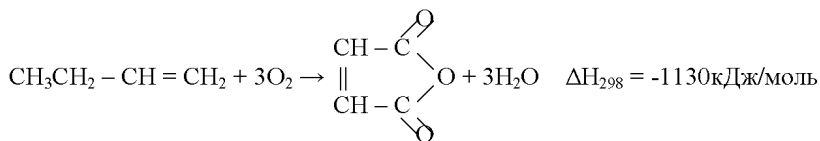


Рис. 62. Технологическая схема получения малеинового ангидрида фирмы «Сайнтифик дизайн»:

- 1 – теплообменник для подогрева сырья; 2 – холодильник;
3 – котел-утилизатор; 4 – реактор; 5 – конденсатор-сепаратор;
6 – водный скруббер; 7 – дегидратор; 8 – емкость для сырого малеинового ангидрида; 9 – ректификационная колонна;
10–12 – узел получения фумарной и яблочной кислот

Степень конверсии бензола за один проход составляет 95 %, а селективность по малеиновому ангидриду – 67 %, что соответствует выходу (за проход) 64 %.

В последнее время получил развитие другой способ синтеза малеинового ангидрида – окисление н-бутенов или бутана, которые дешевле бензола и содержат то же число атомов углерода, что и в малеиновом ангидриде. Это выгоднее, т. к. в случае бензола происходит сгорание двух атомов углерода с образованием двух молей CO_2 . Реакции окисления этого сырья соответствуют следующим уравнениям:

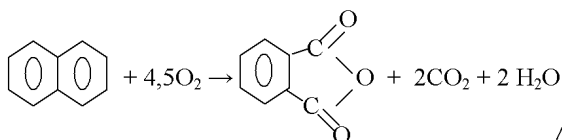


Лучшим катализатором в этих процессах является V_2O_5 , промотированный фосфатами. Процесс ведут при 440–500 °С аналогично синтезу малеинового ангидрида из бензола. Селективность по целевому продукту в этих процессах несколько ниже и не превышает 50 %.

Фталевый ангидрид – это исходный мономер для производства алкидных смол, образующихся в процессе его поликонденсации с глицерином, пентаэритритом и другими многоатомными спиртами. Кроме того, фталевый ангидрид – полупродукт для получения пластификаторов, репелентов (препараты для отпугивания комаров и гнуса), красителей.

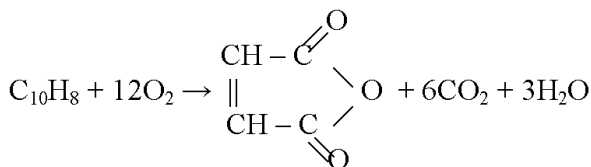
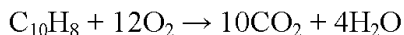
Сырьем для промышленного получения фталевого ангидрида служат нафталин или о-ксилол, которые подвергают гетерофазному окислению кислородом воздуха в присутствии стационарного или кипящего слоя катализатора. При этом окисление сырья протекает согласно уравнениям:

Окисление нафталина:

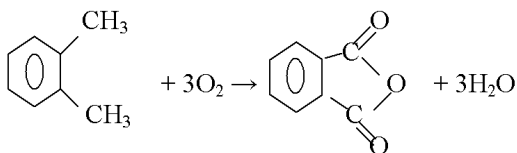


$$\Delta H_{298} = -1790 \text{ кДж/моль}$$

Побочные реакции:



Окисление о-ксилола:



$$\Delta H_{298} = -1780 \text{ кДж/моль}$$

Окисление о-ксилола также сопровождается реакциями образования малеинового ангидрида и полного сгорания сырья. Условия окисления нафталина и о-ксилола аналогичны. Парофазное окисление сырья проводится в трубчатых реакторах, имеющих несколько тысяч трубок, заполненных катализатором. Отвод тепла осуществляется жидким теплоносителем (расплавом солей нитрит-нитрат или эвтектической смесью натрия и калия), находящимся в межтрубном пространстве. В качестве катализаторов окисления используют пентаоксид ванадия и диоксид титана. Окисление проводят при 350–400 °С избытком воздуха при мольном отношении воздух : углеводород между 60 и 120, т. е. ниже нижнего предела области воспламенения.

При производстве фталевого ангидрида образуется большое количество газов. Основным методом выделения фталевого ангидрида является десублимация, осуществляемая в теплообменниках с ребристыми трубами, обтекаемыми в поперечном направлении газовой смесью. Таким образом удается осадить на трубах до 99,5 % твердого фталевого ангидрида, находящегося в реакционном потоке. Выход фталевого ангидрида при окислении о-ксилола составляет 75–80 %, а при окислении нафталина – 85–88 %.

Одна из схем производства фталевого ангидрида из нафталина изображена на рис. 63.

Расплавленный нафталин при ≈ 100 °С подают в испаритель 2, имеющий несколько колпачковых тарелок. Туда же вводят часть воздуха (предварительно подогретого в аппарате 1), который насыщается парами нафталина до концентрации 8–10 %, что превышает верхний предел взрываемости. Остальной воздух нагревают в теплообменнике 3 горячим реакционным газом,

смешивают с воздухом, насыщенным парами нафталина, и подают смесь в трубчатый реактор 4. Реактор охлаждается теплоносителем (расплавом солей). При этом аккумулированное теплоносителем реакционное тепло используется для выработки пара в котле-утилизаторе 5. Горячие реакционные газы, выходящие из реактора, охлаждают затем в теплообменниках 3 или 6 (в разных схемах) и далее поступают в один из двух сменных конденсаторов 7 с ребристыми трубами, охлаждаемыми маслом; фталевый ангидрид отлагается на трубах в твердом виде.

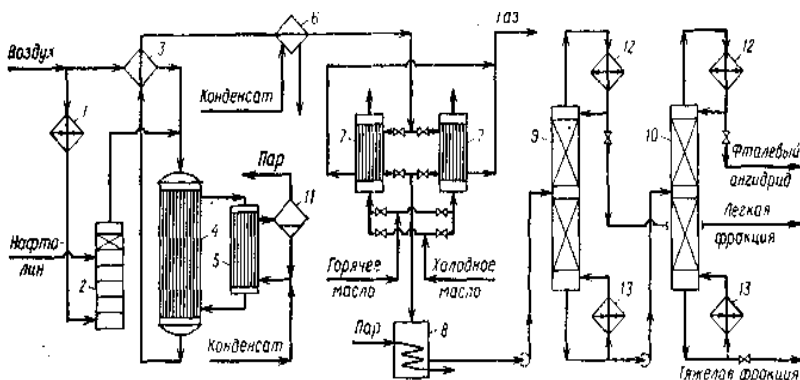


Рис. 63. Технологическая схема получения фталового ангидрида из нафталина:

- 1 – подогреватель; 2 – испаритель; 3, 6 – теплообменники;
4 – реактор; 5 – котел-утилизатор; 7 – конденсаторы; 8 – емкость;
9, 10 – ректификационные колонны; 11 – паросборники;
12 – дефлегматоры-конденсаторы; 13 – кипяильники

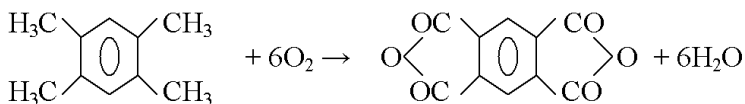
По мере накопления его расплавляют (предварительно переключив реакционный поток на второй конденсатор 7) и собирают в промежуточную емкость 8, а затем отправляют на очистку в систему двух ректификационных колонн 9 и 10. Легкий погон колонны 9 и тяжелый кубовый остаток колонны 10 сжигают. Целевой очищенный фталевый ангидрид отводят через конденсатор 12.

В настоящее время существуют также технологические схемы для жидкофазного окисления о-ксилола, где удается повысить выход фталевого ангидрида до 90 %.

Пиромеллитовый ангидрид относится к группе диангидридов тетракарбоновых кислот, которые при двухстадийной поликонденсации с ароматическими диаминами образуют ряд полимеров, называемых полигетероариленами, цепи которых содержат гетероциклы, конденсированные с ароматическими ядрами. Эти полимеры отличаются исключительно высокой термостойкостью; полимерные материалы на их основе (пленки, покрытия, стекло- и углепластики) могут эксплуатироваться без потери прочности при температуре около 500 °С. Кроме того, они огнестойки, т. е. применимы в пожароопасных условиях.

Пиромеллитовый ангидрид служит мономером для синтеза термостойких полиимидов, применяемых для производства термостойких пленок и волокон, востребованных в высокотехнологичных отраслях: авиа- и машиностроении, ракетной и военной технике.

В промышленности пиромеллитовый ангидрид производят методом паро- или жидкофазного каталитического окисления дуrolа (1, 2, 4, 5-тетраметилбензола). Сырьем для самого дуrolа служат фракции C₉-C₁₀ каталитического риформинга и фракции разгонки каменноугольной смолы. Процесс окисления описывается следующим уравнением:



При жидкофазном окислении дуrolа в качестве окислителей применяют азотную и хромовую кислоты, перманганат калия, хлор, сернистый ангидрид. Поскольку жидкофазное окисление проводят в водных растворах, первичными продуктами превращения является пиромеллитовая кислота, которая далее подвергается очистке и последующей дегидратации для перевода ее в диангидрид.

Имеется промышленный вариант жидкофазного производства пиромеллитового диангидрида окислением дуrolа кислородом воздуха в присутствии катализаторов: ацетатов кобальта, солей церия. В качестве инициаторов окисления используют бромид натрия и тетрабромэтан. Окисление протекает в среде уксусной кислоты при температурах 140–230 °С. Недостатком описанного метода является высокотемпературная коррозия реактора агрессивной реакционной системой.

Разработан также двухстадийный способ получения пиромеллитовой кислоты. На первой стадии дуrol окисляют воздухом под давлением 1,5 МПа при 165–170 °С в присутствии стеарата кобальта до получения оксидата с кислотным числом 250–300. На второй стадии оксидат дуrolа доокисляют 17–20 %-ной азотной кислотой в титановом автоклаве. Выход пиромеллитовой кислоты составляет 80–85 %, далее ее дегидратируют до ангидрида.

Более распространенным промышленным способом получения непосредственно пиромеллитового ангидрида является газофазный процесс каталитического окисления дуrolа воздухом при температуре 410–450 °С в присутствии различных катализаторов, основой которых служит пентоксид ванадия V_2O_5 . В продуктах реакции парофазного окисления дуrolа кроме пиромеллитового диангидрида содержится ряд соединений как неполного окисления дуrolа, так и его более глубокого окисления. Выход целевого продукта – пиромеллитового ангидрида составляет 65–75 %.

В связи с дефицитом дуrolа разработаны другие методы получения пиромеллитового диангидрида на основе ксилолов, псевдокумола (1, 2, 5- триметилбензола) и антрацена.

4.1.4. Дихлорангидриды кислот

Дихлорангидриды кислот используют в реакции поликонденсации взамен свободных кислот в тех случаях, когда активность последних недостаточна для эффективной реакции полимерообразования. Поскольку дихлорангидриды значительно более активны, удастся проводить поликонденсацию при более

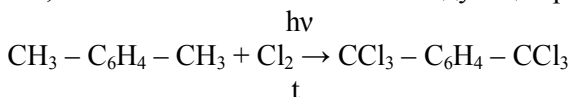
мягких условиях (при комнатной температуре), избежать протекания побочных реакций и получить полимеры с более высокой молекулярной массой.

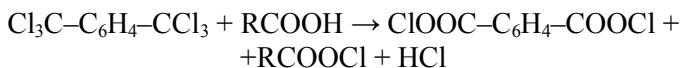
К этой группе полимеров относятся дихлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот и угольной кислоты.

Дихлорангидриды изо- и терефталевой кислот $\text{Cl(O)C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C(O)Cl}$ применяются в реакции поликонденсации с ароматическими диаминами для получения полностью ароматических полиамидов, играющих большую роль в создании термостойких и высокопрочных волокон и пленок, теплостойкость которых составляет 350–400 °С. К ним относится, например, волокно «кевлар», на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и п-фенилендиамина, выпускаемое в США и имеющее температуру плавления 390 °С. Кроме того, оно обладает высокой прочностью, негорючестью и используется для изготовления пуленепробиваемых жилетов, касок, спортивного инвентаря. Его аналог м,м-строения на основе изофталойлхлорида и м-фенилендиамина под названием «номекс» (США) или «фенилон» (СССР, г. Кустанай) существенно превосходит «найлон-6,6» по теплостойкости (его температура плавления 330 °С), устойчивости к радиации и к термоокислительной деструкции. Высокая прочность и износостойкость позволяет применять это волокно в качестве корда при изготовлении шин самолетов и большегрузных машин.

Сами ароматические дикарбоновые кислоты недостаточно активны по отношению к диаминам ароматического строения. Именно поэтому их переводят в значительно более активную форму хлорангидридов.

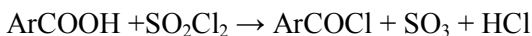
В промышленности реализовано несколько методов получения хлорангидридов дикарбоновых кислот. Наиболее эффективны два процесса синтеза: на основе ксилолов или соответствующих дикарбоновых кислот. Если в качестве сырья используется ксилолы, то схема синтеза включает следующие реакции:





На первой стадии проводится исчерпывающее хлорирование ксилолов в боковые цепи в паровой фазе под действием УФ-облучения. Затем образовавшиеся трихлорметильные производные на второй стадии омыляют карбоновой кислотой, получая два хлорангидрида и HCl. Реакцию проводят в присутствии катализатора (хлориды железа или цинка) при 150 °С или в его отсутствие при более высокой температуре – 270–330 °С.

Другой метод синтеза дихлорангидридов предполагает прямое хлорирование соответствующих дикарбоновых кислот в избытке жидкого тионилхлорида (дихлорангидрида серной кислоты):



Достоинством этого процесса является то обстоятельство, что побочными продуктами являются газообразные вещества, легко удаляющиеся при перегонке хлорангидрида. Это облегчает выделение целевого продукта после реакции путем ректификации расплава дихлорангидрида.

Дихлорангидрид угольной кислоты Cl–C(O)–Cl (фосген) применялся в годы первой мировой войны в качестве боевого отравляющего вещества, вызывающего удушье. Его смертельная концентрация составляет от 3,2 мг/л при экспозиции 1 мин. Теперь он используется в качестве полупродукта при синтезе изоцианатов, а также как мономер в реакции поликонденсации с бисфенолами для получения поликарбонатов. В частности, на его основе при взаимодействии с п,п'-(дифенилол)-пропаном (бисфенолом–А) производят полиэфир под маркой «лексан» (США), «макролон» (Германия), являющийся на сегодняшний день наилучшим органическим стеклом – прочным, погодоустойчивым, долговечным пригодным для любых видов механической обработки.

Фосген получают в промышленности прямым взаимодействием хлора и оксида углерода в присутствии активированного угля в качестве гетерогенного катализатора:

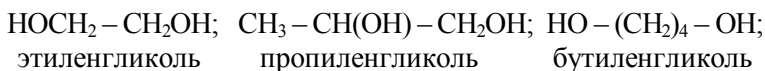


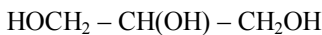
Реакция является экзотермической и вследствие этого равновесие при повышении температуры смещается влево. Равновесие практически полностью смещается вправо при температуре около 200–250 °С. Для отвода выделяющегося тепла процесс проводят в трубчатом реакторе, в трубках которого на активированном угле происходит образование фосгена, а в межтрубном пространстве циркулирует вода, являющаяся хладагентом. Образовавшийся фосген из катализата удаляется путем конденсации при охлаждении водой или рассолом. Остатки фосгена удаляются путем абсорбции.

4.2. Гидроксисодержащие мономеры

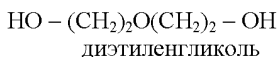
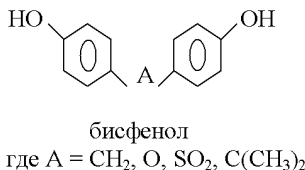
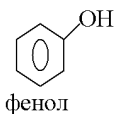
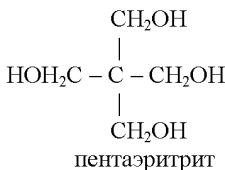
Наиболее важными мономерами с функциональными группами –ОН в молекуле являются ди- и полифункциональные гидроксипроизводные: гликоли, глицерин, пентаэритрит, фенолы и бисфенолы. Они участвуют во многих реакциях поликонденсации: с дикарбоновыми кислотами (и их производными) они образуют большую группу полиэфиров; при их взаимодействии с диизоцианатами получают полиуретаны; поликонденсацией фенолов с формальдегидом синтезируют фенольно-формальдегидные смолы. К этой же группе мономеров относятся используемые в синтезе полиуретанов ди- и триэтилен- и пропилен гликоли, а также их низкомолекулярные (м.м. = 350–500) олигомерные аналоги, которые получают подобно этиленгликолю, путем гидратации этилен- или пропиленоксидов.

Химическая структура этих мономеров соответствует формулам:





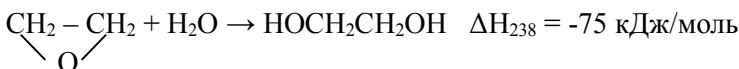
глицерин



4.2.1. Гликоли

Этиленгликоль. Большая часть производимого в мире этиленгликоля используется для получения полиэтилентерефталата (ПЭТ-полимера), который идет на производство волокна «лавсан» («терилен»), прозрачный бутылочной тары и пленки. Его применяют также в производстве полиуретанов и алкидных смол. До 40% производимого этиленгликоля используют для производства антифризов («тосол» и другие).

Основным промышленным способом получения этиленгликоля является гидратация этиленоксида в присутствии кислотного катализатора (H₂SO₄ и др.):



Процесс получения этиленоксида включает следующие стадии: гидратацию этиленоксида; нейтрализацию кислого катализатора; перегонку и ректификацию гликоля.

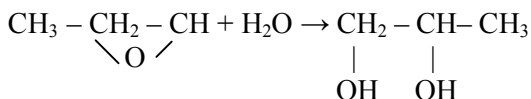
Гидратацию этиленоксида водой проводят при 150–200 °С, 1,5–2,0 МПа и соотношении вода:этиленоксид, равном 20:1. Большой избыток воды необходим для того, чтобы снизить долю образования побочных продуктов – олигоэтиленгликолей.

После завершения реакции кислотный катализатор нейтрализуют содой или щелочью. При продолжительности реакции 1 ч достигается селективность по этиленгликолю ~ 90 %, выход диэтиленгликоля составляет ~ 10 % и триэтиленгликоля – 0,5 %.

Водный раствор гликолей концентрируется в каскаде выпарных аппаратов, работающих при уменьшающемся давлении от первого к последнему аппарату от 0,6 до 0,1 МПа. Гликоли получают удалением воды в колонне, работающей под вакуумом. Далее гликоли разделяют в нескольких колоннах.

Пропиленгликоль (пропандиол-1,2 или 1,2-дигидроксипропан) применяют для производства полиэфирных и алкидных смол. Практически полное отсутствие токсических свойств позволяет применять пропиленгликоль и полипропиленгликоли в пищевой, парфюмерной, фармацевтической промышленности.

Основным промышленным способом получения пропиленгликоля является гидратация пропиленоксида в жидкой фазе при мольном соотношении вода:пропиленоксид, равном ~15; при 170–200 °С и 2 МПа; в отсутствие катализатора селективность процесса 80–85 % по отношению к оксиду:



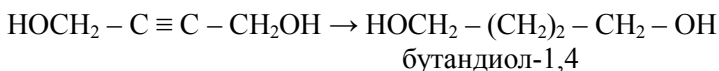
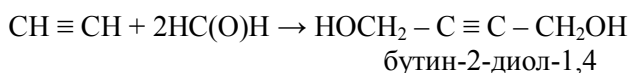
Помимо целевого продукта образуются значительные количества ди- и трипропиленгликолей. Селективность по монопропиленгликолю зависит от отношения вода:пропиленоксид на стадии гидратации. При увеличении этого отношения от 5 до 25 содержание монопропиленгликоля в смеси продуктов реакции возрастает с 63 до 91 %.

Гидратацию осуществляют в непрерывном режиме в реакторе трубчатого типа с рубашкой для отвода тепла реакции; продолжительность пребывания реакционной смеси в реакторе гидратации при температуре 200 °С и 1,5 МПа составляет 30 мин. В качестве катализатора гидратации могут быть использованы соединения фосфора и азота.

Каталитическую гидратацию пропиленоксида можно проводить также в присутствии небольших количеств щелочи или серной кислоты. Содержание дипропиленгликоля и полигликолей не превышает 1,5–2,0 %.

Бутиленгликоль (бутандиол-1,4) – это мономер для синтеза полибутилентерефталата, являющегося современным термопластом для изготовления пластмассовых изделий и деталей, отличающихся долговечностью, тепло- и износостойкостью. Кроме того бутиленгликоль используют в производстве полиуретанов и пластификаторов.

Основным промышленным способом получения бутандиола-1,4 является синтез из ацетилена и формальдегида. Этот метод был разработан В. Репе в Германии во время Второй мировой войны для получения бутадиена дегидратацией бутандиола-1,4. Процесс включает стадии образования бутиндиола 1,4 и его последующего гидрирования в бутандиол:

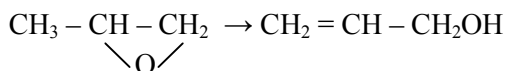


Первую стадию синтеза – взаимодействие ацетилена с формальдегидом проводят в присутствии катализатора – ацетиленида меди, нанесенного на силикат магния. Высокая активность катализатора в целевой реакции позволяет избежать нежелательного образования полимера ацетилена – купрена. Реакцию проводят при атмосферном давлении и 95 °С в непрерывном реакторе. Свежий и рециркулируемый ацетилен вводят под давлением в

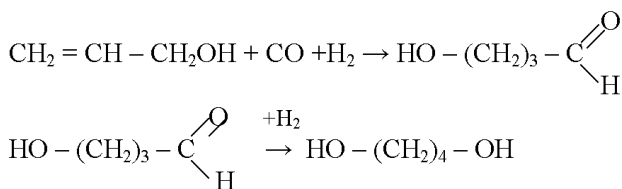
реактор одновременно с разбавителем – азотом. Эта смесь проходит через водный раствор формальдегида. Непрореагировавший ацетилен и азот непрерывно удаляются и перед рециклом компримируются. Продукты реакции отводят из верхней части реактора в жидком виде, и их основное количество поступает на центрифугу, где отделяют катализатор, который затем возвращают в реактор вместе со свежим формалином. Бутиндиол в виде 35 %-ного водного раствора выделяют ректификацией.

Дальнейшую стадию гидрирования бутиндиола проводят в два этапа. Первый этап осуществляется в реакторе с мешалкой при 50–60 °С и 1,4–2,0 МПа в присутствии никеля Ренея и ацетата меди. Полученная реакционная смесь направляется во второй реактор, заполненный стационарным слоем катализатора. Процесс протекает при 120–140 °С и 14–20 МПа. Катализатор включает никель, медь и марганец, нанесенные на оксид алюминия. Бутандиол выделяют ректификацией.

Кроме процесса Реппе были разработаны и другие методы синтеза бутиленгликоля на основе пропилена. Одним из них является осуществленный в России процесс получения бутандиола через аллиловый спирт, который получают путем изомеризации пропиленоксида:



Аллиловый спирт подвергают реакции гидроформилирования с последующим гидрированием образующегося при этом 4-гидроксимасляного альдегида:



Процесс получения бутандиола-1,4 из пропилена через аллиловый спирт имеет ряд преимуществ по сравнению с другими процессами, в т. ч. и с методом Реппе.

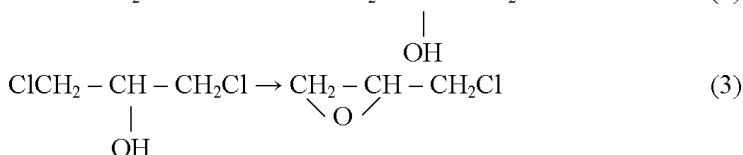
4.2.2. Глицерин

Глицерин (пропантриол-1,2,3) является мономером для глифталевых смол – основы лакокрасочных материалов. Он используется также для изготовления нитроглицериновых порохов, косметических и медицинских препаратов.

Глицерин находится в жирах (растительных и животных) в виде сложных эфиров с высшими кислотами (алифатическими и непредельными). Их гидролиз с одновременным получением глицерина и мыла был первым и остается до сих пор главным способом производства глицерина.

Приобрели промышленное значение и синтетические методы получения глицерина. Первый из них – хлоргидринный был разработан только в середине XX века. Этот хлорный метод синтеза, несмотря на его недостатки (затраты хлора и щелочи, а также большой объем сточных вод), сохраняет свое значение до настоящего времени.

Исходным сырьем для этого синтеза является фактически пропилен, который подвергают сначала хлорированию (1) с получением аллилхлорида. Затем аллилхлорид взаимодействует с хлорноватистой кислотой HOCl ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$), давая дихлоргидрин глицерина (2) который, в свою очередь, дегидрохлорируется с образованием эпихлоргидрина (3):



Образующийся эпихлоргидрин подвергается затем гидролизу до глицерина. На рис. 64 представлена технологическая схема последней стадии синтеза – щелочного гидролиза эпихлоргидрина до глицерина, который протекает по реакции

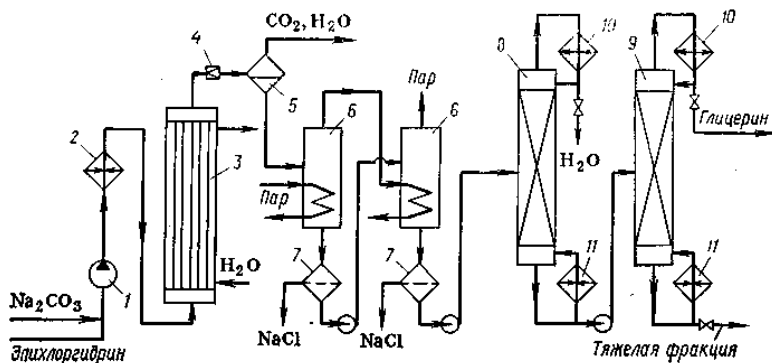
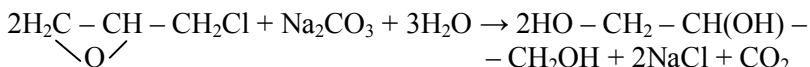


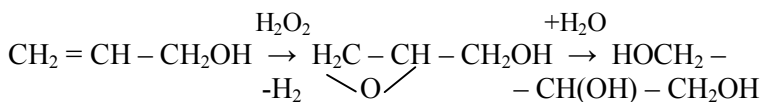
Рис. 64. Технологическая схема получения глицерина из эпихлоргидрина:

- 1 – насос; 2 – подогреватель; 3 – реактор; 4 – дроссельный вентиль;
 5 – сепаратор; 6 – выпарные кубы; 7 – фильтры; 8 – колонна отгонки воды;
 9 – колонна отделения тяжелой фракции;
 10 – конденсатор-дефлегматор; 11 – кипятильник

Эпихлоргидрин и 5–6%-ный раствор Na₂CO₃ эмульгируют в насосе 1, где смесь сжимает до 0,6–1,0 МПа, и закачивают ее через подогреватель 2 в трубчатый реактор 3, где образуется глицерин и в качестве побочных продуктов – его простые эфиры. Затем реакцию смесь дросселируют в клапане 4 до атмосферного давления, а в сепараторе 5 отделяют газопаровую фазу (CO₂ и пары воды) от жидкой (водный раствор глицерина, его эфиров, NaCl и непревращенного Na₂CO₃).

Из этого раствора выпаривают воду в выпарных кубах 6 и 7. После каждого из них жидкость проходит фильтры 7, где отделяется NaCl. Глицерин после выпаривания воды подвергают вакуум-ректификации в колонне 8 для отделения остатков воды и в колонне 9 для удаления высококипящих эфиров глицерина, остающихся в кубе. Дистиллят последней колонны подвергают обесцвечиванию активным углем.

Существует также бесхлорный способ синтеза глицерина, при котором не расходуется хлор и не образуется большого количества отходов (HCl, Na₂CO₃, CO₂ и др.) и сточных вод. Исходным продуктом служит аллиловый спирт, который в водном растворе перекиси водорода дает глицидиловый спирт. Последний во второй стадии синтеза гидролизует в глицерин:



Этот способ реализован в промышленности и успешно конкурирует с хлоргидринным методом.

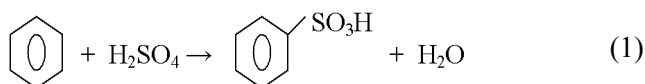
4.2.3. Фенол

Фенол и его гомологи – о-, м- и п-крезолы и ксиленолы служат мономерами в реакции поликонденсации с формальдегидом, которая приводит к образованию фенольно-формальдегидных смол. Наиболее востребованным является фенол, применяемый не только в качестве мономера, но и полупродукта промышленности органического синтеза.

Еще в начале XX в. фенол получали только в процессе высокотемпературного коксования каменного угля, сопровождающимся образованием кокса и каменноугольной смолы, из которой выделяли фенол и его гомологи. Однако развитие химических производств потребовало разработки более производительных методов получения фенола.

Первым синтетическим процессом получения фенола был сульфатный способ, который не потерял своего значения и в настоящее время. Он основан на использовании в качестве сырья бензола и включает несколько стадий: сульфирование с получением бензолсульфокислоты, ее щелочное плавление до фенолята натрия и последующее выделение фенола нейтрализацией фенолята кислотами. В этом процессе реализуются следующие реакции:

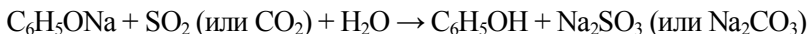
Сначала получают бензолсульфокислоту:



Сульфирование бензола осуществляют пропуская его через концентрированную серную кислоту при 150 °С. Образующаяся бензолсульфокислота нейтрализуется сульфатом натрия (реакция 2), выделяющимся на последующей стадии щелочного плавления (при 335–340 °С) натриевой соли бензолсульфокислоты (реакция 3):



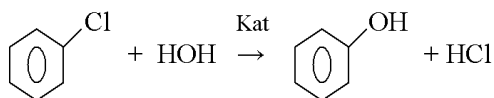
Для выделения свободного фенола из образовавшегося при щелочном плавлении фенолята натрия используют SO_2 и пары воды, являющиеся побочными продуктами реакции 3. Для нейтрализации фенолята натрия может использоваться также двуокись углерода (CO_2), которая является кислотой более сильной, чем фенол:



Достоинством этого способа является простое аппаратное оформление, чистота получаемого фенола, практически не содержащего серы, и высокий выход продукта – более 90 %.

Однако большой расход серной кислоты и щелочи, как и образование больших объемов сточных вод, содержащих соли, является существенным недостатком этого метода.

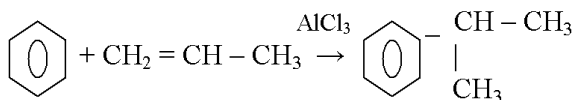
Наряду с вышеописанным методом были разработаны «хлорные» методы синтеза фенола. При этом для производства фенола использовалась реакция гидролиза хлорбензола под действием водной щелочи или перегретого пара:



Однако необходимость использования хлорсодержащих реагентов (хлора, хлористого водорода) при получении исходного хлорбензола создает определенные трудности для технологии, в которой «бесхлорные» методы всегда предпочтительнее «хлорных».

Указанных недостатков лишен так называемый кумольный метод синтеза, разработанный советскими химиками П.Г. Сергеевым, Р.Ю. Удрисом и Б.Д. Кружаловым и внедренный в производство в 1949 г. в г. Дзержинске. Этот способ является в настоящее время наиболее экономичным и вытесняет все остальные.

Кумольный метод базируется на использовании в качестве сырья бензола и пропилена, при взаимодействии которых образуется кумол (изопропилбензол) по реакции Фриделя-Крафтса:



Последующее окисление кумола воздухом приводит к образованию его гидроперекиси, которая разлагается под действием серной кислоты с образованием фенола и ацетона:

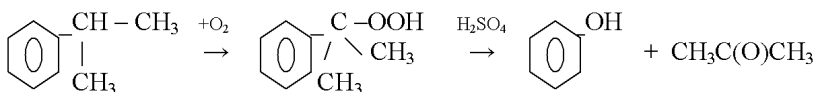


Схема первой стадии процесса, т.е. синтеза кумола показана на рис. 65.

