

12017

6249к

Х. А. Суербаев
Г. Ж. Жақсылықова

МҰНАЙХИМИЯЛЫҚ СИНТЕЗ

Оқу құралы



Алматы 2015

Х. А. Суербаев
Г. Ж. Жақсылықова

МҰНАЙХИМИЯЛЫҚ СИНТЕЗ

Оқу құралы

Оқу құралы
2015

Алматы
«Қазақ университеті»
2015

665.652.7
ӘОЖ 665.6/7(075.8)
КБЖ 35.514я73

С 85

*Баспаға Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
химия және химиялық технология факультетінің
Ғылыми кеңесі және Редакциялық-баспа кеңесі
шешімімен ұсынылған
(№3 хаттама 04 наурыз 2015 жыл)*

Пікір жазғандар:

химия ғылымдарының докторы, профессор **С.Р. Қоныспаев**
химия ғылымдарының докторы, профессор **Б.Ж. Джембаев**

Суербаев Х.А.

С 85 Мұнайхимиялық синтез: оқу құралы / Х.А. Суербаев,
Г.Ж. Жақсылықова. – Алматы: Қазақ университеті, 2015.
– 212 б.

ISBN 978-601-04-1400-6

Оқу құралында мұнайхимиялық синтез технологиясының негіздері қарастырылған; шикізат түрлері мен мұнайхимиялық өндірістер, мұнай мен газдан алынатын көмірсутек шикізатын бөліп алу және айыру үдерістері (процестері) және маңызды мұнайхимиялық синтездердің технологиясының негіздері жөнінде мәліметтер келтірілген. Басты мұнайхимиялық үдерістердің химизміне ерекше көңіл бөлінген.

Жоғары оқу орындары мен университеттердің студенттеріне арналған.

353073

ӘОЖ 665.6/7(075.8)
КБЖ 35.514я73

ISBN 978-601-04-1400-6

© Суербаев Х.А., Жақсылықова Г.Ж., 2015
© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2015

КІРІСПЕ

Мұнайхимиясы пәні. Мұнайхимиялық өнеркәсіп

Мұнайхимиясы – мұнай мен табиғи газдан пайдалы химиялық өнімдер алудың ғылыми негіздерін зерттейтін химияның саласы. Мұнда мұнай мен газдан өндірілетін өнімдер тізіміне мұнайдан өте көп мөлшерде өндірілетін мотор отындары мен майлағыш майлар енбейді. Олар, әдетте мұнай өңдеу өндірісінің өнімдері деп есептеледі. Осылай бөлу, әрине, шартты сипатта болғанымен, химия мен химиялық технологияда мұндай бөлу жалпыға бірдей қабылданған деп қарастыруға болады.

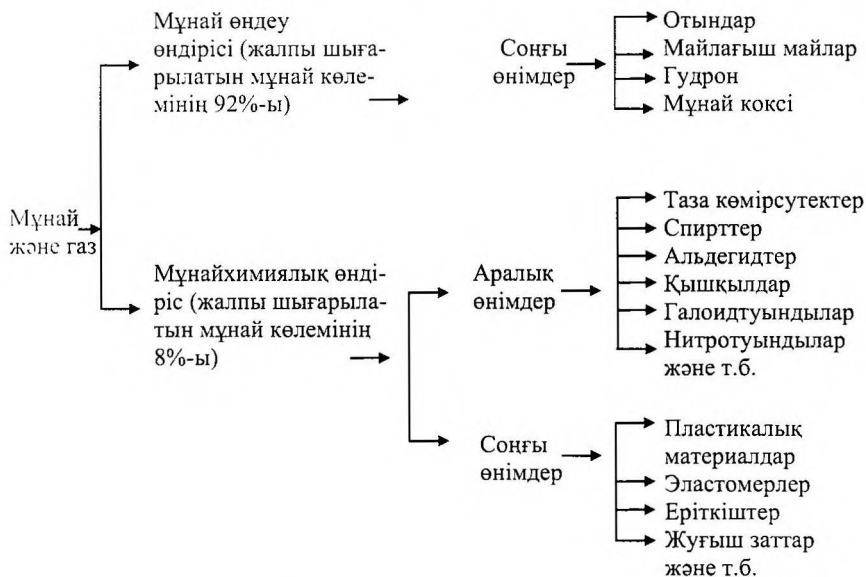
«Мұнайхимиясы» терминінің кең қолданылуы, сондай-ақ оның (шартты түрде) бір сөзде әрі мұнай өңдеу, әрі мұнайхимиялық өндірістермен байланысты түсініктерді біріктіруімен түсіндіріледі.

Мұнайхимияның жетістіктері практикада химиялық өнеркәсіптің маңызды бөлімі болып табылатын мұнайхимиялық өнеркәсіпте жүзеге асырылады. Қазіргі кезеңде мұнайхимиялық өнеркәсіптің өте зор қарқынмен дамуы себепті көптеген өнеркәсібі дамыған елдерде оның өнімдері жалпы химиялық өнеркәсіп өнімдерінің үлкен бөлігін құрайды.

Синтездік органикалық өнімдерді өндіру үшін шикізаттың үш негізгі көзі – өсімдік заттары, тас көмір және мұнай екені белгілі. Осы үш бастапқы материалдың әрқайсысының өзіндік артықшылықтары бар, алайда тәжірибе (ең алдымен экономикалық көзқарас бойынша) мұнаймен қамтамасыз етілген елдерде (оларға Қазақстан Республикасы да жатады) мұнайдың химиялық өндіріс үшін шикізат көзі ретінде маңызының үздіксіз өсіп келе жатқанын көрсетуде. Тас көмірмен салыстырғанда мұнайдың артықшылығы органикалық заттардың маңызды құрамдық бөлігі болып келетін байланысқан сутектің едәуір көбірек болуында. Өсімдік заттарымен салыстырғанда мұнай оңай тасымалданады және бірдей мөлшердегі өсімдік заттарына қарағанда одан алынатын синтездік өнімдердің шығымы жоғары болады.

Алайда кейбір жағдайларда мұнаймен қатар тас көмір немесе өсімдік шикізатын да пайдалану тиімдірек екенін айта кеткен

жон. Мысалы, этил спиртіні мұнайдан шығатын этиленнен де, өсімдік шикізатын ашыту әдісі арқылы да өндіреді, ацетиленді табиғи газды (метанды) шала (толық емес) тотықтыру арқылы да, көмірден кальций карбиді арқылы да алады.



Оған қоса қазіргі кезде мұнай көмірсутектерінен органикалық өнімдердің бірнеше мыңдаған (5 мыңнан астам) түрін алуға болады. Бұл өнімдердің түрі мен саны үздіксіз өсуде және олардың үлесі ең қарапайым есептеу бойынша химиялық өндіріс өнімдерінің жалпы өндірісінің 25-30%-ын құрайды. Егер қаражаттандыру бойынша химиялық өндіріс металлургия және текстильдік өндіріс сияқты салалармен бір қатарда екенін еске алсақ, қазіргі мұнайхимиялық өндірістің масштабының орасан зор екенін білуге болады.

Үлкен қарқынмен дамуына қарамастан мұнайхимиялық өндіріс шикізатты қолдану көлемі бойынша мұнайды өндірістік өңдеу (мұнай өңдеу өндірісі) масштабынан көп кем және ол, өкінішке орай, отындық бағытта (мотор отындары) қолданылады. Қазіргі кезде мұнайхимиялық өндірісте мұнайдың жалпы элементтік өндіруінің тек шамамен 8%-ы ғана қолданылады.

Мұнай мен табиғи газды қазіргі өндірістік өңдеуін жалпы түрде төменгі жеңілдетілген сұлба түрінде көрсетуге болады.

Мұнайхимиялық өнеркәсіптің даму тарихы

Мұнайды химиялық өңдеу өндірісі 1919-1920 жылдары АҚШ-та басталды. Өткен ғасырдың 20-30 жылдары бұл елде қарапайым олефиндерді (этилен, пропилен және бутилендер) өндіру және оларды пайдаланудың өндірістік әдістері жасалды. Бұл олефиндер сұйық мұнай фракцияларын крекингтеу үдерісінде алынды.

Бұл кезеңдегі олефиндерді химиялық өңдеудің жасалған негізгі өндірістік үдерістері күкіртқышқылды гидратациялау арқылы спирттерді (кейіннен олар альдегидтерге және кетондарға дегидрленді) алу және олефиндерден гипохлорлау реакциясының көмегімен олардың оксидтерін алу болды. Этилен оксиді мен пропилен оксидінің өндірістік масштабта оңай қолжетімді болуы олардың негізінде гликолидтер, гликолидтердің күрделі және жай эфирлерін және алканоламиндер сияқты бағалы химиялық өнімдерді алуға мүмкіндік берді. Бұл қосылыстардың бәрі автокөлік өндірісінде (антифриздер, лак бояуды жағу және т.б.) кең қолданыс тапты. Осы кезеңде мұнай мен газды әрі қарай мұнайхимиялық өндірісте пайдалану бағытындағы зерттеу жұмыстары қарқынды жүргізілді, олар кейінірек көптеген жаңа технологиялық үдерістердің негізіне жатты.

Екінші дүниежүзілік соғыстан кейін, 40 және 50-жылдары мұнайды химиялық өңдеу өнеркәсібі тек АҚШ-та ғана емес. Еуропа елдерінде де әрі қарай кең дамыды. Көмірсутектерді алу және бөлу технологиясы жақсартылды. Жаңа конструкциялық материалдардың пайда болуы крекинг үдерістерін катал жағдайларда жүргізуге мүмкіндік берді, ол өндірілетін олефиндердің мөлшері (саны) мен ассортиментін көбейтті. Мұнай шикізатынан ароматтық көмірсутектер, диолефиндер және ацетиленді өндірістік өндіру жолға қойылды.

Егер алғашқыда мұнайхимиялық өндіріс үшін негізгі бастапқы шикізат олефиндер болса, кейінгі кезеңде мұнайдан өндірілетін парафиндер, диолефиндер, ацетилен және ароматтық көмірсутектер кең пайдалана басталды. Синтез-газды алу үшін метан-

ның су буымен өндірістік конверсиясы менгерілді, ал одан кейінірек синтездік метил спирті ала бастады.

40-жылдары мұнайлық шикізаттан бензол, толуол және ксилолдардың өндірістік өндірілуі менгерілді, өйткені бұл көмірсутектердің бұрынғы көзі – таскөмірлік шайыр химиялық өндірістің қажеттілігін қанағаттандыра алмады.

Мұнайдан алынатын және әрі қарай химиялық өндірілетін көмірсутектердің ассортиментінің артуымен қатар жаңа химиялық өндірістер жасалды, олар үшін мұнай көптеген бастапқы өнімдердің әлеуетті көзі болды. Осы жаңа өндірістердің ішінде синтездік каучуктердің, синтездік (жасанды) талшықтардың, пластмассалардың және жуғыш заттардың өндірістерін атап айтуға болады.

Синтездік каучуктерге қажеттілік дивинил (к-бутан және к-бутиленнен) және стирол (бензол және этиленнен) алудың өндірістік мұнайхимиялық үдерістерін жасауға алып келді.

Нейлонға сұраныс мұнайдан циклогександы бөліп алуды қажет етті. Целлюлозаның ацетаттарына қажеттілік сірке ангидридінің өндірісін ұйымдастыруды керек етті, оның бастапқы шикізаты болып этиленнен алынған синтездік этил спирті мен пропиленнен алынған ацетон қолданылды.

Жасанды шайырларға сұраныстың артуын қанағаттандыру үшін мұнайхимиялық синтездік метанолдан және аммиактан алынатын мочеви́на (несепнәр), стирол, хлорлы винил, формальдегид өндірісі менгерілді. Несепнәрді синтездеу үшін мұнай газдарды сулы бумен конверсиялау арқылы алынатын сутек пайдаланылды.

Майлы сабынға қарағанда қазіргі кезде қажеттілігі әлдеқайда көп синтездік жуғыш заттар да мұнайдан алына басталды. Олардың өндірісі үшін бірқатар қызықты мұнайхимиялық синтездер менгерілді: 1) не хлорланған керосинмен (керилхлорид), не пропиленді полимерлендіру арқылы алынатын тармақталған тізбегі бар олефинмен бензолды алкилдеу арқылы алкилсульфонаттарды синтездеу және 2) қатты парафиндерден екіншілікті алкилсульфаттарды өндіру үшін қажетті ұзын тізбекті олефиндерді синтездеу.

Мұнайхимиялық өндірістің негізгі үдерістерінің сипаттамасы

Таза химиялық үдерістерден басқа кез келген мұнайхимиялық технологияда тасымалдану кезінде гидро- және аэродинамикалық физикалық үдерістер, сұйықтықтар мен газдардың араласуы, жылу беру үдерістері, диффузиялық үдерістер болады. Оларға фракцияландыру, абсорбция, адсорбция, экстракция (шайғындау) жатады.

Химиялық реакторларды және өндірістік кондырғыларды жобалау және пәрменді пайдалану үшін жалпы алғанда реакция жағдайларындағы бастапқы реагенттер мен өнімдердің фазалық күйі туралы, реакцияның (экзотермиялық, эндотермиялық) сипаты, үдеріс (статикалық, динамикалық, үздіксіз, периодты, жартылай үздіксіз) жүретін жүйенің оңтайлы түрі, бастапқы реагенттердің аққыштығы және жанасу пәрменділігі, үдерістің оңтайлы параметрлері (температура, ұзақтылығы, қысым) және т.б. туралы мәліметтер маңызды болады.

Реакция жағдайлары реакцияның жүру барысына, үдерістің жүру механизміне күшті әсер етеді.

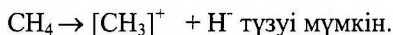
Мысалы, реакцияның жағдайларына байланысты метан бос метил радикалдарын:



бос метилендік және метиндік радикалдарын:



немесе гидрид иондарын:



Бұл бөлшектер көптеген кейінгі реакцияларға түсіп, түрлі өнімдер түзуі мүмкін.

Мұнайхимиялық үдерісті жүзеге асыру мүмкіндігін бағалағанда оның термодинамикалық мәліметтері маңызды болады. Осындай бағалаудың негізгі критерийі (көрсеткіші) еркін энер-

гияның (изобаралық потенциалдың) ΔG немесе стандарттық еркін энергияның өзгерісі $\Delta G^{\circ}_{298\text{ K}}$ (ΔG°) болады.

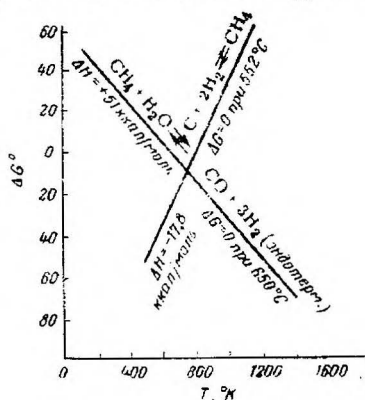
Қандай да бір реакцияны жүзеге асыру мүмкіндігін бағалау үшін термодинамикалық тұрғыдан стандарттық еркін энергияның G° температураға тәуелділігі зерделенеді. 1-суретте метанның су буымен эндотермиялық реакциясы үшін және көміртек пен сутектен метанның түзілуінің экзотермиялық реакциясы үшін ΔG° -дің температураға тәуелділігі көрсетілген.

$\Delta G^{\circ} = \varphi(T)$ сипаттамасы бойынша тепе-теңдік константасының температураға тәуелділігін анықтауға болады, өйткені:

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K.$$

Бұл қарым-қатынас бастапқы қоспадағы компоненттердің (құрамдастардың) концентрациялары (үлестік қысымдары) бірге тең болғанда ғана дұрыс болады.

Реакцияның стандарттық еркін энергиясының температураға тәуелділігін біле отырып (мынадай түрдегі $\Delta G^{\circ} = a + bT$ эмперикалық теңдеу), $\Delta G^{\circ} = 0$ болатын температураны, яғни реакцияның өздігінен жүре алатын шекарасын анықтауға болады.

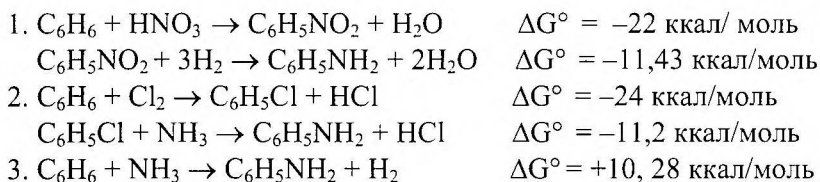


1-сурет. Метанның көміртек пен сутектен түзілуінің және метанның су буымен әрекеттесуінің еркін энергиясының температураға тәуелділігі

$\Delta G^{\circ} = 0$ болғандағы температура, яғни реакцияның екі бағытта да бірдей оңайлықпен жүретіндей болуы ыңғайлы сипаттама болып табылады, ол химиялық технологияда жиі пайдаланылады. Осы температура, сондай-ақ конверсия дәрежесі үдерісті өндірістік қолдану мүмкіндігінің көрсеткіштері болып та-

былады. ΔG -дің теріс мәнінің абсолюттік шамасын салыстыра отырып, бірдей уақытта жүретін бірнеше реакцияларды салыстыруға немесе олардың белгілі бір тізбектелуін анықтауға болады.

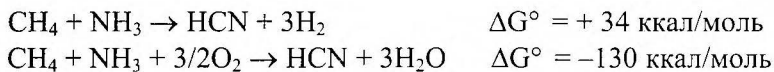
Анилинді алу реакциясының бірнеше әртүрлі сұлбалары үшін ΔG° -дің мәндерін келтірейік:



Бұдан (3)-сұлбаның анилин алуға жарамсыз ($\Delta G^\circ > 0$) екенін байқауға болады.

Тағы бір мысал. $CH_4 + CO_2 \rightarrow CH_3-COON$ үдерісі экономикалық тұрғыдан тиімді болып көрінгенмен, оны жүзеге асыру мүмкін емес, өйткені $\Delta G^\circ = +85,97$ ккал/моль.

ΔG° -дің мәні оң болатын реакцияларды, егер олар ΔG -лерінің мәні теріс болатын $\Delta G^\circ < 0$ реакциялармен қатар жүретін болса, жүзеге асыруға болады. Кейбір реакциялардағы изобарлық потенциалдарының төмендеуі басқа реакциялардағы изобарлық потенциалдардың артуынан көбірек болады да, үдеріс жалпы алғанда ΔG° -дің төмендеуімен жүреді. Осындай типті реакцияларға мысал келтірейік:



Көрсетілген барлық сипаттамаларды анықтау химиялық технологияда маңызды рөл атқарады. Мұнайхимиялық өндірістің экономикалық тиімділігін бағалау үшін мақсаттық өнімнің шығымы, меншікті өнімділік және конверсия дәрежесі туралы мәліметтерді білу маңызды болып табылады.

Өндірістік химиялық реакторларды оларды пайдалану тұрғысынан келесі үш топқа бөлуге болады: периодтық (қазандар және цилиндрлік пішіндегі автоклавтар), жартылай периодтық

(ол да сондай пішінде) және үздіксіз (әдетте, түтікшелік пішіндегі немесе колонналар) жұмыс істейтін реакторлар.

Реакторларды сондай-ақ басқа параметрлерге, мысалы, реагенттердің табиғаты мен санына, олардың жанасу әдістеріне, үдерістің сипатына (адиабаттық немесе изотермиялық), жылу беру тәсіліне және т.б. байланысты классификациялауға (жіктеуге) болады.

Гетерогендік жүйелер үшін затты фазалар (және фазалардың бөліну беттерінде) арасында тасымалдау жылдамдығы көптеген жағдайда реакцияның жалпы жылдамдығын және реагенттердің жанасу (контактілеу) жағдайларын анықтайды.

Араластыру жағдайлары (егер ол болатын болса) гомогендік үдерістер үшін маңызды рөл атқарады, өйткені араластыру жүйені гомогендеуге және барлық реакциялық массада бірдей температура жасауға мүмкіндік береді. Бұл әсіресе түтікшелік реакторларда маңыздырақ.

1. ШИКІЗАТ ТҮРЛЕРІ

1.1. Мұнайхимия өнеркәсібінің көмірсутектік шикізатының түрлері

Мұнайхимиялық өндіріс шикізатының маңызды түрлері қаныққан және қанықпаған көмірсутектер, ароматтық және нафтендік көмірсутектер болып табылады.