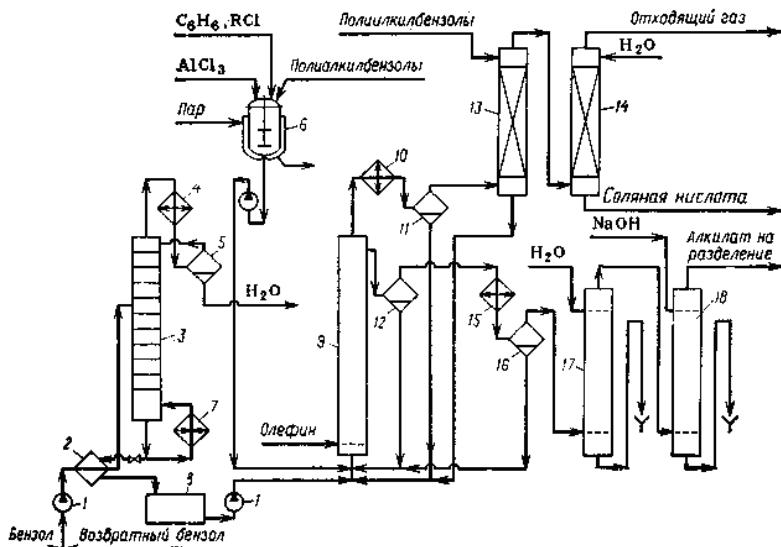


Рис. 65. Технологическая схема производства изопропилбензола:

- 1 – насосы; 2 – теплообменник; 3 – колонна осушки;
 4, 10 – конденсаторы; 5 – сепаратор; 6 – аппарат для получения каталитического комплекса; 7 – кипятыльник; 8 – сборник;
 9 – алкилятор; 11 – газоотделитель; 12, 16 – сепараторы;
 13 – абсорбер; 14 – водяной скруббер; 15 – холодильник;
 17, 18 – промывные колонны

Как видно из рисунка технологическая линия включает выносные узлы предварительной осушки исходного бензола азеотропной ректификацией (колонна 3) и приготовления жидкого катализатора (6). Осушенный бензол из куба колонны 3 через

сборник закачивается в реактор 9, который представляет собой барботажную колонну, заполненную жидким катализатором. Туда же поступает и пропилен. Реакция алкилирования протекает при 40–60 °С в течение ~ 50 мин.

Образовавшаяся реакционная масса стекает через боковой перелив в сепаратор 12, где алкилат отделяется от более тяжелого катализатора, который возвращают в низ реактора 9. Алкилат через холодильник 15 и сепаратор 16 поступает на очистку в противопоточные колонны 17 и 18, где он отмывается водой, а затем щелочью. После этого алкилат подается на разделение в несколько непрерывно действующих ректификационных колонн, где целевой продукт (кумол) отделяют от непрореагировавшего бензола, его гомологов, воды и побочных продуктов осмоления.

Вторая стадия процесса синтеза фенола, где полученный кумол претерпевает окисление до гидроперекиси, которая затем подвергается кислотному разложению, проводится в технологической линии, схема которой представлена на рис. 66.

Свежий и оборотный кумол, а также очищенный и подогретый воздух подается в тарельчатую реакционную колонну 1, где поддерживается температура 105–120 °С. Продукт окисления (оксидат), содержащий до 30 % гидропероксида, с низа колонны 1 поступает (после теплообменника 4) в колонну 6 на вакуум-ректификацию для концентрирования. С верха колонны 6 отводится непрореагировавший кумол, который возвращают на окисление, а из ее куба выводят жидкость, содержащую 70–75 % гидропероксида, а также побочные продукты и остатки кумола. Гидроперекись разлагают затем в узле 7 серной кислотой. Заключительная стадия выделения целевого фенола состоит в ректификации продукта кислотного разложения в колоннах 8–11 для отделения побочных продуктов и очистки фенола. При этом в колонне 8 отгоняется ацетон, а в колонне 11 – фенол.

Достоинством кумольного метода является небольшой расход дешевого сырья и одновременное получение двух товарных продуктов – фенола и ацетона.

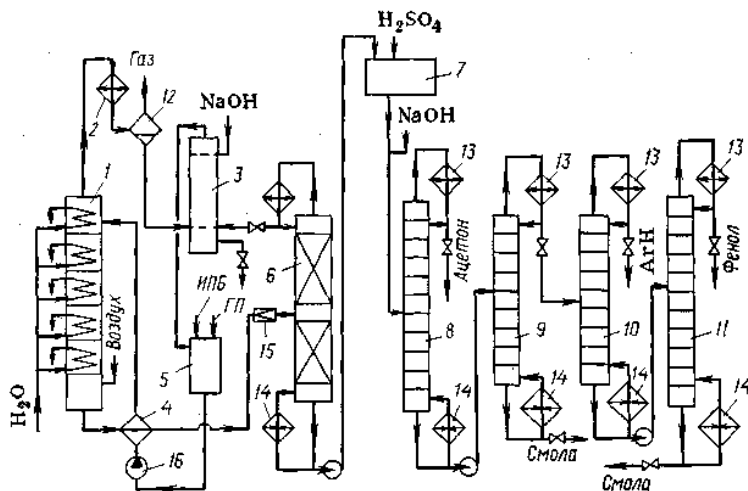


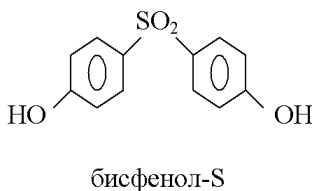
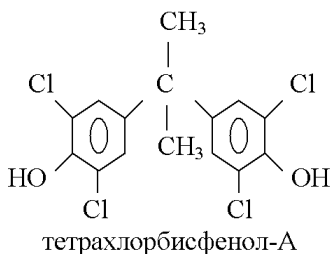
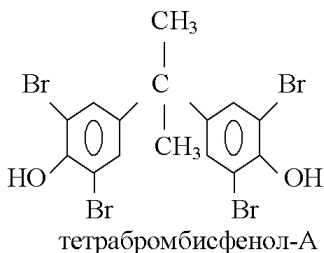
Рис. 66. Технологическая схема кумольного метода получения фенола и ацетона:

- 1 – реакционная колонна; 2 – холодильник; 3 – промыватель-сепаратор; 4 – теплообменник; 5 – сборник; 6, 8-11 – ректификационные колонны; 7 – узел кислотного разложения гидропероксида; 12 – сепаратор; 13 – дефлегматоры; 14 – кипяtilьники; 15 – дроссельный вентиль; 16 – насос

4.2.4. Бисфенолы

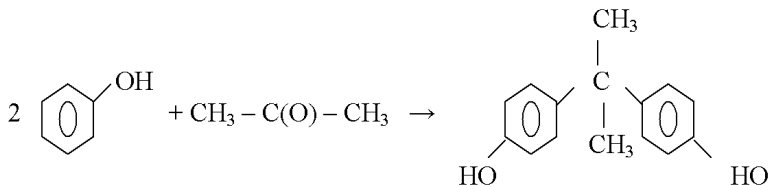
Бисфенолы – типичные мономеры для реакции поликонденсации. Они используются для производства поликарбоната (органического стекла) при поликонденсации с дихлорангидридом угольной кислоты (фосгеном), эпоксидных смол при взаимодействии с эпихлоргидрином, а также фенопластов при поликонденсации с формальдегидом. В эту группу мономеров входит дифенилолпропан (2,2-бис-(4-гидроксифенил)-пропан, бисфенол-А или «диан»), его полностью галоидированные в феноленовые циклы производные, а также 4,4'-бис-(4-гидроксифенил)-сульфон (бисфенол-S).

Химическая структура этих мономеров соответствует следующим формулам:



Среди них наиболее употребительным высокотоннажным продуктом является бисфенол-А, используемый для получения диановых эпоксидных смол и поликарбоната – органического стекла последнего поколения, выпускаемого под фирменными названиями «дифлон» (Россия), «лексан» (США), «макролон» (Германия) и др.

Бисфенол-А получают в промышленности путем конденсации фенола с ацетоном по реакции



Процесс синтеза осуществляют в присутствии кислотного катализатора (HCl , H_2SO_4), который активируется промотором (соединения двухвалентной серы, например, меркаптаны) при температуре 30–80 °С. Для увеличения скорости реакции фенол берут в избытке от стехиометрического количества. С этой же целью используют избыток кислоты (4–7 молей на 1 моль ацетона) и добавляют в реакционную массу растворители, не смешивающиеся с водой (толуол или ксилолы). В этих условиях в непрерывном процессе синтеза выход бисфенола-А составляет 90 % при времени контакта реагентов 20 мин.

Выделение бисфенола-А из реакционной массы проводят, используя способность бисфенола-А образовывать с фенолом аддукт (нестойкий продукт присоединения), который для очистки кристаллизуют, а затем разлагают термически с последующей отгонкой фенола или путем воздействия растворителем (керосин, лигроин, гексан), который хорошо растворяет фенол, но не растворяет бисфенол.

Принципиальная технологическая схема получения бисфенола-А приведена на рис. 67.

Смесь фенола, метилмеркаптана, ацетона и HCl подают через смеситель 1 в реактор первой ступени 2. Затем реакционная смесь поступает в реактор второй ступени 3, в который подают также часть свежего ацетона. В первом реакторе поддерживают температуру 50 °С, во втором – 62 °С. По окончании реакции (примерно через 30 мин) полученные продукты направляют в ректификационную колонну 4 для отгонки легкой фракции (HCl , метилмеркаптана, воды и части фенола).

Сконденсировавшую легкую фракцию собирают в сепараторе 5, из которого продукт, содержащий воду с примесью фенола и хлорида водорода, подают для разгонки в колонну 6, а газообразный хлорид водорода и метилмеркаптан возвращают в реактор.

Оставшуюся после отгонки легкой фракции смесь (бисфенол-А, фенол и побочные продукты) после подогрева подают в ректификационную колонну 11 для отгонки основной массы. Сконденсировавшийся фенол через сборник 10 возвращают в реактор. Следы фенола удаляют паром в колонне 9. Полученный бисфенол-А

гранулируют в грануляторе барабанного типа 8 и упаковывают. Выход бисфенола-А по этому методу составляет 96 %.

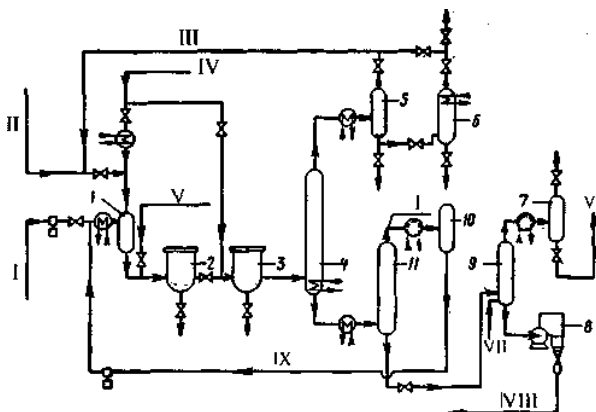


Рис. 67. Принципиальная технологическая схема получения бисфенола-А:

1 – смеситель; 2 – реактор первой ступени; 3 – реактор второй ступени; 4, 6, 9, 11 – ректификационные колонны; 5 – сепаратор; 7, 10 – сборники; 8 – гранулятор барабанного типа.

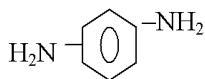
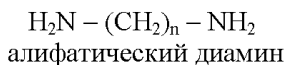
Потоки: I – фенол; II – метилмеркаптан; III – смесь хлорида водорода и метилмеркаптана; IV – ацетон; V – катализатор;

VI – фенольная вода; VII – пар; VIII – бисфенол;

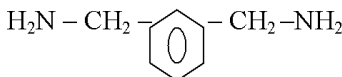
IX – рециркулирующий фенол

4.3. Мономеры с NH_2 -группами

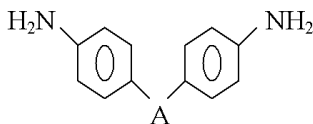
В этот подраздел мономеров входят алифатические, ароматические и жирноароматические диамины, используемые в реакциях поликонденсации с образованием полиамидов, полимочевин, полиимидов и некоторых других полигетероциклов. Кроме этого сюда же можно отнести меламина, представляющий собой триазиновый цикл с тремя аминогруппами у углеродных атомов цикла, а также диамид угольной кислоты (карбамид или мочеви́на). Оба последних мономера участвуют в реакции поликонденсации с формальдегидом при получении меламино- или карбамидо-формальдегидных смол. Химическая структура указанных мономеров соответствует формулам:



изомеры фенилендиамина

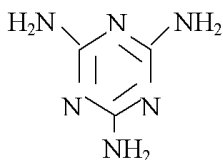


м-ксилилендиамин

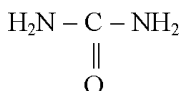


дифенилендиамины

где A = связь, O, CH₂,
C = O, C(CH₃)₂, SO₂ и др.



меламин



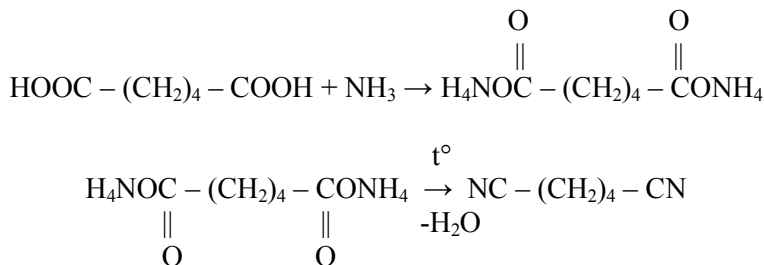
карбамид

4.3.1. Алифатические и жирноароматические диамины

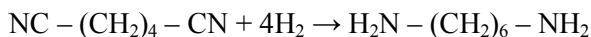
Алифатические диамины обычно получают в промышленности путем гидрирования алифатических динитропроизводных. Процесс проводят с никелевым катализатором при 150–200 °С и 1–5 МПа. Исходные динитроалканы синтезируют прямым нитрованием алканов по реакции Коновалова. Исключением является гексаметилендиамин, для которого наиболее рациональным считается синтез из адипиновой кислоты, давно и хорошо освоенный промышленностью.

Гексаметилендиамин является наиболее востребованным среди алифатических диаминов, поскольку необходим для производства крупнотоннажного полиамида «наилон-6,6», получаемого путем его поликонденсации с адипиновой кислотой. Кроме того, он используется как полупродукт для синтеза гексаметилендиизоцианата.

В промышленности применяется в основном способ получения гексаметилендиамина из адипиновой кислоты. На первой стадии ее испаряют в газообразном аммиаке, и образующуюся при этом соль (адипинат аммония) дегидратируют в газовой фазе с образованием адипонитрила:

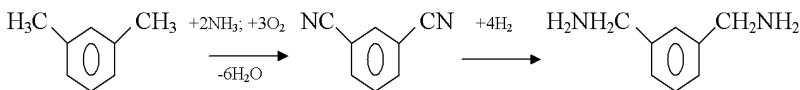


На второй стадии проводят гидрирование адипонитрила:



Эту стадию осуществляют на кобальтовом или медном катализаторе при 100–130 °С и давлении 20–30 МПа. Селективность процесса составляет 90–95 %.

м-Ксилилендиамин применяют для синтеза волокнообразующих полиамидов при поликонденсации с адипиновой кислотой. Его синтезируют из м-ксилола путем окислительного аммонолиза в динитрил с последующим гидрированием:

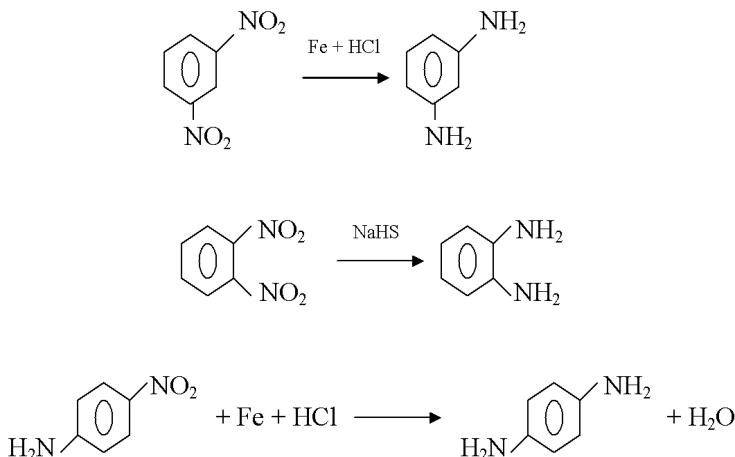


Следует отметить, что разработку этих реакций осуществили казахстанские химики: академики АН КазССР Б.В. Суворов, Д.В. Сокольский, Д.Х. Сембаев с сотрудниками.

4.3.2. Фенилендиамины

Среди изомеров фенилендиамина в качестве мономеров наиболее востребованы *п*- и *м*-фенилендиамины. Они используются в реакции поликонденсации с дихлорангидридами кислот: с терефталевой (*п*-фенилендиамин) или с изофталевой (*м*-фенилендиамин) для производства термостойких и высокопрочных волокон, выпускаемых соответственно под названиями «кевлар» и «номекс» (США) или «терлон» и «фенилон» (СССР).

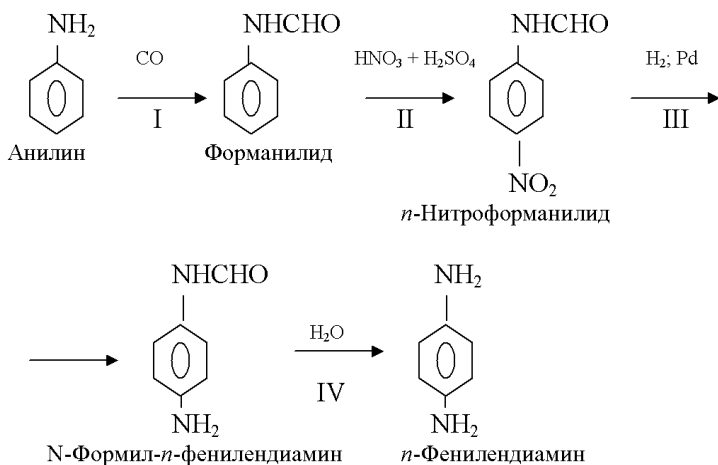
Синтез изомерных фенилендиаминов (как и других ароматических аминов) традиционно базируется на реакции восстановления нитропроизводных бензола под действием различных химических восстановителей: железа в HCl, Zn в KOH, сульфидов и гидросульфидов натрия:



Процесс осуществляют в периодическом режиме. В реактор загружают воду, чугунную стружку и соляную кислоту. Смесь перемешивают, нагревают и добавляют отдельными порциями *п*-нитроанилин или динитробензол. Восстановление проводится при температуре кипения смеси.

Однако в настоящее время в крупнотоннажном промышленном производстве ароматических аминов в качестве восстановителя нитропроизводных бензола применяется почти исключительно водород по причине его малой стоимости. Реакция восстановления при этом осуществляется как каталитический непрерывный процесс. В присутствии обычных катализаторов гидрирования (Ni, Pt, Pd) реакция восстановления NO_2 -групп может сопровождаться гидрированием двойных связей бензольного ядра. Поэтому в качестве катализаторов в этих процессах часто используют медь, процесс ведут при 200–300 °С и 0,15–0,2 МПа. Если в исходном сырье присутствуют яды, отравляющие катализатор, то гидрирование проводят в присутствии сульфидов никеля и молибдена при 300–350 °С и 20–30 МПа. Применяется также медь-хромовокислые катализаторы.

Наряду с нитропроизводными бензола в производстве фенилендиаминов применяются также в качестве исходных продуктов анилин и хлорбензол, которые на промежуточных стадиях синтеза подвергают нитрованию и последующему восстановлению нитрогрупп. Так, например, в случае анилина реакция протекает в четыре стадии: карбоксилирование аминогруппы (I) с целью ее защиты от окисления на последующей стадии; нитрование (II), гидрирование (III) и гидролиз формамидной группы (IV):

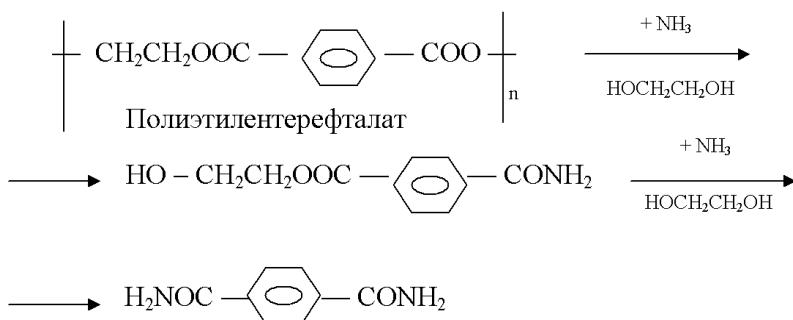


Карбоксилирование осуществляют оксидом углерода при 250–400 °С и 50,0–70,0 МПа в присутствии алкоголятов щелочных металлов. Полученный форманилид (выход 81 %) обрабатывают нитрующей смесью ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) при температуре не выше 5 °С. Образующийся с выходом 93 % *n*-нитроформанилид с примесью *o*-нитроформанилида гидрируют водородом при 100–150 °С и 3,5 МПа. В качестве катализатора применяют палладий на угле.

Конечный продукт содержит 53 % *n*-фенилендиамина и 9 % *o*-фенилендиамина, которые разделяют. Реакции гидрирования и гидролиза можно проводить одновременно, совмещая две стадии в одном аппарате. После выделения *n*-фенилендиамина непревращенный анилин возвращается на повторное использование в качестве сырья в данном процессе.

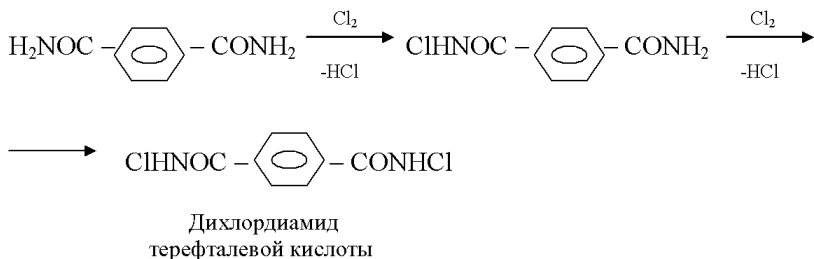
Оригинальный метод производства *n*-фенилендиамина разработала Голландская фирма «АКЗО» из отходов производства или переработки полиэтилентерефталата.

На первой стадии измельченные отходы производства этого полимера или вторичный полиэтилентерефталат суспензируют в гликоле и подвергают аммонолизу газообразным аммиаком при 100–135 °С и 0,5–1,0 МПа:

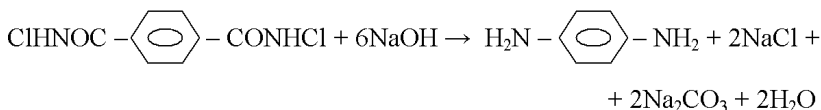


Образующийся диамид терефталевой кислоты не растворяется в гликоле и легко может быть выделен путем фильтрации. Выход диамида составляет 95 % от теоретического.

Вторая стадия – хлорирование диамида терефталевой кислоты газообразным хлором:



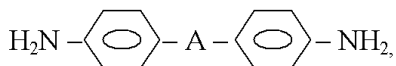
Третья стадия – перегруппировка Гофмана осуществляется путем обработки дихлордиамида терефталевой кислоты раствором гидроксида щелочного или щелочноземельного металла:



Реакция идет при 117 °С и завершается через несколько минут.

4.3.3. Дифенилендиамины

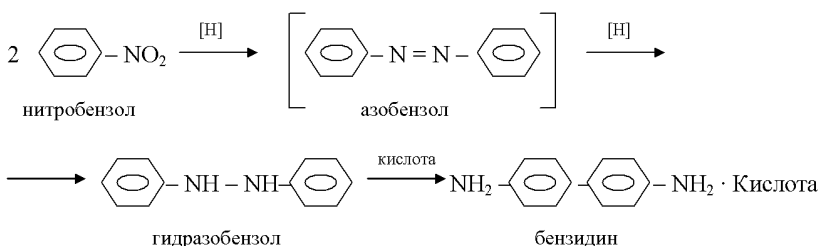
Дифенилендиамины содержат в молекуле два *п*-аминофениленовых радикала, соединенных связью, атомом кислорода, серы, метиленовой, сульфоксидной группами или другими подобными заместителями в соответствии с общей формулой



где А = связь, О, С(СН₃)₂, SO₂, S и т. п.

Они используются в двухстадийной поликонденсации с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот для синтеза полиимидов, играющих важную роль в производстве термостойких пленок, волокон и других материалов. На их основе получают также тепло- и термостойкие полиамиды.

Бензидин (4,4'-диаминодифенил) является простейшим представителем этой группы мономеров. Единственный метод промышленного производства бензидина основан на бензидиновой перегруппировке, которая заключается в последовательном восстановлении нитробензола до гидразобензола на первой стадии и его перегруппировке в бензидин на второй стадии:

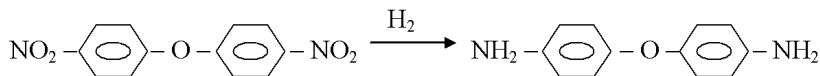


Восстановление нитробензола на первой стадии обычно осуществляют цинковой пылью в водно-щелочной среде. Вторая стадия – собственно бензидиновая перегруппировка – проводится в кислой среде (под действием минеральных кислот), в результате чего образуется кислая соль бензидина, которую разлагают нейтрализацией щелочью с выделением свободного бензидина.

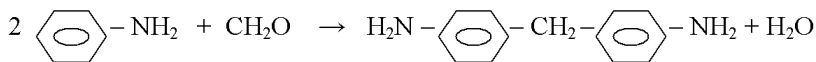
Диаминодифенилоксид применяется при синтезе полиимидов, обладающих повышенной гибкостью полимерных цепей, которая связана с наличием так называемого «шарнирного» атома кислорода в молекуле диамина, а также в молекулах диангидридов тетракарбоновых кислот, используемых в реакции поликонденсации с этим диамином. Полиимиды, полученные на основе таких мономеров обладают плавкостью и могут перерабатываться в пластмассовые изделия, как обычные термопласты,

методом литья, сохраняя вместе с тем высокую термическую устойчивость (в отличие от большинства обычных пластмасс).

Основным промышленным способом получения 4,4'-диаминадифенилоксида является восстановление 4,4'-динитродифенилоксида:



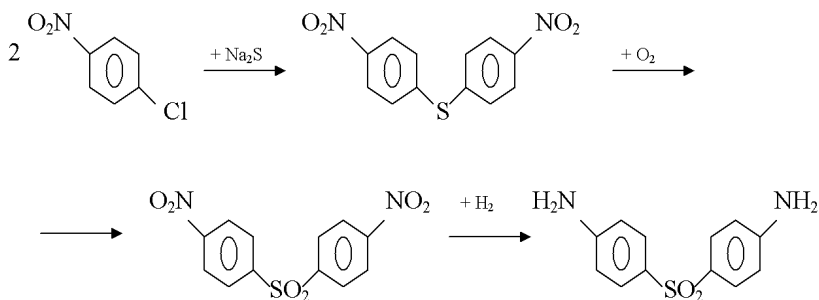
Диаминодифенилметан производят путем конденсации анилина с формальдегидом:



Реакция конденсации ароматических аминов с алифатическими и ароматическими альдегидами хорошо отработана и давно используется в промышленности, например, для синтеза так называемых ди- и трифенилметановых красителей. С появлением потребности в мономерах для полиимидов и других полигетероариленов таким путем стали получать диаминодифенилметан и 3, 4, 3', 4' - тетраминодифенилметан.

Диаминодифенилсульфон используется для поликонденсации с хлорангидридами изо- и терефталевых кислот для получения полиамидных волокон «сульфон-И» и «сульфон-Т», соответственно. Эти волокна обладают повышенной прочностью, они не горят в открытом пламени и могут сохранять высокую прочность при нагревании до 300 °С.

Метод получения 4,4'- диаминодифенилсульфона основан на сочетании *n*-нитрохлорбензола с сульфидом натрия с последующим окислением полученного 4,4'- динитродифенилсульфида в соответствующий сульфон и восстановлением динитросульфона в диаминосульфон:



4.3.4. Карбамид (мочевина)

Карбамид – диамид угольной кислоты $\text{H}_2\text{N} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH}_2$ (мочевина) является продуктом крупнотоннажного производства и широко используется в промышленности органического синтеза в качестве мономера. Его используют в реакции поликонденсации с формальдегидом для получения мочевино-формальдегидных олигомеров, являющихся смолами или порошкообразными легкоплавкими веществами, растворимыми в воде. Их последующее термическое отверждение в готовом изделии с образованием твердых пространственно сшитых неплавких и нерастворимых продуктов позволяет получать полимерные материалы разнообразного назначения: покрытия, связующие, заливочные пенные теплоизоляционные компаунды, литые пластмассы (аминопласты).

На основе карбамидоформальдегидных смол производят древесно-стружечные (ДСП) и древесноволокнистые (ДСВ) плиты, фанеру, пенопласты, клеи, лакокрасочную продукцию. Главным достоинством сшитых карбамидоформальдегидных материалов является прочность, негорючесть, светостойкость, устойчивость к органическим растворителям и маслам.

Кроме того, сам исходный карбамид применяется в качестве азотного удобрения, заменителя натурального белка в кормах для животных, а также полупродукта для синтеза меламина.

Единственным промышленным способом производства карбамида в настоящее время является его синтез по реакции

Базарова из аммиака и диоксида углерода через карбамат аммония с термическим разложением последнего:



Процесс проводят при 180–230 °С и давлении 12–25 МПа. Реакция протекает через образование аммонийных солей угольной кислоты. Все известные в настоящее время варианты этой технологической схемы производства карбамида из аммиака и диоксида углерода различаются главным образом способом рекуперации непрореагировавших веществ.

На рис. 68 представлена принципиальная технологическая схема процесса получения карбамида фирма «Хемико» (США).

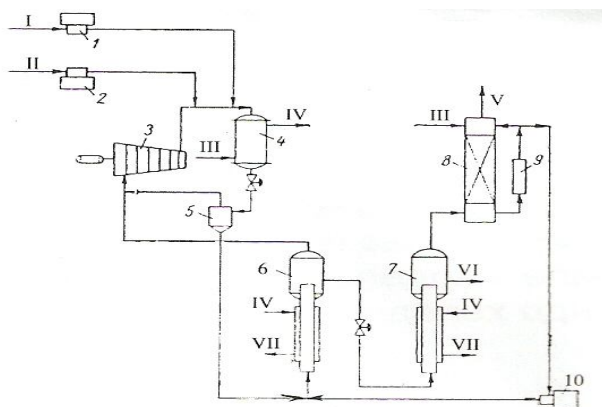


Рис. 68. Принципиальная технологическая схема синтеза карбамида с полным рециклом горячих газов (процесс фирмы «Хемико»):

1 – компрессор CO₂; 2 – компрессор NH₃; 3 – компрессор газовой смеси; 4 – реактор-теплообменник; 5 – сепаратор; 6 и 7 – аппараты для разложения карбамата; 8 – скруббер; 9 – холодильник; Поток:

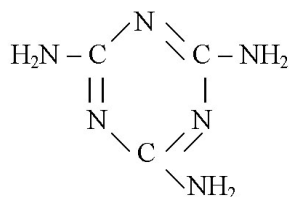
I – CO₂; II – NH₃; III – вода; IV – пар; V – инертные газы;

VI – карбамид; VII – конденсат

Газообразные аммиак и диоксид углерода сжижаются компрессорами 1 и 2 до давления синтеза и смешиваются с горячим циркуляционным газовым потоком, подаваемым компрессором 3. Газовая смесь нагревается до 190–270 °С, направляется в реактор-теплообменник 4, в котором происходит образование карбамида. Газовая фаза из аппарата для разложения карбамата аммония поступает в скруббер с насадкой 8, где раствором, циркулирующим через холодильник 9, поглощаются аммиак и диоксид углерода. Твердый карбамид выделяют из аппарата 7.

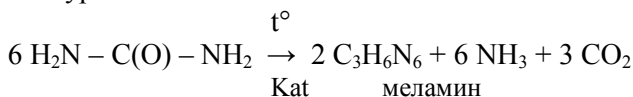
4.3.5. Меламин

Меламин (2, 4, 6-триамино-1, 3, 5-триазин)



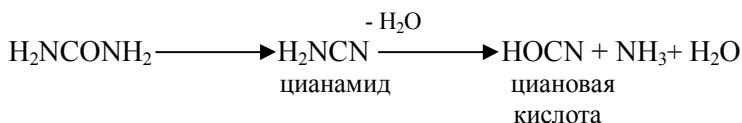
является мономером в реакции поликонденсации с формальдегидом при синтезе меламиноформальдегидных смол. Отвержденные полимерные материалы на их основе обладают высокими показателями термостойкости и прочности, устойчивости к горячей воде и хорошими электроизоляционными свойствами. Они используются для изготовления пластмассовых электротехнических деталей, посуды, лаков, клеев, ионообменных смол и других материалов.

В промышленном производстве для синтеза меламин в качестве сырья используется карбамид. Его подвергают термокаталитическому разложению, которое описывается следующим суммарным уравнением:

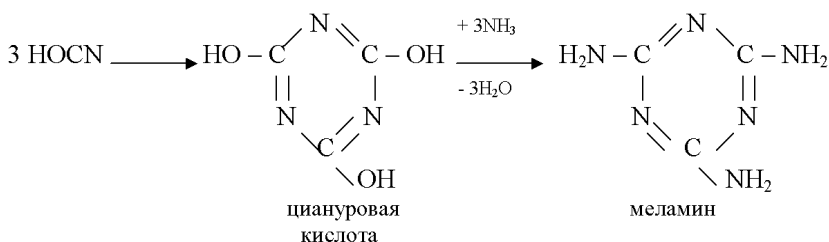


В технологической схеме синтеза осуществляют возврат образующего аммиака в исходную реакционную смесь, что улучшает выход меламина. Образующийся в процессе диоксид углерода превращается с аммиаком в карбонат аммония, который используется для синтеза карбамида. В результате этого осуществляется замкнутый цикл производства.

Процесс получения меламина включает две стадии и протекает при давлении, близком к атмосферному. Первая стадия (эндотермичная) осуществляется с кислотным катализатором при температуре 320–330 °С в реакторе, обогреваемом топочными газами. При этом происходит дегидратация карбамида в цианамид и его последующий гидролиз водой с образованием циановой кислоты:



На второй стадии циановая кислота тримеризуется в циануровую, которая под действием аммиака превращается в меламина:



Вторая стадия процесса, на которой образуется меламин, экзотермична, поэтому за счет тепла реакции газопаровая смесь, поступающая с первой стадии, разогревается до 460 °С.

Технологическая схема двухстадийного производства меламина представлена на рис. 69.

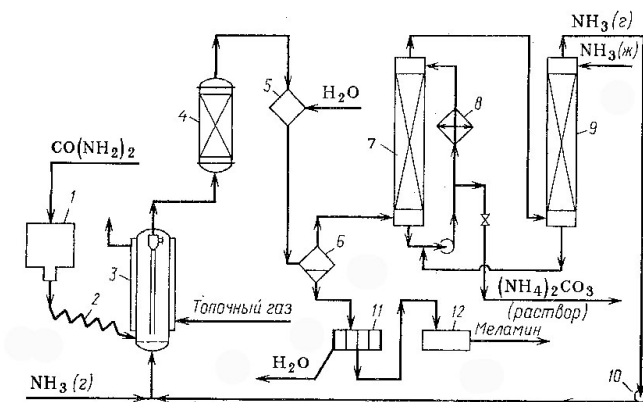


Рис. 69. Технологическая схема производства меламина из карбамида:

1 – бункер; 2 – транспортер; 3, 4 – реакторы; 5 – смеситель;
6 – сепаратор; 7 – скруббер; 8 – холодильник; 9 – осушительная
колонна; 10 – газодувка; 11 – центрифуга; 12 – сушилка

Карбамид из бункера (1) подается транспортером (2) в реактор первой стадии синтеза (3). Образующаяся там смесь поступает вместе с рециркулирующим аммиаком в реактор второй стадии (4), где происходит синтез меламина. Затем реакционную смесь разбавляют водой (в смесителе 5) и подают в сепаратор (6), где отделяется водная суспензия меламина, а газопаровая смесь поступает в насадочный скруббер (7), орошаемый холодным водным раствором аммиака. При этом водяной пар конденсируется, а CO_2 дает с аммиаком водный раствор карбоната аммония, который отправляют в цех производства карбамида. Избыточный аммиак, не поглотившийся в скруббере 7, освобождается от воды в насадочной колонне (9). При этом образовавшийся газообразный аммиак с верха колонны 9 отправляют на рециркуляцию, а аммиачная вода с низа этой колонны идет на орошение скруббера 7.

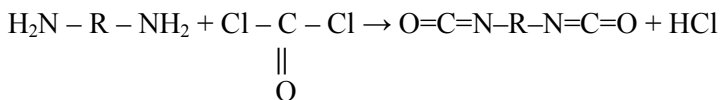
Суспензия меламина в воде из сепаратора 6 поступает на центрифугу 11, где основная масса воды отделяется. Влажный меламин затем сушат, измельчают, фасуют и отправляют потребителю. Выход меламина в этом процессе составляют 85–95 %.

4.4. Диизоцианаты

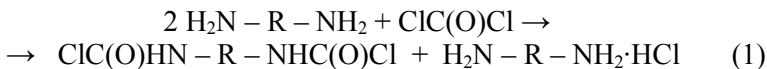
Диизоцианаты соответствуют общей формуле $O=C=N-R-N=C=O$, где R – алифатический или ароматический радикал.

Они являются мономерами в реакции поликонденсации с ди- или поли- гидрокси-производными, или с диаминами при получении полиуретанов и полимочевин, соответственно. Эти крупнотоннажные полимеры применяются для изготовления широкого спектра полимерных материалов. На основе полиуретанов производят каучуки и термоэластопласты, лаки и эмали, пенопласты («поролон»), клеи и герметики, искусственную кожу и волокна. Полимочевины дают высококачественные антикоррозионные электро- и гидроизоляционные покрытия, лаки, листовой материал, трубы и пр.

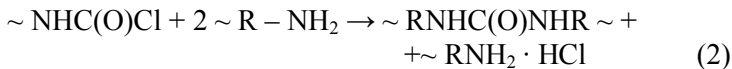
Диизоцианаты синтезируют из диаминов алифатического ряда путем реакции их фосгенирования, которая соответствует следующему суммарному уравнению:



Однако эта реакция протекает сложнее: в две стадии и сопровождается побочной реакцией. На первой стадии, которая проводится в растворе органического растворителя (толуол, хлор- или дихлорбензолы) при низкой температуре ($0^\circ C$), образуется карбаминоилхлорид:

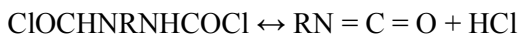


При этом нежелательной побочной реакцией является образование производных карбамида при взаимодействии аминной и карбаминоилхлоридной групп:



Чтобы избежать протекания побочной реакции, сначала добавляют к раствору амина только половину необходимого фосгена. В этом случае реакция протекает по уравнению I и не осложняется побочной реакцией 2. При этом образующийся карбаминохлорид находится в растворе, а хлористоводородная соль – в суспензии.

Во второй стадии полученную суспензию нагревают до 150–200 °С и пропускают через нее остальное количество фосгена с некоторым его избытком, необходимым для полного растворения гидрохлорида амина. При повышенной температуре гидрохлорид амина диссоциирует, фосген реагирует с высвобождающимся амином, а образующийся карбаминоилхлорид отщепляет HCl, давая изоцианат:

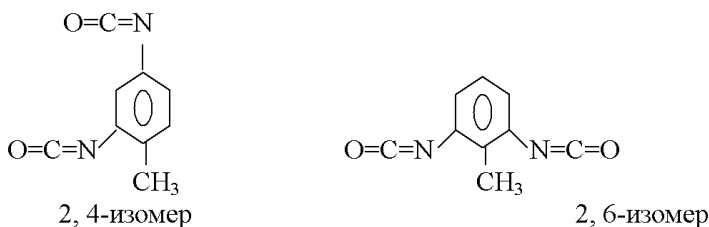


В промышленности синтез изоцианатов проводят в периодическом или непрерывном режиме. При периодическом процессе проводят синтез в реакторе с мешалкой, барботером для фосгена, рубашкой и змеевиками для охлаждения и нагревания, а также с обратным конденсатором. По окончании реакции продувают раствор азотом, чтобы отделить остатки фосгена и хлорида водорода, и подвергают перегонке с получением товарного изоцианата; растворитель затем регенерирует. Избыточный фосген, уносимый из реактора газообразным HCl, абсорбируют тем же растворителем, который служит для проведения реакции, и используют полученный раствор для последующих операций. Непрерывный процесс жидкофазного синтеза изоцианатов проводится под давлением, необходимым для сохранения фосгена в виде раствора. По одному из способов процесс ведут в две стадии в двух отдельных аппаратах; один работает при низкой температуре, а другой – при более высокой (150–200 °С), т. е. осуществляется непрерывный вариант описанного выше периодического процесса.

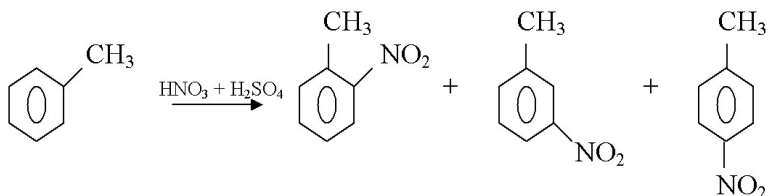
По другому способу осуществляют реакцию в одну стадию в колонном аппарате при высокой температуре ($\approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Избыточный фосген извлекают из отходящего газа (HCl) растворителем и возвращают на реакцию. Выход изоцианатов обычно превышает 90 %.

Из изоцианатов наибольшее практическое значение имеют гексаметилендиизоцианат, толуилендиизоцианаты и дифенилметанизоцианат.

Толуилендиизоцианаты. Среди изомеров толуилендиизоцианатов чаще всего применяются в качестве мономеров смесь 2, 4- и 2, 6-изомеров, соответствующих формулам:



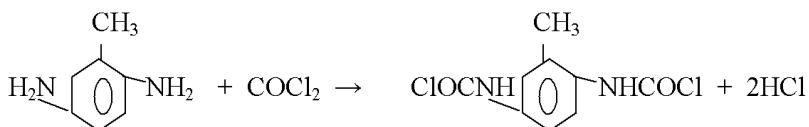
Их промышленный синтез основан на использовании в качестве сырья толуола, который сначала подвергают нитрованию смесью азотной и серной кислот и получают смесь трех мононитротолуолов в соотношении: орто-: мета- : пара- = 59:4:37,



Полученную смесь без разделения нитруют на второй стадии в более жестких условиях, получая при этом смесь шести изомеров динитротолуола, в которой преимущественно содержатся вышеуказанные 2, 4- ($\sim 80\%$) и 2, 6- ($\sim 20\%$) динитротолуолы.

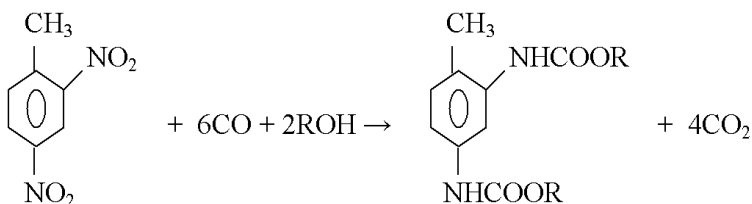
Далее проводят восстановление динитротолуолов в диами- нотолуолы. Реакция проводится в среде метанола за счет водоро- да в качестве восстановителя и катализатора – скелетного ни- келя, который находится в реакционной смеси в виде суспензии. Процесс осуществляют в каскаде реакторов с мешалками при температуре около 180 °С и парциальном давлении водорода 8,5 МПа. Селективность по диамину составляет при этом 99 %.

На следующей стадии полученные толуилендиамины под- вергают фосгенированию в двухстадийном процессе, как уже было описано выше. На первой стадии при низкой температуре (0–30 °С) образуется дикарбаминоилхлоридтолуол:

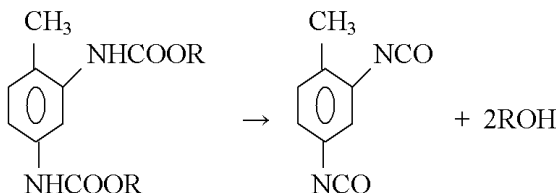


На второй стадии этот полупродукт превращается в диизо- цианат при 170 °С и продолжительность реакции 2–3 ч. Диизо- цианат образуется с выходом 80 %.

Для того чтобы исключить из технологии экологически опасный фосген, одна из японских фирм реализовала другой спо- соб синтеза толуилендиизоцианатов, основанный на карбонили- ровании динитротолуола в присутствии спирта. В процессе при- меняют катализатор – палладий на носителе (активированном угле). Каталитическая система содержит также хлорид железа и пиридин. В результате получают диуретаны или бикарбаматы:

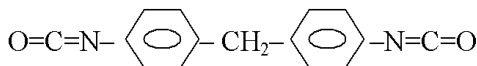


Диуретаны затем подвергаются термическому разложению до диизоцианатов и спиртов:



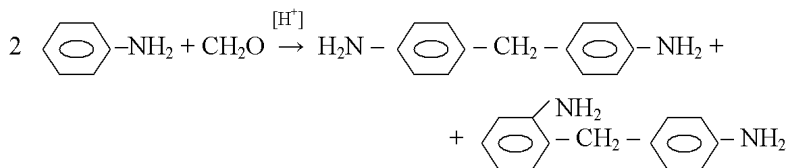
Карбонилирование проводят при 160 °С и 7,0 МПа. Динитролуол превращается практически полностью за 2,5 ч. Термическое разложение карбаматов осуществляют в вакууме при 250 °С в присутствии в качестве катализатора нафтената цинка.

Дифенилметандиизоцианат, соответствует формуле



Этот мономер широко используется для производства эластичного волокна, полужестких пенополиуретанов и каучуков, способных к переработке литьем под давлением, подобно термопластам. Его мировое производство достигает 500 тыс. т/год.

В промышленности дифенилметандиизоцианаты получают на основе анилина. Его сначала подвергают конденсации с формальдегидом, которая приводит к образованию в основном 4,4'-изомера, а также небольшого количества 2, 4'-изомера диаминодифенилметана:



Реакция катализируется кислотами. Селективность образования 2,4'-диаминодифенилметана возрастает с повышением температуры и увеличением избытка анилина. При недостатке анилина катализируется реакция образования олигоаминов общей формулы



Полученные мономерные и олигомерные амины разделяют и подвергают процессу фосгенирования. При этом из первых получают дифенилметандиизоцианаты (преимущественно 4,4'-изомер). Фосгенирование олигомерных аминов приводит к полимерному фенилендиизоцианату, который находит применение в производстве полимерных герметиков, монтажных пен, уплотнителей и пр.

Гексаметилендиизоцианат $\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ используют для получения уретановых эластомеров и уретановых лаков. На его основе можно получать также полимочевины, полиимиды и другие полимеры. Его производят путем фосгенирования гексаметилендиамина. В промышленности раствор гексаметилендиамина в о-дихлорбензоле в начале насыщают сухим CO_2 при 40–70 °С. В результате реакции образуется N-(6-аминогексил) карбаминовая кислота, которая существует в виде биполярного иона. Полученный полупродукт фосгенируют сначала на холоду, затем при 70–150 °С.



Исходный гексаметилендиамин получают в промышленности, как уже было описано ранее, из адипиновой кислоты через адипонитрил с его последующим гидрированием на никелевых или кобальтовых катализаторах.

ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

К полимеризационным мономерам относятся, в первую очередь, низшие олефины – этилен, пропилен, бутены и изобутилен. Путем их полимеризации получают соответствующие полимерные продукты, которые находят самый широкий спрос в производстве различных синтетических материалов. Кроме того, они служат исходными полупродуктами в последующих процессах нефтехимического синтеза других, более сложных мономеров и многих органических веществ. Алкены более сложного строения (высшие) также находят свое применение в качестве мономеров, хотя объем их производства несравненно меньше.

В настоящее время основным сырьем для синтеза полимеризационных мономеров, как уже было отмечено ранее, служат главным образом газовые фракции первичной и вторичной перегонки нефти, а также газы термического крекинга, пиролиза и риформинга нефти.

5.1. Олефины

Низшие непредельные углеводороды (олефины) состава C_2-C_4 являются полимеризационными мономерами. На их основе получают большой класс полимерных пластиков, которые находят самое широкое применение в качестве разнообразных материалов, применяемых в различных отраслях народного хозяйства. К низшим олефинам относятся этилен, пропилен и бутены.

5.1.1. Этилен

Этилен $CH_2=CH_2$ и широко известный полимер полиэтилен, получаемый на его основе, является продуктом крупнотоннажного производства. Ассортимент материалов из полиэтилена чрезвычайно широк: пленки, упаковочная тара, трубы, емкости, волокна, электроизоляционные и конструкционные детали технического назначения, предметы ширпотреба и мн. др.

Кроме гомополимеров этилена важное техническое применение находят его сополимеры. Так, этилен-пропиленовые сополимеры являются каучуками специального назначения; промышленность выпускает также сополимеры этилена с винилацетатом («севилен») и стиролом. Кроме того, этилен используется как исходный продукт для синтеза мономеров: винилхлорида, стирола, винилацетата и многих органических полупродуктов (ацетальдегид, окись этилена, дихлорэтан и др.)

Среди различных методов промышленного получения этилена важнейшим является пиролиз, на который приходится основной объем всего производимого этилена. При этом в качестве сырья используют чаще всего нефтяные газы, при пиролизе которых образуется в качестве главного продукта смесь этилена и пропилена.

Сырьем для пиролиза могут служить также жидкие продукты нефтепереработки: бензиновые фракции прямой перегонки и более тяжелые керосиногазойлевые фракции, гораздо реже вакуумный газойль. В этом случае газы пиролиза содержат углеводороды состава C_2 – C_4 . Основными продуктами этого процесса являются олефины: этилен (26 %), пропилен (16 %), бутены (12 %). Кроме них образуется также водородно-метановая фракция (18 %), жидкие фракции бензин-рафината (до 20 %), содержащие алканы нормального, циклического и изо-строения, а также ароматические углеводороды. При этом смолистые продукты составляют около 3 %.

Промышленный пиролиз проводится в трубчатых печах при температуре до 850 °С и давлении 0,3 МПа с использованием смеси углеводородного сырья с водяным паром. Разбавление водяным паром способствует уменьшению скорости вторичных реакций, которые приводят к образованию тяжелых жидких продуктов (смолы) и твердого кокса. Этой же цели служит снижение продолжительности пребывания сырья в зоне высокого нагрева до 0,2–0,4 с и последующее быстрое охлаждение (закалка) продуктов пиролиза. Принципиальная схема установки пиролиза бензина показана на рис. 70.

Бензин и водяной пар, предварительно нагретые в теплообменниках 2 и 3 подают в трубчатую печь 1, обогреваемую теплом горящего топлива, которое поступает через горелки вместе с воздухом в межтрубное пространство печи. Тепло топочных газов, после их выхода из печи используется в теплообменниках 2, 3 и 4 для перегрева водяного пара, идущего на пиролиз (2), испарение и перегрев бензина (3) и нагревания водного конденсата для получения пара (4). После этого топочные газы через дымовую трубу выводятся в атмосферу.

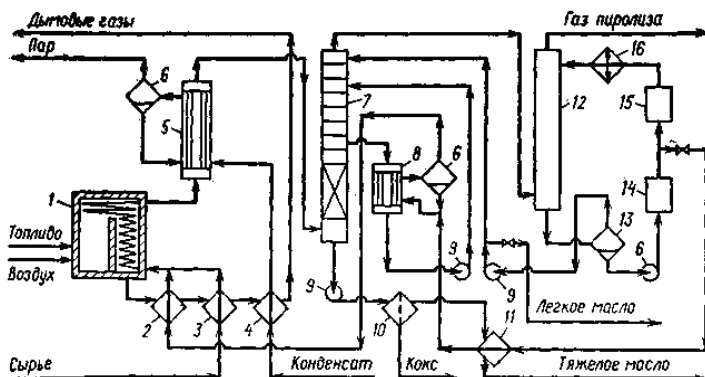


Рис. 70. Технологическая схема пиролиза бензина:
 1 – печь пиролиза; 2–4, 11 – теплообменники; 5, 8 – котлы-утилизаторы; 6 – паросборник; 7 – колонна тяжелой фракции;
 9 – насосы; 10 – фильтр; 12 – колонна легкой фракции;
 13 – сепаратор; 14 – блок очистки оборотной воды;
 15 – блок рекуперации тепла оборотной воды; 16 – холодильник

Продукты пиролиза, выходящие из трубного пространства печи с температурой 850–870 °С, необходимо подвергнуть «закалке», т. е. быстрому охлаждению во избежание полимеризации и осмоления продуктов пиролиза (олефинов). Для этого газы пиролиза направляют в котел-утилизатор 5, где они охлаждаются до температуры 350–400 °С, достаточной для прекращения пиролитических реакций. Тепло газового пиролиза утилизируется для выработки пара высокого давления из водного конденсата обратного потока.

Частично охлажденные продукты пиролиза направляются для очистки (от сажи и кокса) и дополнительного охлаждения в колонну 7, орошаемую маслом. Охлажденные до 110–120 °С продукты пиролиза вместе с паром-разбавителем поступают в колонну 12, орошаемую холодной водой. В результате этого из газа пиролиза конденсируется вода и пары масла, которое регенерируется после отстаивания в сепараторе 13. Газы пиролиза отбираются с верха колонны 12 и отправляются на очистку. Газовую фракцию пиролиза необходимо очистить от различных вредных примесей, образующихся в результате побочных реакций процесса и химических превращений примесных соединений сырья. К вредным примесям газов пиролизата относятся: H_2S , вызывающий коррозию аппаратуры; CO_2 и H_2O , затвердевающие в процессе низкотемпературного охлаждения; ацетиленовые соединения; следы жидких углеводородов, которые загрязняют получаемые фракции, и другие нежелательные продукты.

Основная масса высших углеводородов и воды отделяется уже на начальной стадии сжатия (конверсии) газов пиролиза. На промежуточной и конечной ступенях сжатия газ очищается от остающихся количеств этих примесей.

Очистка от H_2S и CO_2 проводится (при больших концентрациях примесей) с помощью этаноламина с последующей нейтрализацией щелочью в скрубберах или путем промывки газов водным раствором щелочи (при малом содержании кислых газов).

Для освобождения от ацетиленовых углеводородов используют селективное гидрирование на катализаторах (Pd или Ni-Co-Cr), которое не затрагивает двойную связь олефинов.

Таким образом, выделение, очистка и разделение газов пиролиза представляет собой сложный многостадийный процесс, который выносят обычно в отдельную технологическую линию, принципиальная схема которой показана на рис. 71.

Очищенный газ пиролизата разделяют на фракции методом низкотемпературной ректификации или абсорбционно-ректификационным методом. Первый из них дает более чистые фракции олефинов и требует меньше энергии. Так, этилен получают с чистотой 99,9 %.

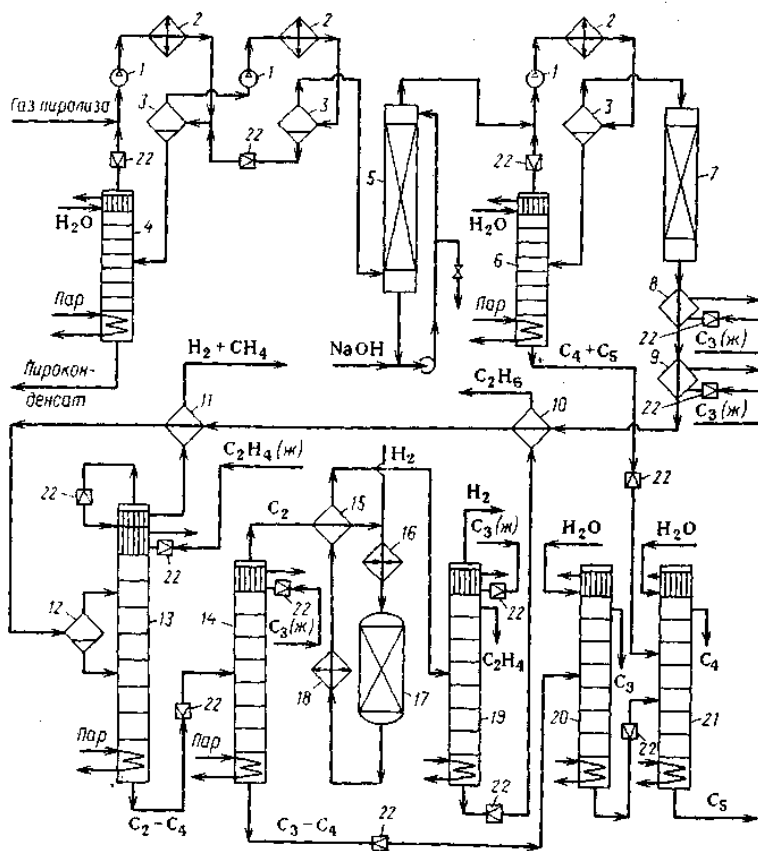


Рис. 71. Технологическая схема разделения газов при пиролизе бензина:

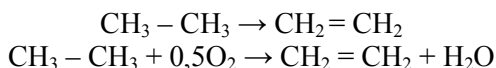
- 1 – пятиступенчатые трубокомпрессоры; 2, 8–11, 18 – холодильники;
 3, 12 – сепараторы; 4, 6 – отпарные колонны; 5 – скруббер;
 7 – осушитель; 13, 14, 19–21 – ректификационные колонны;
 15 – теплообменник; 16 – паровой подогреватель;
 17 – аппарат гидроочистки; 22 – дроссельные вентили

Вторым по важности источником получения этилена являются процессы термического крекинга и каталитического ри-

форминга продуктов нефтепереработки. В газовой фракции этих процессов может содержаться до 40 % этилена. Кроме этилена в газах содержатся водород, метан, этан, пропан, пропилен, бутаны и пентан. Суммарный выход низших олефинов (этилен + пропилен) достигает в процессах крекинга более 6 % в расчете на исходное нефтяное сырье.

Из полученной смеси газов этилен выделяют фракционированием и затем очищают его от примесей различными методами: адсорбцией, промывкой этаноламином и щелочью, осушением. Степень чистоты мономера должна составлять 99,99 %, поскольку малейшее количество примесей осложняет дальнейший процесс полимеризации и снижает качество полиэтилена.

Считаются весьма перспективными, но не нашедшими пока широкого промышленного применения процессы высокотемпературного дегидрирования этана и его парциального окисления до этилена:



В первом из этих процессов образование этилена происходит при температуре около 900 °С и давлении 0,05 МПа. Катализатором процесса является никель (5 %), нанесенный на оксид хрома. Этан подается в реактор в смеси с азотом. Во втором процессе окислительного дегидрирования реакция протекает примерно при той же температуре с предварительным нагревом смеси этана с кислородом в соотношении 3 : 1. Выходящий из камеры сжигания газ содержит наряду с этиленом водород, этан, пропан и CO₂. Содержание целевого продукта – этилена в обоих процессах примерно одинаково и составляет около 30 %.

5.1.2. Пропилен

Пропилен CH₂=CH–CH₃ является мономером для синтеза полипропилена – пластика общего назначения, на основе которого получают различные пластмассовые изделия, волокна и

пленки. Кроме того, пропилен используют как полупродукт при синтезе акрилонитрила и других продуктов нефтехимического производства.

Основным источником получения пропилена является фракция C_3 , которая содержится в газах первичной перегонки (~ 52 %) и вторичной перегонки (~ 35 %) нефти.

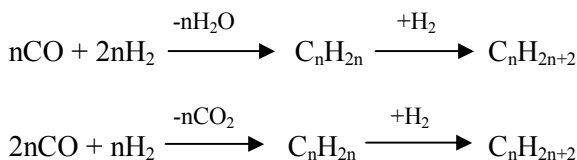
К числу основных промышленных процессов производства пропилена относятся следующие:

1. Прямое выделение пропилена из газовой фракции процессов крекинга, риформинга и пиролиза нефтяных газов и жидких нефтепродуктов. Пиролиз позволяет получать, как уже отмечено выше, до 90 % газообразных продуктов являющихся, в основном, алкенами. На долю пропилена в их составе приходится от 20 до 25 % (масс.).

Наряду с газообразными продуктами пиролиза источником пропилена являются газы процессов термического и каталитического крекинга, содержание пропилена в которых составляет 18–25 % для термического и 29–31 % для каталитических процессов.

Выделение пропилена из газов, полученных в указанных процессах вторичной переработки нефти, производят, используя различные схемы. Так, например, газы термического крекинга после предварительного их сжижения компрессией подвергают сначала осушению путем адсорбции воды на цеолитах. Затем методом низкотемпературного фракционирования смесь разделяют на этан, этилен, пропан, пропилен и топливный газ. Этан и пропан подвергают дальнейшему крекингу в присутствии водяного пара для получения этилена и пропилена. После компрессии и охлаждения газы снова направляют на установку для разделения газов. Разделение пропана и пропилена осуществляют низкотемпературной дистилляцией.

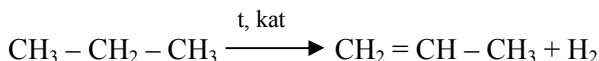
2. Пропилен выделяют также из газовых фракций процесса Фишера – Тропша, основной целью которого является получение синтетического бензина путем каталитического гидрирования оксида углерода:



В зависимости от условий процесса можно изменять глубину превращения и направлять его в сторону образования как жидких алканов (моторных топлив), так и промежуточных продуктов – газообразных низших алкенов. Так, например, при осуществлении процесса в псевдооживленном слое катализатора основную часть продуктов синтеза составляют α -олефины, которые в результате вторичных реакций частично превращаются в β -олефины. Содержание олефинов в продуктах синтеза зависит от условий реакции и свойств катализатора. При использовании железомарганцевых катализаторов, обладающих пониженной гидрирующей способностью, выход олефинов увеличивается и может достигать 85–90 %.

Таким образом, синтез углеводородов из CO и H₂ по методу Фишера – Тропша применяется не только для производства моторных топлив, но и для получения олефинов. В настоящее время производство низших олефинов как основного продукта синтеза Фишера – Тропша успешно конкурирует с производством этих олефинов из нефти.

3. Процессы термического и каталитического дегидрирования пропана и содержащих его нефтяных фракций является также источником для производства пропилена. В структуре промышленного получения пропилена на эти процессы приходится около 7 % всего объема производимого пропилена:



Термическое дегидрирование пропана осуществляют при температуре около 600 °С при атмосферном давлении. Конверсия пропана при этом не превышает 25 % (масс.). Более высокая конверсия пропана – от 60 до 80 % достигается в процессах ка-

талитического процесса; селективность по пропилену может составлять при этом 75–85 %. Катализатором служат оксиды металлов: Cr_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 и др.

В конце 90-х годов прошлого века одна из американских фирм внедрила в промышленное производство процесс «Олефлекс» для получения пропилена путем дегидрирования пропана или его смеси с изобутаном. Процесс проводится в реакторе с кипящим слоем алюмохромового катализатора. При этом выход пропилена в расчете на пропановое сырье достигает почти 80 %. В состав продуктов дегидрирования входят также водород, отделяемые фракции C_4 и легкие жидкие фракции. Чистота получаемого пропилена составляет 99,5 %.

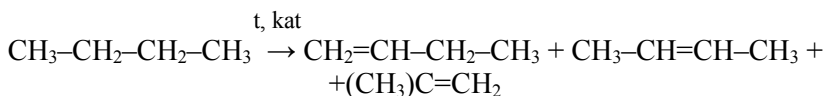
5.1.3. Бутены

Бутен-1 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ используют в качестве мономера для синтеза гомо- и сополимеров различного назначения. Его выделяют из бутан-бутиленовых фракций, образующихся в различных процессах переработки нефти. Так, например в продуктах вторичной перегонки нефти содержание этой фракции составляет более 45 %, в газах термического крекинга – до 50 %. Смесь бутана с бутиленом (фракция C_4) выделяется также в процессах пиролиза, и каталитического риформинга, в котором этилен и пропилен образуются в небольших количествах, а изобутан и н-бутан составляют ~ 60 %.