Мұнайхимиялық өндірісте шикізат ретінде газ немесе мұнай фракцияларын (көмірсутектердің қоспасы) қолданылатын үдерістердің саны салыстырмалы түрде аз. Олардың ішінде мыналарды айтуға болады: крекингіленген бензиндерден алынатын алкиларилсульфонаттар сияқты жуғыш заттардың, керосин мен газойльден алатын эмульгаторлар, сұйық және қатты керосиндердің қоспасын тотықтырып алатын май қышқылдары, керосиндік және майлы фракциялардан алатын нафтендік сабындар (сабыннафт), крекингінің бензиндік фракцияларынан алатын крезолдардың өндірісінің кейбір үдерістері.

Көптеген мұнайхимиялық үдерістерде іс жүзінде таза заттар – молекулалық массалары салыстырмалы түрде үлкен емес көмірсутектер пайдаланады.

Мұнайхимиялық өндірістің басты көмірсутектік шикізаты газтәрізді, сұйық және қатты көмірсутектердің қоспасы болып табылады.

Табиғи газдар, негізінен, метаннан және басқа қаныққан көмірсутектерден тұрады, оларда сондай-ақ инертті (азот, көміртек диоксиді) және сирек газдар (аргон, ксенон) да болады. Табиғи газдарды газды және газконденсатты (жоғары қойнауқаттық қысымда терең жататын газдың) кең орындарын өңдеуден алады.

Леспелі мұнай газдарын мұнайды өндіруде қосымша өнім ретінде алады. Бұл газдар қойнауқаттық мұнайда еріген күйде болады және мұнайды өндіру кезінде қысымның төмендеу салдарынан бөлінеді. Газдардың құрамы едәуір аралықта [32-90% (көлем) CH_4] өзгереді және кен орнының түріне және мұнай өндіру жағдайларына тәуелді болады.

Мұнай мен газдан көмірсутек шикізаттын түрлерін алу

Шикізат түрлері *		Мұнайхимиялық өндірісте пайдаланылатын қосылыстар	
Газ- дар	Газ кен орындарының газдары (табиғи газдар)	C ₁ -C ₃ қаныққан көмірсутектері C -C ₄ қаныққан көмірсутектері және изопентан, H ₂ S (кейде гелий)	
	Мұнай кен орнының газдары (ілеспелі газдар)		
	Мұнай өндеудің газдары (мұнай- зауыттық газдар)	Мұнайды біріншілікті айдаудың газдары. Бензинді тұрақтандыру газдары. Термиялық және катализдік крекингінің (деструкциялық өндеу) газдары	C ₁ -C ₄ қаныққан көмірсутектер және изопентан C ₁ -C ₅ қаныққан және олефиндік көмірсутектер, H ₂ S, меркаптандар
Мұнай	Сұйық фракциялар	Тұрақтандыру бензині. Біріншілікті айдау бензині және термокатализдік үдерістердің бензиндері	к-Пентан, изопентан, циклогексан, метилциклогексан, бензол, толуол, ксилолдар, этилбензол
		Керосин, газойль	Сульфохлорлау үшін керосиндік фракциялар, нафтендерге гидрлеу үшін ароматтық фракциялар, нафтен қышқылдарының экстрагенттері (шайғындары)
	Қатты фракциялар (парафин)		Май қышқылдары және жоғары спирттер алу үшін Хлорланған парафин алу үшін

* Бұл жерде синтездік бензиндердің өндірісінде (мысалы, Фишер – Тропш реакциясы бойынша) алынатын газтүрінде, сұйық және қатты фракциялары туралы айтылмаған. Синтездеудің бұл үдерістері шикізат көздері болғанымен олар қарастырылмаған.

Мұнай өңдеудің газдары крекинг, кокстеу, риформинг үдерістерінде түзіледі, оларды сондай-ақ мұнайды тұрақтандыру және тікелей айдау қондырғыларынан жинап алады. Осы үдерістердің сипатына байланысты алынатын газдардың құрамы кен аралықта өзгереді. Мысалы, катализдік риформингтің газында 60%-ға дейін сутек, қалғандары қаныққан көмірсутектер болады. Крекинг және кокстеу газдары қаныққан және қанықпаған көмірсутектерден тұрады.

Мұнайды тұрақтандыру газдарының басқа газдардан ерекшелігі олардың құрамында пропан, бутан, пентан және изопентан көбірек болады, сондықтан олар бутадиен және изопрен алу үшін бағалы шикізат болып табылады.

Газды бензиндер, әдетте 30-120°C аралықтарында қайнайды; олардың құрамында бутан, пентан, изопентан, сондай-ақ калыпты және изокұрылысты C₆ және C₇ көмірсутектері болады.

Газды конденсаттар 40-360°C аралықтарында қайнайды. Оларда 15-30% ароматтық көмірсутектер, 25-40% нафтендер және 20-60% парафиндер болады (кен орындарына байланысты).

Мұнай өңдеудің әртүрлі үдерістерінде түзілетін *сұйық дистилляттарды және мұнай өнімдерін* де мұнайхимиялық үдерістерінде бастапқы шикізат ретінде пайдаланады, дәлірек айтқанда, көмірсутектердің әртүрлі топтарын бөліп алу үшін бастапқы көз болып табылады.

Осылайша, катализдік риформинг өнімдерінен ароматтық көмірсутектерді, термиялық және катализдік крекинг өнімдерінен олефиндерді, дизельдік отынды, депарафиндеу өнімдерінен парафиндерді бөліп алады. Бұл кезде мұнайхимиялық синтез үшін шикізат өндіру отынды мұнай өнімдерін шығарумен өте тығыз байланысты болады. Осыған орай, мұнай өңдеудің жалпы көлеміндегі химиялық шикізат өндіру ылғи да өсіп келеді.

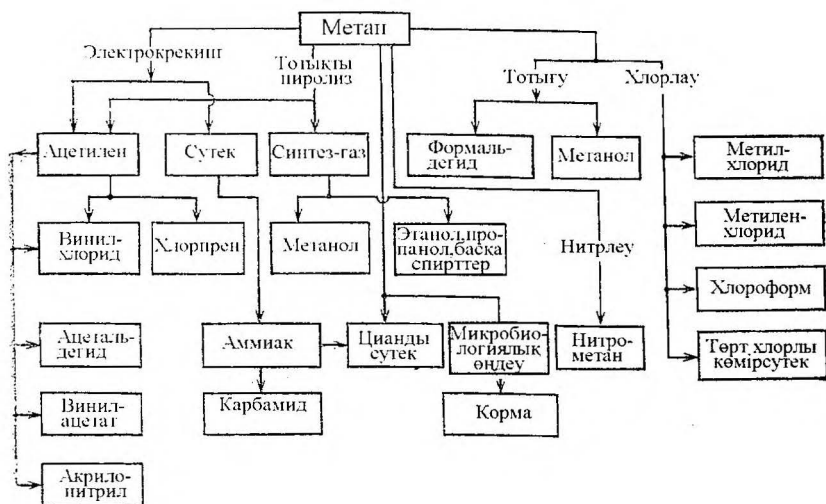
Жоғарыда көрсетілген сұлбада мұнай мен газдан көмірсутектердің бірнеше түрлерін алу көрсетілген.

1.2. Көмірсутектік шикізатты химиялық өңдеудің негізгі бағыттары

Парафиндік көмірсутектер. Мұнайхимиялық өндіріс үшін бастапқы шикізат ретінде метан, этан, пропан, бутан және пен-

тан маңызды болып табылады. Парафиндік көмірсутектерді қолданудың маңызды бағыты – пиролиз және дегидрогендеу әдістерімен олефиндік шикізатты өндіру. C_{10} - C_{20} парафиндері жуғыш заттар, майлағыш майлар, синтездік каучуктер, эмульгаторлар және т.б. өндірістерде пайдаланылады. Көміртек атомдары 18-44 болатын парафиндер өте құнды шикізат болып табылады.

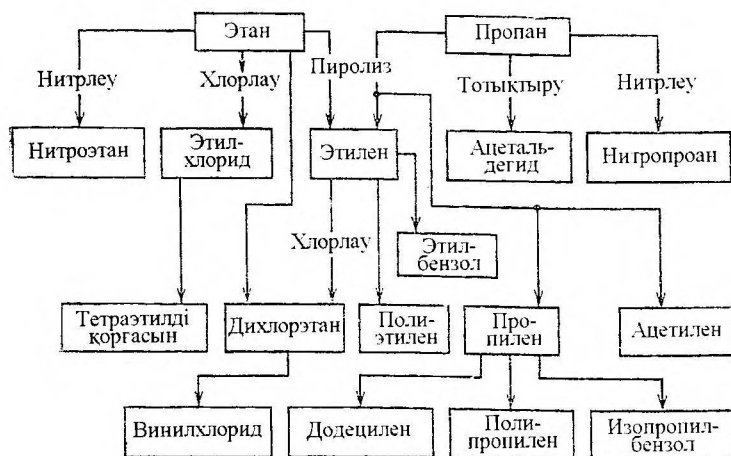
Метан қазіргі кезде негізінен техниканың әртүрлі салаларында еріткіш ретінде қолданылатын нитротуындылар – метилхлорид, метиленхлорид, хлороформ, төртхлорлы көміртек, нитрометан өндірісінде пайдаланылады. Метанды пиролиздеу арқылы ацетилен, күйе және сутек алынады. Метанды формальдегид, метанол және ацетальдегидке тотықтыру процестерінің (2-сурет), сондай-ақ микробиологиялық синтезде шикізат ретінде пайдаланудың келешегі зор.



2-сурет. Метанды химиялық өңдеу

Этан өңдеу бағыттары бойынша көп жағдайда метанға ұқсас. Этанның негізінде метан өнімдерге ұқсас өнімдерді этилхлорид және нитроэтанды алады. Этанды пайдаланудың маңызды бағыты мұнайхимиялық синтез үшін басты көмірсутектерінің бірі этиленді оның пиролизі арқылы алу болып табылады.

Пропан. Пропанды тотықтырғанда ацетальдегид, формальдегид, сірке қышқылы және ацетон алады. Пропанды пиролиздегенде этилен және пропилен түзіледі. Пропанды метанмен және этанмен қатар ацетиленді алу үшін пайдалануға болады. Пропанды нитрлеу арқылы нитрометан, нитроэтан және нитропропан алады (3-сурет).



3-сурет. Этан мен пропанды химиялық өңдеу

н-Бутанды олефиндерді – этилен, пропилен, бутилен, сондай-ақ ацетилен мен бутадиенді өндіру үшін шикізат ретінде пайдаланады (4-сурет). Бутанды тотықтырғанда ацетальдегид, сірке қышқылы, ацетон және басқа өнімдер түзіледі. Нитрлегенде 1- және 2-нитробутандар алынады. Изомерлегенде н-бутан изобутанға айналады.

Изобутанды мотор отындарының жоғары октандық компоненттерін (құрамдастарын) алу үшін алкилдеу үдерістерінде қолданады. Изобутанды дегидрлегенде бутилкаучук, полиизобутилен, полимербензин алу үшін қажет шикізат – изобутилен түзіледі; оған қоса изобутилен кең таралған алкилдеуші агент болып табылады.

Изопентанды іс жүзінде толығымен амилен алуға өңдейді (дегидрлеу арқылы), оларды изомерлейді, дегидрлейді және изопентдік каучукты алу үшін пайдаланады.



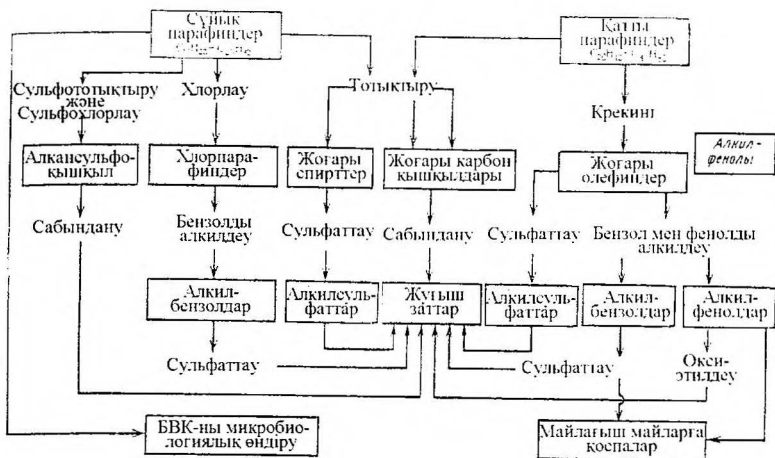
4-сурет. n-Бутанды химиялық өндеу

Жоғары парафиндер ($C_{10}H_{22}$ - $C_{40}H_{82}$) агрегаттық күйі бойынша сұйық (балқу тем. $\approx 25^\circ C$) және қатты (балқу тем. $\approx 52-55^\circ C$) болып бөлінеді. Сұйық және қатты парафиндердің қолдану аймақтары әртүрлі болады (5-сурет).

Сұйық парафиндер ($C_{10}H_{22}$ - $C_{20}H_{42}$) синтездік жуғыш заттарды алу үшін қолданылатын жоғары май қышқылдары мен спирттерді өндіру үшін тотықтырады. Сол мақсатпен сұйық парафиндердің хлорлану өнімдерін – хлорпарафиндерді қолданады. Оған қоса сұйық парафиндер жемдерге бағалы үстеме белокты-витаминдік концентраттарды (БВК) өндіретін микробиологиялық өндіріс үшін шикізат болып табылады.

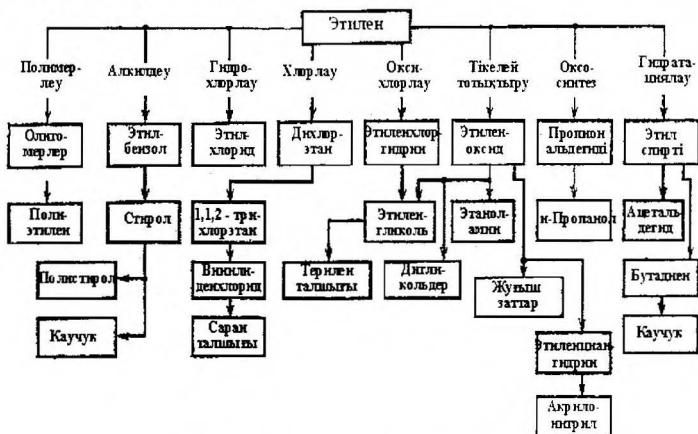
Қатты парафиндер де ($C_{20}H_{42}$ - $C_{40}H_{82}$) тотыққанда жоғары май қышқылдарын береді. Термиялық крекинг кезінде қатты парафиндер синтездік жуғыш заттар (екіншілікті алкилсульфаттар) өндіру үшін маңызды шикізат – жоғары α -олефиндерді және де суда және майда еритін әртүрлі беттік активті қосылыстарды (оның ішінде майлағыш майларға қоспалар да бар) өндіру үшін қажет алкилбензолдар мен алкилфенолдарды түзеді.

Қанықпаған көмірсутектер. Бастапқы шикізат ретінде этилен, ацетилен, пропилен, бутилендер мен пентендер маңызды болып келеді. Диендердің ішіндегі маңыздылары – бутадиен мен изопрен.



5-сурет. Сұйық және катты парафиндерді химиялық өндеу

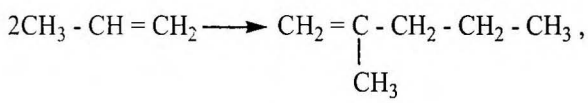
Этилен ең әмбебап мұнайхимиялық шикізат: одан этил спирті, этиленоксид, этиленгликоль, стирол, дихлорэтан және көптеген басқа да химиялық өнімдерді алады (6-сурет). Алайда этилен ең көп мөлшерде полиэтиленді өндіру үшін пайдаланылады. Өртүрлі өнімдер өндірісінде алкилдеуші агент ретінде қолданылатын жоғары олефиндерге дейін этиленді олигомерлеу үдерісінің келешегі мол.



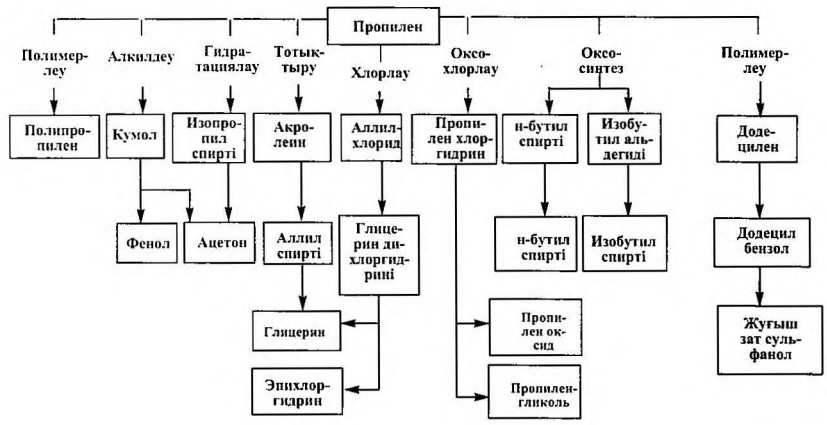
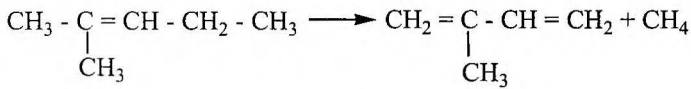
6-сурет. Этиленді химиялық өндеу

Пропилен изопропил спирті, глицерин және эпихлоргидрин, пропиленоксид, α -метилстирол, изопропилбензол (кумол), акролеин және басқа қосылыстарды (7-сурет) синтездеу үшін шикізат болып табылады. Пропилен олигомерлерінің бірқатар аймақтарда қолданылуы полиэтиленге қарағанда жақсы қасиеттер көрсететін полипропиленнің рөлі артып келеді.

Пропиленді изопренді синтездеу үшін пайдалануда келешегі мол. Алдымен пропиленнің димерін алады (негізінен 2-метилпентен-1):



оны кейіннен 2-метилпентен-2-ге изомерлейді және крекингілеу арқылы метанды бөліп изопренге айналдырады:



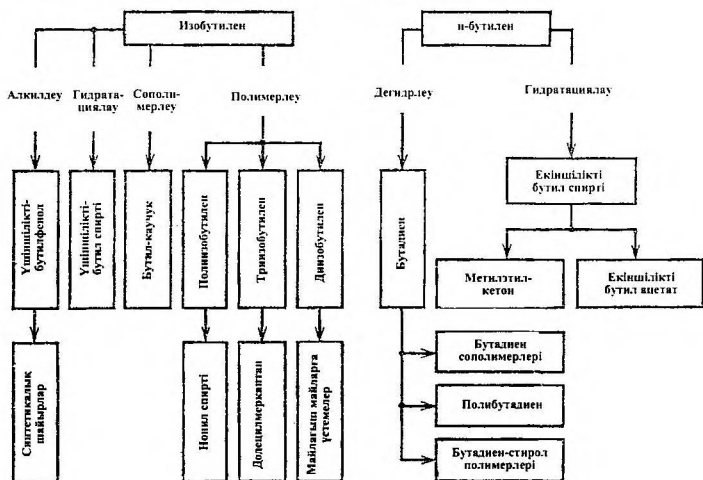
7-сурет. Пропиленді химиялық өндеу

Бутилендер мұнайхимиялық өндірісте маңызды рөл атқарады, негізінен олар каучуктерді синтездеу үшін қолданылады.

Синтездік каучуктерді өндіру үшін көбірек қолданылатын шикізат бутен-1 және бутен-2 – бутадиен-1,3 өндірудегі түзілетін қосымша өнімдер. Изопрен мен изобутиленді сополимерлеу арқылы арнайы синтездік каучук – бутилкаучук алады. Крекинг-газдардың бутанбутилендік фракцияларында болатын бутилендер негізінде мотор отынына қосылатын жоғары октанды алкилат өндіріледі. Мұнайлы майлағыш майларды қоюландырғыш ретінде және басқа да мақсаттарға қолданылатын төменгі және жоғары молекулалық полиизобутиленді өндірістік масштабта шығарады. Бутилендерді сондай-ақ екіншілікті және үшіншілікті бутил спирттерін және басқа өнімдерді өндірістік өндіру үшін пайдаланылады (8-сурет).

Пентендерді қазіргі кезде негізінен изопренді каучуктер өндірісі үшін қолданады. Кейбір жағдайларда пентендерді алкилдік агенттер ретінде қолданылатын олигомерлерге олигомерлейді.

Бутадиен-1,3 те маңызды мұнайхимиялық өнімдер қатарына жатады. Ол әртүрлі: бутадиендік, бутадиен-стиролдық, бутадиен-метилстиролдық, бутадиен-нитрилдік, хлоропрендік каучуктерді синтездеу үшін шикізат рөлін атқарады. Бутадиен негізінде болатын бірқатар синтездер – адипин қышқылын, циклооктанды және циклодеканды алу белгілі.