Наиболее простым способом выделения чистого бутилена из углеводородных фракций C_4 является его экстракция н-пентаном, который используется в качестве элюента. Способ состоит из стадии предварительной ректификации, удаления бутадиена-1,3 гидрированием на палладиевом катализаторе, осушке на цеолите NaA, селективной сорбции на цеолите CaA и ректификации. При этом удастся получить бутен-1 с концентрацией 98,5–99,5 %. Эта чистота недостаточна для его использования в роли мономера при дальнейшей полимеризации. Для получения бутена-1 со степенью чистоты, пригодной для полимеризации, его необходимо очистить от таких примесей, как вода, O_2 , спирт, орга-

нические кислоты, ацетиленовые, диеновые, сернистые и карбонильные соединения. Они влияют на катализаторы Циглера – Натта, применяемые в процессе полимеризации бутадиена. Для очистки используют селективную экстракцию, адсорбцию на молекулярных ситах и другие методы.

К числу промышленных методов получения бутилена относится также его синтез путем дегидрирования бутана.



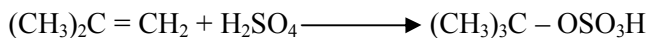
Образующаяся при этом фракция C_4 , содержащая бутены и изобутилен, подвергается экстрактивной ректификации с выделением чистого бутена-1 и обратным возвращением в цикл непревращенного бутана.

Большое промышленное значение имеют также изомеры бутена-1: бутен-2 и изобутилен.

Бутен-2 $\text{CH}_3\text{--CH}=\text{CH--CH}_3$ получают путем гидроизомеризации бутена-1. Бутен-2 является компонентом синтеза высокооктановых добавок к моторному топливу.

Изобутилен $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ используется в производстве бутилкаучука (сополимера изопрена с изобутиленом), гомополимера – полиизобутилена, а также в качестве исходного полупродукта в промышленном синтезе изопрена.

Основными способами получения изобутилена в промышленности является его выделение из бутан-бутеновой фракции производства бензина, а также газовых фракций процессов крекинга и пиролиза жидких нефтепродуктов и нефтяных газов. Изобутилен из фракции C_4 извлекают экстракцией 65 %-ной серной кислотой (способ Бутлерова). В результате получается трет-бутилсерная кислота:



В процессе последующего разбавления раствора до концентрации кислоты 45 % и нагревания при пониженном давлении выделяется чистый изобутилен. Его промывают щелочью, водой, а затем сжижают.

Важным промышленным способом получения изобутилена является также процесс изомеризации бутена-1, который проводят на алюмоплатиновых катализаторах при температуре 300–400 °С и давлении водорода 2,0–3,0 МПа.

5.2. Диеновые мономеры

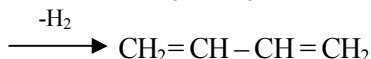
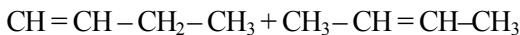
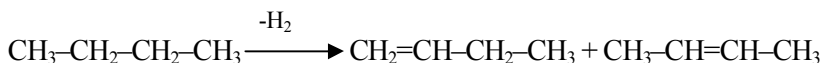
Среди диеновых мономеров важнейшими являются бутадиен, изопрен и хлорпрен. Все они используются как мономеры для получения синтетических каучуков общего и специального назначения. В свою очередь каучуки (эластомеры) – это исходный материал для резинотехнических изделий и, в первую очередь, для производства шин, без которых было бы невозможно существование современного транспорта.

5.2.1. Бутадиен-1,3 (дивинил)

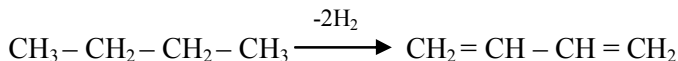
Бутадиен-1,3 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ – это мономер для получения гомо- и сополимерных каучуков. Он сополимеризуется со многими непредельными мономерами и диенами: с изопреном – дает бутилкаучук, со стиролом и α – метилстиролом – каучуки общего назначения, с акрилонитрилом и метилвинилпиридином – специальные каучуки. Кроме того, бутадиен используется как исходный полупродукт в промышленном синтезе адиподинитрила и адипиновой кислоты.

Среди промышленных способов синтеза бутадиена лидируют два основных процесса:

1. Двухстадийный процесс, включающий предварительное дегидрирование бутана в бутены и их последующее дегидрирование в бутадиен.



2. Одностадийное дегидрирование бутана в бутadiен.



Первый из этих процессов осуществляют в кипящем слое алюмохромового катализатора при 565–580 °С с использованием в качестве сырья фракции углеводородов C₄–C₅. Выделенные бутены гидрируют на второй стадии синтеза в реакторах с неподвижным слоем катализатора при 580–620 °С с подводом тепла за счет разбавления паром. Катализатором служит оксид хрома, нанесенный на оксид алюминия и содержащий в качестве промотора оксиды или соли некоторых других элементов (калия, кремния, фосфора, бериллия). Общий выход бутadiена составляет около 60 %.

Одностадийный процесс дегидрирования бутана имеет явные преимущества перед вышеописанным двухстадийным, поскольку при этом исключается необходимость разделения газовых смесей после каждой стадии. Кроме того, одностадийный синтез ведут при более низкой температуре. Технологическая схема этого процесса, который проводят под вакуумом (0,015–0,020 МПа) на стационарном слое катализатора, приведена на рис. 72.

Сырье – смесь бутена и возвратной бутан-бутеновой фракции – испаряется в испарителе 1 и при 40 °С поступает в трубчатую печь 2. Перегретые пары сырья направляют в реактор 4, где при 590–625 °С и остаточном давлении 11,3–22,7 кПа происходит процесс дегидрирования.

Реактор представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат диаметром 6 м и длиной 12 м. Полный рабочий цикл продолжается 21 мин 30 с. Из реакторного блока контактный газ подают в орошаемый охлаждающим маслом скруббер 6, в котором его температура снижается до 55 °С, и затем газ отправляют в блок выделения бутадиена.

Конверсия бутана в одностадийном процессе составляет ~ 20 %, а выход бутадиена – 50–55 % в расчете на превращенное сырье. Контактный газ содержит 37–39 % бутана, 23–25 % бутенов, 12–13 % бутадиена.

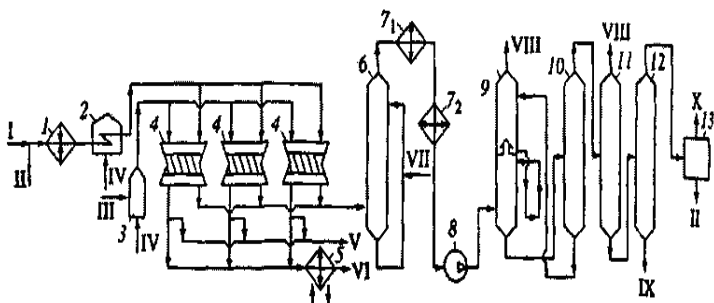


Рис. 72. Принципиальная технологическая схема процесса одностадийного дегидрирования бутана:

- 1 – испаритель; 2 – трубчатая печь; 3 – топка; 4 – реакторы;
 5 – котел-утилизатор; 6 – скруббер; 7 – холодильник; 8 – трубоком-
 прессор; 9 – абсорбер; 10 – десорбер; 11, 12 – ректификационные
 колонны; 13 – узел экстрактивной ректификации;
 Потoki: I – свежий бутан; II – возвратная бутан-бутиленовая
 фракция; III – воздух; IV – топливный газ; V – линия вакуума;
 VI – сброс в атмосферу; VII – отдувка в топливную сеть;
 VIII – углеводороды C_3 на сжигание; IX – фракция $C_4 - C_{12}$;
 X – бутадиен

Как при одностадийном, так и при двухстадийном процес-сах бутадиен получается в смеси с другими углеводородами, близкими к нему по летучести. Выделение из таких смесей кон-центрированного бутадиена, используемого для производства

каучука, является весьма сложной задачей. Для стереоспецифической полимеризации необходим бутадиен, тщательно очищенный от примесей других углеводородов диенового и ацетиленового рядов и соединений неуглеводородного характера. В России для стереоспецифической полимеризации применяется бутадиен с концентрацией не ниже 99,00 %.

Для выделения бутадиена из различных бутадиенсодержащих фракций в промышленности используют два метода: экстрактивную ректификацию с различными полярными агентами и хемосорбцию.

При экстрактивной ректификации в качестве разделяющих агентов применяют N-метилпирролидон, диметилформамид и диметилацетамид или водный ацетон.

Хемосорбция основана на образовании комплексных соединений ненасыщенных углеводородов (преимущественно диенов) с солями металлов переменной валентности. Промышленное применение для выделения бутадиена хемосорбцией нашел способ с использованием водноаммиачного раствора ацетата одновалентной меди. Взаимодействие бутадиена и бутенов с медноаммиачным раствором происходит с образованием комплексов:



Технологические схемы установок хемосорбции включает три основные стадии:

- поглощение в скруббере, где бутадиен вместе с небольшим количеством других ненасыщенных углеводородов растворяется в экстрагенте;
- обогащение, при котором бутены удаляются из раствора;
- десорбцию, при которой бутадиен практически полностью отгоняется из раствора.

Обогащение бутадиена осуществляется за счет подачи части десорбированного бутадиена противотоком к насыщенному хемосорбенту, в результате чего поглощенные бутены замещаются в комплексе на бутадиен, который является более активным лигандом.

Десорбция бутадиена может осуществляться за счет разрушения комплекса нагреванием или уменьшением парциального давления бутадиена в системе путем создания вакуума или продувкой хемосорбента инертным газом или паром.

5.2.2. Изопрен (2-метил-бутадиен-1,3)

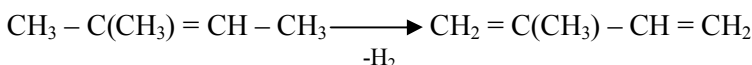
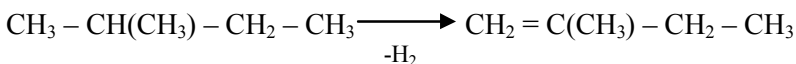
Изопрен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ является, как известно уже давно, основным звеном макромолекул натурального каучука. Однако до конца 1940-х годов ни один синтетический каучук не мог по комплексу свойств заменить натуральный. Ситуация в корне изменилась после открытия К. Циглером и Дж. Натта новых каталитических систем для стереоспецифической полимеризации ненасыщенных углеводородов. В результате усилий ученых многих стран (США, СССР, Италии и др.) были разработаны эффективные способы получения цис-полиизопрена, являющегося структурным аналогом и заменителем натурального каучука. Мировые мощности по производству синтетического изопренового каучука сегодня превышают 1,3 млн. т/год.

В промышленном масштабе освоены различные методы получения изопрена с использованием в качестве исходного сырья изобутилена и формальдегида, изопентана, пропилена, ацетилен и ацетона, углеводородных фракций C_5 .

Наиболее простой вариант получения изопрена – извлечение из фракции C_5 пиролиза нефти, содержащей обычно 15–20 % изопрена. Эта фракция образуется в качестве побочного продукта при получении этилена и пропилена в количествах, не превышающих 15–20 % от выхода этилена. Однако для промышленной реализации метода необходимо транспортировать эту фракцию с различных нефтеперерабатывающих заводов, что создает определенные трудности.

Изопентан и изопентены, которые обладают углеводородным скелетом изопрена, могли бы выступать в роли его полупродуктов. Однако они являются дефицитными продуктами в связи с тем, что широко применяются как высокооктановые добавки к качественным бензинам (не содержащим тетраэтилсвинец). Это ограничивает возможность их использования в качестве сырья для получения изопрена.

Основным промышленным способом получения изопрена является дегидрирование углеводородов фракции C_5 двух- или одностадийным способом. По первому из них изопентан дегидрируют в изопентены, которые отделяют от непрореагировавшего исходного изопентана и далее, на второй стадии, изопентены дегидрируют в изопрен:



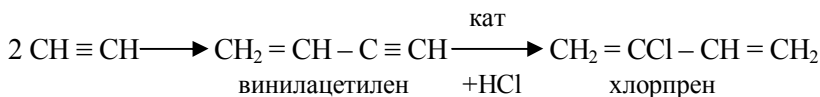
На каждой из этих стадий применяются катализаторы, обладающие высокой селективностью именно по данному, отдельно взятому процессу. Однако необходимость разделения продуктов после каждой стадии усложняют и удорожают этот процесс.

Одностадийное дегидрирование изопентана в изопрен, которое проводится без выделения промежуточно образующихся изопентенов, более экономично. Процесс проводится на твердых катализаторах, при температуре до 600°C при пониженном парциальном давлении углеводородов, что достигается применением пара в качестве разбавителя или созданием вакуума в реакторе. Из контактного газа после реактора выделяют фракцию углеводородов C_5 , содержащую непрореагировавший пентан, изопентаны и изопрен. Затем изопрен извлекают, концентрируют и очищают.

5.2.3. Хлорпрен (2-хлор-бутадиен-1,3)

Хлорпрен $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ является исходным мономером для синтеза хлорпреновых каучуков, обладающих многими ценными свойствами: масло- и бензостойкостью, негорючестью, устойчивостью к действию кислот, щелочей, озона.

Единственным методом получения хлорпрена в промышленности до недавнего времени был процесс димеризации ацетилена в винилацетилен с последующим его гидрохлорированием:

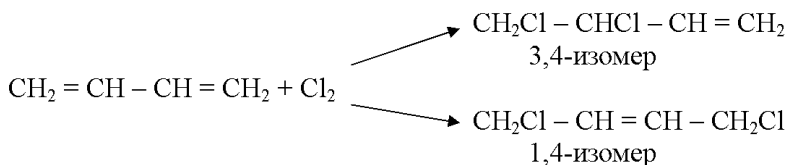


Первую стадию этого процесса проводят в проточном реакторе при 60–80 °С в водном растворе хлорида одновалентной меди Cu_2Cl_2 , являющегося катализатором, и времени контакта ацетилена 15–17 с. Выделенный из реакционной смеси винил-ацетилен подается затем в реактор второй стадии синтеза на гидрохлорирование, которое проводят при 30–50 °С и времени контакта 5 с. Очистку и выделение товарного хлорпрена производят в ректификационных колоннах.

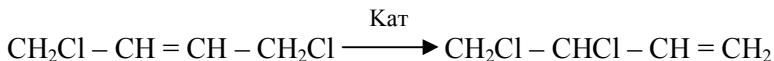
Достоинством способа получения хлорпрена из ацетилена является то, что в качестве хлорирующего агента используется хлорид водорода, который на предприятиях хлорорганического синтеза во многих производствах образуется как побочный продукт. К недостаткам процесса относятся повышенная взрывоопасность и высокие капитальные затраты.

Новейшим способом получения хлорпрена в промышленности является его синтез на основе бутадиена, полученного дегидрированием фракции углеводородов C_4 (смесь бутана и бутенов), образующихся при пиролизе нефтепродуктов.

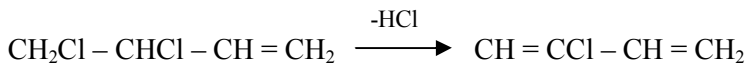
В этом процессе на первой стадии синтеза проводится хлорирование бутадиена. Хлорирование проводят при повышенных температурах (300 °С) и малом времени контакта (0,01 с). Такой технологический прием позволяет повысить концентрацию 3, 4 – изомера дихлорбутена в реакционной смеси до 60–70 %. Продуктами реакции являются 1,4-дихлорбутен-2 и 3,4-дихлорбутен-1.



Поскольку получение хлорпрена путем дальнейшего дегидрохлорирования возможно только из 3,4-изомера дихлорбутена, присутствующий в реакционной смеси 1,4-изомер подвергают изомеризации до 3,4-изомера:



Процесс изомеризации катализируется солями меди и образующийся при этом чистый изомер 3,4-дихлорбутена-1 отправляют в реактор дегидрохлорирования:



Принципиальная технологическая схема получения хлорпрена из бутадиена-1,3 представлена на рис. 73.

Сырье – бутадиен и хлор, предварительно очищенные от влаги и кислорода, подают в реактор газофазного хлорирования 1. Образовавшаяся в реакторе смесь продуктов хлорирования и непрореагировавшего бутадиена после охлаждения поступает в отпарную колонну 2, в которой происходит отделение бутадиена и хлорида водорода от хлоруглеводородов. В скруббере 3 происходит поглощение хлорида водорода водой, а бутадиен после осушки в аппарате 4 возвращается на хлорирование. Смесь выделенных изомеров дихлорбутенов (3,4-дихлорбутена-1 и 1,4-дихлорбутена-2) из куба колонны 2 подают на изомеризацию в аппарат 5.

Далее паровая смесь из аппарата 5 поступает на ректификацию в колонну 6, откуда 3,4-дихлорбутен-1 выводится в виде дистиллята, а непрореагировавший 1,4-дихлорбутен-2 возвращается на изомеризацию. Чистый 3,4-дихлорбутен-1 направляется на дегидрохлорирование в реактор 7, в который подается водный раствор NaOH. Образовавшийся хлорпрен поступает на ректификацию в колонну 9, где отделяется от побочных продуктов.

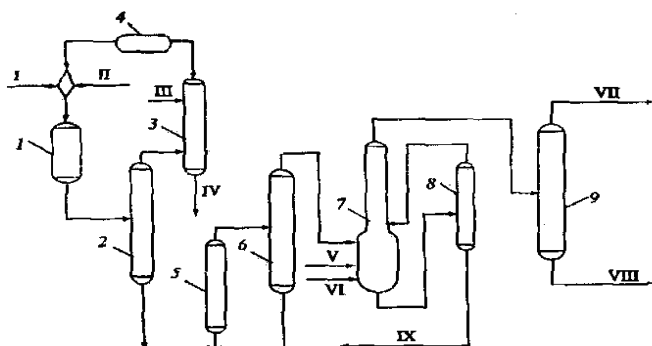


Рис. 73. Принципиальная схема получения хлорпрена из бутадиена-1,3:

1 – реактор; 2 – отпарная колонна; 3 – скруббер; 4 – осушитель;
 5 – аппарат для изомеризации; 6 – колонна выделения 3, 4-дихлорбутена-1;
 7 – дегидрохлоратор; 8 – колонна для выделения хлорида натрия;
 9 – ректификационная колонна. Потoki: I – бутадиен; II – хлор;
 III – вода; IV – соляная кислота; V – NaOH; VI – пар; VII – хлорпрен;
 VIII – хлорбутадиен; IX – раствор NaCl на утилизацию

Достоинством процесса получения хлорпрена из бутан-бутиленовой фракции является доступность углеводородного сырья. Недостатки этого способа: сравнительно большие капитальные затраты, большой расход хлора, образование сравнительно больших количеств побочного хлорида водорода.

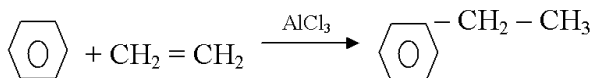
5.3. Виниловые мономеры

Виниловые мономеры можно рассматривать как производные этилена, в которых один (или более) атомов водорода замещены другими атомами или атомными группировками (заместителями). К наиболее важным винильным мономерам относятся винил- и винилиденхлориды, фторзамещенные этилена, стирол и α -метилстирол, винилацетат, винилпиридин, винилпирролидон и др.

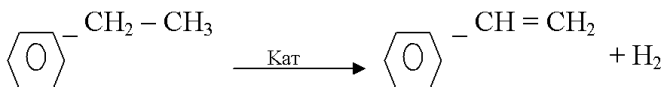
5.3.1. Стирол (винилбензол)

Стирол $C_6H_5-CH=CH_2$ является мономером для получения крупнотоннажных пластиков общего назначения: прозрачного полистирола, используемого, в основном, для пластмассовых изделий ширпотреба (игрушки, одноразовая посуда, авторучки и др.); двойных сополимеров стирола с бутадиеном (ударопрочный полистирол), с акрилонитрилом или с метилметакрилатом (органические стекла); тройных сополимеров стирола, например, с акрилонитрилом, бутадиеном (АБС-пластик). Пластмассы на основе АБС-пластика получили наибольшее распространение в качестве конструкционных пластмасс благодаря высокой прочности, долговечности, химической стойкости и другим показателям.

Основной промышленный метод производства стирола базируется на использовании в качестве сырья бензола и этилена в двухстадийном процессе их превращения в стирол. На первой стадии проводят алкилирование бензола этиленом по классической реакции Фриделя-Крафтса с использованием в качестве катализатора $AlCl_3$.



Реакция алкилирования является экзотермической и протекает с уменьшением объема. Поэтому сдвигу равновесия в сторону образования целевого продукта благоприятствует снижение температуры и повышение давления (принцип Ле-Шателье). В соответствии с этим первую стадию синтеза – получение этилбензола проводят в мягких условиях – при температуре около 100°C , давление составляет $0,1\text{ МПа}$. Выход этилбензола при этом 90% . На второй стадии процесса проводится реакция дегидрирования этилбензола



Реакция дегидрирования этилбензола, протекающая на второй стадии синтеза, по своей природе является эндотермической и происходит с увеличением объема (т. е. давления) в реакционной системе. Поэтому вторую стадию процесса – получение стирола проводят при высокой температуре (около 500 °С) и при низком парциальном давлении исходного этилбензола (в соответствии с принципом Ле Шателье). Для уменьшения парциального давления применяют разбавление исходного этилбензола водяным паром. В качестве катализаторов, активирующих процесс дегидрирования, используют оксиды металлов – MgO , ZnO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и др.

Принципиальная технологическая схема получения стирола из бензола и этилена представлена на рис. 74.

Первая стадия – алкилирование бензола осуществляется при интенсивном перемешивании в аппарате 1, куда поступают бензол, этилен и жидкий каталитический комплекс на основе $AlCl_3$. Продукты алкилирования отводятся в сепаратор 2, где они отделяются от каталитического комплекса и поступают на ректификацию в колонны 3 и 4. При этом отделяется непрореагировавший бензол, который возвращают на алкилирование в аппарат 1, а этилбензол поступает на вторую стадию дегидрирования в аппарат 5, куда подают водяной пар для разбавления полупродукта (этилбензола).

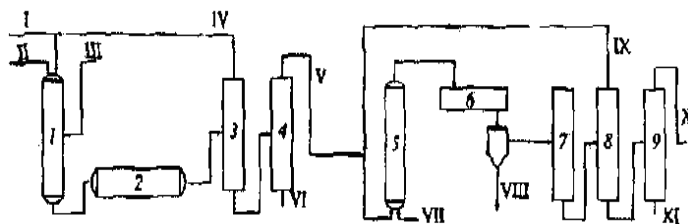


Рис. 74. Принципиальная технологическая схема получения стирола:

1 – реактор для алкилирования бензола; 2 – нейтрализатор;
3, 4 – ректификационные колонны; 5 – аппарат для дегидрирования
этилбензола; 6 – конденсатор; 7–9 – ректификационные колонны.
Потоки: I – бензол; II – этилен; III – $AlCl_3$; IV – непрореагировавший
бензол; V – этилбензол; VI – полиэтилированные бензолы; VII – пар;
VIII – вода; IX – смесь бензола и толуола; X – стирол; XI – остаток

Продукты, выходящие из реактора, охлаждаются, при этом конденсируются пары воды и органических веществ, которые разделяются в отстойнике. После отделения воды жидкие углеводороды направляют в ряд непрерывно действующих перегонных аппаратов 7–9 для отделения стирола от сопутствующих ему исходных и побочных углеводородов.

5.3.2. *α -Метилстирол*

α -Метилстирол $C_6H_4-C(CH_3)=CH_2$ является мономером для получения термоэластопластов, сочетающих в себе свойства каучуков и пластиков. К ним относятся блок-сополимеры на основе диеновых углеводородов и α -метилстирола. Они характеризуются высокой температуростойкостью, совместимостью с другими полимерами, способностью к наполнению маслом и минеральными наполнителями.

Основной метод получения α -метилстирола заключается в каталитическом дегидрировании изопропилбензола. Этот процесс во многом аналогичен описанному выше процессу дегидрирования этилбензола. Поскольку условия термодинамического равновесия дегидрирования для изопропилбензола более благоприятны, чем для этилбензола, α -метилстирол синтезируют при температурах на 80–100 °С ниже, чем температура дегидрирования этилбензола. При степени превращения 60–70 % селективность по целевому продукту превышает 90 %.

Производство α -метилстирола по объему значительно уступает стиролу.

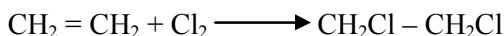
5.3.3. *Винилхлорид*

Винилхлорид $CH_2=CHCl$ – мономер, используемый для получения поливинилхлорида (ПВХ), который часто называют «универсальным» полимером из-за широкой гаммы материалов, производимых на его основе. Среди них, в первую очередь, нужно отметить строительные материалы: линолеум, обои, оконные пластиковые рамы, плинтуса, двери и другие изделия, а

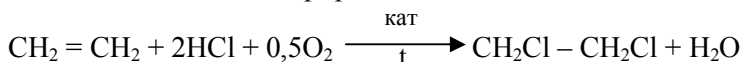
также производство различных труб для газо- и водопроводов, на которые расходуется от 20 до 55 % полимера. Кроме того, ПВХ широко используют в электротехнике в виде электроизоляции проводов и кабелей. На основе ПВХ производят литую обувь и технические ткани, листовой винипласт и мн. др. По объему выпуска ПВХ занимает второе место после полиэтилена.

Существует несколько промышленных методов синтеза винилхлорида, базирующихся на использовании в качестве сырья этилена, или ацетилен, или легкого бензина, подвергаемого пиролизу. Из всех перечисленных методов наибольшее распространение получил сбалансированный процесс с применением этилена в качестве исходного сырья. В основе этого процесса лежат три реакции:

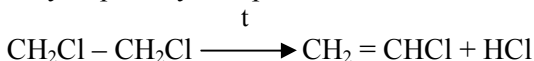
1. Прямое хлорирование этилена



2. Окислительное хлорирование этилена;



3. Дегидрохлорирование (пиролиз) дихлорэтана, образовавшегося в двух предыдущих реакциях:



В сбалансированном процессе каждая из трех вышеприведенных реакций осуществляется в отдельной технологической линии, что усложняет и удорожает производство. Естественным развитием сбалансированного метода явилось объединение двух последних реакций в одной реакционной зоне либо их сбалансирование по теплообмену, поскольку одна из них является экзотермической, а другая (пиролиз) – эндотермической. Это привело к созданию совмещенного процесса, принципиальная схема которого показана на рис. 75.

В трубчатый реактор подают HCl , этилен и воздух (или O_2). В трубном пространстве, заполненном катализатором (CuCl_2 , нанесенный Al_2O_3) при 200–250 °С происходит реакция и реакционные продукты – винилхлорид, дихлорэтан и другие поступают в куб закалочной колонны 3, где температура снижается до 110–120 °С. Охлажденные и нейтрализованные газы из верхней части закалочной колонны 3 поступают в конденсатор 4, в котором происходит частичная конденсация влаги и дихлорэтана. Конденсат поступает на разделение фаз в аппарат 5, из которого дихлорэтан направляется в сборник дихлорэтана-сырца 8.

Газовый поток, содержащий винилхлорид, этилен, несконденсировавшиеся органические продукты, поступает в холодильник 9, в котором охлаждается до 5 °С, проходит через сепаратор 10 и скруббер 11, где высушивается и далее направляется в абсорбционную колонну 12 для выделения винилхлорида.

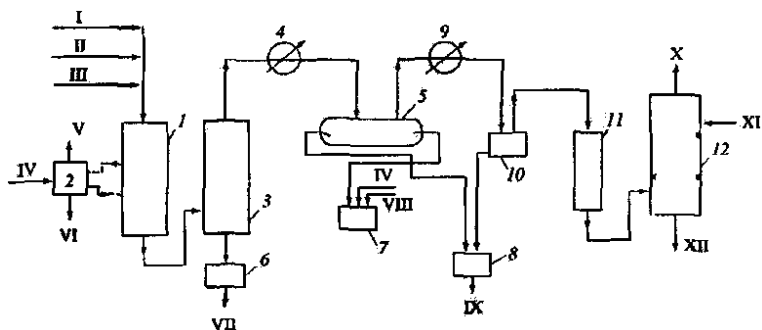


Рис. 75. Принципиальная технологическая схема совмещенного процесса получения винилхлорида из этилена:

1 – реактор; 2 – котел-утилизатор; 3 – закалочная колонна;

4, 9 – холодильники; 5, 10 – сепараторы; 6, 8, 14 – сборники;

7 – смеситель; 11 – скруббер; 12 – абсорбционная колонна.

Потоки: I – этилен; II – хлорид водорода; III – воздух; IV – вода;

V – пар; VI – слив; VII – щелочной раствор; VIII – NaOH ;

IX – дихлорэтан на отмывку; X – абгазы; XI – дихлорэтан;

XII – смесь дихлорэтана и винилхлорида

Таким образом, весь процесс получения винилхлорида состоит всего из двух основных стадий: прямого хлорирования этилена и совмещенного процесса окислительного хлорирования этилена и пиролиза дихлорэтана. Суммарная степень превращения этилена в винилхлорид составляет при этом 89 %.

5.3.4. Фторированные алкены

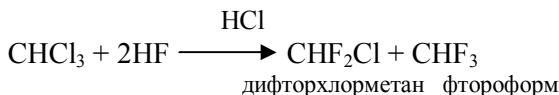
Фторсодержащие производные этилена и пропилена, также (как и хлорпроизводные алкенов) являются мономерами для полимеризации. К ним относятся тетрафторэтилен, хлортрифторпропилен, трихлорфторэтилен, винилиденфторид, гексафторпропилен. На основе этих мономеров получают целый ряд гомо- и сополимеров, обладающих уникальными свойствами. Так, например, политетрафторэтилен (тефлон), отличающийся химической устойчивостью к агрессивным средам (концентрированным кислотам и щелочам, растворителям, перекисям, озону), получил название «полимерной платины». Кроме того, он негорюч и морозостоек, является одним из лучших диэлектриков, обладает низким коэффициентом трения и высокой термостойкостью. Благодаря сочетанию таких качеств тефлон и другие фторсодержащие полимеры занимают важное место среди пластмасс технического назначения.

При синтезе фторсодержащих алкенов редко используют реакцию прямого фторирования, как это делается в случае хлорирования. Фтор значительно активнее хлора, и тепловой эффект фторирования (более 400 кДж/моль) превышает тепловой эффект разрыва C – C связей (335–356 кДж/моль), из-за чего в условиях фторирования происходит деструкция органического соединения с образованием фторида водорода и продуктов разложения – сажи, тетрафорида углерода и др. Реакция протекает бурно, сопровождается вспышками, поэтому для фторирования в газовой фазе молекулярный фтор разбавляют азотом или гелием и используют газовую смесь, содержащую до 10 % фтора.

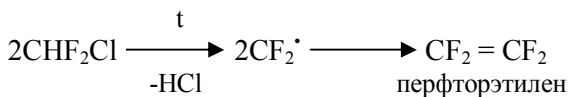
При фторировании в жидкой фазе применяют растворители, обычно хлор- или хлорфторуглеводороды или уксусную кислоту.

Чаще, чем прямое фторирование молекулярным фтором, в промышленности используют обходные пути: применяют в качестве фторирующих агентов фтористый водород, фториды металлов в их высшей валентности (CoF_3 , AgF_2 , MnF_3), а также замещение атомов хлора на фтор в хлоруглеводородах. В промышленном производстве фторуглеводородов реализуются также электрохимические и криогенные процессы фторирования.

Тетрафторэтилен (перфторэтилен) $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ является важнейшим из всех фторированных алкенов. Полимер на его основе (тефлон) по объему производства превосходит все остальные фторполимеры. Основным промышленным способом получения тетрафторэтилена является пиролиз, где в качестве исходного сырья используется дифторхлорметан. Этот продукт получают, в свою очередь, путем гидрофторирования хлороформа:

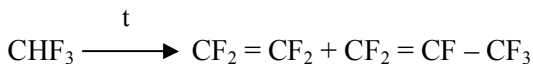


Полученный указанным способом дифторхлорметан подвергают пиролизу при $650\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$:



В результате отщепления HCl от CHF_2Cl образуется дифторкарбен $\text{CF}_2\cdot$, который сразу же димеризуется, давая перфторэтилен. Процесс пиролиза проводится в платиновых, серебряных или графитных трубах. Выход перфторэтилена в процессе пиролиза возрастает с понижением давления, например, путем разбавления инертным газом. Так, при давлении 49 кПа конверсия дихлорфторметана составляет 50% , а выход перфторэтилена – 90% . При разбавлении дифторхлорметана водяным паром в интервале соотношений $(3:1) - (1:2)$, при температуре пиролиза, времени пребывания реагентов $0,1\text{--}0,4\text{ с}$ степень конверсии дифторхлорметана составляет $65\text{--}70\%$, а выход перфторэтилена – $90\text{--}94\%$.

Перфторэтилен и перфторпропилен $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_3$ могут быть получены совместно при пиролизе фтороформа:



Сам исходный фтороформ образуется как побочный продукт в производстве дифторхлорметана по приведенной выше схеме гидрофторирования хлороформа. Пиролиз фтороформа проводят в реакторе, изготовленном из никеля, при температуре 900–1200 °С. Конверсия фтороформа составляет около 50 %, выход целевых продуктов (перфторированные этилен и пропилен) достигает при этом 72 %. Продукты пиролиза разделяют экстракционной дистилляцией с применением в качестве экстрагента перфторпропилена, т. е. одного из продуктов пиролиза. Перфторэтилен выделяют экстракцией растворителями с температурой кипения 50–130 °С.

Процессы получения более сложных по строению фторсодержащих ненасыщенных углеводородов рассматриваются в специальной литературе, посвященной фторированным углеводородам.

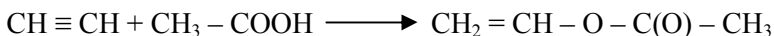
5.3.5. *Винилацетат*

Винилацетат $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ – это виниловый эфир уксусной кислоты служит мономером для синтеза поливинилацетата, обладающего высокими адгезионными свойствами. Благодаря этому он используется для производства лаков, красок и клеев. Из поливинилацетата производят водоземulsionные краски (ПВА) строительного назначения и клеи. ПВА – лучший клей для бумаги, листы которой он прекрасно склеивает даже встык и поэтому востребован в большом объеме полиграфической промышленностью. При сополимеризации винилацетата с другими мономерами получают сополимеры с измененными свойствами, например, «севилен» – сополимер с этиленом – прозрачный полимер, из которого производят стреч-пленку.

Гидролиз поливинилацетата приводит к поливиниловому спирту – растворимому в воде полимеру, из которого делают

волокна медицинского назначения. Растворы поливинилового спирта используют как загустители и аппреты в полиграфии и текстильной промышленности. Из частично гидролизованного поливинилацетата изготавливают негорючую поливинилацетатную пленку. Он используется также для производства синтетической кожи. Находит свое применение в технике и поливинилбутираль – продукт взаимодействия поливинилового спирта с масляным альдегидом, предназначенный для производства безосколочных стекол и изготовления клеев.

До 1967 г. винилацетат производился только из ацетилен и уксусной кислоты парафазным способом в соответствии с реакцией



Указанная реакция протекает в присутствии катализатора, которым является ацетат цинка, нанесенный на активированный уголь. Процесс проводится при 170–220 °С в газовой фазе в трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора при избытке ацетилен (от 3,5 до 5 молей на 1 моль уксусной кислоты). Побочными продуктами синтеза являются этилидендиацетат, образующийся из винилацетата и ацетилен, ацетальдегид – продукт частичного гидролиза ацетилен следами воды, присутствующей в сырье, и ацетон. Кроме того, небольшое количество непредельных соединений полимеризуется, образуя смолистый продукт.

Принципиальная схема этого процесса представлена на рис. 76. Парогазовую смесь исходных веществ подогревают в теплообменнике 1 горячими реакционными газами и подают в реактор 2. Выходящая из него смесь последовательно охлаждается в теплообменнике 1 и системе водяных и рассольных холодильников 3, где конденсируются все жидкие вещества. Непрореагировавший ацетилен возвращают на приготовление исходной смеси, а жидкость направляют на разделение в систему ректификационных колонн 5, где отгоняются легкая фракция, винилацетат, уксусная кислота (возвращаемая на синтез) и этилидендиацетат. Тяжелый остаток идет на сжигание.

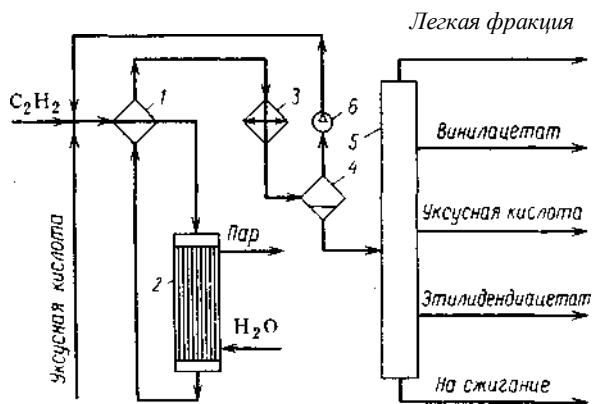
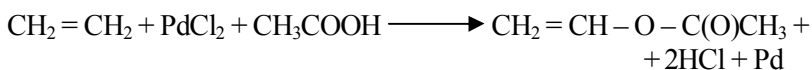


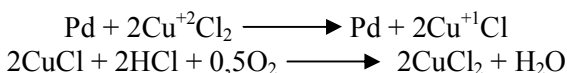
Рис. 76. Схема синтеза винилацетата из ацетилена:
 1 – теплообменник; 2 – реактор; 3 – холодильник – конденсатор;
 4 – сепаратор; 5 – блок ректификации; 6 – компрессор

В настоящее время этот метод вытесняется синтезом винилацетата путем окислительного сочетания этилена с уксусной кислотой, где в качестве сырья почти повсеместно используют этилен – более дешевый по сравнению с ацетиленом. При этом в промышленности реализованы два метода конденсации этилена с уксусной кислотой: жидкофазный и парофазный.

Жидкофазный процесс основан на известной стехиометрической реакции уксусной кислоты с этиленом и хлоридом палладия, при которой Pd^{+2} восстанавливается до металла Pd^0 :

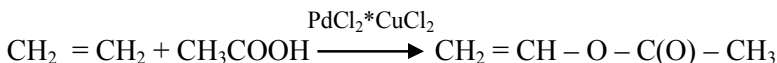


Реакцию проводят в присутствии хлорида двухвалентной меди (CuCl_2), которая окисляет палладий до PdCl_2 (т.е. регенерирует исходный компонент реакции). При этом сам катион Cu^{+2} переходит в катион Cu^{+1} , легко окисляющийся затем кислородом воздуха до исходного Cu^{+2} :



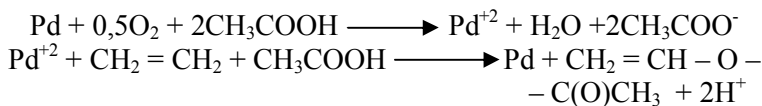
Для поддержания меди в степени окисления +2 в реактор периодически добавляют соляную кислоту.

Таким образом, окислительно-восстановительную систему $\text{PdCl}_2^*\text{CuCl}_2$ можно рассматривать в данном жидкофазном процессе как своеобразный катализатор, представляющий собой окислительно-восстановительную систему солей Pd^{+2} и Cu^{+2} , а результирующее уравнение реакции записать в следующем виде:



Жидкофазный процесс производства этилацетата проводят при температуре 80–130 °С и давлении 1,0–0,7 МПа в растворе избытка уксусной кислоты. В процессе синтеза образуется достаточно большое количество ацетальдегида и других побочных продуктов. Из-за относительно низкого выхода винилацетата и сильной коррозионной активности реакционного раствора жидкофазный процесс проигрывает в конкурентноспособности паровому.

Парофазный процесс синтеза винилацетата осуществляют с гетерогенным катализатором, который представляет собой Pd, нанесенный на Al_2O_3 , SiO_2 или алюмосиликат. В этом случае роль медных солей (применяемых в жидкофазном процессе) выполняет носитель, способствующий окислению палладия в двухвалентную форму Pd^{+2} , который необходим для конденсации этилена с уксусной кислотой:



Процесс ведут при 170–180 °С и 0,5–1 МПа, пропуская паровую смесь реагентов через гетерогенный катализатор. Исходная смесь состоит из этилена, паров уксусной кислоты и кислоро-

да в объемном отношении $\approx 8 : 4 : 1$. Степень конверсии их за один проход через реактор составляет соответственно 10, 20, и 60–70 %. Селективность по винилацетату достигает 91–92 %, а основным побочным продуктом является CO_2 с образованием только 1 % других веществ (этилацетат, этилиденацетат).

Схема синтеза винилацетата из этилена в газовой фазе изображена на рис. 77.

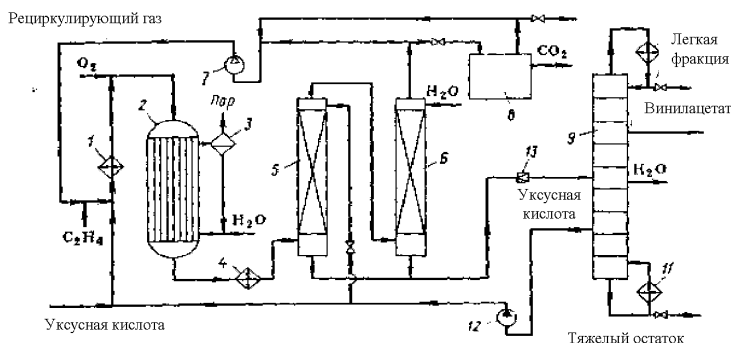


Рис. 77. Технологическая схема синтеза винилацетата из этилена:

- 1 – паровой нагреватель; 2 – реактор; 3 – паросборник;
4 – холодильник; 5, 6 – скруббер; 7 – циркуляционный компрессор;
8 – блок карбонатной очистки от CO_2 ; 9 – система
ректификационных колонн; 10 – дефлегматор; 11 – кипятильник;
12 – насос; 13 – дроссельный вентиль

Смесь свежих и рециркулирующих этилена и уксусной кислоты подогревают в паровом нагревателе 1, смешивают со свежим кислородом и подают в трубчатый контактный аппарат 2 со стационарным слоем катализатора, находящегося в трубах. Выделяющееся тепло отводят за счет испарения (в межтрубном пространстве реактора) водного конденсата; при этом вырабатывают пар, отделяемый в сборнике 3.

Реакционную парогазовую смесь охлаждают в теплообменнике 4 и отправляют на конденсацию в скруббер 5, орошаемый уксусной кислотой. Конденсат идет на ректификационную ко-

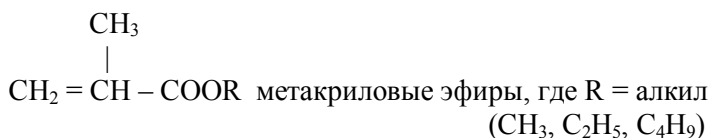
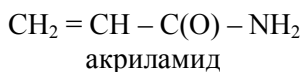
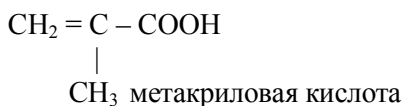
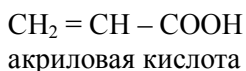
лонну 9, а несконденсировавшиеся газы, в основном этилен и диоксид углерода, подают для очистки в скруббер 6, орошаемый водой, и затем в блок карбонатной очистки 8, орошаемый горячим водным раствором едкого калия. Очищенный этилен отправляют на рециркуляцию в реактор 2, а конденсат, поступающий со скруббера 5 в колонну 9, подвергают ректификации.

В результате получают винилацетат-ректификат, регенерированную уксусную кислоту, а также фракцию легколетучих и высококипящих примесей, отправляемых на сжигание. Отделение винилацетата от этилацетата осуществляют с помощью экстрактивной ректификации, в качестве экстрагентов применяют этиленгликоль или пропиленгликоль, а также воду и уксусную кислоту.

Высокая селективность и выход по винилацетату на парофазном процессе, а также небольшое количество побочных продуктов приводят к предпочтительному выбору именно парофазного процесса с вытеснением жидкофазного.

5.4. Акриловые мономеры

К акриловым мономерам относятся акриловая, метакриловая кислоты и их производные: сложные эфиры, амиды и нитрилы.



Полимеры акриловых кислот и их амидов – водорастворимые вещества. Их применяют обычно в виде водных растворов в качестве

ве полимерных реагентов (флокулянты, диспергаторы, загустители, аппреты и др.). Акрилонитрил и алкилакрилаты, напротив, образуют при полимеризации твердые прочные полимерные продукты, используемые в качестве пластмасс, волокон, органических стекол, которые широко используются в технике и в повседневной жизни людей. Поэтому именно акрилонитрил, акрилаты и их полимеры производятся в настоящее время в больших количествах.

5.4.1. Акриловые кислоты

Акриловая кислота $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ производится различными методами с использованием в качестве сырья акрилонитрила (для его гидролиза), ацетилен (для гидрокарбоксилирования), этилена (для карбонилирования), ацетона (для гидроцианирования и последующего гидролиза продукта). Однако в настоящее время основным промышленным способом синтеза акриловой кислоты является процесс паровоздушного двухстадийного каталитического окисления пропилена. В качестве твердых катализаторов на пористых носителях (Al_2O_3 и др.) применяют оксиды висмута, молибдена и меди. Принципиальная технологическая схема этого процесса представлена на рис. 78.

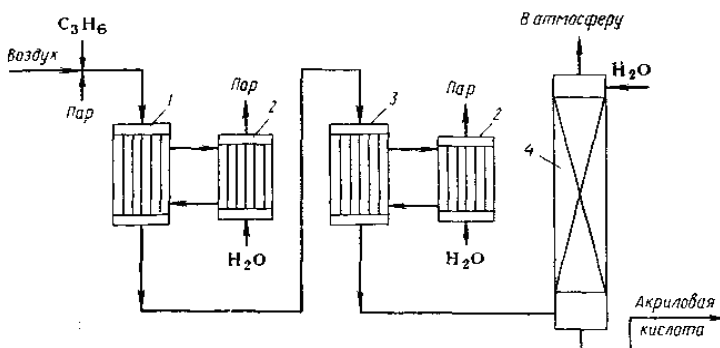


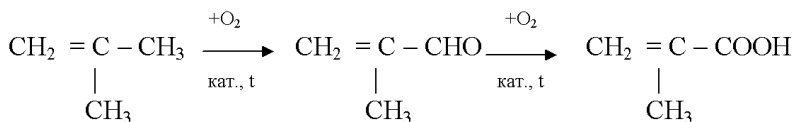
Рис. 78. Схема двухстадийного окисления пропилена в акриловую кислоту:

1 – реактор первой стадии; 2 – котлы – утилизаторы;
3 – реактор второй стадии; 4 – абсорбер

В реактор 1 первой стадии подают смесь 4–7 % (об.) пропилена, 50–70 % (об.) воздуха и 25–40 % (об.) водяного пара. В нем происходит главным образом окисление пропилена в акролеин при 300–400 °С. Реакционные газы без разделения поступают в реактор 3 второй стадии, где поддерживается температура 250–300 °С и происходит окисление акролеина в акриловую кислоту. Оба реактора выполнены в виде трубчатых аппаратов со стационарным слоем катализатора и охлаждаются расплавом солей, которые отдают свое тепло в утилизаторах 2 с получением водяного пара. Реакционные газы после реактора 3 обрабатывают водой в абсорбере 4, где поглощается акриловая кислота; газ сбрасывают в атмосферу.

Полученный водный раствор, содержащий 20–30 % (масс.) акриловой кислоты с примесью уксусной кислоты, отправляют на экстракцию низкокипящим органическим растворителем. Затем, при ректификации остатка получают акриловую и уксусную кислоты. Выход акриловой кислоты составляет 80–85 % по пропилену.

Метакриловая кислота $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$ получается в промышленности путем каталитического окисления изобутилена, которое протекает с промежуточным образованием метакролеина:



Катализаторами реакции служат смеси оксидов различных металлов (V, Bi, Sb, Mo промотированные щелочными и щелочноземельными и др. металлами). Процесс проводят при 300–450 °С в проточных трубчатых реакторах. При этом степень конверсии изобутилена составляет 90–98 %, а селективность по метакриловой кислоте – 75–90 %.

5.4.2. Акрилонитрил

Акрилонитрил $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$ среди акриловых мономеров является одним из важнейших и выпускается в больших объемах для получения полиакрилонитрила. На его основе производят волокно «нитрон», которое называют синтетическим заменителем натуральной шерсти. Его применяют для изготовления костюмных тканей, искусственного меха, ковров и т. п. либо в смеси с натуральной шерстью и хлопком, либо без добавок природных волокон.

На основе акрилонитрильных волокон получают также так называемое карбонизованное волокно «черный орлон», которое не горит, не разрушается в пламени, и обладает исключительно высокой термостойкостью.

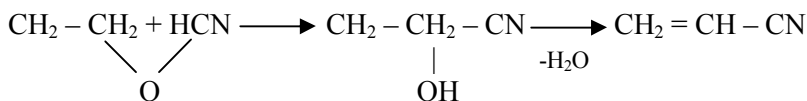
Кроме того, акрилонитрил используют как сомономер с бутадиеном для синтеза синтетического каучука «пербутан». Введение в макромолекулу полибутадиена от 30 до 40 % акрилонитрила увеличивает стойкость каучука к маслам в 30–100 раз, а к бензину в 10–20 раз.

Акрилонитрил получают в промышленности различными путями на основе разного сырья, например:

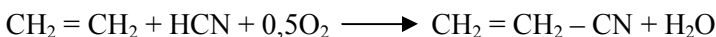
1. Из ацетилен и цианистого водорода



2. Из этиленоксида и HCN:



3. Окислительным цианированием этилена:



4. Из пропилена и оксида азота:



5. Из пропилена окислительным аммонолизом:



Из всех перечисленных методов лидирующее положение в промышленном производстве акрилонитрила в настоящее время занял процесс окислительного аммонолиза пропилена, протекающий по последней из вышеприведенных реакций.

Процесс проводят в аппаратах с псевдооживленным слоем многокомпонентных катализаторов, содержащих оксиды металлов (Mo, Bi, Co, Ni, W и др.) при температуре 420–470 °С, давлении 0,2–1,4 МПа и времени контакта ~ 6 с; Отношение исходных компонентов $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{NH}_3 : \text{O}_2$ составляет обычно 1 : 1, 1 : 2. Степень конверсии пропилена при этих условиях достигает 80 %, селективность по акрилонитрилу 80–85 %. Побочные продукты реакции – синильная кислота и ацетонитрил выпускаются как товарные продукты.

Технологическая схема окислительного аммонолиза пропилена приведена на рис. 79.

Жидкие аммиак и пропиленовую фракцию испаряют в аппаратах 1 и 2 при помощи смеси этиленгликоля (ЭГ) с водой; Смесь при этом охлаждается до низких температур, а ее холод утилизируется. Газообразные аммиак, пропиленовая фракция и воздух поступают в реактор 3 с псевдооживленным слоем катализатора. Реактор охлаждается кипящим водным конденсатом. Горячие газы по выходе из реактора проходят котел-утилизатор 4, где генерируется пар среднего давления за счет реакционного тепла.

Частично охлажденные реакционные газы, прежде всего, очищают от аммиака в абсорбере 5 с помощью циркулирующего раствора сульфата аммония в серной кислоте. Отработанный в абсорбере раствор сульфата аммония выпаривают и кристаллизуют, получая $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Далее из реакционного газа в абсорбере 6 поглощают водой акрилонитрил, синильную кислоту и ацетонитрил, а отходящий газ сбрасывают в атмосферу или дожигают.

Водный раствор продукта с низа абсорбера 6 подогревают в теплообменнике 8 оборотной водой и подают в отпарную колонну 9 с кипятильником и дефлегматором, где от воды отгоняют синильную кислоту, акрилонитрил и ацетонитрил. Воду через теплообменник 8 и холодильник 7 возвращают в абсорбер 6, а смесь продуктов направляют на разделение. Из смеси сначала отгоняют наиболее летучую синильную кислоту в ректификационной колонне 10 с кипятильником и дефлегматором при небольшом вакууме (чтобы избежать попадания высокотоксичной HCN в атмосферу).

Из кубовой жидкости в колонне 11 с водой в качестве третьего компонента отгоняют более летучую азеотропную смесь акрилонитрила. Дистиллят затем разделяют в сепараторе 12 на водный и органический слои, возвращая воду в колонну 11.

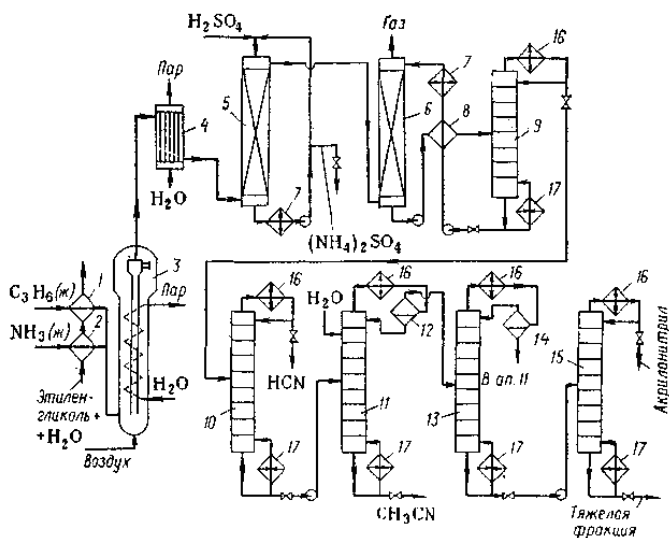


Рис. 79. Технологическая схема получения акрилонитрила:

- 1, 2 – испарители; 3 – реактор; 4 – котел-утилизатор;
- 5, 6 – абсорберы; 7 – холодильник; 8 – теплообменник;
- 9 – отпарная колонна; 10, 15 – ректификационные колонны;
- 11 – колонна экстрактивной дистилляции; 12, 14 – сепараторы;
- 13 – колонна азеотропной сушки; 16 – конденсаторы-дефлегматоры;
- 17 – кипятильники

Водный акрилонитрил подвергают азеотропной осушке в колонне 13, снабженной кипятильником, дефлегматором и сепаратором 14, где разделяются водный и акрилонитрильный слои. Первый возвращают в колонну 11, т. к. он содержит растворенный акрилонитрил, а второй служит орошением колонны 13. Сухой акрилонитрил собирают в кубе колонны 13 и после окончательной ректификации в колонне 15 получают в виде дистиллята нужной чистоты. На стадии разделения продуктов во избежание полимеризации акрилонитрила к смеси добавляют ингибиторы.

5.4.3. Метилметакрилат

Метилловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOCH}_3$ является важнейшим среди алкиловых эфиров акриловых кислот (акрилатов). Это связано с тем, что на его основе получают полиметилметакрилат – прозрачный полимер, применяемый в качестве органического стекла. Пластмассовые изделия из полиметилметакрилата успешно заменяют силикатное стекло (небьющиеся авиационные и автомобильные стекла, фонари, линзы, шкалы, смотровые окошки, светильники, посуда и др.). Продукт эмульсионной полимеризации метилметакрилата – латекс (т. е. водная дисперсия полимера) служит в качестве лаков технического назначения (отделка кузовов машин и приборов, бумаги, синтетической кожи, тканей). Суспензионный полиметилметакрилат в виде дисперсии в собственном мономере используется для изготовления самоотверждаемых под действием света зубных пломб и протезов, штампов, литейных моделей и пр.

В качестве промышленного метода получения метилметакрилата в настоящее время получил наибольшее распространение его синтез через метакриламид-сульфат, который, в свою очередь, синтезирует циангидринным способом. Процесс является многостадийным и включает следующие операции:

1. Синтез исходного циангидрина (HCN , синильной кислоты) из метана за счет реакции его аммонолиза или окислительного аммонолиза:

а) Аммонолиз метана:



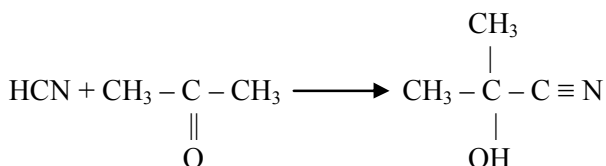
Эта эндотермическая газофазная реакция протекает на платиновом катализаторе, нанесенном на оксид алюминия при 1200–1300 °С. Концентрация целевого продукта (синильной кислоты) в потоке газа составляет около 20 %, что облегчает ее выделение из газа. Выход HCN достигает 85 %.

б) Окислительный аммонолиз метана:



В этом случае газофазная реакция происходит при температуре 1100–1200 °С при избытке воздуха на платинорениевом катализаторе; газовый поток содержит на выходе ~ 6–8 % (об.) HCN, что составляет 80 % в расчете на превращенный метан.

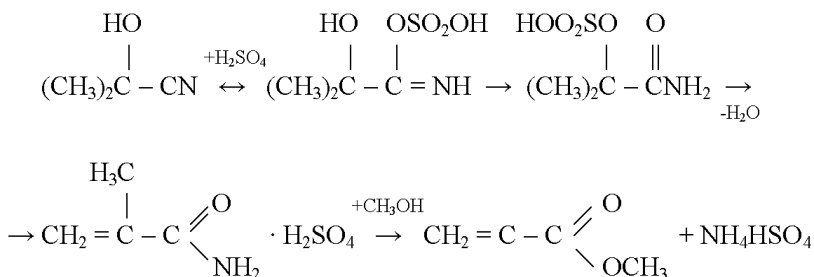
2. Конденсация HCN и ацетона с получением ацетонциангидрина:



Процесс конденсации проводят в жидкой фазе при соотношении HCN:ацетон = 0,7–1,1 при 25–40 °С.

3. Превращение ацетонциангидрина в метилметакрилат в единой технологической схеме, где последовательно протекают несколько химических реакций. Сначала под действием 100 %-ной серной кислоты ацетонциангидрин превращается в имид, который далее дегидратируется в метакриламид-сульфат. Затем при добавлении воды и метанола происходит его этерификация, катализируемая серной кислотой. В результате всех указанных превращений из ацетонциангидрина образуется целевой продукт – метилме-

такрилат и гидросульфат аммония, что соответствует следующим уравнениям реакций, протекающих последовательно:



Технологическая схема синтеза метилметакрилата из ацетонциангидрина представлена на рис. 80.

Ацетонцианогидрин (АЦГ) и 100 %-ную серную кислоту (моногидрат) в мольном соотношении 1,0:1,5 непрерывно подают в смеситель 1, где образуется имид. При смешении выделяется большое количество тепла, поэтому смеситель снабжен мешалкой и змеевиком (для охлаждения), способным обеспечить температуру 80–85 °С. Реакционная смесь перетекает через боковой перелив в реактор 2, где за счет обогрева паром достигается температура 130–135 °С. При этих условиях имид превращается в сульфат метакриламида.

Полученную реакционную массу смешивают с некоторым количеством воды и частью метанола и направляют в эфиризатор 3 типа тарельчатой колонны. Она имеет кипятильник, при помощи которого азеотропную смесь метилметакрилата с водой и метанол отгоняют от раствора сульфата аммония, который выводят из куба. Из-за высокой летучести вводят часть метанола на одну из низших тарелок эфиризатора, чтобы обеспечить его наличие на всех тарелках. Пары азеотропной смеси и метанола конденсируются в конденсаторе-дефлегматоре 4, причем часть конденсата возвращают в эфиризатор 3 в качестве флегмы, а остальное отводят на переработку.

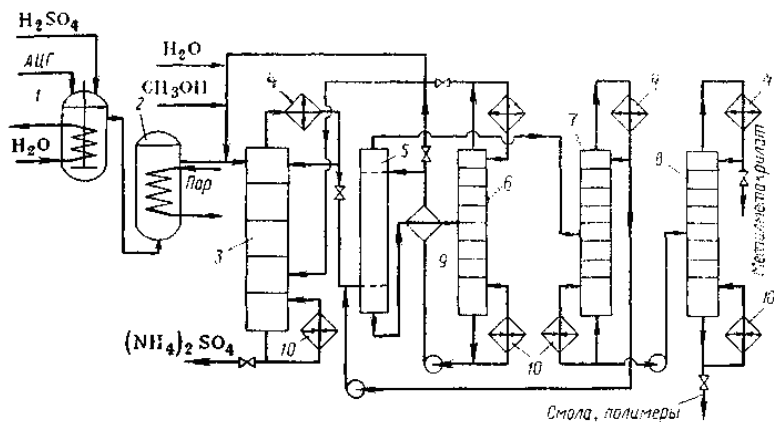


Рис. 80. Технологическая схема получения метилметакрилата из ацетонациангидрина:

- 1 – смеситель; 2 – реактор; 3 – эферизатор;
 4 – конденсаторы-дефлегматоры; 5 – экстрактор;
 6 – отпарная колонна; 7, 8 – ректификационные колонны;
 9 – теплообменник; 10 – кипятильники

Первый этап переработки – промывка конденсата подщелоченной водой в экстракторе 5, где из органического слоя отмываются метанол и примеси кислотного характера (метакриловая кислота). Затем в отпарной колонне 6 отгоняют метанол и растворенный в экстракте метилметакрилат, который возвращают на реакцию.

Органический слой с верха экстрактора 5 поступает в ректификационную колонну 7, где отгоняют азеотропную смесь метилметакрилата с водой, возвращаемую на экстракцию. Кубовая жидкость поступает в колонну 8, верхним продуктом которой является чистый метилметакрилат, а в кубе остаются смолы и полимеры, направляемые на сжигание. Чтобы избежать полимеризации метилметакрилата, на стадиях этерификации и разделения добавляют ингибитор (гидрохинон).

Общим недостатком рассмотренного метода является большой расход серной кислоты, которую приходится утилизи-

ровать в виде малоценного удобрения (сульфат аммония). Получается также значительное количество токсичных сточных вод.

Ввиду отмеченных недостатков этого способа ведутся усиленные поиски более экономичных методов производства метилметакрилата. Они основаны на окислении изобутена с получением метакриловой кислоты и последующей ее прямой этерификации в метилметакрилат.

5.5. Карбонильные и циклические мономеры

Как уже напоминалось, к полимеризационным мономерам относятся не только непредельные углеводороды, но и некоторые органические вещества, содержащие в молекуле карбонильные группы и легко раскрывающиеся гетероциклы. К этой группе мономеров принадлежат, в частности, формальдегид, оксиды этилена и пропилена, капролактамы, эпоксисоединения. Все они используются в больших количествах в производстве полимеров различных классов.

Формальдегид можно отнести как к полимеризационным, так и к поликонденсационным мономерам, поскольку он способен к образованию полимеров в обеих этих реакциях. Так, в реакции ионной полимеризации из формальдегида получают полиоксиметилен – жесткий термопластичный полимер, обладающий высокой ударной и абразивной прочностью и малой усадкой при переработке в изделия литьем.

В то же время формальдегид участвует в известных реакциях поликонденсации с фенолом, карбамидом или меламинами с образованием полимеров, имеющих широкий спектр применения.

Тем не менее, мы можем с полным основанием рассмотреть формальдегид именно в данном разделе, как полимеризационный мономер.

Капролактамы – это мономер для гидролитической полимеризации в промышленном синтезе всем известного «капрона», который производится в больших объемах для переработки в волокно. И хотя этот полимер относится к классу полиамидов, получаемых в реакции поликонденсации, в случае капролактама

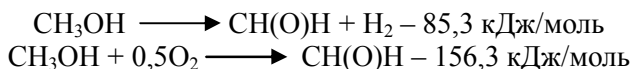
протекает полимеризация. Поэтому капролактамы так же, как и формальдегид, относят в группу полимеризационных мономеров.

Эпоксидные соединения, как и капролактамы, относятся к циклическим мономерам. Они содержат трехчленный оксирановый цикл, который легко раскрывается, обеспечивая рост полимерной цепи в реакциях и поликонденсации, и полимеризации.

5.5.1. Формальдегид

Формальдегид $\text{H} - \text{C}(\text{O})\text{H}$ – сырье для производства полиформальдегида (полиоксиметилена), который широко применяют при изготовлении конструкционных пластмассовых деталей для машино- и приборостроения, отличающихся высокой размерной точностью, прочностью и износостойкостью. Кроме того, из полиформальдегида вырабатывают волокна, превосходящие по прочности полипропиленовые.

Основным сырьем для промышленного синтеза формальдегида является метанол, который подвергают реакции дегидрирования с частичным окислением в соответствии с реакциями:



Совмещение этих реакций позволяет получить необходимый для процесса экзотермический эффект, используемый для нагрева исходной реакционной смеси. Процесс протекает в присутствии катализатора, которым служит металлическая медь (в виде сетки или стружки) или серебро, осажденное на Al_2O_3 . Температура в реакторе $\sim 500^\circ\text{C}$, время контакта сырья с катализатором – 0,01–0,03 с. При этом выход формальдегида на пропущенное сырье достигает 80–85 % при степени конверсии метанола 85–90 %. Добавление воды в реакционную смесь улучшает эти показатели.