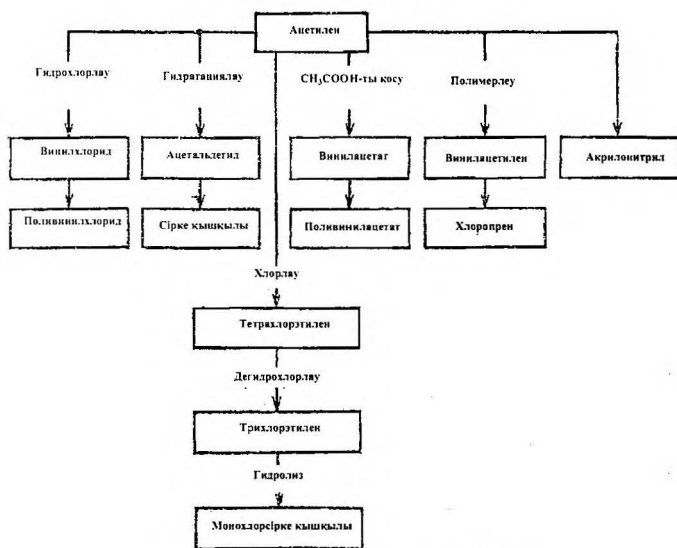
8-сурет. Изобутиленді химиялық өндеу

Изопренді изопрендік каучук алу үшін полимерлейді. Оған қоса өндірісте изопренді бутилкаучук алу үшін изобутиленмен сополимерлейді.

Ацетилен винилхлорид, ацетальдегид, винилацетат, акрилонитрил, хлорэтилендер және басқаларды синтездеу үшін қолданылады (9-сурет).

Додецен ең көп (кеңірек) қолданылатын жуғыш зат – изододецилбензолсульфоқышқылды өндірудегі жартылай өнім болып табылады.

Ароматты көмірсутектер. Ароматтық көмірсутектер мұнайхимиялық өндірісте кең қолданыс табады. Ең маңыздысы – бензол, ол тұтыну көлемі бойынша этиленмен шамалас. Бензол мен оның гомологтарын көптеген мөлшерде мұнай шикізатынан тікелей айдалған бензиндерден және гидрокрекинг бензиндерінен катализдік риформингілеу арқылы алады.



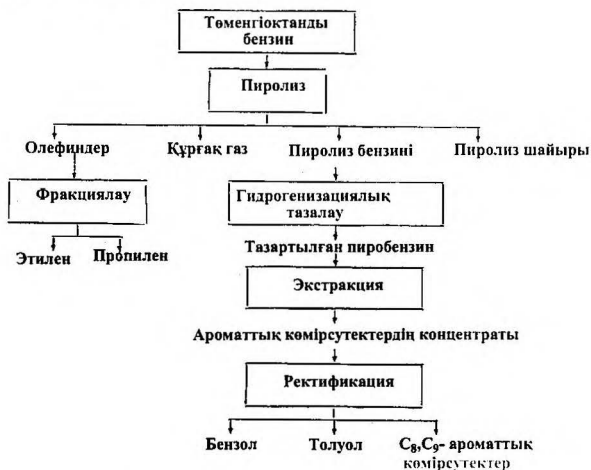
9-сурет. Ацетиленді химиялық өңдеу

Бензол (көптонналық ароматтық шикізатты) толуол мен ксилолдардан катализдік гидродеалкилдеу арқылы алуға да қызығушылық бар. 10-суретте ароматтық көмірсутектерді катализдік риформингімен алу сұлбасы көрсетілген.



10-сурет. Ароматтық көмірсутектерді катализдік риформингімен алу сұлбасы

Ароматтық көмірсутектердің ірі көзі олефиндер өндірісінің жанама өнімдері – пиролиздік шайырлар. Олефиндер мен полиолефиндерді алу бойынша қуаттылық артуының (дамыған өндірістік елдерде жылына бірнеше миллион тонна) нәтижесінде пиролиздік шайырларды өндіру масштабы өсіп келеді. 11-суретте ароматтық көмірсутектерді төменгіоктанды бензиндерді пиролиздеп алу сұлбасы көрсетілген.



11-сурет. Ароматтық көмірсутектерді төменгіоктанды бензиндерді пиролизбен алу сұлбасы

Нафталин өндірісі үшін 25%-ға дейін нафталин гомологтары болатын кагализдік крекинг газойльдері – шикізат. 12-суретте нафталин алуудың сұлбасы көрсетілген. 4-5% нафталин болатын пиролиздік шайыр нафталин алу көздерінің бірі болып табылады.

Бензол циклогексан, этилбензол, изопропилбензол, жоғары алкилбензолдар және басқа бағалы өнімдердің шикізаты болып табылады (13-сурет).

Толуолды гидродеалкилдеп бензол алады. Толуол сондай-ақ бензой қышқылы мен бензальдегид өндірісінде қолданады.

Ксилолдар. *n*-Ксилолды негізінен терефталь қышқылын алуға қолданады, *o*-ксилолды тотықтырып фталь ангидридін алады, *m*-ксилолды тотықтырып алкидтік полимерлер өндірісіне қолданытын изофтал қышқылын алады.

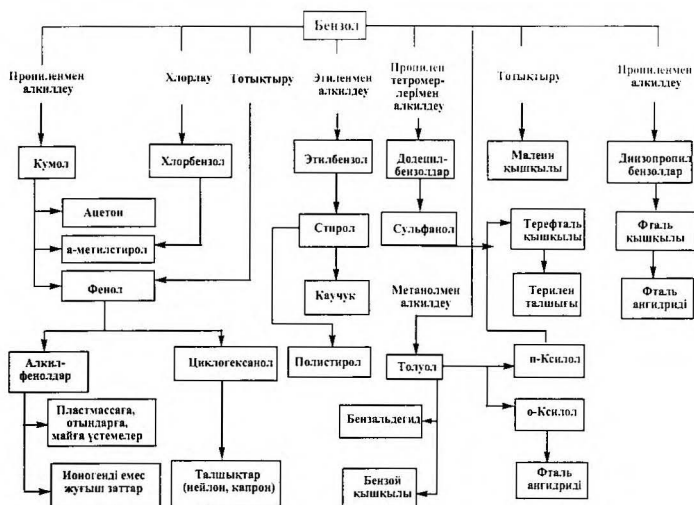


12-сурет. Нафталинді алу сұлбасы

Этилбензол полистирол және стирол мен бутадиеннің сополимерленуінен шығатын синтездік каучук өндірісіне жұмсала-тын стирол өндірісінің шикізаты болып табылады.

Изопропилбензол (кумол) метилстирол өндірісіне жұмсалады, өйткені ол да стирол сияқты синтездік каучукке мономер болып табылады және фенол мен ацетонның өндірісіне қажет.

Жоғары алкилбензолдар ұзын алкилдік C_{10} - C_{18} тізбегі бар алкилбензолсульфаттарды, жуғыш заттарды, сондай-ақ жуғыш қасиеттері болатын майлағыш майларға сульфаттың қосымшаларды алу үшін бастапқы заттар болып табылады.



13-сурет. Бензолды химиялық өңдеу

Нафтендік көмірсутектер. Нафтендік көмірсутектерді өндірістік пайдаланудың маңызды аймағы – оларды катализдік риформинг жолымен ароматтық көмірсутектерге айналдыру.

Циклогексан нафтендік көмірсутектердің ішінде мұнайхимиялық синтезде ең көп пайдаланылады. Ол адипин қышқылының өндірісінде бастапқы шикізат болып табылады, ал ол қышқыл негізінде нейлон атты полиамидтік талшықты синтездеу жүзеге асады. Циклогексаннан циклогексанон алады, ол капрон талшығын синтездеу үшін қолданылатын копролактамы синтездеуге пайдаланады. Циклогександы бензолды гидрогенденді немесе мұнай фракцияларынан бөліп алады.

1.3. Көмірсутектік шикізатты мұнайдан бөліп алу

Мұнайхимиялық өндіріс үшін шикізатты мұнайдан екі жолмен алады. Біріншісінде шикі мұнайдағы қажетті заттарды одан бөліп алады немесе әртүрлі физика-химиялық әдістермен (айдау, экстракциялау және т.б.) концентрлеу арқылы алады. Екінші жолмен алғанда белгілі бір химиятехнологиялық операциялар

(негізінен деструкциялық сипаттағы өңдеу) жүргізеді. Бұл жол шикі мұнайда болмайтын немесе өте аз болатын (олефиндер, стиролдар және т.б.) көмірсутектерді алу үшін қолданылады.

Мұнайхимияның шикізаты ретінде пайдаланылатын жеке (таза) көмірсутектер кең мұнай фракцияларын мұнайды өңдеудің біріншілікті және екіншілікті үдерістерінен алынатын мұнай өнімдерінен алады.

Мұнайды өңдеудің біріншілік үдерісінде (шикі мұнайды біріншілікті айдауда) оларды дәрежі түрде бөлінуі жүзеге асады. Бұл кезде келесі негізгі фракцияларды алады:

<i>Фракция</i>	<i>Т қай., °С</i>
Бензин	20-200
Керосин	175-275
Газойль	200-400
Майлағыш майлар	300-ден жоғары (тек вакуумда айдалады)
Мазут	—
Піспе (пек) немесе кокс	—

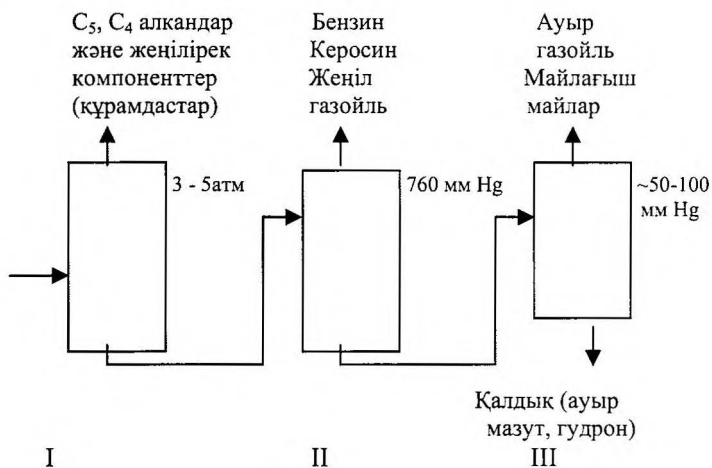
Шикі мұнайды біріншілікті айдаудың жеңілдетілген түрі 14- суретте көрсетілген.

Айдаудың бірінші сатысы тұрақтандыру (стабилизациялау) деп аталынады. Ол кезде бутанның біраз бөлігін және пропан, этан мен метанның барлық мөлшерін айырады (жоғалтады), әйтпесе олар бензинге жоғары қысым беріп жағымсыз етеді. Бұл операцияны, әдетте аздаған қысымда (3-5 атм) жүргізеді және пентандар мен жеңіл көмірсутектерден тұратын сұйық дистиллят алады.

Айдаудың екінші сатысын атмосфералық қысымда жүргізеді. Колоннадан бірнеше фракцияларды алады, ал кубтық қалдықтарды (III колонна) жоғары температурада айдалатын фракциялар мен айдалмайтын ауыр қалдықтарға вакуумда, кей кезде су буымен айдау арқылы бөледі.

Қарапайым фракцияланған айдаудың өнімдері көмірсутектердің қоспалары болатын әртүрлі фракциялар, олардың ішінде мұнайхимиясы үшін жеңіл фракциялар (тұрақтандыру сатысындағы сұйық дистиллят және бензиндік фракциялар) бағалы. Бұл

фракциялардағы индивидуалды төменгі көмірсутектерді тек жетілдірілген бөлу тәсілдерімен бөліп алуға болады.



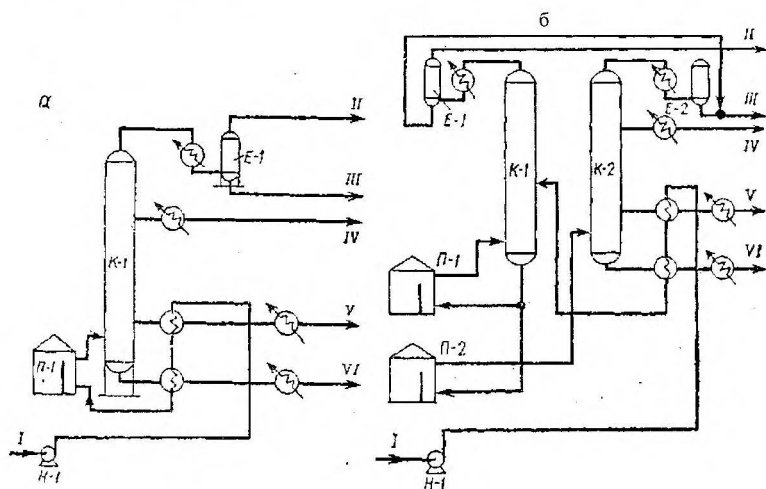
14-сурет. Мұнайды біріншілікті айдау

Пентандарды қоса есептегендегі төменгі парафиндерді бір-бірінен фракциялық айдау арқылы бөледі. Алтыншы көмірсутектен бастап көміртек атомдары одан да көп көмірсутектердің молекулалық массалары артқан сайын изомерлер саны артады. Осыған байланысты және олардың арасында парафиндерден басқа нафтендік және ароматтық көмірсутектер болатындықтан жай айдау тәсілі тиімсіз болады. Гомологтық қатардағы көмірсутектердің жоғары мүшелерін олардың изомерлер саны өте көп болғандықтан физикалық әдістермен бөліп алу мүмкін емес деуге болады. Сонымен, күрделі құрылыстағы көмірсутектерді қарапайым көмірсутектерді синтездеу арқылы алады. Бұл – төменгі парафиндер мен олефиндердің мұнайхимиялық өндірісі үшін маңыздылығын анықтайтын себептердің бірі.

Мұнайды біріншілікті айдау қондырғылардың технологиялық сұлбасы. *Қондырғылардың түрлері.* Атмосфералық және вакуумдық түтікшелі қондырғылар бір-біріне тәуелсіз болады немесе олар бір қондырғы құрамына біріктіріледі.

Атмосфералық түтікше қондырғылар олардың технологиялық сұлбасына байланысты мұнайды бір дүркін және екі дүркін буландыру қондырғыларына бөлінеді.

Бір дүркін буландыру қондырғысының принциптік сұлбасы 15(а)-суретте келтірілген. Мұнай шикізаттық сорабымен жылуалмастырғыш және түтікшелі пеш арқылы ректификациялық колоннаға жіберіледі. Эвапороциялық кеңістікте мұнайдың бір дүркін булануы болады. Мұнай буларын содан соң ректификация арқылы мақсаттық фракцияларға бөледі, сондай-ақ ректификация процесін қолдану арқылы сұйықтықтан оңай ұшатын фракциялар кетіріледі.



15-сурет. Мұнайды бір дүркін (а) және екі дүркін (б) атмосфералық айдау сұлбасы:
 I – мұнай; II – газ; III – бензин; IV – керосин;
 V – дизельдік фракция; VI – мазут

Екі дүркін буландыру қондырғысының сұлбасы 15(б)-суретте келтірілген. Жылуалмастырғышта қыздырылған мұнай бензинсіздендірілген деп аталатын колоннаға беріледі. Бұл колоннаның эвапороционды кеңістігінде мұнайдың булануы болады. Мұнай 200-240°С-ге дейін қыздырылғандықтан түзілетін булардың мөлшері көп болмайды және оларда негізінен бензиндік фракциялар болады. Колоннаның концентрациялақ бөлігінің

ректификациялық тарелкаларында бензин ауыр фракциялардан бөлінеді және бұ күйінде колоннадан шығады. Булармен бірге қондырғыға мұнайды біріншілікті айдаудан кейін келген су буы және газдар да алыстатылады.

Жартылай бензинсіздендірілген мұнайды сораптамамен алып, түтікше пеш арқылы негізгі, яғни атмосфералық колоннаға жібереді, ол жерде мұнайдың қайтадан булануы және керосиндік, дизельдік фракциялары ауыр бензин бөлінетін булардың ректификациясы болады (сосын оларды бензиндейтін колоннада араластырады). Мазут бензинмен бұл жерде қалдық болып табылады.

Бір дүркін буландыру сұлбасының артықшылығы бұл жерде жеңіл және ауыр фракциялар бірігіп буланады. Ол ауыр компоненттерді мұнайды қыздырудың салыстырмалы төмен (300-325°C) температураларында терең бөліп алуға мүмкіндік береді. Бір дүркін буландыру қондырғылары басқа қондырғыларға қарағанда ықшамды, түтіктердің ұзындығы қысқа болады, сондықтан отынды аз қажет етеді.

Бір дүркін буландыру сұлбасының кемшіліктері:

1. Бензиндік фракциялары жоғары (15%-дан жоғары) мұнайларды айдағанда жылуалмастырғыштардағы және пешті жыланшада (иректемеде) қысым артады, мықтырақ және металы көп аппаратураны қолдану шикізатта айдау сораптамасының жүйесіндегі қысымды арттыру қажеттілігін тудырады; егер суы нашар кеткен мұнай айдауға берілсін, ол пештегі қысымды арттыруға алып келеді және пеш түтіктеріндегі фланецтік қосылыстардың бұзылуын тудыруы мүмкін. Егер айдалатын мұнай айтарлықтай жақсы тұзсызданбаса, онда қыздырған кезде пеш түтіктерінде минералдық тұздар тұнады. Сол себептен пештің иректемелерінді жергілікті аса қыздырылу болады, оның өзі ақыр соңында апатқа түтіктердің жарылуына алып келуі мүмкін.

Екідүркіндік буландырғанда газ, су мен бензиннің айтарлықтай бөлігі мұнай пешке түскенге дейін мұнайдан алыстатылады. Бұл жағдай пештің де, негізгі ректификациялық колоннаның жұмыс істеу жағдайларын жеңілдетеді және бұл екі дүркін буландыру сұлбасының негізгі артықшылығы болып табылады. Екі дүркін буландыру сұлбасы әсіресе өңделетін мұнайдың түрі жиі өзгертін жағдайларда. Екі дүркін буландыру қондырғыларында бірдүркіндік буландыру қондырғыларына тән кемшіліктер болмайды.

Алайда бірдүркіндік буланудағы дистилляттарды жинау тендендігіне жету үшін екідүркіндік буландыру кондырғыларында мұнайды жоғары температураларға (360-370°C) дейін қыздыруды керек етеді. Екідүркіндік буландыру кондырғысында ректификациялық жүктемелі сораптамалардың, колонналардың саны екі есе артады, конденсациялық аппаратуралардың өлшемі өседі.

Вакуумдық айдау кондырғылары мен блоктарында да бірдүркіндік және екідүркіндік булану сұлбалары колданылады (16-сурет). Мазутты бірдүркіндік буландыру блоктары ең көп таралған (16(а)-сурет). Олар көптеген мұнай өңдейтін зауыттарда (МӨЗ) салынған. Алайда пайдалану тәжірибесі осындай блоктарда жоғары сапалы майларды алу үшін қажет айқын айдау шектері болатын жақсы ректификацияланған вакуумдық дистилляттарды алуға болмайтынын көрсетті. Аралас вакуумдық дистилляттарының қайнау температуралары жатыстарының орташа мәні 70-130°C болады.

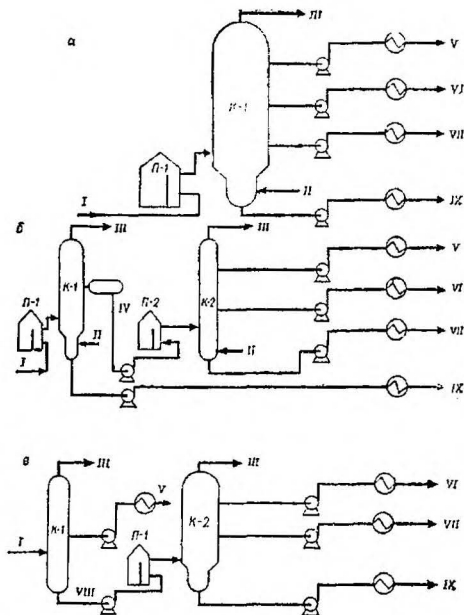
Вакуумдық дистилляттардың айқындылығын жақсартуға ректификациялық тарелкалардың санын арттыру арқылы қол жеткізуге болады. Алайда мұндай шешім ылғи да тиімді болмайды, өйткені тарелкалар саны артқанда колоннадағы вакуум төмендейді, төменгі тарелкаларда температура артады, жинап алудың тереңдігі азайып, дистилляттардың сапасы нашарлауы мүмкін. Вакуумдық дистилляттардың сапасын арттырудың рационалдық (ұтымды) жолы – екі дүркін буландыру сұлбасы бойынша айдау (16(б, в)-суреттер).

16(б)-суретінде келтірілген сұлба бірінші вакуумдық колоннада кең май фракциясын алуды қарастырған, оны пеште қыздырылғаннан кейін екінші колоннада айдау шектері тар фракцияларға бөледі. 16-суретте көрсетілген нұсқа бойынша бірінші вакуумдық колоннадағы мазутпен бүйірлік айдалым түрінде жеңіл май дистилляты бөлінеді. Қалдық жартылай гудрон пеште қайтадан қыздырылады және екінші колоннаға беріледі, онда басқа дистилляттар алынады.

Екі сатылы вакуумдық айдауда отынның, будың, электр энергиясының қосымша мөлшерлері жұмсалады. Алайда май дистилляттарының, соңғы тауарлық майлардың сапасы сол жұмсалған шығымдарды өтейді. Қайнау температураларының «жатыстарының» орташа мәні 30-60°C-ге дейін төмендейді.

Қондырғылардың сұлбасы. Мұнай өндеу зауыттарында (МӨЗ) мұнай мен мазутты айдаудың жоғарыда жазылған барлық сұлбалары, жеке тұратын атмосфералық және вакуумдық айдау қондырғылары, атмосфералық-вакуумдық түтікше қондырғылар қолданылады.

17-суретте күкіртті мұнайларды өндеуге есептелген, өнімділігі жылына 6 млн тонна мұнай болатын ЭЛОУ-АВТ комбинацияланған (күрделенген) қондырғының технологиялық сұлбасы берілген.



16-сурет. Мазутты вакуумдық айдаудың бір дүркін (а) және екі дүркін (б, в) буландыру сұлбалары:

I – мазут; II – су буы; III – вакуумдық колоннаның жоғары жағындағы булар;
 IV – вакуумдық дистиллят (фракция 350-500°C); V, VI, VII – майлы айдағыштар;
 VIII – жартылай гудрон, IX – гудрон

Қондырғыға түсетін май *H-1* сораптамасымен алынады және екі ағынмен шикізат жылуалмастырғыштары арқылы өтеді, онда 130-140°C-ге дейін қыздырылады. Мұнайдың бірінші ағыны бірінші (*T-1-де*) және екінші (*T-2-де*) циркуляциялайтын суаруымен *K-2* колоннасына жылуалмасуының нәтижесінде

кыздырылады. Екінші ағын *T-3* жылуалмастырғышы арқылы өтеді, онда 350-500°C фракциясымен және *K-6* вакуумдық колоннаның *T-4* орташа циркуляциялайтын суарумен кыздырылады. Содан соң мұнайдың екі ағыны араласады да, тұзсыздандыру блогына түседі.

Тұзсызданған және сусызданған мұнай электрлік тұзсыздандырудан кейін қайтадан екі ағынға бөлінеді және жылуалмастырғышқа түседі. Мұнайдың бірінші ағыны *T-5*-те және *T-6*-да гудронмен, ал екінші ағыны *T-7* төменгі циркуляциялайтын суару *K-6* және *T-8*-де гудронмен кыздырылады. 220-240°C-ге кыздырылған мұнай сосын *K-1* бензиндерілуші колоннасына түседі.

K-1 жоғары өнімі конденсацияланады және *ХК-1* және *ХК-2* ауа және су конденсатор суытқышында суыйды, содан соң *E-1* рефлектік сыйымдылығына түседі, одан мұнайдың біраз бөлігі сораптама арқылы суару (флегма) ретінде *K-1*-ге оралады, ал баланстық мөлшері өзінің қысымымен *E-3* сыйымдылығына түседі.

Төменгі өнім *K-1* біршама бензиндерілген май *H-2* және *H-3* сораптамаларымен алынады және түтікше пеш *П-1*-ге бағытталады. Пештен 360°C-ге дейін кыздырылған мұнайдың екі ағыны шығады, оның біреуі ректификация үшін жылудың қосымша мөлшерін алып *K-1*-ге кейін оралады.

Жартылай бензиндерілген мұнайдың екінші ағыны *K-2* атмосфералық колоннасына түседі, онда ол бірнеше фракцияларға бөлінеді. Мұнайдың *П-1* пешінен шығатын жердегі температурасы 360°C-ді құрайды.

Колоннаның төменгі жағының температурасын төмендету және мазуттан мөлдір мұнай өнімдерін толық бөліп алу үшін *K-2*-де ректификацияны су буының қатысында жүргізеді. Бу колоннаның төменгі жағына қалдыққа 1,5-2% мөлшерінде беріледі.

K-2 колоннасының жоғары жағынан бензиндік фракциялардың қайнаудың соңы 180°C болатын булары, сондай-ақ су буы кетеді. Бұлар *ХК-3* және *ХК-4* ауа және су конденсатор-суытқыштарына түседі. Конденсацияланған кейін өнім *E-2* сыйымдылық-су айырғышқа түседі. Судан тұнған ауыр бензин *E-3* сораптама арқылы беріледі. *E-2*-нің бензинінің біраз мөлшері өткір суарма ретінде *K-2*-ге қайтарылады.

K-2 колоннасынан сондай-ақ үшбүйірлік айдалымдар 180-230°C, 230-280°C, 280-350°C фракциялар бөлінеді. Ол айдалымдар

алдымен *K-3*, *K-4*, *K-5* буландырғыш колонналарға түседі. Буландырғыш колонналарда бүйірлік айдалымдардан су буы қатысында жеңіл фракциялар алыстатылады. Жеңіл фракциялардан босаған мақсатты өнімдер сұйық күйінде қондырғыдан шығарылады, ал жеңіл фракциялардың булары *K-2* колоннасына қайтарылады.

180-230°C фракциясы қондырғыдан шықпас бұрын *T-7* жылуалмастырғыш және *X-1* суытқыш арқылы өтеді. 230-280°C және 280-350°C фракциялары сәйкесті жылуалмастырғыштар мен шеткі суытқыштарда суытылады.

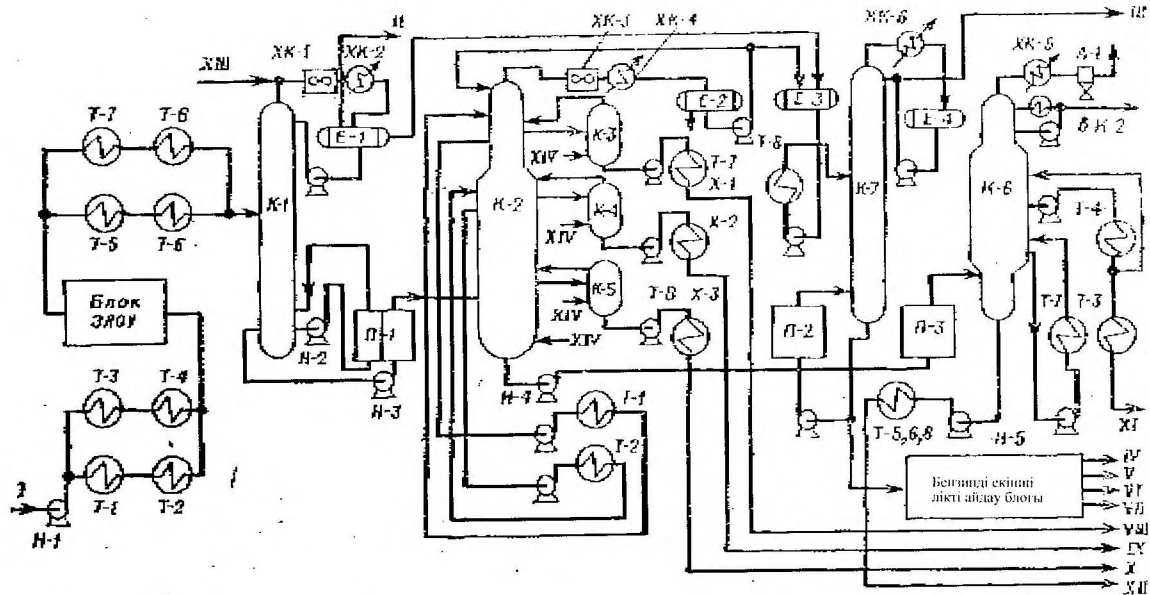
K-2 колоннасының жұмыс істеу жағдайын арттыру және колоннадағы артық жылу алу үшін екі циркуляциялайтын суарудың шығуы қарастырылған: жоғарғысы (11-тарелкадан бастап) *T-1* жылуалмастырғышы арқылы өтеді және *K-2*-дегі 10-тарелкаға қайта оралады; төменгісі (21-тарелкадан бастап) *T-2* жылуалмастырғышы арқылы өтеді және 20-тарелкаға қайта оралады.

Атмосфералық колоннадан алынған қалдық мазут *H-4* сораптамасымен *II-3* түтікгі пешке беріледі. 410°C-ға дейін пеште қыздырылған мазут *K-6* вакуумдық колоннаға түседі. Колоннада қалдық қысымды 6,6 кПа етіп ұстайды. Төменгі жақтың температурасын төмендету және гудроннан жеңіл компоненттердің булану жағдайын жеңілдету үшін *K-6*-ның төменгі жағына су буын енгізеді.

K-6-ның жоғары жағынан су булары, ыдырау газдары, ауа және мұнай өнімдерінің (дизельдік фракцияның) біраз мөлшері шығарылады, олар *XK-5* конденсаторына түседі. Конденсирленбеген газдар көп сатылы *A-1* эжекторымен сорылады.

Вакуумдық колоннада үш бүйірлік айдалымды 15, 9, 5-тарелкалардан алу қарастырылған. Бұл айырылымдардың біраз бөлігі суытылғаннан кейін артық жылу алу және ректификация жағдайын жеңілдету үшін циркуляциялайтын суару ретінде колоннаға қайтарылады.

Қондырғы мазутты отындық сұлба бойынша айдау үшін тағайындалған. Сондықтан вакуумдық колоннадан тауарлық өнім ретінде тек екінші айдалым 350-500°C фракциясын шығарады; бірінші және үшінші айдалымдардың баланстық артықтары *K-2*-ге қайтарылады. Вакуумдық колоннаның қалдығы гудрон қондырғыдан сораптармен *T-5*, *T-6*, *T-8* жылуалмастырғыштары арқылы сорапталады.



17-сурет. Атмосфералы-вакуумдық түтікше кондырғының технологиялық сұлбасы:

I – мұнайлар; II – газ; III – тұрақтандыру басы; IV, V, VI, VII – тар бензиндік фракциялар; VIII – 180-230°C фракциясы; IX – 230-280°C фракциясы; X – 280-350°C фракциясы; XI – 350-500°C фракциясы; XII – гудрон (500°C-ден жоғары фракция); XIII – коррозия ингибиторы; XIV – су буы

Е-3 сыйымдылығынан 180°C -ден жоғары қайнайтын бензиндік фракция сораптамамен Т-8 жылуалмастырғышына беріледі, онда $280\text{-}350^{\circ}\text{C}$ фракциясымен 170°C -ге дейін қыздырылады, содан соң К-7 тұрақтандырғышына беріледі. К-7-нің жоғары жағынан бастапқы айдалымның булары – $\text{C}_1\text{-C}_4$ көмірсутектері ХК-6 конденсатор суытқышқа алынады, онда 40°C -ге дейін суытылады. ХК-6-дан конденсат Е-4-ке түседі. Е-4-тен жоғары өнімнің К-7 бір бөлігі, оны әдетте *тұрақтандыру басы* деп аталады, суару ретінде К-7-ге қайта оралады, ал баланстық мөлшері кондырғыдан алыстатылады (кетіріледі). Қалдық – 180°C -ден жоғары қайнайтын тұрақты бензиндік фракция бензинді екіншілікті айдау блогына түседі, онда тар фракцияларға бөлінеді. К-7-дегі қажетті жылулық режимді ұстап тұру үшін тұрақты бензиндік фракцияның бір бөлігін сораптамамен П-2 пеші арқылы айдалады, онда буланады да, бу фазасы ретінде К-7-ге қайтарылады.

Мұнай фракцияларын екіншілікті айдау. Кейбір жағдайларда біріншілікті айдаудан алынған фракцияларды тар айдалымдарға бөлу қажет болады, содан соң олардың әрқайсысы өзінің тағайындалуына байланысты пайдаланылады. Мұндай бөлу екіншілікті айдаудың жеке кондырғыларында немесе АВТ және АТ кондырғыларының құрамына кіретін блоктарда жүргізіледі. Блоктар немесе бензинді екіншілікті айдаудың өзіндік кондырғылары барлық дерлік МӨЗ-дерде болады.

Бензинді екіншілікті айдау кондырғысы. Кондырғының шикізаты тұрақтанудан өткен кең бензиндік фракция болып табылады. Кондырғының өнімі келесі бензиндік фракциялар болады:

- к.б. – 62°C жүргізетін қасиеттерін қамтамасыз ететін автокөлік бензинінің компоненті (құрамдасы) ретінде пайдаланылады;
- $62\text{-}85^{\circ}\text{C}$ – платформинг кондырғыларында бензол алу үшін шикізат;
- $85\text{-}105^{\circ}\text{C}$ – платформинг кондырғыларында толуол алу үшін шикізат;
- $105\text{-}140^{\circ}\text{C}$ – платформинг кондырғыларында ксилолдар алу үшін шикізат;
- $140\text{-}180^{\circ}\text{C}$ – авиациялық керосиннің құрамдасы ретінде немесе октан санын арттыру үшін катализдік риформинг кондырғыларында шикізат ретінде пайдаланылады.

Кейбір қондырғыларда алынатын фракциялардың жиынтығы басқаша болады: 62-85°C, 85-120°C, 120-140°C фракцияларын алады.

Қондырғының технологиялық сұлбасы. Бензинді екіншілікті айдау қондырғысының сұлбасы 18-суретте келтірілген. Қ.б. 180°C бензиндік фракция Т-1 жылуалмастырғышы арқылы К-1 колоннасына түседі, онда екі фракцияға бөлінеді: 62°C және 62-85°C.

85-180°C фракциясы К-1-дің төменгі жағынан К-3 колоннасына жіберіледі. К-3-тің жоғары жағынан 85-105°C немесе 85-120°C фракциясын, ал төменгі жағынан 140-180°C фракциясын алады. Осы колоннадан бүйірлік айдалым ретінде 105-140°C (немесе 120-140°C) фракциясын алады. Бүйірлік айдалым К-4 буландырғыш колоннасына қайта ағады, онда одан К-3-ке қайтарылатын жеңіл фракциялар айдалады.

К-1, К-2, К-3 колонналарындағы ректификация үдерісін жүргізу үшін қажет жылу П-1 және П-2 пештерінің қыздырғыш прехтемелеріне беріледі, олар арқылы циркуляцияланатын өнім колоннаның төменгі жағынан беріледі. Қыздырылған рециркулят бусұйықтық қоспа немесе бензиндік булар ретінде сәйкесті колоннаның төменгі тарелкаларына қайтарылады.

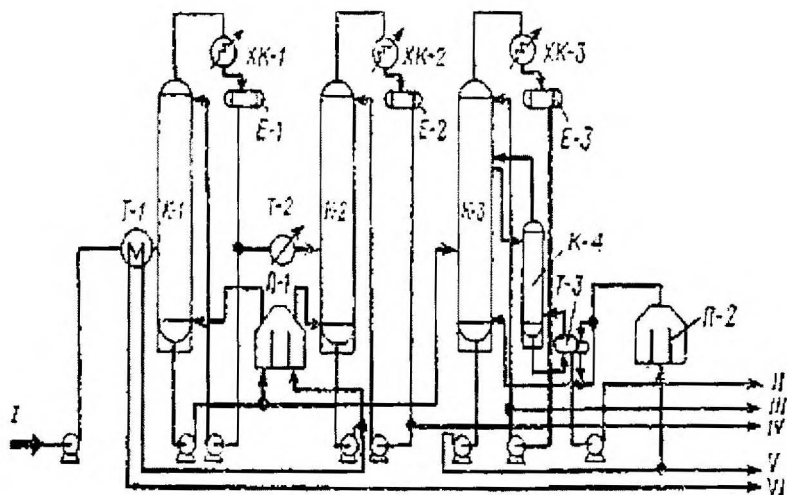
105-140°C фракциядан жеңіл құрамдастарын айдау үшін қажетті жылу Т-3 қыздырғышына беріледі. Т-3-те жылуалмастырғыш ретінде П-2 пешінен қайтарылатын К-3 колоннасының рециркулят пайдаланылады.

К-1, К-2, К-3 ректификациялық колонналардың жоғары өнімдері ХК-1, ХК-2 және ХК-3 сулы түтікшеқаптамалық конденсаторында конденсирленеді. Конденсаттар Е-1, Е-2, Е-3 рефлюкстік сыйымдылықтарында жиналады, оларды ішінара колонналарға өткізу суару ретінде қайтарылады. Баланстық мөлшері одан әрі өндеуге (К-1-дің жоғары өнімі) немесе қондырғыдан шығарылады (К-2, К-3-тің жоғары өнімдері).

Көмірсутектік шикізатты бөлудің физикалық әдістері.

Мұнайхимиялық өнеркәсіпте жүйелерді фазалық күйі бойынша бөлетін физикалық әдістерді келесі кластарға бөлуге болады:

1. Сұйықтық-бу (газ) жүйелері.
2. Сұйықтық-сұйықтық жүйелері.
3. Сұйықтық-қатты дене жүйелері.
4. Бу (газ)-қатты дене жүйелері.



18-сурет. Бензинді екіншілікті айдау қондырғысының технологиялық сұлбасы:

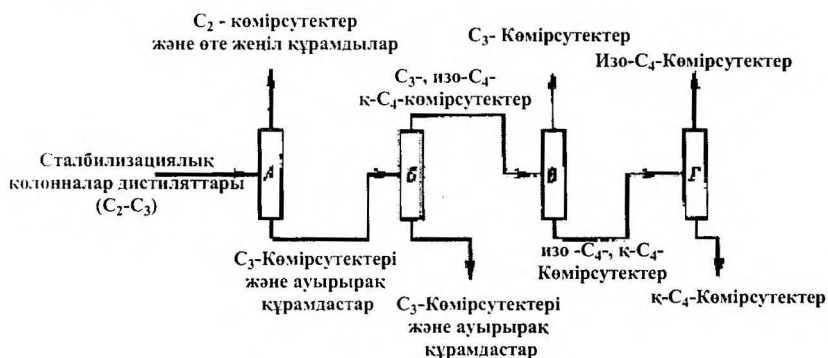
I – к.б. – 180°C фракция; II – фракция 105-140°C; III – фракция 85-105°C;
IV – к.б. – 62°C фракция; V – фракция 140-180°C; VI – фракция 62-85°C

Сұйықтық-бу жүйелері. Бу-сұйықтық жүйелерді пайдаланатын фракциялау әдістеріне: қарапайым фракциялық айдау (70-100 теориялық тарелкалардан аз), аса айқын ректификация (100 теориялық тарелкадан көп), азеотроптық айдау, экстракциялық айдау және сұйық еріткіштермен абсорбциялау жатады.

Мысал ретінде пропан мен бутандарды шикі мұнайдан біріншілікті айдаудан алынған (19-сурет) бензинді стабилизациялау қондырғыларының сұйылтылған дистилляттарынан бөлу әдісін келтірейік. Бұл бөлу үдерістерінің сұлбасы және колонналардың жұмыс істеу режимі 19-суретте көрсетілген.

Пентандық фракцияны Г колоннасына ұқсас колонналарда изопентан және қ-пентанға 99%-дық дәрежедегі тазалықпен бөлуге болады. Сұйылтылған конденсатты бөлу үдерісі (19-сурет) мұнай өңдеу өнеркәсібінің масштабы мен операциялар режимдері туралы түсінік береді. Алайда мұндай тәсілдер (қарапайым фракциялық айдау) көмірсутек атомы алты және одан көп бола-

тын көмірсутектер үшін жеткіліксіз; мұндай жағдайда пәрмендірек әдістер: аса айқын ректификациялау және басқалар қолданылады.



19-сурет. Пропан мен бутандарды бөлу

Аса айқын ректификациялаудың (теориялық тарелкалар саны > 100 болатын колонналар) көмегімен көмірсутектерді қайнау температураларының айырмашылығы 3°C болатын көмірсутектерді бөлуге болады. Егер қайнау температураларының айырмашылығы 3°C-ден аз болса, онда бұл ректификация да тиімсіз болады.