Технологическая схема процесса приведена на рис. 81. Исходное сырье: метанол, вода (10–12 %) и воздух поступают в испаритель 2, где автоматически поддерживается температура 48–50 °С, и

образовавшаяся паровоздушная смесь через перегреватель 3 поступает в реактор 4, в средней части которого находится катализатор. Образовавшаяся реакционная смесь через холодильник 5 поступает в тарельчатый абсорбер 6, где поглощают водой преимущественно формальдегид, а метанол улавливают в скруббере 7, где его отгоняют от воды и возвращают в реактор.

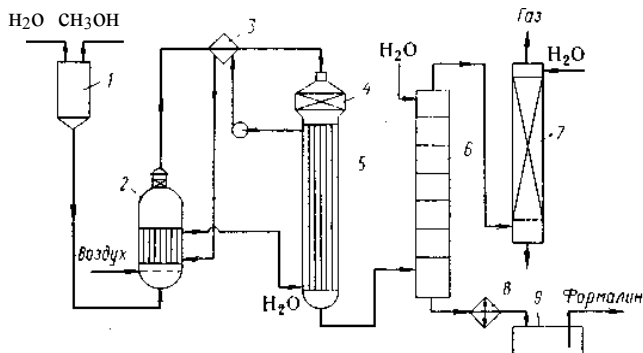
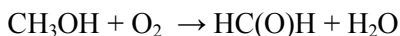


Рис. 81. Технологическая схема производства формалина:
1 – напорный бак; 2 – испаритель; 3 – перегреватель; 4 – реактор;
5, 8 – холодильники; 6 – абсорбер; 7 – скруббер; 9 – сборник

Формалин (в виде 36–37 %-ного водного раствора) после куба абсорбера 6 охлаждают в холодильнике 8 и отправляют в сборник 9.

Новым, недавно разработанным и реализованным в промышленности процессом синтеза формальдегида, является прямое окисление метанола избытком воздуха



Этот процесс осуществляется при 350–430 °С при атмосферном давлении с оксидным железо-молибденовым катализатором. При этом достигается высокая степень конверсии метанола (99 %) и селективность по формальдегиду (95–96 %). Данная технология характеризуется высокой экзотермичностью, что

заставляет использовать трубчатые реакторы с охлаждением подходящим теплоносителем, нагрев которого позволяет вырабатывать дополнительно водяной пар, необходимый для внутренних целей.

Процесс прямого окисления метанола в формальдегид получает все большее распространение из-за более низких затрат сырья, высокой конверсии метанола и энергоэффективности производства.

5.5.2. Окись этилена

Окись этилена $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ (этиленоксид) является одним из важнейших



крупнотоннажных полупродуктов промышленного органического синтеза. На его основе производят многие органические мономеры. Сам этиленоксид служит мономером в реакции ионной полимеризации при получении полиэтиленгликоля (полиэтиленоксида) – высокомолекулярного водорастворимого полимера, применяемого во многих отраслях народного хозяйства в качестве загустителя, флокулянта, коагулянта или аппрета для тканей.

В промышленности этиленоксид производят путем окисления этилена воздухом или кислородом. Окисление протекает под давлением 1–3 МПа, при 220–280 °С в присутствии серебряного катализатора, нанесенного на пористый носитель (силикагель, пемза, окись алюминия). Упрощенная технологическая схема синтеза с применением воздуха показана на рис. 82.

Окисление проводят ступенчато в двух трубчатых реакторах 2 и 5, с промежуточной абсорбцией этиленоксида из реакционных газов в абсорбере 3, что позволяет снизить дальнейшее (более глубокое) окисление этиленоксида и осуществить циркуляцию реакционных газов на первой ступени окисления. Абсорбер орошают водой.

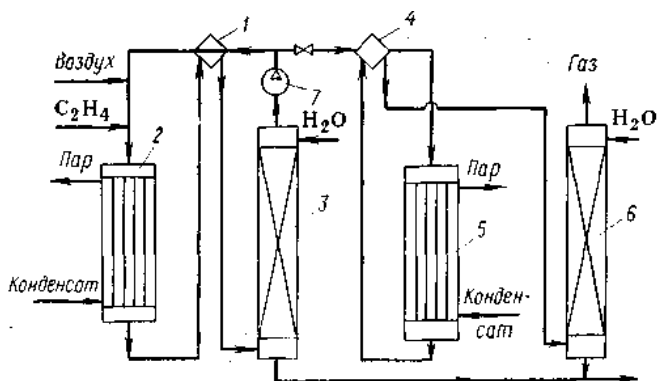


Рис. 82. Технологическая схема получения этиленоксида окислением этилена воздухом:

1, 4 – теплообменники; 2, 5 – реакторы; 3, 6 – абсорберы;
7 – компрессор

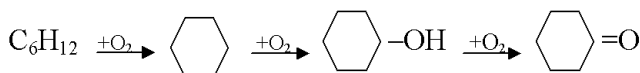
Газ с верха абсорбера 3 разделяют на два потока: основную часть возвращают в реактор 2 на первую ступень окисления, а остальное идет на доокисление второй ступени через теплообменник 4 в реактор 5. Реакционный газ второй ступени из реактора 5 направляют в абсорбер 6, где этиленоксид поглощается водой. Газ после этого абсорбера сбрасывается в атмосферу, а растворы с абсорберов 3 и 6, содержащие целевой продукт и CO_2 , перерабатываются совместно для выделения чистого этиленоксида. Общий выход оксида – 60 % (по этилену) при средней селективности 65 % и суммарной степени конверсии этилена более 90 %.

Более новой и наиболее экономичной технологией производства этиленоксида является окисление этилена кислородом. Этот метод принципиально не отличается от вышеописанного. Однако замена окислителя (т. е. воздуха на кислород) позволяют повысить селективность окисления до 70–75 %, снизить потери этилена с отходящим газом, уменьшить габариты аппаратуры.

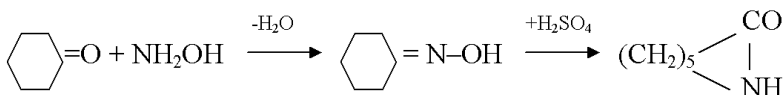
5.5.3. Капролактамы

Капролактамы $\text{OC}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}$ являются типичным представителем полимеризационных мономеров циклического строения. При гидролитической полимеризации этого мономера, инициированной следами воды, происходит образование небольших количеств аминокaproновой кислоты, функциональные группы которой (NH_2 и COOH) разрывают лактамную связь в цикле (присоединяясь к CO или NH , соответственно) и обеспечивают рост линейной макромолекулы. Образующийся при этом полимер – поликапролактамы («капрон») широко известен как сырье для текстильных волокон и пластмассовых изделий («капрон»).

В промышленности имеется несколько методов получения капролактама. Наиболее современной является технология, использующая в качестве сырья циклогексан с переводом его сначала в циклогексанон путем двухстадийного каталитического окисления воздухом:



Затем полученный циклогексанон подвергают взаимодействию с гидроксиламином (реакция оксимирования). Полученный при этом оксим перегруппировывается в лактам (перегруппировка Бекмана):



Первая стадия этого процесса – окисление циклогексана рассмотрена при описании производства адипиновой кислоты. Технологическая схема получения оксима и его перегруппировки в лактам представлена на рис. 83.

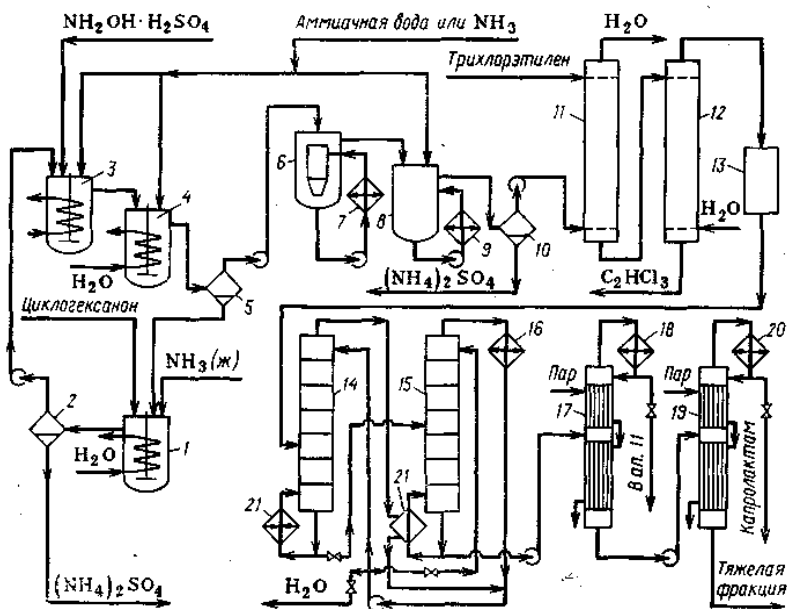


Рис. 83. Технологическая схема производства капролактама:
 1 – реактор I стадии оксимирования; 2, 5, 10 – сепараторы;
 3, 4 – реакторы II стадии оксимирования; 6 – реактор перегруппировки;
 7, 9 – выносные холодильники; 8 – нейтрализатор;
 11, 12 – экстракторы; 13 – блок очистки; 14, 15 – выпарные колонны;
 16, 18, 20 – конденсаторы; 17, 19 – пленочные испарители;
 21 – кипятильники

Циклогексанон непрерывно подают в реактор 1 первой стадии оксимирования, где он при 40°C взаимодействует с раствором сульфата гидроксиламина в водном сульфате аммония, полученном на второй стадии оксимирования. Реакционная масса стекает в сепаратор 2, где водный раствор сульфата аммония отделяется от циклогексанона, содержащего оксим, полученный в реакторе 1.

Циклогексанон, содержащий оксим, с верха сепаратора 2 подают насосом на вторую стадию оксимирования, которую проводят в каскаде из нескольких реакторов (3 и 4) с мешалками

и змеевиками для охлаждения до 75–80 °С. В реактор 3 вводят смесь циклогексанона, с первой стадии оксимирования и свежий раствор сульфата гидроксилamina. Реакционная масса перетекает из одного реактора в следующий.

Смесь, выходящая из последнего реактора второй стадии оксимирования расслаивается в сепараторе 5 на водно-сульфатный слой (содержащий непревращенный гидроксилamin и идущий на первую стадию оксимирования в реактор 1) и на сырой оксим, содержащий 5 % воды, немного сульфата аммония, циклогексанона и побочных продуктов. Его обычно без какой-либо очистки направляют на стадию перегруппировки.

Бекмановскую перегруппировку оксима проводят в реакторе 6 циклонного типа, снабженном циркуляционным насосом и мощным холодильником 7. Олеум вводят в циркулирующую смесь перед насосом, рециркулирующую жидкость – в тангенциальном направлении циклона, помещенного внутри реактора, а оксим – по его осевому направлению. Все это создает условия для интенсивного перемешивания реагентов и безопасной работы, обычно не сопровождающейся выбросами смеси и перегревами. Полученная масса стекает через боковой перелив в нейтрализатор 8, куда вводят необходимое количество аммиачной воды. Во избежание перегревов и гидролиза полученного лактама ведут нейтрализацию при 40–50 °С, что достигается циркуляцией смеси через выносной холодильник 9. Нейтрализованная масса стекает в сепаратор 10, где водный сульфат аммония отделяют от так называемого лактамного масла.

Полученное лактамное масло содержит 60–65 % лактама, 30–35 % воды, до 2 % сульфата аммония и примеси непревращенных реагентов и побочных продуктов. Дальнейшая задача состоит в выделении капролактама высокой чистоты. Первая стадия – экстракция лактама органическим растворителем (бензол, толуол, трихлорэтилен) и рекстракция лактамного масла из органического раствора водой, осуществляемые в экстракторах роторного типа.

Водный раствор лактама с верха аппарата 12 в блоке 13 подвергают химической очистке, сначала ионообменным смо-

лами, а затем гидрированием на гетерогенном катализаторе. Очищенный раствор лактама упаривают (в вакууме) в каскаде выпарных колонн 17, 18, 19.

Капролактамы получают с выходом 90–95 % по циклогексанону. Если цех полимеризации лактама находится рядом, то его транспортируют туда в виде расплава. В противном случае проводят кристаллизацию, получая твердое вещество.

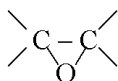
5.5.4. Эпоксиды

Соединения, содержащие эпоксидный (оксирановый) цикл $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ можно отнести и к полимеризационным,

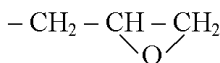
и к поликонденсационным мономерам. В эту группу входят эпихлоргидрин, и олигомеры, (м.м = 350–1000) на его основе с эпоксидными группами, на концах молекул.

Сам эпихлоргидрин ($\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{Cl}$) используют в реакции ионной полимеризации при получении эпихлоргидриновых каучуков, применяемых в производстве масло- и бензостойких резинотехнических изделий для нефтяной промышленности, авиа- и автостроения (шланги, прокладки, рукава, манжеты и пр.).

Помимо этого эпихлоргидрин применяется для синтеза вышеупомянутых эпоксидных олигомеров, содержащих в молекуле не менее двух концевых эпоксидных (I) или глицидиловых (II) групп:



I



II

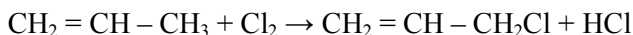
Эпоксидные олигомеры синтезируют путем поликонденсации эпихлоргидрина с аминами, спиртами, фенолами и другими соединениями с активными атомами водорода. Например, к их числу относятся следующие структуры:

счет реакции поликонденсации проводится с участием отвердителей – соединений с активным атомом водорода в двух или нескольких функциональных группах (ОН, NH₂ и др.).

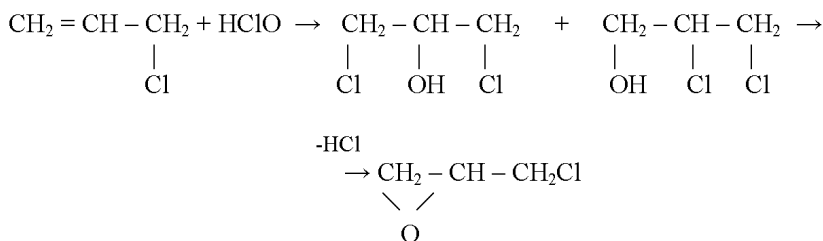
Таким образом, при синтезе эпоксидных олигомеров используют реакцию поликонденсации, а их отверждение может протекать путем поликонденсации или полимеризации.

Эпоксидные олигомерные смолы широко используются как связующие в производстве высокоармированных материалов (стекло-, углепластиков и других полимерных композитов), а также лакокрасочных материалов, клеев и герметиков. Лаки и краски из эпоксидных смол отличаются высокими адгезионными свойствами, водостойкостью и химической устойчивостью.

Получение эпихлоргидрина в промышленности осуществляют на базе аллилхлорида, который, в свою очередь, синтезируют путем заместительного хлорирования пропилена:



Аллилхлорид подвергают эпоксидированию в реакции с хлорноватистой кислотой. При этом сначала получают изомеры дихлоргидрина, которые затем в результате реакции дегидрохлорирования под действием гидроксида кальция превращаются в эпихлоргидрин. Процесс описывается следующими уравнениями:



Эпоксидирование аллилхлорида проводят при 77–137 °С в присутствии молибденсодержащего катализатора. Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 84.

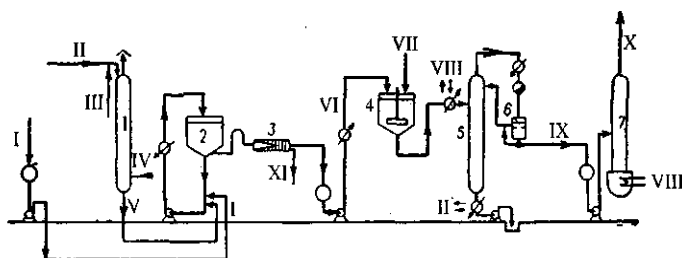


Рис. 84. Принципиальная технологическая схема получения эпихлоргидрина из аллилхлорида:

1 – башня; 2 – реактор; 3 – разделительное устройство;

4 – смеситель; 5,7 – реакционные колонны; 6 – сепаратор.

Потоки: I – аллилхлорид; II – вода; III – NaOH; IV – хлор;

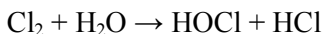
V – хлорноватистая кислота; VI – дихлоргидрин; VII – Ca(OH)₂;

VIII – пар; IX – сырой эпихлоргидрин; X – эпихлоргидрин;

XI – смесь трихлорпропана и тетрахлордиизопропилового эфира

Аллилхлорид вводят в реактор 2 вместе с хлорноватистой кислотой. При этом хлорноватистую кислоту получают в отдельной башне 1 с кислотоупорной облицовкой путем непрерывного введения 1–2 %-ного раствора едкого натра и хлора при большом разбавлении водой и низкой температуре.

Это делается для того, чтобы введенный хлор по возможности без остатка перешел в хлорноватистую кислоту:



Образовавшаяся кислота выходит из нижней части башни, затем при тщательном перемешивании реагирует с аллилхлоридом, давая дихлоргидрин. Далее реакционная смесь пропускается через разделительное устройство 3, в котором дихлоргидрин отделяется от побочных продуктов (трихлорпропана и тетрахлордиизопропилового эфира). В смесителе 4 дихлоргидрин смешивается с 15 %-ным Ca(OH)₂ и поступает в реакционную колонну 5, в которой происходит образование эпихлоргидрина, а азеотропная смесь с водой отгоняется. Водный слой отделяется в сепараторе 6 и возвращается в реакционную колонну, а сырой эпихлоргидрин отделяется в колонне 7. Выход эпихлоргидрина превышает 90 %.

6. ГЛАВА. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРОГРАММЕ CHEMCAD

6.1. Общие сведения

В связи с постоянным развитием химических технологий возрастают требования к точности расчётов оборудования и технологического процесса в целом. Это обеспечивает достижение заданного качества выпускаемой продукции, уменьшаются издержки, возникающие из-за потерь и капитальные затраты.

Традиционными методами эта задача не может быть решена на достаточном уровне, потому что повышение точности расчёта влечёт за собой увеличение сложности и объёма вычислений. Традиционные методы не позволяют прогнозировать поведение объекта при изменении каких-либо параметров, а соответственно и работу объекта в неустановившемся режиме (динамике). Решение задач подобного рода требует проведения либо эксперимента на готовом оборудовании, либо построения физической модели, что не способствует увеличению точности расчётов, при этом значительно возрастают как время разработки, так и стоимость производства. Поэтому математическое моделирование технологического объекта или процесса в целом является реальной альтернативой традиционным рутинным работам. На основе построенной математической модели можно без всяких затрат проводить вычислительные эксперименты, выявляя реакции на те или иные возмущения и оптимизировать химико-технологический процесс или конструкцию аппарата, в частности. Особую актуальность приобретают математические модели при модернизации уже существующих или известных технологий, имеющих эксплуатационные характеристики.

В последнее время намечается стремление предприятий, особенно крупных, оперативно решать задачи проектирования, реконструкции и диверсификации производств в режиме реального времени. Ключевым компонентом интегрированной системы в цепочке «проектирование – пуск производства – управле-

ние процессом» являются универсальные моделирующие программы (УМП), которые позволяют моделировать на компьютерах все необходимые варианты промышленного производства. Особую значимость приобрели такие программы с появлением соответствующих модулей для расчета наряду с разработанными ранее стационарными режимами, динамических режимов химико-технологических процессов.

Тенденция к расширению возможностей УМП при компьютерном моделировании стационарных и динамических режимов процессов, решение задач в режиме реального времени становится все более явной в силу экономических потребностей. По существующим приближенным оценкам при модернизации действующих производств с использованием УМП можно достичь экономии средств от 10 до 67 %.

В основу всех средств моделирования заложены общие принципы расчетов материально-тепловых балансов химических производств (т. е. производств, связанных с изменением агрегатного состояния, компонентного и химического состава материальных потоков). Как правило, любое производство состоит из стадий (элементов), на каждой из которых оказывается определенное воздействие на материальные потоки и превращение энергии. Последовательность стадий обычно описывается с помощью технологической схемы, каждый элемент которой соответствует определенному технологическому процессу (или группе совместно протекающих процессов). Соединения между элементами технологической схемы соответствуют материальным и энергетическим потокам, протекающим в системе. В целом моделирование технологической схемы основано на применении общих принципов термодинамики к отдельным элементам схемы и к системе в целом.

Любая система моделирования включает набор следующих основных подсистем, обеспечивающих решение задачи моделирования химико-технологических процессов:

- Набор термодинамических данных по чистым компонентам (база данных) и средства, позволяющие выбирать определенные компоненты для описания качественного состава рабочих смесей.

- Средства представления свойств органических веществ в виде, приемлемом для описания качественного состава рабочих смесей, по данным лабораторного анализа.

- Различные методы расчета термодинамических свойств, таких как коэффициента фазового равновесия, энтальпии, энтропии, плотности, растворимости газов и твердых веществ в жидкостях и фугитивности паров.

- Набор моделей для расчета отдельных элементов технологических схем – процессов.

- Средства для формирования технологических схем из отдельных элементов.

- Средства для расчета технологических схем, состоящих из большого числа элементов, определенным образом соединенных между собой.

Термодинамические данные по чистым компонентам.

Эти данные необходимы для расчета термодинамических свойств, таких как коэффициента фазового равновесия, энтальпии, энтропии, плотности, растворимости газов и твердых веществ в жидкостях и фугитивности паров. Они включают:

- критические параметры и фактор ацентричности;
- молекулярную массу;
- плотность в точке кипения или при стандартных условиях;
- температуру кипения при атмосферном давлении;
- константы для расчета идеально-газовой теплоемкости

или идеально-газовой энтальпии, энергии Гиббса, теплоты образования и сгорания, вязкости, поверхностного натяжения, и т. п.

Обычно, моделирующие системы имеют встроенные базы данных свойств чистых компонентов. Число чистых компонентов обычно превышает 1000, что дает возможность использовать программу практически для любых случаев. На практике при решении задач, характерных для газовой и нефтяной промышленности, используются не более 50 компонентов.

Средства представления и анализа свойств органических веществ. Эти средства необходимы, чтобы на основе данных лабораторных исследований свойств органических веществ, нефтей, газоконденсатов и нефтепродуктов получить необходимые данные

для адекватного представления этих смесей в моделирующей системе. Потoki углеводов могут быть определены (заданы) с помощью лабораторных данных разгонки. Обычно эти данные состоят из собственно данных разгонки (ИТК, ASTM D86, ASTM D1160 или ASTM D2887), данных по удельному весу (средний удельный вес и, возможно, кривая удельного веса) и, может быть, данных по молекулярному весу, содержанию легких компонентов, а также данных по специальным товарным свойствам, таким как температура застывания и содержание серы. Эта информация используется для генерации набора дискретных псевдокомпонентов, которые потом применяются для представления состава каждого потока, характеризуемого кривой разгонки.

Методы расчета термодинамических свойств. Обычно моделирующая система включает различные методы расчета термодинамических свойств, таких как коэффициента фазового равновесия, энтальпии, энтропии, плотности, растворимости газов и твердых веществ в жидкостях и фугитивности паров. Данные методы включают в себя:

- обобщенные корреляции, такие как метод расчета коэффициентов фазового равновесия и метод расчета плотности жидкости API;
- уравнения состояния, такие как метод расчета коэффициента фазового равновесия, энтальпий, энтропий и плотностей;
- методы коэффициентов активности жидкости, такие как метод NRTL (Non-Random Two-Liquid – Неслучайное двухжидкостное) для расчета коэффициента фазового равновесия;
- методы фугитивности паров, такие как метод Хайдена-О’Коннелла для димеризующихся веществ;
- специальные методы расчета свойств специфических систем компонентов, таких как спирты, амины, гликоли и системы кислой воды.

Средства моделирования процессов. Как правило, от состава средств моделирования отдельных процессов зависят функциональные возможности всей моделирующей системы. Как правило, все моделирующие системы включают средства для моделирования следующего набора процессов:

- сепарация газа и жидкости (2-х несмешивающихся жидкостей);
- однократное испарение и конденсация;
- дросселирование;
- адиабатическое сжатие и расширение в компрессорах и детандерах;
- теплообмен двух потоков;
- нагрев или охлаждение потока;
- ветвление и смешение потоков;
- теплообмен в многопоточных теплообменниках;
- химические процессы в реакторах (в т. ч. стехиометрический, с минимизацией энергии Гиббса, равновесный, полного вытеснения и смешения);
- процессы в экстракторах жидкость-жидкость;
- процессы с твердой фазой (кристаллизаторы, центрифуги, фильтры, сушилки и т. д.);
- процессы в дистилляционных колоннах с возможностью подачи и отбора боковых материальных и тепловых потоков:
 - а) абсорберы;
 - б) конденсационные (укрепляющие) колонны;
 - в) отпарные (исчерпывающие) колонны;
 - г) дистилляционные колонны.

Все программы позволяют моделировать сложные дистилляционные системы с подогревателями, боковыми орошениями, т. е. решать наиболее сложные задачи первичной переработки нефти. Системы моделирования могут содержать также средства для моделирования процессов, расширяющих сферу их использования на химическую и нефтехимическую промышленность.

Построение технологических схем из отдельных элементов. По способу построения технологических схем из отдельных элементов моделирующие программы можно разделить на системы с визуальным интерфейсом и системы с табличным кодированием. Первые позволяют формировать схемы непосредственно на экране компьютера, выбирая элементы из списка и соединяя их в определенном порядке (рис. 84). Табличное кодирование предусматривает последовательный выбор элементов и назначение

входным и выходным потокам адресов из общего списка потоков моделируемой схемы. Естественно, первый способ наиболее удобен. И в первом, и во втором случаях интерфейс пользователя во всех пакетах позволяет работать с графом потоков и агрегатов посредством обращения и редактирования специальной таблицы, содержащей заданные пользователем алфавитно-цифровые идентификаторы потоков и их характеристики (рис. 85).

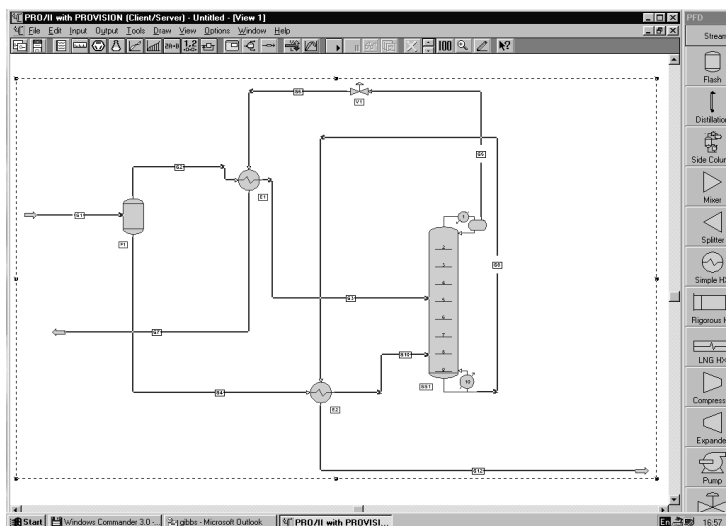


Рис. 84. Графический интерфейс ProVision

Расчет технологических схем. Любая задача моделирования эквивалентна большой системе нелинейных одновременно решаемых уравнений. Эта система включает расчет всех необходимых термодинамических свойств для всех потоков, расходов и составов с применением выбранных моделей расчета свойств и процессов. В принципе, возможно решение всех этих уравнений одновременно, но в моделирующих системах обычно используется другой подход: каждый элемент схемы решается с применением наиболее эффективных алгоритмов, разработанных для каждого случая.

GIBBS process simulator

Auto [Icons] A

Коннектор N = 201 108.8 < Ввод данных > Четверг 26/ 3/98 17:08:02

КОЛОННА ДИСТИЛЛЯЦИОННАЯ				Компонент			
Номера тарелок	ОТБОР	ПРОДУКТОВ:	Фаза	кМоли	% мольные	Энтальп.кДж	
питания	тарелки	поток	отб.			кДж/кМоль	
1	0	0.00 Газ		0.000	0.00000	Отн.энтальп	-55.69
0	0	0.00 Жидк		0.000	0.00000	кДж/кМоль	
0	0	0.00 Газ		0.225	1.48450	Энтрп.кДж/К	-367.05
0	0	0.00 Жидк		6.190	40.79653		739
0	0	0.00 Газ		2.353	15.50875	Отн.энтрп.	48.68
0	0	0.00 Жидк		4.040	26.62712	Мольн. доля	
0	0	0.00 Газ		1.263	8.32476	жидкости %	25.5872
0	0	0.00 Жидк		0.819	5.39594	плотность, г/жидк.	515.9867
0	0	0.00 Газ		0.174	1.14495	газа, кГ/М3	24.0349
0	0	0.00 Жидк		0.000	0.00000	mixt. кГ/М3	284.9983
0	0	0.00 Жидк		0.000	0.01434	МВес Г/Моль	54.0411
0	0	0.00 Жидк		0.107	0.70312		

QКонденсатора, Г
Cntr1-PrSc-Расчет транс

СУММА 15.17 Температура 329.22 К Давление 1.103 МПа
1Поповх 2Тединиц3Рединиц4КМоли 5Кг 6МКув 7Сброс 8ПолнБлн9Блн/ПотВыход

Рис. 85. Бланк для задания спецификаций ректификационной колонны в GIBBS

При расчете системы взаимосвязанных аппаратов последовательность расчета элементов определяется автоматически (или может быть задана пользователем). При наличии рециклов создается итерационная схема, в которой рецикловые потоки разрываются, и создается последовательность сходящихся оценочных значений. Эти значения получаются замещением величин, рассчитанных при предыдущем просчете схемы или путем применения специальных методов ускорения расчета рециклов.

Динамическое моделирование. Возможность проводить расчеты в динамическом режиме позволяет гораздо лучше понять сущность моделируемых процессов. Можно собрать и испытать схему регулирования, исследовать пусковые режимы, получить представление о реально работающем процессе и поведении объекта в нештатных ситуациях, о влиянии изменения рабочих параметров на качество продуктов.

Конструкция аппаратов. Многие моделирующие программы позволяют, после выполнения стадии расчета технологической схемы или отдельного аппарата, выполнять расчеты гидравлических и основных конструктивных характеристик се-

парационного оборудования, емкостей, теплообменной аппаратуры, тарельчатых и насадочных ректификационных колонн, а также выполнять оценку стоимости изготовления каждого аппарата. Это очень важно для выполнения стадии как для проектных работ, так и предпроектных исследований, т. к. позволяет оптимизировать капиталоемкость разрабатываемой технологии.

6.2. Системы моделирования

В настоящее время в мире хорошо известны моделирующие программы трех компаний – Simulation Sciences (SimSci), Aspen Technologies и Hyprotech.

Моделирующие программы канадской компании Hyprotech Ltd. **Hysys** и **Hysim** позволяют выполнять статическое моделирование практически всех основных процессов газопереработки, нефтепереработки и нефтехимии. Пакет имеет оригинальный, весьма совершенный алгоритм расчета ректификационных колонн, практически не имеет ограничений в отношении набора задаваемых спецификаций и сложности колонны. Программа имеет табличный ввод данных, по которому затем строится изображение схемы в формате AUTOCAD. Hysys, наряду с возможностью статического моделирования технологических схем, позволяет в той же среде производить динамическое моделирование отдельных процессов и всей технологической цепочки, а также разрабатывать и отлаживать схемы регулирования процессов.

Продукты американской компании Aspen Technologies Inc – **Aspen Plus** и **Speed UP**, разработаны для Unix-платформ DEC-alpha и Solaris. Aspen Plus – система для статического моделирования процессов, основанных на химическом и фазовом превращении. Имеет широкий набор алгоритмов, который постоянно расширяется, благодаря тому, что Aspen Plus является системой с открытыми стандартами. Обе программы пакета сейчас объединены в новейшем интегрированном пакете Dyna Plus.

Широко известные программные продукты **Pro II** и **ProVision** разработаны американской фирмой Simulation Sciences, Inc. В Pro II/ProVision практически заложены возможности моделирования

почти всех химических и нефтехимических производств. Также имеются широкие возможности для работы с растворами электролитов. Имеется возможность проведения гидравлических расчетов сепарационного оборудования, реакторов, насадочных и тарельчатых ректификационных колонн.

Пакет Pipeface позволяет моделировать гидравлику нефтегазовых месторождений, систем сбора и транспорта нефти и газа.