Айдау кезінде құрамдастарды бөлу жеңілдігінің өлшемі олардың салыстырмалы ұшқыштығы (булардың серпімділігі) болып табылады. Қоспа Рауль заңына бағынатын жағдайда салыстырмалы ұшқыштық шамалары құрамдастардың буларының қысымдарына пропорционал болады. Егер екі құрамдас бірдей температурада қайнап және Рауль заңына бағынатын болса, онда оларды айдау арқылы бөлуге болмайды.

Алайда іс жүзінде заттардың қоспасы Рауль заңына бағынбайды және қоспаның құрамдастарының салыстырмалы ұшқыштықтарының айырмаларын азеотроптық немесе экстракциялық (шайғындық) айдауларды пайдаланып жасанды түрде арттыруға болады.

Құрамдастарды өте жақын температураларда қайнайтын типтік азеотроптық айдауда бинарлық қоспаға үшінші бір құрамдасты (компонентті) қосады. Бұл құрамдас азеотроптық қос-

паның бір немесе екі құрамдасымен азеотроптық қоспа түзеді де, айдалатын фракциялардың қайнау температураларының айырмасын арттырады.

Көмірсутектермен азеотроптық қоспа түзетін сұйықтықтарға полярлы қосылыстар (аминдер, спирттер, кетондар, су) жатады; ароматтық көмірсутектер кейде өздері парафиндермен және нафтендермен азеотроптық қоспалар түзеді. Азеотроптық қоспаларды түзетін сұйықтықтар көмірсутектердің салыстырмалы ұшқыштығын келесі реттілікпен арттырады: парафиндер > нафтендер > олефиндер > диолефиндер > ароматтық көмірсутектер. Бұл фракцияланған айдауды қолдану аймағын кеңейтіп, жоғарыда көрсетілген бес топтың бірдей температура аралығында қайнайтын көмірсутектерін бөлуге мүмкіндік береді.

Азеотроптық қоспалар беретін екі түрлі қоспалар болады: селективті және селективті емес. Мысалы, метилэтилкетон парафиндермен, нафтендермен және олефиндермен азеотроптық қоспалар түзеді, алайда толуолмен азеотроптық қоспа түзбейді, ендеше бұл кетон толуолды бөліп алу үшін селективті қоспа болып табылады.

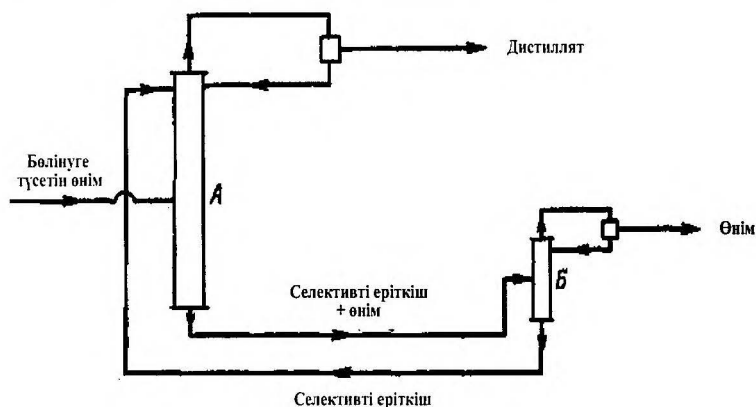
Қоспаларды таңдау келесі шарттармен шектеледі. Азеотроптық қоспалардың немесе азеотроптық қоспа мен оның құрамына кірмейтін көмірсутектердің арасындағы қайнау температураларының айырмашылығы оларды бөлуге жеткілікті болу үшін қосылатын зат бөлінетін көмірсутектің қайнау температурасынан 10-30°C-ден төмен температурада қайнауы тиіс. Бұл зат Рауль заңына көп ауытқу беруі керек және бөлінетін көмірсутектердің біреуімен немесе бірнешеуімен қайнау температурасы минималды азеотроптық қоспалар түзуі керек. Оған қоса қосатын зат көмірсутекте қоспаның қайнау температурасында немесе одан бірнеше градус төмен температурада еруі тиіс; ол сондай-ақ құндылығы бойынша қол жетерлік, тұрақты химиялық инертті және азеотроптық қоспа түзетін көмірсутектерден оңай бөлінетін болуы тиіс.

Экстракциялық айдау бөлінетін көмірсутектер қоспаларының қайнау температурасынан қайнау температурасы жоғары селективті еріткіш қатысында жүргізілетін ректификация болып табылады; бұл еріткішті қоспа құрамдастарының салыстырмалы ұшқыштықтарының арасындағы қарым-қатынасты өзгерту үшін қосады.

Азотроптық айдаудағы қоспаға қосатын заттар сияқты селективті еріткіштер, әдетте полярлы қосылыстар болады. Мұндай еріткіштердің бірнеше жүздегені болады. Олардың құрамына керосин мен майлағыш майларды тазалау үшін қолданылатын еріткіштердің көпшілігі кіреді, осы мақсатта фенол, ацетон, фурфурол, кейде анилин де кіреді. 20-суретте экстракциялық айдаудың принциптік сұлбасы көрсетілген.

Селективті еріткіш А ректификациялық колоннаның жоғары жағына, ал оның ортасына бөлінетін бастапқы қоспа беріледі. Еріткіш тарелкадан тарелкаға ағып, бөлінетін қоспадан минималды салыстырмалы ұшқыштығы (ароматтық көмірсутектер және с.с.) болатын құрамдасты экстракциялайды (шайғындайды); дефлегматордан алынатын дистиллятта бұл құрамдас болмайды. А колоннасының кубынан селективті еріткіш пен ұшқыштығы аз құрамдастың қоспасы Б кіші колоннаға түседі, онда экстракцияланған (шайғындалған) құрамдас айдалады. Селективті еріткіш Б колоннаның кубынан А колоннаны суаруға бағытталады. Сонымен, барлық жағдайда селективті еріткіш кубтық сұйықтықта болады.

Экстракциялық айдауды ароматты көмірсутектерді нафтенді және басқа қосылыстардан айырып алуға, нафтендерді парафиндерден бөліп алуға және диолефиндерді олефиндерден бөліп алуға қолданады.



20-сурет. Экстракциялық айдау сұлбасы

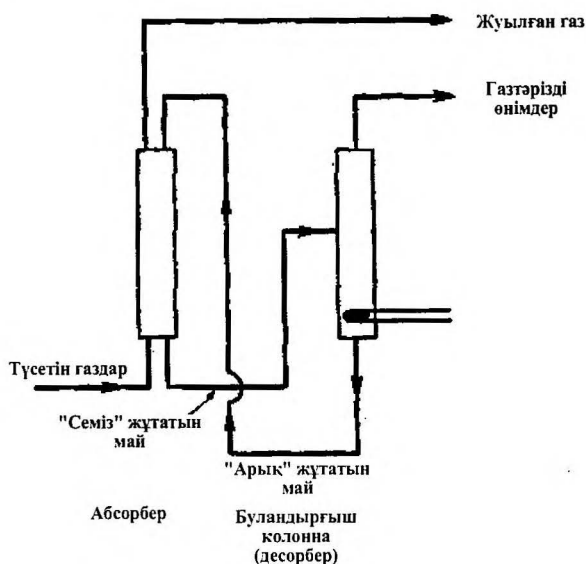
Жоғары температурада қайнайтын көмірсутектер қоспаларына негізделген селективті сұйық еріткіштермен абсорбциялау әдісі мұнай газдарынан көбірек еритін құрамдастарды абсорбциялау болып табылады; табиғи газдан этан мен пропанды концентрленген күйде бөліп алу осыған мысал бола алады. Сұйық еріткіштермен абсорбциялаудың принциптік сұлбасы 21-суретте көрсетілген. Абсорбциялық колоннаның жоғары жағына жұтатын майды енгізеді, ал оның төменгі жағынан бөлінген көмірсутектермен қаныққан «семіз» май деп аталатын еріткіш ағады. «Семіз» майды десорбциялық колоннаға жібереді, онда одан еріген газдар буланады. Екінші колоннаның төменгі жағынан «арық» майды суытады және бірінші колоннаны суаруға қайтарады.

Егер өнімдік газды десорбциялық колоннаның жоғары жағынан абсорбердің төменгі жағына бағыттаса, бөлуді жүзеге асыруға мүмкіндік беретін осы тәсілді жақсартуы мүмкін, онда ол «семіз» майдан жеңіл газдарды үрлеп шығарады, олар болса ішінара сұйық абсорбентте ериді. Бұл жағдайда өнімдік газ кәдімгі ректификациядағы флегмаға ұқсас әсер етеді.

Сұйықтық-сұйықтық жүйелер. Бұл типтегі жүйелерді бөлудің мысалы ретінде мұнай өңдеу өнеркәсібінде ароматтық көмірсутектерден керосин мен майлағыш майларды тазарту үшін алғаш қолданған еріткіштермен экстракциялауды (шайғындауды) қарастыруға болады. Өндірісте қолданылатын еріткіштердің ішінен сұйық күкірттің қос тотығы, нитробензол, хлорекс (β , β -дихлордиметил эфиірі), фурфурол, фенол, сұйық пропанды айтуға болады. Нәтижесінде экстракт (берілген еріткіште еріген көмірсутектердің ерітіндісі) және рафинат (берілген еріткіште ерімейтін көмірсутектер) алынады. Еріткіштермен экстракциялау қазіргі кезде ароматтық көмірсутектерді олардың парафиндер және нафтендермен қоспаларынан бөліп алуға қолданылатын кең тараған техникалық тәсіл болып табылады.

Сұйықтық-қатты дене жүйесі. Мұндай жүйеде болатын негізгі үдеріс кристаллизациялау болып табылады; оны балқыту температурасы салыстырмалы түрде жоғары болатын көмірсутектерді бөлу үшін қолданады. Мұнай өңдеу өнеркәсібінде бұл операцияны мұнай өнімдерінен қатты парафинді кетіру (аластату) үшін көптеп пайдаланып келеді. Мұнайды химиялық өңдеу өнеркәсібінде оны басқа ароматтық C_8 -көмірсутектері мен қос-

паларынан п-ксилолды бөліп алу үшін қолданады. Мұнайдың ароматты C_8 -көмірсутектерінің осындай қоспасында, әдетте шамамен 50% м-ксилол, 20%-дан п-ксилол және о-ксилол және 10% этилбензол болады. Бұл әдіс осы көмірсутектердің балку температураларының айырмасына негізделген: п-ксилол (балку темп. $+13,3^{\circ}C$), м-ксилол (балку темп. $-49,9^{\circ}C$), о-ксилол (балку темп. $-25,2^{\circ}C$) және этилбензол (балку темп. $-95^{\circ}C$).



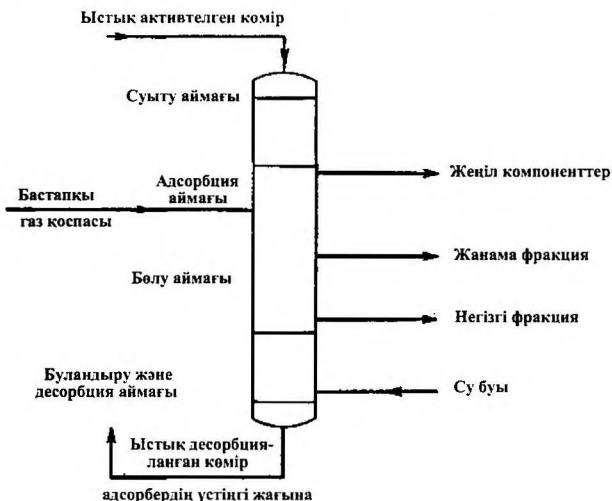
21-сурет. Майлы абсорбция

Бөлу үдерістерінің осы класының басқа мысалы өнеркәсіпте кең қолданылатын көмірсутектерді ерітіндіден қатты жұтқыштармен адсорбциялау болып табылады. Мұнайхимиялық өнеркәсіпте оны «аросорб» үдерісінде пайдаланады, онда ароматтық көмірсутектерді парафинмен қоспаларының силикагель арқылы адсорбциялайды, содан соң десорбциялайды.

Газ (бу)-қатты дене жүйелері. Мұндай жүйелер конденсациясы қиынырақ болатын төменмолекулалық көмірсутектерді және басқа жеңіл газдарды бөлу үшін пайдаланатын адсорбциялық үдерістерде ғана кездеседі.

Мұнайхимиялық өндірісте осы әдістің екі түрі кең пайдаланады: активтелген көмірде адсорбциялау және синтездік цеолиттерде адсорбциялау.

Активтелген көмірде үздіксіз режимде адсорбциялау үдерісі *гиперсорбция* деп аталады; оның сұлбасы 22-суретте көрсетілген.



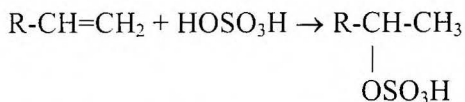
22-сурет. Гиперсорбция

Көмір вертикалдық адсорбер (гиперсорбер) арқылы жоғарыдан төмен үздіксіз қозғалады. Аппараттың жоғары жағында көмір кебеді және суыды, содан соң ол бірінші секцияға түседі, онда бөлінуге түсетін газдың ауыр құрамдастары адсорбцияланады. Жеңіл құрамдастар активтелген көмірмен адсорбцияланбайды және аппараттан аластатылады. Адсорберге газ енетін жерден төменірек көмір аппараттың буландырғыш секциясында десорбцияланған ауыр құрамдастардың буларымен кездеседі; көмір ауырырақ құрамдастарды таңдамалы адсорбциялайды, олар көмірдің бетінен молекулалық массасы жеңіл және ауыр құрамдастардың аралығында болатын заттарды ығыстырады. Осы аралық өнімдер аппараттан жанама фракция ретінде шығарылады. Төменгі (буландырғыш) секцияда көмір қызады және буланады, сондықтан даяр өнім болып табылатын ауыр құрамдастар десорбцияланады. Содан соң көмір механикалық

жолмен немесе газлифт арқылы аппараттың жоғары жағына көтеріледі. Гиперсорбциялауды метанды этаннан және метанды азоттан бөлу үшін қолданады.

Көмірсутектерді бөлудің химиялық әдістері. Көмірсутектерді бөлудің химиялық әдістерінің ішінен мыналарды атап өтуге болады: C_2 - C_4 көмірсутектерін күкірт қышқылымен өндеп бөліп алу және парафиндерді несепнәр (мочевина) немесе тионесепнәр (тиомочевина) арқылы қатты қосылыстарды түзу жолымен бөліп алу.

Олефиндерді H_2SO_4 -пен өндеп бөліп алу мүмкіндігі алкилсульфаттардың түзілуіне негізделген:



Бұл тәсіл мұнайхимияда этиленді мұнай фракцияларынан, мысалы C_1 - C_2 фракцияларынан (сутек, метан, этан, этилен) бөлу үшін қолданыс тапты. Оны сондай-ақ бутенбутилендік фракциялардан изобутиленді бөліп алу үшін де қолданады. Бастапқы олефиндерді регенерациялауды күкірт қышқылының түзілетін қышқыл эфирлерін термиялық бұзу арқылы жүргізеді.

1940 жылы Бенген (Алмания) қалыпты құрылыстағы парафиндер метил спиртінде ерітінді күйінде алынған несепнәрмен қосылып қатты өнімдер түзетінін, ал изокұрылыстағылар мұндай қосылу өнімдерін түзбейтінін байқады. Бөлу мынаған негізделген: кристалдық несепнәрде молекулалар арасындағы кеңістік айтарлықтай қашық, олардың арасында к-парафиндердің молекулалары орналаса алады, алайда изопарафиндердің молекулалары үшін тарлау болады. Осындай қосылу өнімдерін оңай сүзіп алуға, кейін оларды қыздыру арқылы, суда еріту арқылы ыдыратуға болады. Кейінірек осыған ұқсас қосылыстарды тионесепнәр де түзетіні белгілі болды, бірақ өте тармақталған парафиндермен ғана. Қазіргі кезде несепнәр мен тионесепнәр мұнайдың C_6 – C_{20} фракцияларынан к-парафиндерді және изопарафиндерді алу үшін кең қолданыс тапты.

Бөлудің негізгі үдерістері (физикалық және химиялық) және оларды мұнайхимиялық өнеркәсіпте таза көмірсутектік құрамдастарды бөлу үшін пайдалану төменде көрсетілген.

Физикалық

Бу-сұйықтық жүйеде фракциялау	Қарапайым фракциялау (70-100 теориялық тарелкадан аз)	C_1-C_3 көмірсутектер (сұйытылған): C_4-C_8 фракциялар: метан және этанның хлортуындылары, бензол, стирол
	Айқын ректификациялау (100-ден артық теориялық тарелкалар)	C_4 көмірсутектерін бөлу; бензолдың туындылары
	Азеотроптық айдау	Бензол, толуол, ксилолдар
	Еріткішпен (фурфурол, анилин) экстракциялық айдау	Бензол, толуол, ксилолдар, C_4 көмірсутектері, бутадиен, циклогексан, стирол, изопрен
	Абсорбция – десорбция (абсорбенттер – мұнай фракциялары, ароматтық көмірсутектер және т.с.с.)	C_2-C_5 көмірсутектері: CO_2 , C_2H_2 , HCl , HCN , $CH_2=C=O$, CH_2O , $CH_3-CH=O$
Сұйықтық-сұйықтық жүйеде фракциялау Газ-қатты дене және сұйықтық-қатты дене жүйелерде фракциялау Гомогендік (газ немесе сұйық) жүйеде фракциялау	Селективті еріткіштермен (фурфурол, диэтиленгликоль, SO_2 , $C_6H_5NO_2$) экстракциялау	Бензол, толуол, ксилолдар, алкилнафталиндер
	Адсорбция (гиперсорбция); адсорбенттер – активтелген көмір, цеолиттер, SiO_2	Бензол, толуол, ксилолдар, C_2H_4 , C_3H_6 , CH_4
	Фракционды кристалдау	n-ксилол, C_8 көмірсутектер $C_6H_6Cl_6$, нафталин
	Термиялық диффузиялық үдерістер	Әртүрлі көмірсутектерді бөлу

H_2SO_4 қолданып	Этерификация	C_2-C_4 олефиндік көмірсутектері, изо- C_4 , ксилолдар
	Сульфирлеу	

Химиялық

Комплекстік (кешендік)	Донорлы-акцепторлық типті координациялық қосылыстар	Сулы-аммиак ерітіндісіндегі C_2H_4 , C_4H_6 және CO , бензол, толуол, ксилолдар	
		Алдуктар	Парафиндер (несепнәрмен), изопарафиндер (тионесепнәрмен)
		Клатраттар	$C_6H_6 Ni(CN)_2NH_3$ -мен; n-ксилол $Ni(SCN)_2$ және γ -пиколинмен
Ену қосылыстары	Цеолиттер	Парафиндер, изопарафиндер, олефиндер және ароматтық қосылыстар	

1.4. Мұнай технологиялық газдарынан көмірсутектік шикізатты бөліп алу

Мұнай газдарының түрлері. Құрамы және пайдалану бағыты. Шығуына байланысты мұнай газдары табиғи, ілеспелі (жолай) және жасанды болып бөлінеді.

Табиғи газдар жеке өзіндік кен орнынан, ал *жолай газдар* мұнаймен бірге шығарылады.

Жасанды газдар мұнайды катализдік және термиялық әдістермен өндегенде түзіледі. Әртүрлі үдерістерде алынатын газдардың құрамдары бір-бірінен айтарлықтай өзгеше болады (1-кесте). Термиялық үдерістер мен катализдік крекингтің газдарында қанықпаған көмірсутектері едәуір мөлшерде болады, ал катализдік риформинг, сумен тазалау, гидро (сулы) крекинг газдарында олар тіпті болмайды.

Газдың пайдалану бағыты оның құрамына байланысты болады. Катализдік крекинг газы бутилендерге және изобутанға бай болатындықтан, катализдік алкилдеу қондырғылары үшін ең жақсы шикізат болып табылады. Риформинг газдарынан сутекті, дәлірек айтқанда, құрамында концентрациясы 75-90% (көлем) сутек бар газды ерекше айтуға болады. Сутекқұрамды газ гидротазарту және гидрокрекингтің гидрогендеу үдерістерінің қажеті үшін пайдаланылады.

Көптеген қазіргі технологиялық қондырғыларда газды біріншілікті өңдеу блоктары болады. Осы блоктарда газды күкіртті сутектен тазарту, сондай-ақ газдан C_3 және C_4 көмірсутектерін сұйық көмірсутектік фракциялар түрінде бөлу жүргізіледі.

Алайда газдарды жеке көмірсутектерге және тар көмірсутектік фракцияларға бөлу арнайы жасалған газфракциялайтын қондырғыларда (ГФҚ) жүзеге асырылады. Мұнай өндейтін зауытта, әдетте екіден кем емес ГФҚ болады, олардың біреуі қаныққан көмірсутектерді, екіншісі қанықпаған көмірсутектерді өңдеу үшін тағайындалған.

Қаныққан көмірсутектерді өндегенде әртүрлі мақсаттар үшін пайдаланылатын келесі өнімдер алынады:

- этандық фракция – пиролизге шикізат, майларды депарфиндеу қондырғыларында суытқыш агент және т.б.;

- пропандық фракция – пиролизге шикізат, көптеген технологиялық қондырғыларда суытқыш агент, тұрмыстағы сұйытылған газ;
- изобутандық фракция – синтездік каучук (изопрендік және бутилкаучук) өндірісі үшін шикізат, алкилдеу қондырғыларында пайдаланылады;
- бутандық фракция – синтездік каучук өндірісінде бутадиең алу үшін шикізат, пиролизге шикізат және сұйытылған тұрмыстық газдың құрамдасы, автокөлік бензиніне булардың қажетті қысымын беру үшін қоспа (үстеме);
- изопентандық фракция – изопрендік каучук өндірісі үшін шикізат, бензиннің жоғарыоктандық сорттарының құрамдасы;
- пентандық фракция – изомерлеу және пиролиз үдерістері үшін амил спиртінің өндірісінде шикізат.

Қанықпаған көмірсутектердің ГФҚ-да олефинқұрамды ағындардан келесі фракциялар бөлінеді:

- пропанпропилендік – полимербензин, фенол және ацетон, синтетикалық жуғыш заттар, бутил спирттерін өндіру үшін шикізат, алкилдеу қондырғыларында шикізат ретінде пайдалануы мүмкін;
- бутанбутилендік – алкилдеу және полимерлеу қондырғыларында шикізат, синтездік каучук өндірісінде майларға үстеме.

Сұйытылған газдардың сапасы сәйкесті техникалық жағдайлармен анықталады.

Газдарды тазарту және кептіру оларды фракциялаудың алдында болады, содан соң оларды әрі қарай өңдеу жүреді.

Газдарды тазарту және кептіру. *Газдарды тазарту.* Күкіртті мұнайларды өндеудегі алынған мұнайзауыттық газдарда әрқашан да күкіртті сутек және кейбір басқа күкіртті қосылыстар болады. Әсіресе күкіртті сутек ауыр шикізатты: мазут, вакуумдық дистилляттар, гудронды өңдейтін қондырғылардың газдарында көп болады.

Күкіртті сутек шикізат ретінде сұйытылған газды пайдаланатын катализдік үдерістердің катализаторларының жұмысын нашарлатады, оның тұрмыстық сұйытылған газда болуы мүлдем рұқсат етілмейді. Активті күкіртті қосылыстардың болуы газ өң-

деу кондырғылардың құрал-жабдықтарына жағымсыз әсер етеді, аппараттар мен құбырлардың активті коррозиясын тудырады.

1-кесте

Мұнайды өндеудің әртүрлі үдерістерінің көмірсутектік газдарының құрамы (% масс.)

Құрамдастар	Мазутты қысым астында термиялық крекингтеу	Кокстеу		Каталитикалық крекинг		Безинг шикізатын широлінгдеу 750°C	Каталитикалық риформинг		Ауыр газойльді гидрокрекингтеу	Дизельдік фракцияларды гидрогазарту
		Баюу	Қайнау қабатына	Безингді (қолдмгі)	Газды (қатап) режим		Қолдмгі режим	Қатап режим		
H ₂ +CO ₂	0,2	0,4	1,5	2,5	1,0	16,0	8,5	5,5	-	-
CH ₄	16,0	32,5	26,5	11,0	9,5	34,4	5,0	12,5	27,0	34,0
C ₂ H ₄	2,5	4,5	12,5	6,0	4,0	29,3	-	-	-	-
C ₂ H ₆	17,0	21,5	20,0	8,0	5,0	5,0	9,5	24,5	21,0	24,5
C ₃ H ₆	9,0	4,0	12,5	22,0	24,0	10,5	-	-	-	-
C ₃ H ₈	21,5	15,0	11,0	12,5	9,5	0,2	38,0	32,0	41,0	20,5
изо-C ₄ H ₈	4,5	9,8	2,2	5,0	6,0	10,5	1,3	-	-	-
n-C ₄ H ₈	5,0	4,4	5,0	14,0	15,0	1,2	-	-	-	-
изо-C ₄ H ₁₀	14,5	7,0	0,7	14,0	16,5	-	19,0	11,0	-	-
n-C ₄ H ₁₀	-	8,5	4,6	4,0	4,0	0,5	20,0	14,5	11,0	21,0
C ₄ H ₆	-	-	0,7	-	1,0	1,5	-	-	-	-
Қанықпағандардың сомасы	225,8	115,	335,	448,	553,	443,	-	-	-	-
		1	7	0	5	8				
Газдың шығымы, % (масс.) шикізатқа	7	7	12	17	30	77	12	23	1,8	0,8

Сондықтан құрамында күкіртті сутек және төменгі меркаптандар сияқты активті күкіртті қосылыстар болатын көмірсутек газдарды ГФҚ-ға жіберуден бұрын тазартады. Кейбір жағдайларда мұнай өндеу газдары сондай-ақ көміртек оксиді мен диоксидінен тазартылады.

Газды күкіртті сутектен тазартқанда абсорбция үдерісі жиірек қолданылады. Газдардан күкіртті сутекті таңдамалы бөліп алу үшін адсорбенттер ретінде трикалийфосфат, натрий феноляты, этаноламиндердің ерітінділері қолданылады.

МӨЗ-де көп таралған тәсіл – моноэтаноламин (МЭА) ерітіндісінің көмегімен тазарту.

Күкіртті сутектен тек ГФҚ-ға бағытталатын газдар ғана емес, сонымен қатар тауарлық сұйытылған көмірсутектік фракциялар да тазартылады. Тауарлық фракцияларды тазарту сілті немесе трикалийфосфат, моноэтанолламин және т.б. сияқты регенерацияланатын реагенттер қолдану арқылы жүргізеді.

Газдарды кептіру. Мұнайзауыттық газдардың құрамында катты механикалық қоспалар болмайды. Күкіртсіздендіретін, сусыздандыратын және газфракциялайтын қондырғылардан шыққан газдарда компрессорлардан кетіп қалған көмірсутектер мен майлағыш майлардың конденсацияланған тамшылары болуы мүмкін. Табиғи газдарда ұңғымалардан кетіп қалған топырақтың бөлшектері, қақтар, сұйық көмірсутектердің тамшылары болады.

Механикалық қоспалардан газды тазартудың ең көп таралған әдісі – оны сұйықтық (май) қабаты арқылы барботирлеу немесе абсорберлерде газды сұйықтықпен суару. Сұйықтықтың тамшылары кетіп қалмас үшін абсорберлердің жоғары жағына қайтарғыш тарелкалар қойылады.

Газ суға сезімтал катализаторды пайдаланып катализдік өңдеу үшін бағытталатын немесе фракциялау және газды әрі қарай өңдеу төменгі температураларда жүргізетін жағдайларда газды тазарту қажет. Егер кептірілмеген газды 0°C-ден төмен температураға дейін суытса, онда ол аппаратура мен құбырларды мұзбен бітеуі мүмкін.

Көмірсутектер мен кейбір басқа газдардың сумен кристаллогидраттар түзу қабілетін еске алған жөн, олар газдардың молекулалары мен судың тұрақсыз кешендік (комплекстік) қосылыстары болып табылады. Этанның $C_2H_6 \cdot 7H_2O$, пропанның $C_3H_8 \cdot 18H_2O$ және т.б. кристаллогидраттары белгілі. Күкіртті сутек те сумен гидрат түзеді $H_2S \cdot 5H_2O$. Кристаллогидраттар құбырлар мен аппараттарда 15°C-ден төмен температураларда пайда болады және олар түстері мұзға ұқсас сұр түсті масса.

Көмірсутектің молекулалық массасы неғұрлым аз болса, соғұрлым оның кристаллогидрат түзетін температурасы мен қысымы жоғары. Мысалы, метан 12,5°C және 10,0 МПа-да гидрат түзеді, ал этан осы температурада 2,5 МПа-да гидрат түзеді. Гидраттар тек газ фазасының су буының парциалдық (үлестік) қысымы гидраттық буларының қысымынан көп болғанда ғана болады. Сондықтан газдарды кептіргенде олардағы ылғалды су

буының үлестік қысымы гидраттардың қаныққан буының қысымынан кем болатындай етіп азайтады. Газдардың ылғал мөлшерінің практикадағы көрсеткіші шықтану нүктесі деп аталатын шама болады. Газды шықтану нүктесі температурасынан газдарда болатын су буы конденсирленеді де, шық түрінде тұнады.

Газды кептіргенде суды қатты және сұйық жұтқыштар қолданады, олар мынадай талаптарға сай келеді: ылғал сыйымдылығы жоғары, яғни жұтқыш бірлік массасы немесе көлеміне мүмкіндігінше көп ылғал жұту қабілеті болады; жақсы регенерациялануы; қызмет ету уақытының ұзақтығы; бағасының қымбат болмауы және алыну жолының қарапайым болуы. Осы қасиеттердің жақсы жиынтығын қатты жұтқыштардан активтелген алюминий оксиді, силикагель, синтетикалық цеолиттер (молекулалық електер), ал сұйық жұтқыштардан ди- және триэтиленгликольдер көрсетеді.

МӨЗ-де сұйықтық кептіру, әдетте, диэтиленгликольмен (ДЭГ) жүргізіледі. Шықтану нүктесі ДЭГ-пен кептіргенде 20°C-ге дейін төмендеуі мүмкін.

Қатты кептіргіштердің көмегімен кептіру тереңдігі айтарлықтай артады. Мысалы, активті алюминий оксиді газды шықтану нүктесі 70°C-ге дейін кептіреді. Цеолиттер газдағы ылғалдың мөлшерін 0,001%-ға дейін және шықтану нүктесі 75°C-ден төмен температураға дейін төмендетеді.

Мұнайзауыттық газдарды кептіру үшін активті адсорбенттерді пайдаланғанда адсорбенттердің газда болатын қанықпаған көмірсутектердің полимерленуін болдыруы мүмкіндігін еске алған жөн. Әсіресе полимерленуге пиролиз газдары бейімірек.

Газдарды бөлу. Газдар қоспаларын бөлу тәсілдері. Газдар қоспаларын жеке құрамдастарға немесе әрі қарай өндеуге жарамды техникалық фракцияларға бөлу үшін келесі үдерістер қолданылады: конденсация, компрессия, абсорбция, ректификация, адсорбция. ГФҚ-да бұл үдерістер әртүрлі етіп біріктіріледі.

Конденсация – газдарды бөлудің бірінші сатысы. Конденсация көмегімен газ екіфазалық сұйықтық-газ жүйеге айналады, содан соң оны механикалық жолмен газ бен сұйықтыққа бөледі. Конденсация кезінде суытқыш агент ретінде ең алдымен суды немесе ауаны пайдаланады. Бұл жағдайда конденсация температурасы 35÷40°C болады. Конденсирленетін құрамдастардың

санын арттыру үшін суыту агент ретінде буланатын аммиак, фреон немесе көмірсутектік газдар – пропан және этан пайдалана отырып конденсация температурасын төмендету керек. Суыту агенті етіп пропанды немесе аммиакты пайдаланғанда конденсация температурасы -40°C -ге дейін, ал этанды пайдаланғанда -80°C -ге дейін төмендетуге болады.

Компрессияны газдарды бөлу сұлбаларында конденсациямен бірге қолданады. Газдардың қысымдарын арттырғанда көмірсутектердің конденсациясына жағымды жағдайлар жасалады. Қысылған (сығылған) газдың ең алдымен ауырырақ құрамдастары конденсацияланады.

Абсорбция – газдың жеке құрамдастарын (компоненттерін) онымен жанасатын сұйықтықпен (абсорбентпен) жұту үдерісі. Абсорбцияның тиімділігі үдеріс жүретін температураға, қысымға, газдың және қолданылған абсорбенттің қасиеттеріне, абсорбцияланатын газдың қозғалу жылдамдығына, берілетін абсорбенттің мөлшеріне тәуелді болады.

Белгілі бір газдың құрамдасы оның газ фазасындағы парциалдық (үлестік) қысымы абсорбент болып табылатын және газбен жанасатын сұйықтықпен тепе-теңдіктегі бу фазасындағы қысымынан артқанда ғана болады. Ендеше абсорбентпен жұтылатын газдан алынатын құрамдастың қарқындылығы осы парциалдық қысымдардың айырмасына пропорционал болады. Оған қоса жұтылған құрамдастың мөлшері уақытқа және сұйық және газ фазаларының жанасу бетіне пропорционал болады.

Қысымның абсорбция үдерісіне әсері Генри заңымен анықталады. Бұл заңға сәйкес газдың сұйықтыққа ерігіштігі оның сұйықтық бетіндегі буларының парциалдық қысымына пропорционал болады. Егер температураны өзгертпей, ерітінді бетіндегі қысымды арттырса, онда сұйықтыққа газдың жаңа мөлшері көшеді. Қысымды арттыру абсорбцияны күшейтеді.

Температураны арттырғанда газдың сұйықтықта еруі азаяды, абсорбция баяуланады және тіпті тоқтап қалуы да мүмкін. Технологиялық қондырғыларда газдан пропан мен бутанды бөліп алғанда температураны 35°C -ден арттырмай ұстап тұрады.

Абсорбентті тандау абсорбцияланатын газдың қасиеттеріне байланысты болады. Көмірсутектік газдар өздеріне жеңіл бензиннің құрылысы мен молекулалық массасы жақын сұйық кө-

мірсутектерімен абсорбцияланып бөлінеді. Жеңіл абсорбент буларының серпімділігі жоғары болғандықтан, ол едәуір дәрежеде абсорберден кететін газбен бірге кетеді. Әдетте, абсорбциялық қондырғыларда екі сатылы абсорбция қолданады: негізгі абсорбент бензиндік фракция болады, содан соң бензинмен кеткен газдан бөліп алу үшін абсорберден ауыр фракциялық құрамдағы сұйықтықпен, мысалы, керосингазойльдік фракциямен жуылады.

Газдың сұйықтықпен жұтылуы жылуды шығара жүреді. Осы кезде абсорбция жағдайы нашарламау үшін технологиялық қондырғыларда бірқатар арнайы тәсілдер қолданады. Мақсатты құрамдастарды бөліп алу дәрежесін арттырудың тиімді тәсілдерінің бірі абсорбент пен газды абсорберге жіберер алдында жұмыстық температурадан төмен температураға дейін суыту болып табылады. Абсорбция жылуын алу аралық тасымалдағыш суытқыштарда жүзеге асырылады. Жоғарыда тұратын тарелкадан алынған қаныққан абсорбент өзіндік ағынмен жіберіледі немесе сораптамамен суытқыштар арқылы айдалады, содан соң төменгіде тұратын тарелкаға қайтарылады. Шикізатты және циркуляцияланатын абсорбентті суыту үшін тек су емес, жасанды суытқыш агенттерді – пропанды, аммиакты қолданады.

Газдарды бөлудің адсорбциялық әдісі өнеркәсіпте аз таралған. Әдістің кейбір беттері көп қатты заттардың (активтелген көмір, силикагель және т.б.), газдың әртүрлі құрамдастарын таңдамалы жұту қабілетіне негізделген. Сұйық жұтқыштарға (абсорбенттерге) ұқсас қатты адсорбенттер ауыр көмірсутектерді қарқындырақ жұтады. Адсорбциялық белгілі бір режимін таңдап алып, айтарлықтай құрғақ газ алуға болады. Адсорбцияны бөліп алатын көмірсутектер мөлшері 50 мг/м^3 -тан аспайтын қоспалардан, сондай-ақ ауасы бар газдардан мақсатты құрамдастарды бөліп алу үшін қолданады.

Ректификация газ қоспаларын бөлудің соңғы сатысы болып табылады. Ол жоғары тазалықтағы жеке көмірсутектерді алу үшін қолданылады. Газдардың қоспасын құрамдастарға бөлуді жүргізу қиынырақ болғандықтан, қолданыстағы газ бөлу сұлбаларында ректификациялауға газдан конденсациялы-компрессиялық немесе абсорбциялық әдіспен бөлінген сұйықтықты жібереді. Қысылған (сығылған) газдарды ректификациялаудың

мұнай фракцияларын ректификациялаудан ерекшелігі – кайнау температуралары өте жақын өнімдерді бөлу және тазалық дәрежесі жоғары тауарлық өнімдерді алу қажеттігі. Қысылған газдарды ректификациялау сондай-ақ колоннадағы қысымның жоғарылығымен ерекшеленеді, өйткені суару үшін ректификациялық колоннаның жоғары өнімдерін жасанды суыту жасамай-ақ кәдімгі ауа және су суытқыштарында конденсациялануы қажет. Мысалы, изобутанды 40°C-ге конденсациялау үшін бутандық колоннаның рефлюкстік сыйымдылығында және колоннаның өзінде де қысымды 0,52 МПа-дан төмен болмайтындай етіп ұстап тұру керек.

Ректификациялық қондырғының сұлбасы және жеке құрамдастарды бөлу тізбектемесі бастапқы коспаның құрамы, өнімдердің қажет тазалығы алынатын фракциялардың мөлшеріне тәуелді болады.

Газ фракциялайтын қондырғылар. Газдарды бөлу қондырғылары (ГФК) өңделетін шикізаттың түріне (типіне) байланысты: қаныққан және қанықпаған газдардың қондырғылары және газдардан мақсатты құрамдастарды бөліп алудың қолданылатын сұлбаларының түріне байланысты конденсациялы-компрессиялық және абсорбциялық қондырғылар болып бөлінеді. Конденсациялы-компрессиялық қондырғыларда да, абсорбциялық қондырғыларда да газдан бөліп алынған көмірсутектердің сұйық коспасы содан соң фракцияларға немесе жеке көмірсутектерге ректификация қолданылып бөлінеді.

Мысал ретінде қаныққан көмірсутектерді өңдеу үшін конденсациялы-компрессиялық типті қондырғылардың және катализдік крекинг газдарын өңдеу үшін абсорбциялық типті қондырғылардың технологиялық сұлбаларының сипаттамасы төменде келтіріледі.

Қаныққан газдардың қондырғыларына (23-сурет) АТ және АВТ-дан газ, катализдік риформингтің және біріншілікті айдаудың стабилизациялық бастамалары келеді. Қондырғы компрессия және ректификация блоктарынан тұрады.

Тікеайдалатын газ С-1 сеператоры арқылы ЦК-1 компрессорымен қысылуға беріледі. Қысылған кезде газ 120°C-ге дейін қызады. Қысылған газ ХК-1 және буланатын аммиакпен суытылатын ХК-2 конденсатор-суытқышында сулы конденсатор-суыт-

қышында конденсирленеді. ХК-1-де суыту мен конденсация 50°C -де бітеді, ал ХК-2-де 4°C -де бітеді. Конденсацияның әрбір сатысынан кейін газсұйықтық қоспа С-2 және С-3 сеператорында газға және сұйықтыққа бөлінеді. С-1, С-2 және С-3 сеператорларынан газ конденсаттары біріншілікті айдау және риформинг қондырғыларының стабилизациялық бастамаларымен бірге ректификация блогына беріледі.