Для моделирования основных процессов газопереработки (включая гликолевую осушку, аминую очистку, фракционирование), нефтепереработки (атмосферно-вакуумная перегонка) наиболее оптимальным является продукт компании Bryan Research & Engineering, Inc. – **PROSIM**. Пакет включает средства статического моделирования. Имеются средства для расчета геометрических размеров и конструктивных характеристик аппаратов. Программа разработана для платформы DOS/PC, имеет удобный графический интерфейс.

Достаточно новым пакетом компании WinSim Inc., имеющим все инструменты для полноценного моделирования в газонефтепереработке, является **DESIGN II** для Windows. Он включает набор из 880 компонентов, инструменты синтеза наборов по данным анализа ASTM-D86/1160, TBP. Имеет интерфейсы Visual Basic, тесно интегрирован с Microsoft Excel. Доступна демонстрационная версия.

Инструментальное средство для выполнения поверочных и проектных расчетов материально-тепловых балансов различных химических производств представляет собой КОМФОРТ, который состоит из управляющей программы и модулей расчета аппаратов. Управляющая программа с конкретным набором технологических модулей образует предметно-ориентированную моделирующую программу, позволяющую выполнять расчеты для конкретного класса химико-технологических схем (ХТС). Программа имеет средства для расчета всех основных процессов фракционирования для газопереработки.

Моделирующий пакет **GIBBS**, разработанный фирмой “Топ-энергобизнес”, включает средства для моделирования процессов промышленной подготовки природных газов, включая обычные ус-

тановки низкотемпературной сепарации и низкотемпературные детандерные заводы с частичным или полным фракционированием жидких углеводородов. Программа имеет средства для синтеза нефтяной смеси по данным лабораторных анализов, расчета товарных свойств фракций моторных топлив и другие утилиты инженерного применения. Программа разработана для платформы DOS/PC, имеет удобный псевдографический интерфейс.

Наиболее распространенной программой моделирования является программный пакет **CHEMCAD**, разработанный фирмой ChemStations, Inc. Пакет включает средства статического моделирования основных процессов, основанных на фазовых и химических превращениях, а также средства для расчета геометрических размеров и конструктивных характеристик основных аппаратов, и оценки стоимости оборудования. Программа разработана для платформы DOS/PC, имеет графический интерфейс. В настоящее время разрабатывается Windows-версия программы.

Современные средства моделирования, которые могут быть использованы для разработки, анализа и проектирования новых производств, а также анализа существующих работ, весьма многообразны. Они позволяют автоматизировать практически все стадии инженерного труда и свести к минимуму затраты рабочего времени, трудовых ресурсов и денежных средств. При этом поставленная задача решается оптимально, с учетом накопленного опыта и данных. Совершенно очевидно, что конкурентное развитие техники и технологии невозможно без широкомасштабного использования таких средств моделирования, как в проектных и исследовательских организациях, так и на производстве.

6.3. Моделирование объектов химической технологии с использованием пакета прикладных программ ChemCAD

Описание и порядок работы с пакетом прикладных программ ChemCAD. Одной из широко известных программ, используемых для оперативного управления действующими производствами, является ChemCad (разработчик фирма «Chemstations Inc.»),

США). Программа ChemCad представляет собой инструментальные средства моделирования химико-технологических процессов для решения задач исследования и проектирования химико-технологических систем, в т. ч. отдельных аппаратов. ChemCad имеет модульную структуру и состоит из системного и функционального наполнений, представляющих собой средства и объекты расчета, а также баз данных и интерфейса пользователя, обладающего мощными графическими возможностями.

Создание дополнительных модулей CC–Reacs (для реакторов с мешалкой), CC–DColumn (для колонных аппаратов разделения) и CC–Polymer (для полимеризационных реакторов), наряду с модулями CC–Steady State, CC–Batch, CC–Therm, CC–Safety Net, CC–Flash позволили расширить рамки управления и моделировать динамические режимы с контурами регулирования соответственно в реакторах с мешалкой и колонных аппаратах разделения. Для оперативного управления действующими производствами в режиме реального времени (режим онлайн) с использованием УМП ChemCad был разработан интерфейс SCADA2CC, который совместно с распределенной системой управления DCS, системой визуализации информации SCADA и табличным редактором MS Excel позволяет проводить компьютерное моделирование химических производств с промышленными данными, получаемыми непосредственно от измерительных приборов.

Одним из явных достоинств таких программ является возможность моделирования химико-технологических процессов в режиме офф-лайн без прямой связи с реальным объектом, так называемое виртуальное производство. В данном разделе рассмотрена возможность применения виртуального моделирования производства на примере синтеза некоторых органических соединений, в частности, мономеров.

Общие положения. Для получения справочной информации можно использовать команду *Help/Help Topics (Помощь/Содержание справки)*, после чего на экран выводится окно *ChemCad Help (ChemCad Помощь)*. Моделирование новой технологической схемы с помощью ChemCad предполагает следующие этапы:

1. Создать новый файл технологической схемы.
2. Выбрать технические размерности.
3. Выбрать компоненты.
4. Выбрать термодинамические модели.
5. Построить технологическую схему.
6. Задать параметры входных потоков.
7. Задать параметры для всех единиц оборудования.
8. Запустить программу моделирования.
9. Просмотреть результаты моделирования на экране.
10. Распечатать результаты моделирования на принтере.

Эти этапы не обязательно выполнять в такой же последовательности, не обязательно также проходить через все эти этапы при построении технологической схемы, т. к. для некоторых из них существует информация по умолчанию.

1. Создание нового файла технологической схемы. При работе с заданием (технологической схемой) подразумевается его загрузка, сохранение и управление этим заданием. Для открытия нового задания используется команда **File/New Job (Файл/Новое задание)** на панели инструментов, после чего программа в окне **Сохранение файла** предложит ввести имя файла. Это имя используется для создания нового подкаталога в каталоге программы CC5DATA. Задание из существующего на диске файла можно открыть, используя команду **File/Open Job... (Файл/Открыть задание...)** на панели инструментов. Все последующие действия выполняются стандартным образом, как для любого приложения Windows. После открытия нового задания в заголовке окна выводится его имя, отображаются меню, панель инструментов и **Main Palette (Основная палитра)**. Текущий режим программы указывается в строке состояния: **Mode: Flowsheet (Режим: Технологическая схема)**. После открытия существующего на диске задания текущим режимом программы является режим **Mode: Simulation (Режим: Моделирование)**.

2. Выбор технических размерностей. При создании технологической схемы необходимо выбрать технические размер-

ности. В программе представлены три набора единиц измерения: английский, метрический и СИ. Эти наборы называются *профилями единиц измерения*. Для выбора технических размерностей используется команда ***Format/Engineering Units (Формат/Единицы измерения)***. На экран выводится окно ***Engineering Unit Selection (Выбор единиц измерения)***. В списках области ***Stream Flow Units (Расходные единицы потока)*** выбираются глобальные размерности расхода:

- ***Total Flow (Общий расход)*** – общего расхода;
- ***Component Flow (Расход компонентов)*** – расхода компонентов потока.

Выбор текущих размерностей производится с помощью соответствующих кнопок, расположенных в нижней части окна: ***English (Английская), Si (СИ), Metric (Метрическая)***.

3. Выбор компонентов. В соответствии с этапами моделирования следующим шагом является задание списка химических компонентов процесса. Выбор компонентов производится из банка данных программы. Для этого используется команда ***ThermoPhysical/Component List (Термофизика/Список компонентов)*** на панели инструментов. После выполнения команды на экран выводится окно ***Component Selection (Выбрать компонент)***. Команда и кнопка доступны в режиме ***Mode: Simulation (Режим: Моделирование)***, для перехода в который используется команда операционного меню ***Edit Flowsheet (Редактирование технологической схемы)*** на панели инструментов. В области ***Component Databank (Банк данных компонентов)*** перечислены все компоненты всех баз данных системы и локальных пользовательских баз данных. Список компонентов составлен по возрастанию их идентификационных номеров (ID). В поле ***Search for (Поиск по)*** компоненты вводятся либо по ID номерам, либо по названиям или формулам. С помощью кнопки ***Next (Следующий)*** можно перемещаться по списку области ***Component Databank*** в соответствии с введенным в поле ***Search for*** поисковым контекстом. В левой части окна в области ***Selected Components (Выбранные компоненты)*** отображается

список компонентов, используемых в задании. Он создается по мере выбора нужного компонента из списка области **Component Databank**. Для выбора нужного компонента требуется либо набрать его номер в поле **Search for (Поиск no)** и нажать клавишу [ENTER], либо дважды щелкнуть левой клавишей мыши на имени компонента. Выбранный компонент выводится в области **Selected Components**.

Созданный список компонентов можно соответствующим образом изменять:

- **Add (Добавлять)** новые компоненты в список. Для этого надо либо выбрать нужный компонент в области **Component Databank**, либо ввести его номер в поле **Search for** и нажать кнопку **Add**. Добавленный компонент появится в конце списка, созданного в области **Selected Components**.

- **Insert (Вставлять)** новые компоненты в список. Для этого надо установить курсор мыши на том компоненте, перед которым будет вставляться новый, выбрать нужный компонент в области **Component Databank** и нажать кнопку **Insert**.

- **Delete (Удалять)** компонент из списка. Для этого выбирается удаляемый компонент и нажимается кнопка **Delete**. Причем вся информация и ссылки на удаленный компонент также убираются из модели.

- **Clear (Очистить)** все присутствующие в списке компоненты. Для сохранения созданного списка компонентов надо нажать кнопку **ОК**. Программа перешлет эти данные в файл задания и вернется в режим **Mode: Simulation**.

4. Выбор термодинамических моделей. Термодинамические свойства потоков определяются заданием любых двух параметров из следующих: температура, давление, доля пара и энтальпия. Чтобы получить точные результаты расчетов, необходимо выбрать метод, наиболее подходящий для данной химической системы. Выбор термодинамических моделей сводится преимущественно к выбору пригодных методов расчета констант фазового равновесия, энтальпии, энтропии, плотности, вязкости, теплопроводности и поверхностного натяжения со-

держимого потока. ChemCad содержит примерно 50 методов расчета констант фазового равновесия с различными вариантами и около 12 способов расчета энтальпии. Для выбора термодинамических методов используются команды меню **ThermoPhysical (Термофизика)**, доступные в режиме **Mode: Simulation (Режим: Моделирование)**.

5. Построение технологической схемы сводится в основном к размещению изображений технологического оборудования (далее аппаратов или пиктограмм аппаратов) на экране и соединению их потоками. Иногда на этапе построения схемы возникает необходимость в создании новых и модификаций имеющихся пиктограмм. Рассмотрим последовательность выполнения этих шагов.

5.1. Размещение изображений аппаратов. Выставление изображений аппаратов выполняется в режиме **Mode: Edit Flowsheet (Режим: Редактирование технологической схемы)**. При создании нового задания переход в этот режим выполняется автоматически. На экран выводится **Main Palette (Основная палитра)**. Каждый квадрат палитры содержит символ, указывающий его функции, и пиктограммы аппаратов. Вывести/убрать основную палитру можно с помощью команды **View/Main Palette (Просмотр/Основная палитра)**, на панели инструментов. Кроме основной палитры для ряда пиктограмм выводится **Sub Palletes (Подпалитра)** с дополнительными вариантами пиктограмм аппарата. Вызов подпалитры выполняется щелчком правой кнопки мыши на изображении пиктограммы. Для выбора пиктограммы аппарата надо установить на ней курсор мыши, появится подсказка с названием пиктограммы, и далее щелкнуть левой клавишей мыши. После этого на экране отображается курсор в виде квадрата, который можно перемещать по экрану. Команда **Edit/Undo (Редактирование/Отменить)** удаляет пиктограммы с экрана. Команда позволяет последовательно отказаться от всех выставленных на экран пиктограмм аппаратов. Для восстановления на экране отмененных ранее пиктограмм служит команда **Edit/Redo (Редактирование/Восстановить)**.

Размещение изображений аппаратов технологической схемы начинается, как правило, с выставления пиктограммы ***Feed (Питание)***. Для размещения выбранной пиктограммы надо щелкнуть левой клавишей мыши, и она отобразится в указанном месте. Рядом с пиктограммой автоматически выставляется ее ID (идентификационный номер). Эти номера присваиваются последовательно, начиная с 1, в порядке выставления пиктограмм. После размещения первой пиктограммы на экране вновь появляется основная палитра для выбора другой пиктограммы аппарата. Все последующие действия по выбору и размещению пиктограмм выполняются аналогичным образом. Завершение размещения изображений аппаратов технологической схемы заканчивается выставлением пиктограмм ***Product (Продукт)***.

На каждом этапе выставления аппаратов или при завершении этого процесса можно сохранить введенную информацию, выполнив команду ***File/Save (Файл/Сохранить)*** или ***File/Save As Case (Файл/Сохранить как вариант)***.

5.2. Создание и модификация пиктограмм аппаратов.

У каждого аппарата, как правило, имеется множество пиктограмм. Однако для решения практических задач этого может оказаться недостаточным. Поэтому программой предусмотрены широкие возможности модификации пиктограмм. Для этого надо выделить пиктограмму, щелкнув на ней правой кнопкой мыши, после чего на экран выводится контекстное меню со следующими командами:

- ***Cut (Вырезать)*** – вырезает выделенный объект и помещает его в буфер обмена;

- ***Copy (Копировать)*** – копирует выделенный объект в буфер обмена;

- ***Delete (Удалить)*** – удаляет выделенный объект;

- ***Select All (Выделить все)*** – выделяет все объекты, расположенные в рабочей области окна;

- ***Bring to Front (Перенести на передний план)*** – помещает выделенный объект на передний план;

- ***Send to Back (Поместить на задний план)*** – помещает выделенный объект на задний план;

- **Flip Horizontal X (Вращение объекта относительно оси X)**
– выполняет поворот выделенного объекта относительно оси X;
- **Flip Vertical Y (Вращение объекта относительно оси Y)**
– выполняет поворот выделенного объекта относительно оси Y;
- **90 Clock wise (Поворот по часовой стрелке на 90 градусов)** – выполняет поворот выделенного объекта по часовой стрелке на 90 градусов;
- **90 Conunter CW (Поворот против часовой стрелки на 90 градусов)** – выполняет поворот выделенного объекта против часовой стрелки на 90 градусов;
- **Edit ID (Редактирование ID) номера** – выполняет редактирование ID номера выделенного объекта. В окне **Enter a new unit ID or press cancel (Введите новый ID номер оборудования или нажмите отказ)** соответствующее поле надо ввести новый ID номер и нажать кнопку **OK**;
- **Edit Name (Редактирование имени)** – позволяет ввести метку длиной не более 12 символов для выделенного объекта. В окне **Enter new label or press cancel (Введите новую метку или нажмите отказ)** в соответствующее поле надо ввести метку и нажать кнопку **OK**;
- **Show ID (Показать ID номер)** – выделяет порядковый номер объекта;
- **Redraw (Обновить)** – обновляет изображение на экране.

5.3. Изображение потоков на технологической схеме. После завершения размещения аппаратов технологической схемы необходимо соединить их материальными потоками. При изображении потоков следует руководствоваться рядом общих правил.

а) Каждый поток направлен от аппарата-источника к аппарату-приемнику.

б) Каждый аппарат имеет позиции входа и выхода. Они останавливаются при создании пиктограммы аппарата. Программа ориентирует потоки по отношению к этим позициям. Поток всегда направлен из выхода аппарата-источника к входу аппарата-приемника.

в) Начало потока определяется появлением курсора в виде стрелки рядом с позицией выхода из аппарата-источника. При нажатой левой кнопке мыши программа строит поток из этой позиции.

г) При изображении потока, приближаясь к позиции входа аппарата, вновь появляется курсор в виде стрелки. Поток фиксируется нажатием левой клавиши мыши. Одновременно рядом с потоком отображается его ID-номер.

д) Для отказа от изображения потока надо нажать правую кнопку и выполнить ***Stop drawing stream (Приостановить изображение потока)***.

Соединение аппаратов потоками выполняется в режиме ***Mode: FlowSheet***. В ***Main Palette (Основной палитре)*** надо выбрать символ ***Stream (Поток)***, который позволит указать начало и конец потока. После выполненных действий курсор мыши принимает вид маленького креста. Для изображения потока курсор подводится близко к пиктограмме питания. Когда появится стрелка рядом с выходом аппарата, фиксируется левая кнопка мыши, и с помощью мыши в соответствующем направлении рисуется поток. Когда появится стрелка входного потока следующей пиктограммы, снова фиксируется левая кнопка мыши. Программа изобразит поток, идущий прямо в эту точку и автоматически присвоит ему его ID (идентификационный номер).

С помощью соответствующих команд контекстного меню можно по аналогии с модификацией выставленных пиктограмм аппаратов, выполнять различные модификации потоков и их ID-номеров. На каждом этапе соединения аппаратов потоками или при завершении этого процесса можно сохранить введенную информацию, выполнив команду ***File/Save (Файл/Сохранить)*** или ***File/Save As Case (Файл/Сохранить как вариант)***.

6. Задание параметров потоков питания и разрываемых потоков. Следующим этапом является задание параметров потоков питания и разрываемых потоков. Термодинамическое состояние потока определяется любыми двумя параметрами из трех следующих: температуры, давления и долей пара; обычно задаются температура и давление. При задании всех трех параметров ChemCad выводит сообщение об избыточном определении потока. Для каждого потока питания нужно задать расход по всем веществам, включенным в список компонентов, либо задаться сум-

марным расходом компонентов и их концентрациями. Если в схеме присутствуют рецикловые (разрываемые) потоки, то для расчета схемы используется итерационный процесс. В этом случае задание начальных приближений параметров разрываемых потоков не обязательно, программа принимает в их качестве нулевые значения. Однако удачный подбор отличных от нуля начальных приближений может ускорить сходимость.

Задание параметров потока можно выполнить следующими способами: дважды щелкнуть левой клавишей мыши на интересующем потоке; использовать команду контекстного меню **Edit Unit Or Streams (Редактирование потоков единицы оборудования)** для задания параметров потоков выбранной единицы оборудования; с помощью команд меню **Specifications (Спецификации)**. Задание параметров потоков выполняется в режиме **Mode: Simulation**. Рассмотрим команды меню **Specifications**. Команда **Select Streams (Выбор потоков)** позволяет выбирать интересующие потоки технологической схемы. После выполнения команды на экран выводится окно **Select Streams** для ввода ID номера потока. Этот номер можно либо непосредственно ввести в поле, либо щелкнуть левой клавишей мыши на нужном потоке, и его номер появится в поле окна. После нажатия кнопки **OK** на экран выводится окно **Edit Streams (Редактирование потоков)**. Ввод данных по составу и параметрам состояния потока выполняется в соответствующие поля и завершается каждый раз нажатием клавиши [ENTER]. Данные можно редактировать и удалять. Кнопка **Flash (Испарение)** используется для расчета испарения параметров состава, температуры и давления. Кнопка **Comp List (Список компонентов)** выводит на экран текущий список компонентов. Окно **Edit Streams** может охватывать все выбранные на технологической схеме потоки. После определения всех параметров потока нажимается кнопка **OK**.

Все последующие команды меню **Specifications**, относящиеся к заданию параметров потоков, выполняются аналогично команде **Select Streams** и позволяют:

- **Feed Streams (Потоки питания)** автоматически выбрать все потоки питания технологической схемы;

- ***Cut Streams (Разрываемые потоки)*** редактировать разрываемые потоки технологической схемы;
- ***Copy Stream (Копирование потока)*** копировать все данные, относящиеся к одному потоку, в другой поток. Для этого надо в окне ***Copy Stream (Копируемый поток)*** в полях ***Copy Stream to (Копировать поток в)*** ввести, соответственно, номера исходного потока и потока, в который будут копироваться данные;
- ***Select Cut Streams (Выбрать разрываемые потоки)*** переопределить разрываемые потоки технологической схемы;
- ***Reset Cut Streams (Восстановить исходные разрываемые потоки)*** восстановить исходные номера и состояние разрываемых потоков.

7. Ввод параметров оборудования. По аналогии с заданием параметров потока, для ввода параметров оборудования также используются: двойной щелчок левой клавишей мыши на единице оборудования, команда контекстного меню ***Edit Unit Op Data (Редактирование параметров единицы оборудования)*** и соответствующие команды меню ***Specifications (Спецификации)***. Задание параметров оборудования выполняется в режиме ***Mode: Simulation***. Команда ***Specifications/Select UnitOps (Спецификации/Выбор оборудования)*** позволяет выбрать отдельные единицы оборудования. Их выбор выполняется аналогично выбору потоков. Команда ***Specifications/All UnitOps (Спецификации/Все оборудование)*** позволяет автоматически выбрать все оборудование технологической схемы. Окна для ввода параметров появляются на экране последовательно в соответствии с ID номерами оборудования.

Вид окна ввода параметров определяется типом оборудования и используемыми параметрами оборудования, которые заложены в его модулях расчета. Окно может содержать один и более разделов. Ниже рассматриваются окна ввода параметров для ряда основных аппаратов, используемых в химико-технологических процессах.

7.1. Теплообменник. В ChemCad представлены модули расчета теплообменников *Heat exchanger (HTXR)* с одним или двумя входными потоками. При одном входном потоке модуль служит как нагреватель или как охладитель. Если у теплообменника два входных потока, то доступны более сложные режимы. Рассмотрим ввод параметров для двустороннего теплообменника.

Окно ввода параметров содержит три раздела. В разделе *Specifications (Спецификации)* представлены основные данные, такие как перепады давления, температуры потоков и т. д. Значения *Pressure Drops: (defaults = 0) (Перепад давления (по умолчанию = 0))* вводятся в поля *Stream ID (Поток ID)*. Это положительная величина или 0.

Calculation Modes: (Режимы расчета) позволяют выбрать варианты расчета. В списке *Backcalc Mode (for Autocalc): (Режим обратного счета (для автоматического расчета))* содержатся варианты для обратного счета. Он используется только для режима автоматического расчета. По умолчанию установлено **0 No back calculation (0 Не включен)**. Последующие четыре варианта позволяют пересчитать температуру и расход входных потоков.

Список *Utility Option: (Вспом. опций)* используется только для двусторонних теплообменников и позволяет так определить параметры второго выходного потока, чтобы он соответствовал требуемой (рассчитанной) тепловой нагрузке аппарата. По умолчанию установлено **0 Utility Option Off (0 Вспом. опция выключена)**. При выборе другого варианта необходимо задать либо выходную температуру, либо долю пара в каждом выходном потоке.

В соответствующие поля *Enter one specification only (Введите только один параметр)* вводятся значения следующих параметров:

- *Temperature Stream ID (Температура потока ID)* – температура первого (второго) выходного потока. Рядом выводится ID-номер потока;

- *Vapor fraction stream ID (Доля пара потока ID)* – доля пара первого (второго) выходного потока. Значение должно быть между 0,00001 и 1. Если задано значение 0,00001, то рассчитывается температура кипения первого (второго) выходного

потока. Этот параметр должен быть использован для систем с одним компонентом и систем с полной/частичной конденсацией или испарением;

- ***Subcooling stream ID (Недогрев потока ID)*** – температура недогрева первого (второго) выходного потока. Задается температура ниже точки кипения;

- ***Superheat stream ID (Перегрев потока ID)*** – температура перегрева первого (второго) выходного потока. Задается температура выше точки росы, положительное число.

Соответствующие поля ***Delta temperature specifications: (Значения допустимых температурных погрешностей:)*** используются для задания:

- ***Min delta temperature (Минимальная температурная погрешность)*** – минимальной допустимой температурной погрешности;

- ***Hot outlet-cold inlet и Hot inlet-cold outlet (Горячий выходной – холодный входной и Горячий входной – холодный выходной)*** – разности между температурами горячего выходного и холодного входного потока и температурами горячего входного и холодного выходного потока. Заполняются только для теплообменника с двумя входными потоками;

- ***Stream ID-stream ID (Поток ID – поток ID)*** – разности температур между двумя выходными потоками двухстороннего теплообменника. Задается для прямоточного теплообменника:

- ***Stream ID-stream ID (Поток ID – поток ID)*** – разности температур между входным и выходным потоками;

- ***Heat Duty (Тепловая нагрузка)*** – значение тепловой нагрузки. Задается для теплообменника с одним или двумя входными потоками. Для теплообменника с двумя входными потоками это всегда положительное число.

Heat Transfer Coeff. and Area specification: (Значения коэффициента теплопередачи и поверхности теплообмена:) используются для задания значений:

- ***Heat Transfer Coeff. (U) (Коэффициент теплопередачи (U))*** – коэффициента теплопередачи;

- ***Area/shell (Пов/кожух)*** – площади поверхности теплообмена.

Раздел *Misc. Settings (Необязательные параметры (установки))* используется для задания информации по кожухам, трубам, трубному пространству и другим параметрам. Здесь же выводятся рассчитанные значения: тепловой нагрузки теплообменника, среднелогарифмической разности температур, поправочного коэффициента и др. В разделе *Cost. Estimations (Стоим. оценки)* приводятся значения рассчитанных стоимостных оценок.

7.2. Реакторы. ChemCad предоставляет средства для решения большого количества задач, связанных с реакторами, начиная с простых стехиометрических реакций и кончая множественными кинетическими реакциями.

Модуль *Stoichiometric reactor (REAC)* моделирует стехиометрический реактор при наличии набора стехиометрических коэффициентов, ключевых компонентов и степеней превращения. Реактор может быть адиабатическим, изотермическим или с подводом/отводом тепла. Окно модуля содержит два раздела. В разделе *General Specifications (Общие спецификации)* представлены опции для задания общих технических условий. В области *Specify Thermal Mode: (Специальный тепловой режим:)* выбирается тепловой режим работы реактора:

Adiabatic (Адиабатический) – адиабатический;

Isothermal (Изотермический) – изотермический;

Heat Duty (Тепловая нагрузка) – с заданной тепловой нагрузкой.

В списке *Key component (Ключевой компонент)* определяется позиция ключевого компонента. Предполагается, что ключевой компонент является реагентом. Это обязательный для ввода параметр.

В следующих полях задаются значения:

• *Frac. Conversion (Степень превращения)* – степени превращения ключевого компонента (значение от 0 до 1). Это обязательный для ввода параметр.

• *Heat of Reaction (Теплота реакции)* – теплоты реакции. Она задается при стандартных условиях, т. е. при 25 °С. Эта величина положительна для эндотермических реакций и отрицательна для экзотермических. Параметр не обязателен для ввода,

если теплота реакции не задана, то программа оценит ее по данным о теплоте образования каждого компонента из базы данных.

- **Reactor Pressure (Давление в реакторе)** – давления в реакторе. Если задан 0, то давление в реакторе будет равно давлению входного потока.

- **Calc H of Reac. (Расч. значение теплоты реакции).**

В **Stoichiometric Coefficients: (Стехиометрические коэффициенты:)** задается последовательный набор стехиометрических коэффициентов: отрицательных – для реагентов, положительных – для продуктов и нулевых – для веществ, не участвующих в реакции. При необходимости задание стехиометрических коэффициентов можно продолжить, выбрав раздел **More Components (Другие компоненты).**

У модуля **REAC** может быть один вход и до трех выходов. Если есть несколько выходов, то первый содержит пар (если таковой присутствует), а второй и третий содержат жидкости (если таковые присутствуют).

Модуль **Equilibrium reactor (EREA)** используется для расчета равновесных реакторов. Он может работать с двухфазными системами, но реакция будет происходить только в одной фазе, которая задается пользователем. Окно модуля имеет два раздела. Раздел **General Specifications (Общие спецификации)** содержит параметры общего назначения. В поле **Number of reactions (Число реакций)** задается число реакций. Можно одновременно задать до 20 реакций. В **Pressure drop (Перепад давления)** задается перепад давления в реакторе. Область **Reactor Model (Модель реактора)** содержит опции для определения модели реактора и фазы реакции.

Модель реактора выбирается в списке **Specify reactor type: (Типы моделей реактора:):**

- **General equilibrium reactor (Общий равновесный реактор);**
- **Shift reactor (Конвертор CO);**
- **Methanation reactor (Метанатор).**

EREA может использоваться для моделирования любого набора реакций. Для общего равновесного реактора данные по равновесию и стехиометрии задаются в меню данных реакций.

Для реакции конверсии СО и для реакционной системы получения метана в ChemCad имеются требуемые равновесные данные. Предполагается, что реакция происходит в одной фазе, которая задается пользователем:

- **Liquid only (Только жидкая)** – фаза жидкая (по умолчанию);
- **Vapor only (Только пар)** – фаза паровая;
- **Liquid reaction, Mixed phase (Жидкая реакция, смешанная фаза)** – реакция протекает в жидкой фазе, смешанная фаза;
- **Vapor reaction, Mixed phase (Паровая реакция, смешанная фаза)** – реакция протекает в паровой фазе, смешанная фаза.

Любой равновесный реактор может быть адиабатическим, адиабатическим с заданной тепловой нагрузкой или изотермическим. Выбор теплового режима реактора выполняется в области **Thermal mode: (Тепловой режим):**

- **Adiabatic (no heat exchange) (Адиабатический (без изменения тепла))** – для этого режима выходная температура (температура реакции) будет рассчитана, а тепловая нагрузка принимается равной 0.

- **Isothermal (specify temp) (Изотермический (с заданной темп.))** – для этого режима температура реакции равна температуре реактора. Рассчитывается тепловая нагрузка, требуемая для поддержания заданной температуры.

Specify heat duty (Заданная тепловая нагрузка) – это адиабатический режим с заданной тепловой нагрузкой. Выходная температура (температура реакции) рассчитывается при заданной тепловой нагрузке. Задание режимов расчета выполняется в области **Specify calculation mode: (Задание режима расчета):**

- **Reaction conversion (Конверсия реакции)** – при задании конверсии реакции расчет равновесия не обязателен, а тепловые и материальные балансы определяются точно из стехиометрии, теплоты реакции и заданной конверсии. Для конвертора СО и метанатора не задается.

- **Approach delta T (Температурное приближение)** – задается температурное приближение в поле **Temperature delta** в зависимости от выбранного режима.

• **Approach Fraction (Степень приближения)** – степень приближения к равновесию используется вместе с равновесной конверсией. Степени приближения к равновесию задаются в экранах реакций, которые выводятся на экран после определения числа редактируемых реакций. Окна содержат опции для задания **Basecomponent (Базовый компонент)**, константы Аррениуса, **Heat of reaction (Теплота реакции)**, **Approach delta T (Приближенное дельта T)**, **Frac. approach (Степень приближения к равновесию)** и **Frac. Conversion (Степень превращения базового компонента)**. Далее задаются стехиометрические коэффициенты и степенные факторы для каждого из компонентов реакции.

Раздел **More Specifications (Другие спецификации)** содержит дополнительные данные для ввода:

• **Number of iterations (Число итераций)** – задается допустимое число итераций для обеспечения сходимости уравнений. По умолчанию равно 30.

• **Tolerance (Погрешность)** – задается погрешность для расчета равновесия.

• **Edit reaction number (Редактирование номера реакции)** – указывается, какие реакции должны быть исправлены:

- 0 – все реакции;
- -1 – ни одной реакции;
- N – реакция с номером N.

Для выбора единиц измерения используются соответствующие списки области **Reaction Engineering Units (Единицы измерения параметров реакции)**: **Temperature Units: (Единицы температуры:); Pressure Units: (Единицы давления:); Heat of Reaction Units: (Единицы теплоты реакции:); Molar Flow Units: (Мольные единицы расхода:).**

В области **Convergence Method (Метод сходимости)** выбирается метод сходимости. По умолчанию установлен метод, рассматривающий потоки компонентов как независимые переменные и, таким образом, отвечающий за обратимость реакции при указании приближенной доли. Другая опция позволяет применять метод, использующий превращение компонентов потоков питания в качестве самостоятельных переменных и,

таким образом, не отвечающий за обратимость при указании приближенной доли.

В поле **Temperature reference for heat of reaction: (Контрольная температура теплоты реакции:)** задается значение контрольной температуры реакции. В поле **Calculated overall heat of reaction Rxn (Рассчитанная общая теплота реакции)** выводится рассчитанное значение общей теплоты реакции.

У модуля **EREA** один вход и может быть до трех выходов. Если есть два или три выходных потока, то первый выходной поток – пар (если есть), а второй и третий выходной поток – жидкость (если есть).