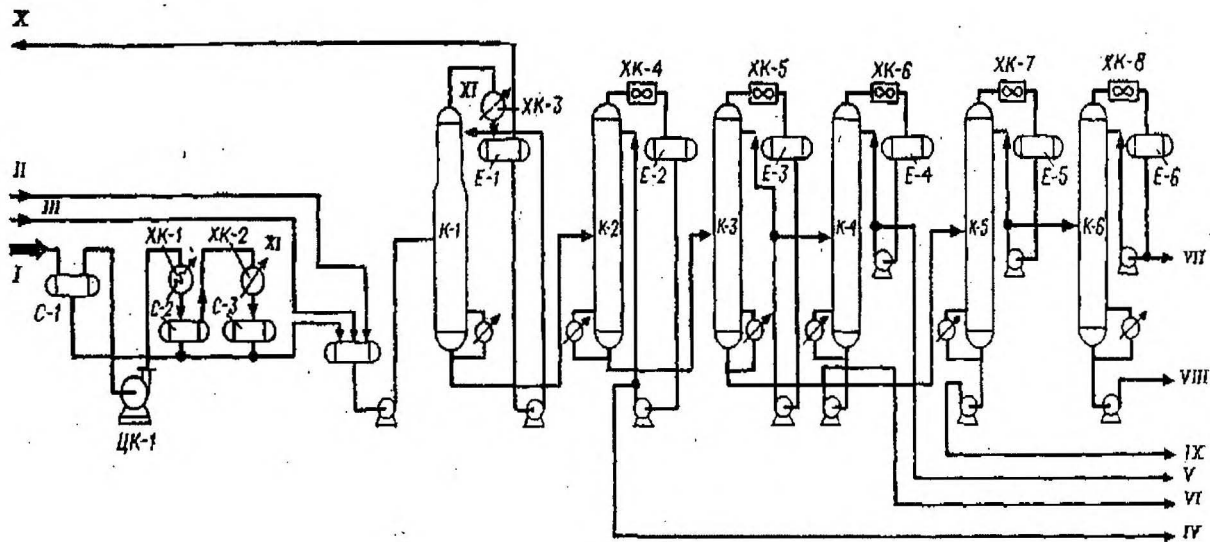
Ректификация блогында көмірсутектік шикізаттан алдымен метан және этан аластатылады. Аластату деэтанизатор деп аталатын ректификациялық колоннада жүреді. Бұл колоннаның жоғарғы өнімі – метан және этан, ал төменгі өнімі – деэтандалған фракция. Деэтанизатордың жоғарғы өнімі жасанды суытқыш агент – аммиакпен суытылады.

К-1-ден деэтандалған фракция С-2 депропанизаторға түседі, оның жоғарғы өнімі – пропандық фракция, ал төменгі өнімі – депропандалған фракция. Жоғарғы өнім ХК-4 ауа конденсатор-суытқышында конденсацияланғаннан және соңғы суытқышта суығаннан кейін алдын ала сілтілік тазартудан өтіп, қондырғыдан шығарылады. К-2 депропанизатордың төменгі өнімі К-3 дебутанизаторға беріледі.

К-3 колоннасының ректификаты – бутан мен изобутанның қоспасы, ал қалдығы – дебутандалған жеңіл бензин. Ректификат ХК-5 конденсатор-суытқышында конденсирленеді, содан соң К-4 бутандық колоннаға бөлуге беріледі. К-3 колоннасының қалдығы К-5 депентанизаторға ауысады.

Бутандық колонна бутандардың қоспаларын қалыпты бутанға және изобутанға бөлу үшін, ал К-5 колоннасы (депентанизатор) газ бензинінен пентандарды бөлу үшін қызмет етеді, олар К-6 ректификациялық колоннаға беріледі. Депентанизатордың төменгі өнімі – C_6 фракциясы және одан жоғарылары қондырғыдан шығарылады.

24-суретте сұлбасы көрсетілген қондырғы катализдік крекинг бензин стабилизациялау (тұрақтандыру), катализдік крекинг газын күкіртті сутекпен тазарту, газдан C_3 – C_4 көмірсутектерін бөліп алу, осы көмірсутектердің қоспаларын пропан-пропилендік және бутан-бутилендік фракцияларға бөліп алу үшін тағайындалған.



23-сурет. Конденсациялы-компрессиялы-ректификациялық түрдегі газфракциялайтын қондырғының технологиялық сұлбасы:

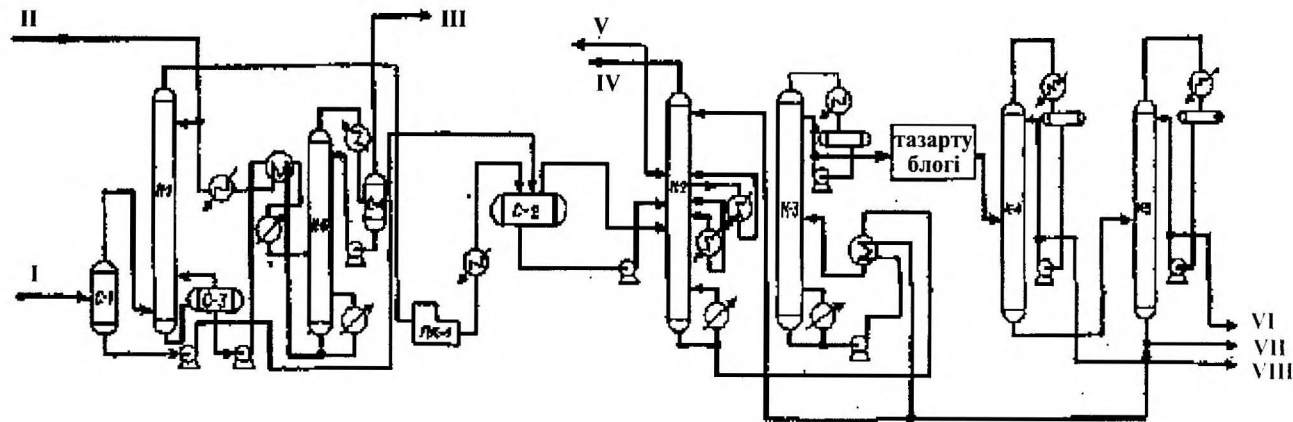
- I – мұнайды біріншілікті өңдеудің газ қондырғысы; II – мұнайды біріншілікті өңдеу қондырғыларының стабилизациялау басы (бастамасы); III – катализдік риформингтің стабилизациялау басы; IV – пропандық фракция; V – изобутандық фракция; VI – бутандық фракция; VII – изопентандық фракция; VIII – пентандық фракция; IX – газды бензин (C_5 және одан жоғары); X – құрғақ газ; XI – аммиак

Катализдік қрекинг қондырғысынан «семіз» газ К-1 абсорберге моноэтаноламинмен тазартуға беріледі.

Тазартылған газ ПК-1 компрессорымен 1,4 МПа-ға дейін қысылады, суытылады және К-2 абсорберінің 22-тарелкасының астына беріледі. Осы тарелкаға, бірақ газ енетін жерден жоғары жағына компрессияның конденсаты беріледі.

Фракциялайтын абсорберге сондай-ақ тұрақсыз бензин енгізіледі, ол негізгі абсорбент болып табылады. Фракциялайтын абсорбер, басқаша абсорбердесорбер деп те аталады, оның кәдімгі абсорберден айырмашылығы комбинирленген (күрделендірілген) колонна болып табылады. Фракциялайтын абсорбердің жоғарғы бөлігінде абсорбция, яғни газдан мақсатты өнімдерді бөліп алу, ал төменгі бөлігінде берілетін жылудың есебінен регенерациясы жүреді. Фракциялайтын абсорбердің тарелкаларымен жоғарыдан төмен қарай аға отырып, ауыр құрамдастармен қаныққан абсорбент сұйықтықтан десорбцияланған ыстығырақ булармен кездеседі де, колоннаның төменгі жағына ағады. Фракциялайтын абсорбердің жоғары жағынан $C_1 - C_2$ көмірсутектері бар құрғақ газ өтеді, ал төменгі жағынан арық абсорбентпен қоса $C_3 - C_4$ көмірсутектері шығарылады. Отын тек газ фазасында берілетін кәдімгі абсорберлерден фракциялайтын абсорберлердің айырмашылығы оған отын сұйықтық күйінде де, газ күйінде де беріледі.

Құрғақ газбен кеткен бензиндік фракцияларды деабсорбциялау үшін К-2-нің жоғарғы жағына тұрақты бензин беріледі. Абсорбциялық бөлімдегі температураны абсорбентті аралық суытумен ұстап тұрады. Қаныққан және деэтандалған абсорбент К-2-ден К-3 стабилизаторына беріледі, оның жоғарғы өнімі стабилизациялау басы, ал төменгі өнімі-тұрақты бензин болады. Стабилизациялау бастамасы тазарту блогына түседі, онда моноэтаноламин (МЭА) ерітіндісі және сілтімен күкіртті қосылыстардан тазартылады. Содан соң К-4 пропандық колоннада тазартылған бастамадан пропанпропилендік фракция бөлінеді. Пропандық колоннаның қалдығы К-5 бутандық колоннада бутанбутилендік фракцияға және қалдыққа бөлінеді, ол тұрақты бензинмен біріктіріледі.



24-сурет. Абсорбциялы-ректификациялық түрдегі газфракциялайтын қондырғылардың технологиялық сұлбасы:

I – сәміз газ; II – МЭА-ның жаңа ерітіндісі; III – күкіртті сутек; IV – құрғақ газ; V – тұрақсыз бензин;
VI – бутанбутилсндік фракция; VII – тұрақты бензин; VIII – пропан-пропилсндік фракция

1.5. Көмірсутектік шикізатқа қойылатын талаптар

Мұнайхимиялық өндіріске арналған көмірсутектік шикізат көмірсутектердің әрі қарай химиялық түрлену ерекшеліктерімен анықталатын жоғары талаптарға сай болуы тиіс.

Көмірсутектік шикізатқа қойылатын негізгі талаптардың бірі – химиялық табиғаты басқа заттардың ең аз мөлшерде болуы немесе тіпті болмауы. Мысалы, сұйық және қатты парафиндерді спирттер мен қышқылдарға дейін тотықтырғанда бастапқы шикізатта тотықтыруды тежейтін нафтендік және ароматтық көмірсутектердің ең аз мөлшері (0,5%-ға дейін) болуы керек. Тотығу тізбегін үзетін фенолдар, азотты және күкіртті қосылыстардың болмауы да маңыздырақ. Осыған байланысты ароматтық көмірсутектерде күкірттің мөлшері бойынша талаптары қатал (0,02%-дан аспауы керек) және оның рұқсат етілген мөлшері ылғи да төмендетілуде.

Күкіртсутектен ұқыпты етіп тазарту этилен үшін қажет, өйткені реакциялық қоспадан алынатын этил спиртіні бөліп алу үшін арналған ректификациялық аппаратура жылдам коррозияға ұшырайды да, істен шығады. Сол себептен этилен де, ацетилен де болмауы тиіс. Этиленде ацетиленнің болуы полиэтиленді жоғары қысымда полимерлеу арқылы алғанда да рұқсат етілмейді. Этилен 99,99% тазалықта болуы тиіс.

Ацетиленнің және күкіртті қоспалардың этиленде болуы этиленді тотығу үдерісінде пайдаланылатын күміс катализаторын улайды, ал түзілетін күмістің ацетилениді қопарылысқа қауіпті. Диендердің олефиндердегі қоспасы изомерлеуде және алкилдеуде шайыр түзілуге әкеп соғады. Білғалдан, көміртек оксидтерінен, аммиактан және сол сияқты шектеулер көмірсутектік шикізат үшін қажет-ақ.

Бірқатар жағдайларда көмірсутектік шикізатты химиялық табиғаты сондай изомерлер мен гомологтардан тазарту қажет. Мысалы, егер парафиндерде изоқұрылысты көмірсутектер болса, әрі қарай тотығудың өнімдерінде төменгімолекулалық қышқылдардың, сондай-ақ өте жағымсыз иісті изоқышқылдардың мөлшері артығырақ болады. п-Ксилолдың мета-изомермен лас-тануы терефтал қышқылын алғанда, онда изофтал қышқылы-

ның қоспасы да болады, ол болса алынатын лавсан талшығының мықтылығын төмендетеді.

Гидратацияға баратын этиленде 0,1%-дан көп пропилен болса, этил спиртін қажетті сапада алу мүмкін емес. Изобутиленді олигомерлеу үдерісінде изобутилен мен изоамиленді дұрыс бөлмесе, түзілетін полимердистилляттың изомерлік және фракциялық құрамы кең болады, ол алкилдеуші агент ретіндегі және жоғарыоктанды отын алудағы шикізат ретіндегі оның құндылығын нашарлатады. Жоғарғы α -олефиндерде тармақталған құрылымды қанықпаған қосылыстардың болуы (ол шикізатты бензолды немесе фенолды алкилдеу үшін пайдаланғанда) ағын суларда биохимиялық ыдырауы төменгі дәрежедегі жуғыш заттарды алуға әкеп соғады.

Келтірілген мысалдар көмірсутектік шикізатты ұқыпты даярлаудың қажеттігін көрсетеді және мұндай даярлаудың маңызы үнемі артуда.

Бақылау сұрақтары:

1. Қазіргі кезеңдегі мұнайхимия өнеркәсібіндегі көмірсутектік шикізатының түрлерін атаңыз.
2. Көмірсутектік шикізатты химиялық өңдеудің негізгі бағыттарын атаңыз.
3. Мұнай газдарынан көмірсутектік шикізатты бөліп алу тәсілдері.
4. Мұнайдан көмірсутектік шикізатты бөліп алу тәсілдерін атаңыз.
5. Табиғи газдардан және мұнайдан бөліп алынатын көмірсутектік шикізатқа қойылатын талаптар.

2. НЕГІЗГІ МҰНАЙХИМИЯЛЫҚ ҮДЕРІСТЕР

Төменде ең маңызды өнеркәсіптік мұнайхимиялық үдерістер қарастырылған. Олар берілген мұнайхимиялық үдеріс негізіне жататын реакциялардың түрлері бойынша топталған: көмірсутектерді термо және термокатализдік деструкциялау, көмірсутектерді синтез газға тотықтырып конверсиялау, олефиндерді гидрлеу, тотықтыру, гидратациялау, көмірсутектерді изомерлеу, алкилдеу, голоидтау, нитрлеу, сульфирлеу.

2.1. Көмірсутектерді термиялық ыдырату

Мұнай өңдеу және мұнайхимия үшін көмірсутектерді термиялық деструктивті өңдеу үдерістерінің үлкен маңызы бар. Крекинг және пиролиз негізіне химиялық реакцияның бір түрі жатады, алайда бұл терминдер, әдетте, әртүрлі температуралық режимдермен байланысты: *крекинг* (әдетте, катализдік) деп 350-650°C-де жүретін көмірсутектердің термиялық ыдырауын айтады, ал *пиролиз* – 650°C-ден жоғары температурада жүретін термиялық ыдырау.

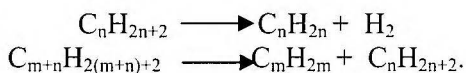
Мұнай шикізатын термиялық ыдырату үдерісін қолдану негізгі екі бағытта жүреді: отындық және химиялық. Бірінші жағдайда негізгі мақсат – катализдік крекинг, катализдік риформинг, деструкциялық гидрогендеу (гидрокрекинг) және кокстеу жолмен жоғарғы сапалы отындар мен майлағыш майлар алу. Бұл үдерістер мұнай өңдеу өнеркәсібінің негізіне жатады. Екінші жағдайда негізгі мақсат – химиялық шикізат, бірінші кезекте мұнайхимиялық шикізат үшін олефиндерді алу. Алынған өнімдердің ауқымы бойынша катализдік крекинг, катализдік риформинг пен пиролиздің үлкен маңызы бар.

2.1.1. Пиролиз

Пиролиз үдерістері қазіргі мұнайды және газды химиялық өңдеу өнеркәсібінде әрі өңделетін шикізат және алынатын өнімдер аумағы бойынша, әрі мұнайхимиялық өнеркәсіптің жалпы дамуы үшін маңыздылығы бойынша басты орын алады. Қазіргі кезде мұнай мен газдың көмірсутектерін пиролиздеу тек көптон-

налық олефиндердің – этилен мен пропиленнің ғана емес, басқа да бағалы алынатын өнімдердің өндірісінің негізгі көзі болып табылады. Пиролиз жолымен алынатын бутадиен мен бутилендердің катализдік дегидрлеумен алынатын бутадиен мен бутилендерге қарағанда өзіндік құны төмен болады. Парафиндік көмірсутектердің пиролизімен сондай-ақ ацетилен, аллен, метил-ацетилен, ароматтық көмірсутектер, күйе және басқа да өнімдер алынады.

Парафиндік көмірсутектерді пиролиздегенде екі түрлі негізгі реакциялар жүреді: көміртек тізбегінің үзілуі (ыдырауы) және дегидрлеу:



Бұл кезде түзілетін олефиндік көмірсутектер одан әрі ыдырау және конденсация реакцияларына ұшырап, ароматтық көмірсутектер түзуі мүмкін. Пиролиз кезінде парафиндердің изомерленуі іс жүзінде болмайды.

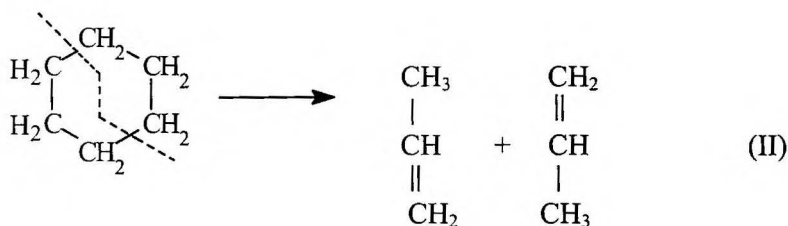
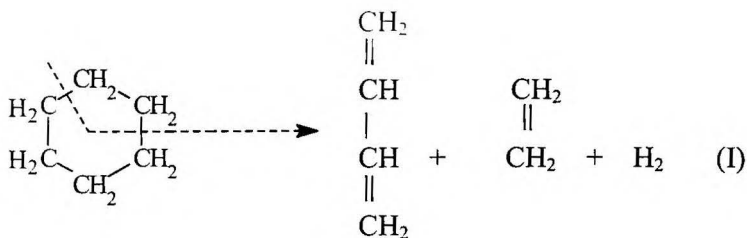
Біріншілікті ыдырау бағыты бастапқы көмірсутектің молекулалық массасына тәуелді болады; төменгімолекулалық газ күйіндегі көмірсутектер үшін дегидрлеу реакциясы басым болады, молекулалық массасы артқан сайын C_4 -тен бастап жоғары, дегидрлеу реакциясы C-C байланысы бойынша ыдырау реакциясына жол береді.

Алтымүшелі моноциклдік нафтендік көмірсутектер үшін жоғары температуралық ыдырау жағдайларында бутадиен түзіп [I] немесе пропиленнің екі молекуласын түзіп [II] ыдырау байқалады:

Бірінші сұлба үшін тән шарттар $500-600^\circ\text{C}$ температура және төмен қысым болып табылады.

Ароматтық көмірсутектер (бензол, толуол, ксилолдар, нафталин және т.б.) пиролиз жағдайларында айтарлықтай тұрақты болады; пиролиз режимін қаталдатқанда бұл көмірсутектер тек метан, ацетилен және конденсация өнімдерін түзіп, ыдырауға ұшырауы мүмкін.

Алкилденген ароматтық көмірсутектер үшін біріншілікті реакция бүйірлік тізбектің ыдырауы болады.



Пиролиз жағдайларында ыдыраудың біріншілікті реакциялары негізінен радикалдық механизм бойынша үлкен жылдамдықпен және үлкен активтендіру энергиясымен жүруі мүмкін; полимерлену мен конденсацияның екіншілікті реакциялары аз жылдамдықпен жүреді. Үдерістің температурасын арттыру аз температуралық коэффициентімен жүретін екіншілікті реакцияларға қарағанда біріншілікті ыдырау реакцияларының жүру жылдамдығын едәуір жылдамырақ көбейтеді. Ендеше көмірсутектер пиролизінің кинетикалық заңдылықтары үдеріс барысын өндірістік практика үшін қажетті бағытта өзгертуге мүмкіндік береді.

Мысалы, үдеріс температурасын шикізатты ыдырау тереңдігін арттырап және онымен бірге жанасу уақытын азайтып, қанықпаған көмірсутектерге бай газдың шығымын едәуір көбейтуге және сұйық өнімдер мен кокс шығымын азайтуға болады. Жанасу уақытын арттырып газтәрізді олефиндік көмірсутектердің екіншілікті конденсациялау үдерістерін тереңдету есебінен сұйық өнімдердің үлкен шығымын алуға болады.

2.1.1.1. Олефиндерді өндіру

Пиролиз – мұнай өңдеудің термиялық үдерістерінің ең қатылы. Ол 750°C-ден жоғары температурада орындалады және жо-

ғарыбағалы олефиндік көмірсутектерді – мұнайхимиялық синтез шикізатын алу үшін тағайындалған.