Модуль **Kinetic Reactor (KREA)** служит для поверочного и проектного расчетов кинетических реакторов идеального вытеснения **PFR (PIB)** и реакторов идеального смешения **CSTR (РИС)**. Каждый из реакторов (РИВ или РИС) может быть жидкофазным или газофазным. Допускаются также двухфазные реакторы, но реакция может иметь место только в одной фазе.

Окно модуля имеет два раздела. Раздел **General Specifications (Общие спецификации)** содержит параметры, которые используются как для реактора РИВ, так и реактора РИС. В поле **Number of reactions (Количество реакций)** вводится число реакций. Допускается до 20 одновременных реакций. В поле **Reactor pressure (Давление в реакторе)** задается давление на входе в реактор. Если оно не задано, то используется давление во входном потоке. В **Pressure Drop (Перепад давления)** определяется давление, при котором протекает химическая реакция в реакторе. Для РИС эта величина равна нулю. Для РИВ профиль давления равномерно распределяется между входом и выходом по числу шагов интегрирования. В области **Reactor Model (Модель реактора)** определяется тип реактора и фаза протекания реакции.

Тип реактора выбирается в списке **Specify reactor type: (Определение типа реактора:)**:

- **Cont Stir Tank React. (CSTR)** – реактор идеального смешения (РИС);
- **Plug Flow Reactor (PFR)** – реактор идеального вытеснения (РИВ).

Следующие опции позволяют задать фазу протекания реакции:

- **Liquid (Только жидкость)** – (по умолчанию);
- **Vapor only (Только пар);**
- **Liquid reaction, Mixed phase** – реакция протекает в жидкой фазе, смешанная фаза;
- **Vapor reaction, Mixed phase** – реакция протекает в паровой фазе, смешанная фаза.

В области **Thermal mode: (Тепловой режим:)** выбирается тепловой режим (вариант расчета):

• **Isothermal (specify temp) (Изотермический (определить температуру)).** Для него рассчитывается тепловая нагрузка. В этом случае в поле напротив необходимо ввести значение температуры. В противном случае используется температура входного потока.

• **Adiabatic (no heat exchange) (Адиабатический (без изменения тепла)).** Для этого режима рассчитывается температура для РИС и температурный профиль для РИВ.

• **Specify heat duty (Заданная тепловая нагрузка).** Для этого режима в случае РИС с заданной тепловой нагрузкой итерационно определяется температура. В поле напротив задается количество тепла, добавляемое или отнимаемое от реакции. Используются глобальные единицы измерения. В случае РИВ тепловая нагрузка равномерно распределяется на каждом шаге интегрирования и затем используется для расчета температурного профиля.

• **Spec PFR temp. profile (later) (Заданный температурный профиль для РИВ).** Этот режим используется только в случае РИВ. Задаются значения температур на каждом шаге интегрирования и для них вычисляются соответствующие тепловые нагрузки. Затем они суммируются, и определяется общая тепловая нагрузка.

• **Specify PFR utility U (Заданное условие вспомогательного потока для РИВ).** В этом режиме тепловая нагрузка на каждом шаге интегрирования вычисляется индивидуально с использованием общего коэффициента теплопередачи. В поле напротив вводится значение коэффициента теплопередачи. Это значение необходимо только для РИВ.

В области *Specify calculation mode (Определение режима расчета)* выбирается режим расчета:

- *Specify Volume, Calculate conversion (Задан объем, рассчитать степень превращения).*
- *Specify conversion, Calculate volume (Задана степень превращения, рассчитать объем).*

Если выбран режим расчета *Specify Volume, Calculate conversion*, то в поле *Reactor Volume (Объем реактора)* для РИС задается объем. Для РИВ вводится либо объем, либо объем как произведение длины, диаметра труб и числа труб. В режиме *Specify PFR utility U* объем задается только в виде произведения. При режиме *Specify Volume; Calculate conversion* объем реактора используется для вычисления степени превращения реагентов, а также выходных составов и условий.

Если выбран режим расчета *Specify conversion. Calculate volume*, то объем используется в РИВ для определения размера реактора. В списке *Key Component (Ключевой компонент)* выбирается номер ключевого компонента, относительно которого определяется объем реактора. Расчет связан со степенью превращения одного (ключевого) компонента независимо от числа реакций.

Если выбран режим расчета *Specify conversion, Calculate volume*, то в поле *Conversion (Степень превращения)* задается степень превращения ключевого компонента. При задании этого параметра определяется объем реактора. Для РИС объем определяется временем пребывания, для РИВ – пока не будет достигнута требуемая степень превращения ключевого компонента.

Раздел *More Specifications (Другие условия)* содержит геометрические параметры и численные параметры для выполнения счета. В этом разделе указывается номер редактируемой реакции.

Диалоговое меню *Reaction (Реакция)* позволяет пользователю задать стехиометрию и кинетику реакции. В диалоговом окне должна быть описана каждая реакция. Общее количество реакций задается при заполнении поля *Numeric reactions (Количество реакций)* из диалогового окна *General Specifications (Общие спецификации)*.

Общая скорость реакции для одного компонента в моделируемой реакции задается следующим выражением:

$$r_i = \sum_{j=1}^{nrx} N_{ij} A_j e^{E_j/RT} \prod_{k=1}^{k_j} C_k^{\alpha_{kj}} \left(1 + \sum_{k=1}^{n_i} \Phi_{kj} e^{E_{kj}/RT} C_{kj}^{\beta_j} C_{kj}^{\gamma_{kj}} \right)^{-\beta_j},$$

где r_i – скорость реакции по i -му компоненту, [моль/(объем·время)]; i – обозначение i -го компонента; k – обозначение k -го реагента; j – обозначение j -й реакции; N_{ij} – стехиометрический коэффициент i -го компонента в j -й реакции; A_j – предэкспоненциальный множитель (Frequency factor) в j -й реакции; E_j – энергия активации в j -й реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; C_k – концентрация k -го компонента, [моль/м³]; α_{kj} – порядок реакции (Exp. Reactor); n – количество реагентов; nrx – количество реакций; Φ_{kj} – адсорбционный фактор (Adsorp fac); E_{kj} – энергия адсорбции (Adsorp E); β_j – энергетический фактор для адсорбции (Beta factor); γ_{kj} – адсорбционный экспоненциальный фактор (Adsorp Exp).

Топология модуля KREA зависит от наличия вспомогательного потока. Если этот поток отсутствует (термические режимы 1–4), то у реактора может быть множество входов и три выхода, где 1 = пар, 2 = первая жидкость, 3 = вторая жидкость. Если задан вспомогательный поток (термический режим = 5), то у реактора может быть два входа и два выхода. Первые вход и выход содержат потоки процесса, а вторые вход и выход – вспомогательные потоки.

8. Запуск программы моделирования. Для проведения моделирования технологической схемы используются команды меню Run (Счет). С помощью этих команд можно задавать последовательность расчета и выполнять контроль над ходом расчета. Моделирование технологической схемы:

- **Run All (Счет всего)** – рассчитывает все оборудование технологической схемы. При этом программа в первую очередь про-

веряет все данные перед началом расчетов. В процессе проверки она может выдавать как предупреждения, так и сообщения об ошибках. Расчет не будет выполняться до тех пор, пока не будут устранены причины этих ошибок. Последовательность расчета модулей оборудования определяется программой автоматически.

- ***Run Selected Units (Счет выбранного оборудования)*** – выполняет расчет одной или более единиц выбранного оборудования. Процесс выбора тот же, что и при работе с командой **UnitOps (Оборудование)**. Команда может использоваться для задания последовательности расчета.

- ***Recycles (Рециклы)*** – позволяет идентифицировать порядок расчета рециклов технологической схемы и рассчитать их.

- ***Calculation sequence (Последовательность расчета)*** – позволяет задать свою последовательность расчета. После выполнения команды на экран выводится окно **ChemCad Message box** с сообщением о результатах расчета. Для продолжения расчета надо нажать кнопку **Yes (Да)**, в противном случае **No (Нет)**.

8.1. Интерактивный просмотр результатов. Просмотр полученных результатов используется как на промежуточных этапах моделирования технологической схемы, так и по его завершению. При просмотре в любой момент все данные для моделирования и его результаты можно распечатать или записать в файл. Для просмотра используются команды меню **Results (Результаты)** и **Plot (Граф.)**, доступные в режиме **Mode: Simulation**.

8.2. Просмотр с помощью меню Results (Результаты). Команды меню Results (Результаты) используются при просмотре на экране всех данных для моделирования и результатов моделирования в табличной форме. Результаты просмотра выводятся в окне редактора **WordPad**. Перед просмотром с помощью команды **Results/Set Flow Units (Результаты/Размерности расхода)**, при необходимости, можно выбрать новые глобальные размерности расхода. Команда **Results/Stream Compositions (Результаты/Составы потоков)** выводит на экран подменю с различными командами для просмотра составов потоков технологической схемы:

- ***Select Streams (Выбор потоков)*** – позволяет задать один

или более потоков для просмотра на экране. Выбор потоков выполняется аналогично выбору, описанному ранее для команды *Select Streams* (Выбор потоков);

- ***All Streams (Все потоки)*** – выводит на экран составы всех потоков технологической схемы;

- ***Feed Streams (Потоки питания)*** – позволяет просмотреть составы только потоков питания технологической схемы;

- ***Product Streams (Потоки продуктов)*** – выбирает для просмотра только продуктовые потоки;

- ***Unit Streams (Потоки единицы оборудования)***.

Команда ***Select Properties (Выбрать свойства)*** позволяет выбрать нужные свойства потоков, которые будут выводиться при просмотре. Выбор потоков выполняется аналогично выбору, описанному для команды *Stream Compositions* (Составы потоков).

С помощью следующих команд меню **Results** можно:

- ***UnitOp's (Оборудование)*** – просмотреть исходные данные и рассчитанные величины для одной или более выбранных единиц оборудования;

- ***Topology (Топология)*** – вывести на экран матрицу процесса;

- ***Thermodynamics (Термодинамика)*** – вывести на экран установленные для текущего задания термодинамические опции;

- ***Tower Profiles (Профили по колонне)*** – просмотреть профиль ректификации для выбранной колонны: число ступеней, температуру, давление, расходы жидкости и пара, расход питания, выход продукта, тепловую нагрузку кипятильника и конденсатора, расход, нагрузку циркуляционного насоса;

- ***Tray Compositions (Составы на тарелках)*** – вывести на экран значения температуры, давления, состава жидкости и пара, константы равновесия для каждой ступени выбранной ректификационной колонны;

- ***Tray Properties (Свойства на тарелках)*** – выполнить просмотр транспортных свойств жидкости и пара для указанных ступеней выбранной ректификационной колонны;

- ***Distillation Curves (Кривые дистилляции)*** – выбрать один или более потоков для просмотра полного набора кривых дистилляции в табличной форме;

• **Convergence (Сходимость)** – вывести на экран все установленные параметры сходимости.

Результаты просмотра можно сохранить в файле формата **doc**, выполнив команду **File/Save (Файл/Сохранить)**.

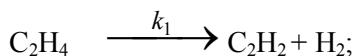
9. Просмотр с помощью меню Plot (Граф.) Для графического изображения результатов моделирования используются команды меню Plot (Графика). С помощью этих команд можно вычертить профили по колоннам, изменения свойств потоков и диаграммы парожидкостного равновесия.

10. Составление отчета. ChemCad позволяет создавать отчет о результатах моделирования в виде таблиц. Их можно вывести на экран, сохранить в текстовом файле со стандартной кодировкой символов (ASCII), в файле типа (PRN) или послать отчет на устройство печати. Программа имеет стандартный формат вывода отчета, однако при необходимости его можно изменить. Можно указать, какие части отчета, а также какие потоки и свойства будут включены в отчет. Имеются опции для задания формата выводимых чисел. Отчет можно получить в табличной (текстовой) форме и в виде диаграммы технологического процесса.

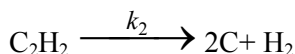
6.4. Примеры использования программы ChemCad для построения и решения технологических задач

Пример 1. Построение схемы и проведение расчетов реактора синтеза ацетилена разложением этилена с использованием пакета прикладных программ моделирования объектов химической технологии ChemCAD.

Процесс протекает по следующей схеме: этилен разлагается на ацетилен и водород по реакции:



в свою очередь ацетилен разлагается на углерод и водород:



здесь k_1 , k_2 – константы скоростей реакций.

Примем следующие допущения:

– в связи с тем, что длина реактора значительно (более чем в 100 раз) превышает его диаметр, будем использовать гидродинамическую модель «Идеальное вытеснение»;

– температура T в реакторе поддерживается постоянной по длине трубы и во времени.

Исходные данные и константы, необходимые для расчета:

$E_1 = 65\,000$; $E_2 = 87\,000$; $A_1 = 2 \cdot 10^{11}$; $A_2 = 8 \cdot 10^{12}$; $D = 0,1$ м; давление в реакторе $P = 100\,000$ Па; $T = 1200$ К; $m_{\text{вх}} = 1800$ кг/ч; точность расчетов $\varepsilon = 0,001$.

Порядок выполнения работы

1. Загрузить пакет прикладных программ ChemCAD.
2. Создать новый файл технологической схемы.
3. Выбрать технические размерности. В качестве профиля единиц измерения задать СИ. Указать в окне **Mass (Масса)** размерность «кг».
4. Выбрать компоненты, участвующие в процессе. Из базы данных выбираются: Ethylene – этилен; Acetylene – ацетилен; Carbon – углерод; Hydrogen – водород.
5. Построить технологическую схему. Выбрать из палитры **Kinetic reactor**, выбрать из подпалитры **Kinetic reactor #2**, т. е. реактор «идеальное вытеснение». Расположить выбранный реактор на поле технологической схемы. Добавить входной и выходной потоки.
6. Задать параметры входного потока. Общий расход на входе (**Total flow**) в данном случае будет совпадать с расходом этилена и равняться 1800 кг/ч (см. исходные данные).
7. Задать параметры реактора.

Уравнение скорости реакции (**Kinetic rate expression**) задать стандартное (**Standart**). Тип реактора (**Specify reactor type**) задать «идеальное вытеснение» (**PFR – Plug Flow**). Поскольку на вход в

реактор подается газовая фаза, а в ходе реакций образуются частицы твердой фазы (углерод), то фазовый состав следует указать: основная газовая фаза, смесь фаз (*Vapor reaction, Mixed phase*).

Согласно допущению 2, температурный режим выбирается изотермический (*Isothermal*). Длину трубы (*Length of tube*) указать равную 10 м. При редактировании обеих реакций предэкспоненциальный множитель (*Frequency factor*) и энергию активации (*Activation energy*) взять из исходных данных. При редактировании первой реакции задать стехиометрические коэффициенты (*Stoichiometric coefficient*): для этилена = -1; для ацетилена = 1; для водорода = 1. При редактировании второй реакции задать стехиометрические коэффициенты: для ацетилена = -1; для водорода = 1; для углерода = 2. Остальные параметры (температуру и давление в реакторе, диаметр трубы, точность вычислений и т.д.) взять из исходных данных.

8. Запустить программу моделирования.

9. Просмотреть результаты моделирования на экране.

10. Многократно повторить расчет, задавая длину трубы от 10 до 200 м с шагом 10 м.

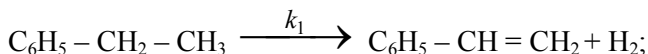
11. Построить графики изменения расхода этилена и ацетилена по длине реактора.

Содержание отчета

Таблицы и графики изменения расхода этилена и ацетилена по длине реактора.

Пример 2. Построение технологической схемы и проведение расчетов синтеза стирола дегидрированием этилбензола с использованием пакета прикладных программ моделирования объектов химической технологии ChemCAD.

Процесс протекает по следующей схеме:



здесь k_1 – константа скорости реакции.

Порядок выполнения работы

1. Загрузить пакет прикладных программ ChemCAD.
2. Создать новый файл технологической схемы.
3. Выбрать технические размерности. В качестве профиля единиц измерения задать СИ (рис. 86).

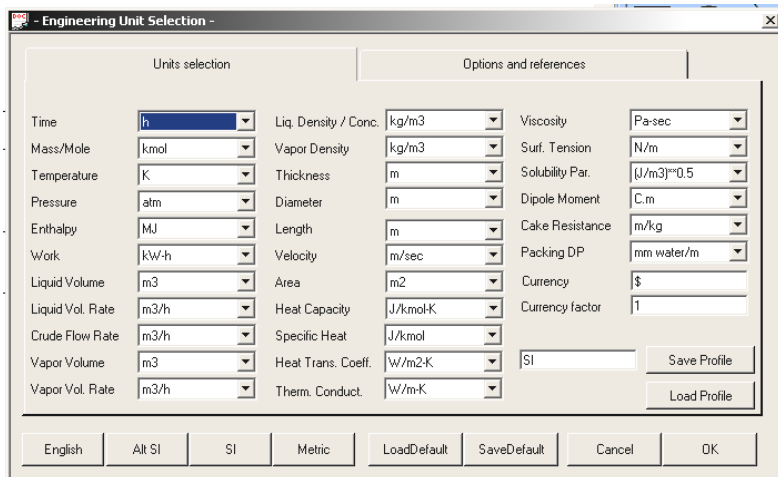


Рис. 86. Окно выбора единиц измерения

4. Выбрать компоненты, участвующие в процессе. Из базы данных выбираются: Styrene – стирол; Ethylbenzene – этилбензол; Hydrogen – водород; Water – вода.

5. Построить технологическую схему. Выбрать из палитры элементы технологической схемы: теплообменники, реакторы, потоки. Выбрать из подпалитры **Kinetic reactor #5**, т. е. реактор «идеальное смешение». Расположить выбранный реактор на поле технологической схемы. Добавить входной и выходной потоки (рис. 87).

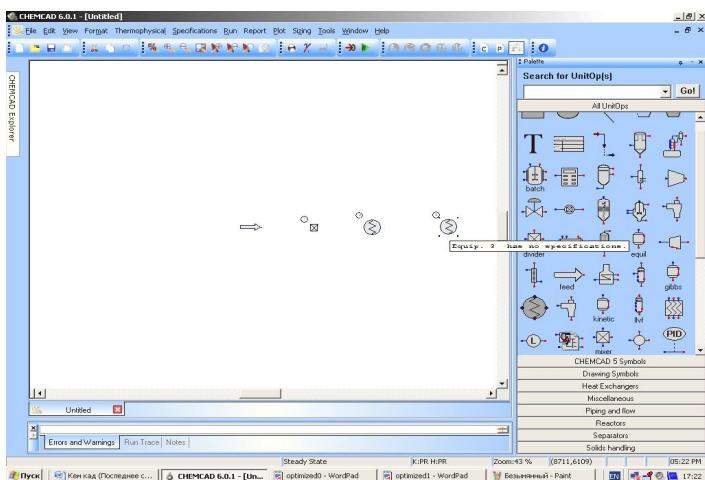


Рис. 87. Начало построения схемы

6. Задать параметры входного потока. Общий расход на входе (**Total flow**) в данном случае будет совпадать с расходом этилбензола.

7. Задать параметры элементам технологической схемы (рис.88).

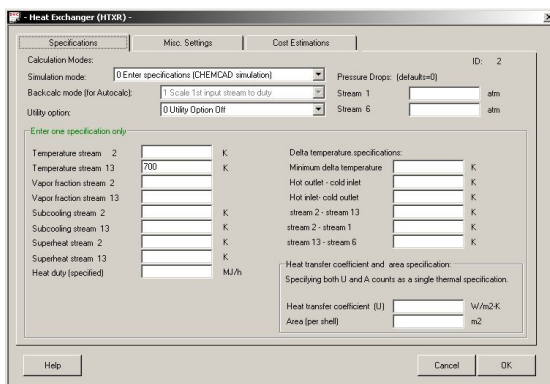


Рис. 88. Задание параметров теплообменника

Уравнение скорости реакции (*Kinetic rate expression*) задать стандартное (**Standart**). Тип реактора (*Specify reactor type*) задать «идеальное смешение» (*CSTR – Cont Stir Tank React.*). Поскольку на вход в реактор подается газовая фаза, то фазовый состав следует указать: основная газовая фаза (*Vapor only (Только пар)*).

Температурный режим выбирается *Заданная тепловая нагрузка (Specify heat duty)*.

8. Запустить программу моделирования процесса синтеза стирола (рис.89) .

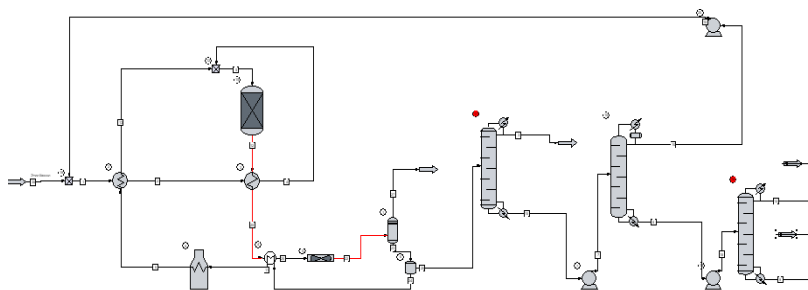


Рис. 89. Технологическая схема синтеза стирола

* - ID, обозначенные красным цветом, свидетельствуют об ошибочных данных в реакторах.

9. Просмотреть результаты моделирования на экране (рис. 90).

10. Повторить расчеты.

11. Построить графики температурного профиля в теплообменниках и реакторе.

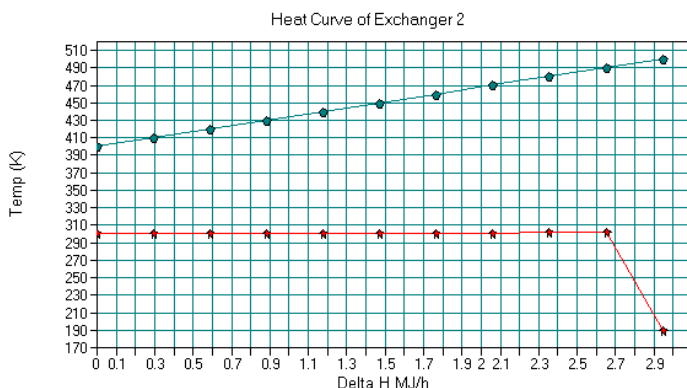


Рис. 90. График изменения температуры в теплообменнике 2

Содержание отчета

Таблицы и графики изменения температуры и расхода этилбензола.

Пример 3. Построение технологической схемы и моделирование процесса периодической ректификации углеводородной смеси с использованием пакета прикладных программ моделирования объектов химической технологии ChemCAD.

Порядок выполнения работы

1. Загрузить пакет прикладных программ ChemCAD.
2. Создать новый файл технологической схемы.
3. Выбрать технические размерности. В качестве профиля единиц измерения задать СИ.
4. Выбрать компоненты, участвующие в процессе. Из базы данных выбираются: Пропан; Бутан; Пентан; Гексан. Задать исходные параметры.
5. Выбрать методы расчета термодинамических параметров.

Построить технологическую схему. Выбрать из палитры элементы технологической схемы: пиктограмму Time Switch (Таймер-переключатель), Tank (приемники), Batch Column (Колонна периодической ректификации), потоки. Расположить выбранный реактор на поле технологической схемы. Соединить выбранные элементы потоками (рис. 91).

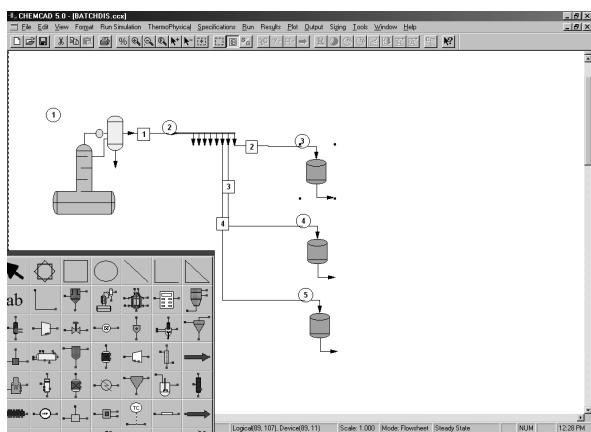


Рис. 91. Технологическая схема процесса периодической ректификации

6. Задать конфигурации колоны периодического действия.

7. Задать параметры процесса периодической ректификации (Batch Operating Parameters) по отдельным операциям (рис. 92).

Рис. 92. Задание параметров операции № 1

8. Задать конфигурации отображения данных в процессе выполнения расчета

9. Запустить программу моделирования.
10. Просмотреть результаты моделирования на экране в интерактивном режиме (рис. 93).

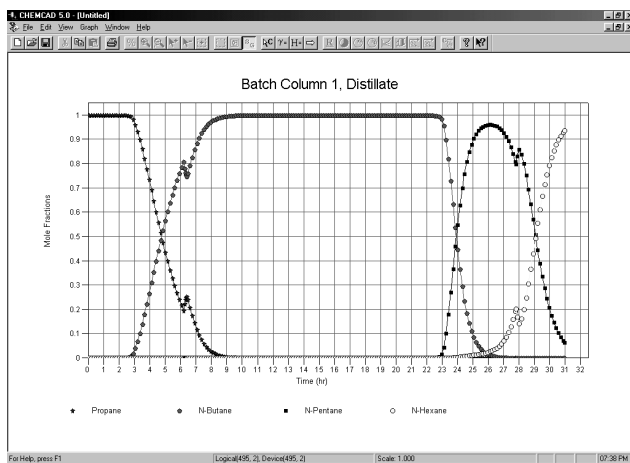


Рис. 93. График процесса периодической ректификации во времени

11. Повторить расчеты.

Содержание отчета

Графики и таблицы качественного состава приемников, интегрированный график процесса периодической ректификации углеводородной смеси во времени.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Андреас Ф.И, Греббе К.* Химия и технология пропилена. – Л.: Химия, 1993. – 367 с.
2. *Артеменко А.И.* Органическая химия. – М.: Высшая школа, 2007. – 430 с.
3. *Бенедек П., Ласло А.* Научные основы химической технологии. – Л., 1977. – 253 с.
4. *Гартман Т.Н., Клушин Д.В.* Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. – М.:Академкнига, 2008. – 416 с.
5. *Григорьев А.П., Федотова О.Я.* Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – Ч. II. Поликонденсационные и химически модифицированные пластические массы. – М.:Высшая школа, 1977. – 264 с.
6. *Григорьев А.П., Федотова О.Я.* Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – Ч. I. Полимеризационные пластические массы. – М.: Высшая школа, 1977. – 248с.
7. *Дворецкий С.И., Муромцев Ю.Л., Погонин А.А.* Моделирование систем. – М.: Академия, 2009. – 320 с.
8. *Елизбаева Г.Ж.* Автореф. доктор. дис.: «Новые линейные и шшитые полиэлектролиты на основе непредельных кислот и винильных производных некоторых азотистых оснований». – Караганда: КарГУ, 2009.
9. *Елизбаева Г.Ж.* Принципы химической инженерии. – Алматы: КазНТУ, 2004. – 36 с.
10. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. –М.: Химия, 2003. – 784 с.
11. *Кафаров В. В., Мешалкин В. П.* Анализ и синтез химико-технологических систем. – М., 1991. – 254 с.
12. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М: Наука, 1981. – 608 с.
13. *Некрасов В.В.* Руководство к малому практикуму по органической химии. – М: Химия. 1975. – 328 с.
14. *Плановкий А.Н., Рамм В.М., Каган С.З.* Процессы и аппараты химической технологии. – М. , 1993. – 847 с.

15. *Платэ Н.А., Сливинский Е.В.* Основы химии и технологии мономеров: Учеб. пособие. – М.: Наука, 2002. – 696 с.
16. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. *А.Д. Потехин.* – Л.: Химия 1984. – 520 с.
17. *Степанов А.В.* Производства низших олефинов. – Киев, 1978. – 289 с.
18. *Черный И.Р.* Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1973. – 264 с.
19. *Чугунова Н.И., Елизбаева Г.Ж.* Химия полимеров (методическое указание к лабораторным занятиям). – Алматы: КазНТУ, 2001. – 25 с.
20. *Чугунова Н.И.* Мономеры пластических масс: Метод. указания к выполнению лабораторных работ. – Алматы: КазНТУ, 2004. – 15 с.
21. Руководство по обучению работе с программой CHEMCAD. Версия 5.4. Chemstations Inc. Houston, 2003. – Ч. 1. – 170 с., – Ч. 2. – 180 с.
22. Энциклопедия полимеров. – Т. 1– 3. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – 1026 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Глава 1 Основные определения и классификация мономеров	6
Глава 2 Сырье для промышленного синтеза мономеров.....	10
2.1. Продукты переработки нефти.....	10
2.1.1. Первичная перегонка нефти.....	11
2.1.2. Вторичные процессы переработки нефти...	13
2.2. Природные горючие газы.....	20
2.3. Продукты переработки угля.....	23
Глава 3 Основные технологические процессы и аппараты.....	26
3.1. Химические процессы.....	28
3.1.1. Классификация и основные показатели химических процессов.....	28
3.1.2. Материальный и тепловой баланс химического процесса.....	31
3.1.3. Химические реакторы.....	34
3.2. Массообменные процессы.....	43
3.2.1. Абсорбция.....	44
3.2.2. Дистилляция и ректификация.....	49
3.2.3. Экстракция.....	56
3.2.4. Адсорбция.....	63
3.2.5. Кристаллизация.....	66
3.2.6. Сушка.....	73
3.3. Гидромеханические процессы.....	79
3.3.1. Осаждение.....	80
3.3.2. Фильтрация.....	83
3.3.3. Центрифугирование.....	87
3.3.4. Мокрая очистка газов.....	91
Глава 4 Технология синтеза мономеров для поликонденсации.....	94
4.1. Карбоновые кислоты и их производные...	95

4.1.1. Алифатические дикарбоновые кислоты...	97
4.1.2. Фталевые кислоты.....	100
4.1.3. Ангидриды карбоновых кислот.....	104
4.1.4. Дихлорангидриды кислот.....	112
4.2. Гидроксилсодержащие мономеры.....	115
4.2.1. Гликоли.....	116
4.2.2. Глицерин.....	120
4.2.3. Фенол.....	122
4.2.4. Бисфенолы.....	127
4.3. Мономеры с NH_2 -группами.....	130
4.3.1. Алифатические и жирноароматические диамины.....	131
4.3.2. Фенилендиамины.....	133
4.3.3. Дифенилендиамины.....	136
4.3.4. Карбамид.....	139
4.3.5. Меламин.....	141
4.4. Диизоцианаты.....	144
Глава 5 Технология синтеза мономеров для полимеризации.....	150
5.1. Олефины.....	150
5.1.1. Этилен.....	150
5.1.2. Пропилен.....	155
5.1.3. Бутены.....	158
5.2. Диеновые мономеры.....	160
5.2.1. Бутадиен-1,3.....	160
5.2.2. Изопрен.....	164
5.2.3. Хлорпрен.....	165
5.3. Виниловые мономеры.....	168
5.3.1. Стирол.....	169
5.3.2. α -Метилстирол.....	171
5.3.3. Винилхлорид.....	171
5.3.4. Фторированные алкены.....	174
5.3.5. Винацетат.....	176
5.4. Акриловые мономеры.....	181
5.4.1. Акриловые кислоты.....	182
5.4.2. Акрлонитрил.....	184

5.4.3. Метилметакрилат.....	187
5.5. Карбонильные и циклические мономеры...	191
5.5.1. Формальдегид.....	192
5.5.2. Окись этилена.....	194
5.5.3. Капролактамы.....	196
5.5.4. Эпоксиды.....	199
Глава 6 Моделирование химико-технологических процессов в программе ChemCad	203
6.1. Общие сведения.....	203
6.2. Системы моделирования.....	210
6.3. Моделирование объектов химической технологии с использованием пакета прикладных программ ChemCAD.....	212
6.4. Примеры использования программы ChemCad для построения и решения технологических задач синтеза мономеров.....	235
Библиографический список.....	244
Содержание.....	246

Учебное издание

Елигбаева Гульжахан Жакпаровна

ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ МОНОМЕРОВ

Учебник

Нач. РО ИИЦ

З.А. Губайдулина

Редактор

З.А. Губайдулина

Компьютерная верстка

Л.П. Умирбекова

Подписано в печать 25.02.2013 г.

Тираж 300 экз. Формат 60х84 1/16. Бумага типогр. №1.

Уч. изд. л. 15,6. Усл. п. л. 14,5. Заказ № 18. Цена договорная

Издание Казахского национального технического
университета им. К.И. Сатпаева

Информационно-издательский центр КазНТУ

г. Алматы, Сатпаева, 22.

ISBN 978-601-228-493-5



9