Шикізат. Пиролиз үдерісінде олефиндерді алу үшін шикізаттың ең жақсы түрі – парафиндік көмірсутектер. Қалыпты парафиндердің ыдырауында келесі негізгі заңдылықтар байқалады: этан толығымен дерлік этиленге айналады, пропан мен бутаннан этилен мен пропиленнің шығымы көп болады, көміртек атомы 4-тен көп парафиндік көмірсутектерден 45-50% (масс.) этилен, пропилен мен C_4 және одан да жоғары қанықпаған көмірсутектер алады. Изопарафиндерді пиролиздегенде этиленнің шығымы аз болады, газ тәрізді парафиндік көмірсутектер, әсіресе метан көп түзіледі. Ароматтық көмірсутектер пиролиздің төменгі температураларында балласт болып табылады, ал катал температураларда кокс пен шайырды едәуір дәрежеде түзеді.

Пиролизге табиғи және жолай газдар, сондай-ақ мұнай өңдеу өнімдері ұшырауы мүмкін.

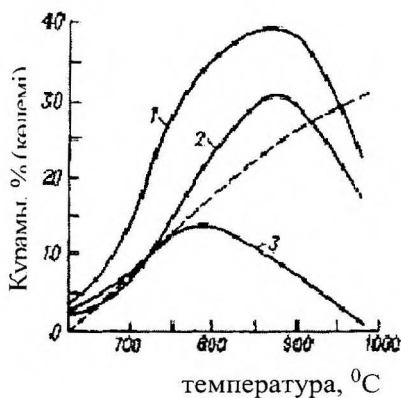
Табиғи газдарда 93-98% метан, 2%-ға дейін этан және 1%-ға дейін пропан болады. Пиролиз үшін олефиндер алу мақсатында ең жарамдылары этан мен пропан болғандықтан табиғи газ пиролиздің аз бағалы шикізаты болады. Жолай газ және мұнайды стабилизациялау өнімдерінде 60-70% этан, пропан және жоғары температураларда қайнайтын парафиндік көмірсутектер болатындықтан, олар бағалы пиролиздік шикізат болып табылады. Кей кезде пиролизге барлық жолай газды емес, тек одан бөлінген этан, пропан мен бутанды ғана ұшыратады.

Пиролиз үшін қолданатын мұнай өңдеу өнімдеріне тіке айдалған бензин және ароматтық көмірсутектер экстракциясы қондырғыларының бензин рафинаты жатады. Бензиндік фракцияларды пиролиздегенде қосымша жоғары бағалы өнімдер: бутадиең, бутилендер, ароматтық көмірсутектер, күйе өндірісі үшін шикізат және нафталин алынады. Тіке айдалған бензиндердің рафинаттарға карағанда артықшылықтары болады, өйткені оларда негізінен қалыпты парафиндік көмірсутектер болады, ал рафинаттарда 50%-ға дейін изопарафиндер болады.

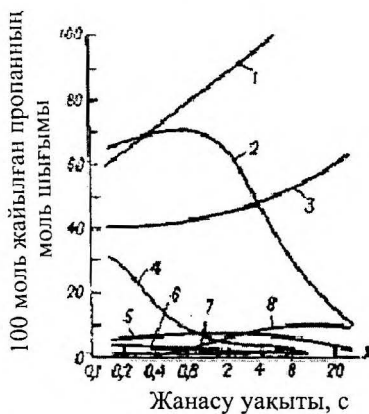
Келешекте түтікті пештердегі пиролизге шикізат ретінде керосин-газойльдік фракцияларды пайдалану мүмкіндігі бар. Алайда бұл шикізат алдын ала даярлауды: күкіртті қосылыстардан тазартуды және деароматтауды қажет етеді.

Үдерістердің параметрлері. Үдерістің технологиялық параметрлері өңделетін шикізатқа және пиролиздегенде қандай көмірсутектерді алу керектігіне тәуелді болады. Олефиндердің ең көп (максималды) шығымын камтамасыз ететін режим оңтайлы режим деп есептелінеді.

Үдерістің маңызды параметрлері: пиролиз температурасы, жанасу уақыты, шикізат буларының парциалдық қысымы болып табылады. Мысалы, пропанды пиролиздегенде температураны арттырғанда этилен мен пропиленнің шығымы өседі (25-сурет). Пропилен шығымы максимумге төменірек температурада жететіндіктен осы параметрді өзгерту арқылы этилен мен пропиленнің қарым-қатынасы мен шығымын реттеуге болады.



25-сурет. Пропанды пиролиздегенде олефиндер (-) мен сутектің (----) пиролиз газындағы мөлшерінің температураға тәуелділігі:
1 – барлық олефиндер; 2 – этилен;
3 – пропилен



26-сурет. Пропан пиролизі өнімдерінің жанасу уақытына тәуелділігі:
1 – метан; 2 – этилен; 3 – сутек;
4 – пропилен; 5 – этан; 6 – C₄ көмірсутектері; 7 – C₅ көмірсутектері; 8 – ароматтық көмірсутектер

Этилен мен пропиленнің қарым-қатынасын жанасу уақытын өзгерте отырып та реттеуге болады (26-сурет). Этиленнің шығымы шикізаттың парциалдық қысымын төмендеткенде де артады. Пиролиз үдерісін атмосфералық қысымға жақын қысымда жүргізеді, ал парциалдық қысымда шикізатты су буымен сұйылтып реттейді. Шикізатты су буымен сұйылту олефиндер-

дің молекулалық өзара соқтығысу ықтималдығын төмендетеді және нәтижесінде полимерлену реакциясының рөлі және тығыздалу төменделеді. Газкүйіндегі шикізатты және қысылған газдарды пиролиздегенде шикізатқа 10-20%, ал бензиндер мен ауыр көмірсутектермен пиролиздегенде 25-тен 30%-ға дейін шикізатқа есептеп су буын қосады.

Өнімдердің құрамы мен қасиеттері. Пиролиздегенде пиролиз газы және пиролиздік сұйық өнімдері (пиролиз шайыры) түзіледі.

Пиролиздік газда әртүрлі құрамдастардың көп мөлшері болады. Оның құрамы пиролиз температурасына реакциялық аймақта болу уақытына (жанасу уақытына) және бастапқы шикізаттың сапасына байланысты болады. Жанасу уақыты көп болғанда (2-3 с-тан көп) шикізат сипаты пиролиздік газ құрамына айтарлықтай әсер етпейді. Үдерістің режимі пиролиздің қандай өнімі мақсатты өнім болатынына байланысты таңдалады. Газ тәрізді көмірсутектерді пиролиздегенде үдеріс температурасын бензиндік шикізат пиролиздеген температурадан жоғары етіп ұстап тұру қажет.

Пиролиздік газ пиролиз кондырғыларының газбөлу блоктарында сутек, метан, этан, этилен, пропилен, пропан, бутилен-бутадиендік фракцияларға бөлінеді. Бутилен-бутадиендік фракциядан бутадиен-1,3-ті – синтездік каучук өнеркәсібінің шикізатын алады.

Пиролиз шайыры. Пиролиздің шайыры – пиролиз кезінде алынатын C_5 және одан жоғары сұйық көмірсутектер. Пиролиздік шайырдың мөлшері негізінен пиролиздің шикізатына тәуелді болады, оны келесі мәліметтерден көруге болады:

	Шайырдың шығымы, % (масс.) шикізатты
Этан.....	2-3
Пропан.....	8-10
Бутан.....	5-8
Жеңіл бензин.....	20-25
Керосингазойльдік фракция.....	30-35

Шайырдың шығымы сондай-ақ пиролиз температурасын төмендеткенде артады. Мысалы, төменгі температуралық (740°C)

пиролизде шайырдың шығымы 30-45%, ал жоғарытемпературалық (800°C) пиролизде 5-20%-ға дейін төмендейді.

Пиролиз шайырында 10-15% диендік көмірсутектер, 10-15% олефиндер, 25-30% бензол, 10-15% толуол, сондай-ақ стирол, инден сияқты қанықпаған көмірсутектер және циклоолефиндер – циклопентадиендер және т.б. болады. Пиролиз шайырын өңдеу екі нұсқамен – отындық және химиялық жүзеге асырылуы мүмкін.

Отындық нұсқада шайыр екі фракцияға – жеңіл және ауыр болып бөлінеді. Жеңіл фракциядан гидрогендеу арқылы қанықпаған көмірсутектер аластатылады, гидростабилизденген бензин деп аталатын тазартылған өнімнің октан саны – 74-78 және тауарлық автобензиннің құрамдасы ретінде пайдаланылады. Ауыр фракция қазандық отынға бағытталады.

Химиялық нұсқада шайыр к.б.-70°C, 70-130°C, 130-160°C, 160-200°C, 200-230°C, 230°C-ден жоғары фракцияларға бөлінеді. К.б.-70°C фракциясынан циклопентадиен мен изопренді, 70-130°C фракциясынан бензол, толуол мен ксилолдарды бөліп алады. Осы фракцияны гидрогенизациялық өңдеу әдістері де жасалған, ол тек ароматтық көмірсутектердің ең бағалысы – бензол алуға мүмкіндік береді. 130-160°C және 160-200°C фракцияларын полимерлендіруге ұшыратып, синтездік мұнайполимерлік-стиролдық және кумарониндендік шайырлар алады. 200-230°C фракциясын нафталин алу үшін, ал 230°C-ден артық фракцияны техникалық көміртек (күйе) алу үшін пайдалануға болады.

Пиролиз қондырғысы. Пиролиздің қазіргі кездегі қондырғысы келесі блоктардан тұрады: көмірсутек шикізатын пиролиздеу, пиролиз газын компрессиялау және тазарту, газды бөлу, пиролиз шайырын өңдеу.

Технологиялық сұлба. Бензиндік фракцияларды пиролиздеу қондырғысының сұлбасы 27-суретте келтірілген. Шикізат 1,0÷1,2 МПа қысым астында Т-1 бу жылытқышына (қыздырғышына) беріледі, 100°C-ге дейін қыздырылады және аса ысыған су буымен араласқаннан соң П-1 пиролиздік пештің конвекциялық камерасына түседі. Мұнда бензин буланады және 500-

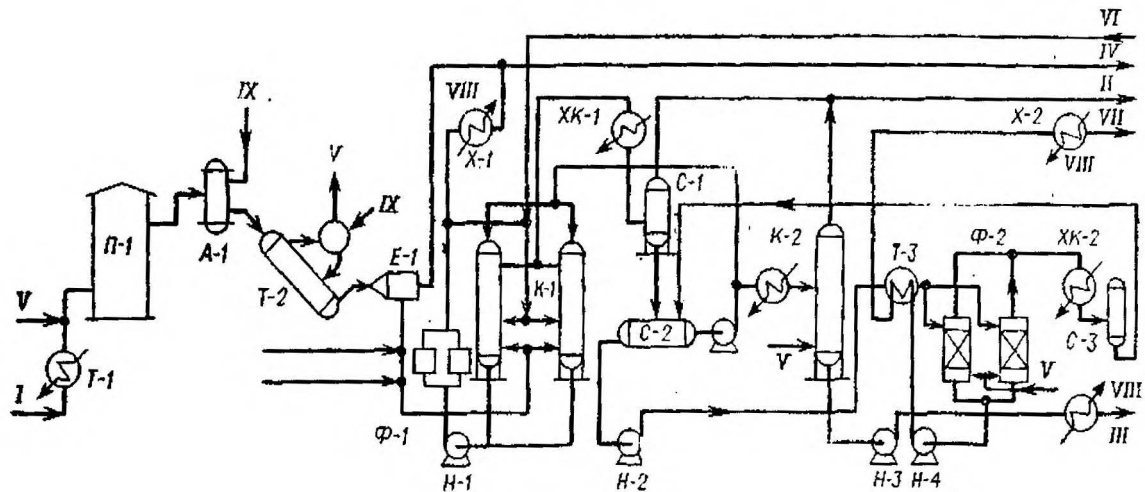
600°C-ге дейін кызады, одан соң радианттық камераға түсіп, онда көмірсутектердің ыдырауы болады.

Пештен температурасы 750°C, қысымы 0,2-0,22 МПа болып шыққан пиролиздік газ А-1 шынықтырғыш камераға бағытталады, онда осы камераға берілетін бу конденсатының булану себебінен жылдам 700°C-ге дейін суыйды. Жылдам суығандықтан полимерлену және олефиндердің конденсациялану сияқты екіншілікті реакциялар болмайды.

Содан соң пиролиз газдары Т-2 шынықтырғыш-буландырғыш агрегатта 400°C-ге дейін суыйды, онда олардың жылуы бу жылуын жасауға пайдаланылады. Т-2-ден газдар Е-1 аппаратына өтеді, оған температурасы 70°C жұтқыш май бүркіледі. Пиролиз газдары 180°C-ге дейін суыйды және әрі қарай өңделуге жіберіледі. Қондырғы құрамында жылуалмастырғыштан, пиролиз пешінен, шынықтырғыш камерадан, шынықтырғыш-буландырғыш агрегатпен және май бүркітін аппараттан тұратын бірнеше пеш агрегаттары болады.

Барлық пеш агрегаттарынан суытылған пиролиз газдары жалпы коллекторға (жинағышқа) біріктіріледі және К-1 біріншілікті ректификациялау колонналарын жууға бағытталады. К-1 төменгі жағында газдар күйе мен кокстен ауыр жұтқыш маймен жуылады, ал жоғары жағында ол жакка берілетін жеңіл жұтқыш майдың булануымен суыйды. Бұл кезде ауыр шайырдың конденсациясы болады. К-1-ден пиролиз газдары ХК-1 конденсатор-суытқыштарына түседі, онда жеңіл майлар мен буларының конденсациясы болады. С-1 сеператорында жеңіл май конденсаты мен су кейіннен газды компрессиялау және тазалау мен газ бөлу блоктарына баратын пиролиз газдарынан бөлінеді.

Ауыр жұтқыш май К-1-дің астынан Н-1 сораптамасына Ф-1 сүзгілеріне айдалады. Тазартылған май екі ағынға бөлінеді, оның бірі К-1-дің төменгі жағын суаруға бағытталады, ал екіншісі 70°C-ге дейін суытылады және Е-1-ге беріледі. Құрамында К-1-де ұсталған пиролиздің ауыр шайыры бар ауыр жұтқыш майдың бір бөлігі қоймаға немесе шайырды өңдеу бөліміне шығарылады.



27-сурет. Пиролиз қондырғысының көмірсутектік шикізат пиролиз блогының технологиялық сұлбасы:

I – шикізат (бензиндік фракция); II – пиролиздік газ компрессорға және тазартуға; III – жеңіл шайыр; IV – ауыр шайыр;
V – су буы; VI – жаңа жұтқыш май; VII – су тазартуға; VIII – суытқыш; IX – конденсат және қоректік су

Жеңіл май және су буының конденсаты С-1-ден аз ағынымен С-2-ге түседі, онда майдың конденсаттан бөлінуі болады. Құрамында пиролиздің жеңіл шайыры бар жеңіл май екі ағынға бөлінеді. Ағындардың бірі К-1 жоғары жағын суаруға қайтарылады, ал екіншісі К-2 буландырғыш колоннаға беріледі. К-2-де су буымен буландыру арқылы майдан С₄ және одан төмен жеңіл көмірсутектер аластатылады, олар кейін пиролиз газдарына қосылады. Жеңіл май К-2-нің астынан Н-3 сораптамасы арқылы қоймаға немесе пиролиз шайырын өңдеу блогына шығарылады.

С-2-ден су буының конденсаты көмірсутектермен ластанды, олардан тазарту үшін ол Ф-2 сүзгілеріне жіберіледі. Сүзгіден кейін конденсаттың бір бөлігі пиролиз газдарын суыту үшін шынықтырғыш камераға, ал артығы канализацияға жіберіледі.

Ф-2 сүзгісінде бөлінген құрамында су буының біраз мөлшері бар жеңіл көмірсутектер ХК-2-де конденсацияланады және С-5 сеператорында су және көмірсутектік фазаларға бөлінеді.

Үдерістің технологиялық режимі. Шикізаттың біршама түрлерінің пиролизінің оңтайлы режимі 2-кестеде берілген.

Тікелей айдау бензині (I) мен этан фракциясының (II) материалдық балансы [% (масс.) бойынша]:

	I	II
<i>Енгізілді:</i>		
Шикізат	100,0	100,0
<i>Алынды:</i>		
Метансутектік фракция	15,8	14,0
Этилен	24,5	50,0
Пропилен	15,0	1,0
Этанпропандық фракция	7,5	31,0
Бутиленбутadiендік фракция	12,2	2,0
Сұйық өнімдер (С ₅ және одан жоғары) . . .	25,0	2,0
жеңіл шайыр	(22,2)	-
ауыр шайыр.	(2,8)	-
Барлығы	100,0	100,0

Аппаратура. Түтікті пиролиздік реактор (пиролиз пеші) – қазіргі пиролиздік қондырғылардың негізгі реакциялық аппара-

ты. Түтікті реактордың басты артықшылығы – конструкциясының қарапайымдылығы, эксплуатациялық шығынның аздығы, жұмыс істеу тұрақтылығы.

Қондырғыдағы пиролиз пештерінің саны пештердің жеке қуаттылығы мен қондырғының өнімділігіне тәуелді болады. Мысалы, қуаттылығы 250 мың т/жыл шикізат бойынша пиролиз қондырғысында алты пеш болады, олардың әрқайсысында 77,5 т/сағ. шикізат пиролизденеді. Солай бола тұра қуаттылығы 1 млн т/жыл шикізат іріленген пиролиз қондырғысында небәрі төрт түтікті пеш болады, алайда олардың өнімділігі көп болады.

2-кесте

**Әртүрлі шикізаттың түтікті пештердегі
пиролизінің оңтайлы жағдайлары**

Шикізат	Режимі	Температура, °С	Жанасу уақыты, с	Су буының концентрациясы, %
Этан	Этилендік*	825-830	1,0	10
Пропан	Этилендік	800	1,0-1,5	15
	Пропилендік	775	1,0	15
Бутан	Этилендік	800	0,5-1,0	20
	Пропиленбутилендік	750	1,0	20
Газды бензин	Этилендік	780-800	1,0	20-50
	Пропилендік	750	1,0	20-50
Тікелей айдалған бензин	Этилендік	780-800	0,5-1,0	30-50
	Пропилендік	750	0,5	25
	Бутилендік	725	1,0	25

*Этилендік деп этиленнің максималды шығымын беретін пиролиз үдерісінің режимін айтады. Пропилендік деп пропиленнің максималды шығымын беретін режимді айтады және с.с.

Пиролиздік пеште реакциялық аймақтың көлемі шикізат өте аз уақытта қажетті тереңдікке дейін ыдырайтындай көлем болуы тиіс. Реакциялық иректеме радианттық камерада орналасқан, онда қыздыру бетінің жылукернеулігі максималды болатыны белгілі.

Пиролиз кондырғыларында әртүрлі конструкциядағы түтік-ті пештер колданылады:

- пеш табанының астына орналасқан конвекциялық секциясы және факельдік типтегі жандырғылары бар бір-камералық пештер;
- әрқайсысы қысқа-факельдік жандырғымен қыздырылатын екі оттық камерасы бар екікамералық пештер; бұл пештердің екі камераға ортақ конвекциялық камерасы және түтінді газдарды шығару үшін пеш көмекейлері болады;
- жалынсыз типті жандырғылары бар түтікті пештер; пештердің бір бағытты және екі бағытта сәулелендіру экрандары болады.

Екі бағытта сәулелендіру экрандары және жалынсыз типті жандырғылары бар пештің конструкциясы 28-суретте келтірілген. Пештің өнімділігі – 6-8 т/сағ. шикізат.

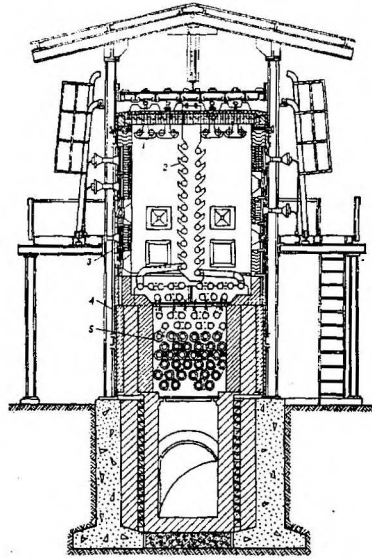
Бұл пештің радианттық бөлігіндегі жылу оттықтың жарықтандыру қабырғаларынан иректемеге беріледі.

Қабырғалар жалынсыз жандырғылардан жиналған. Әрбір жандырғы 20-25 отқа төзімді қыш блоктардан тұрады, әрбір блок 4-6 туннельден болады.

Жылыту үшін пайдаланылатын газ ауамен араластырылып туннельге беріледі, олардың ұзындықтары 10-15 см болады. Туннельдің пішіні конус тәрізді, газ онымен қозғалғанда құйындалып жылдам жанады. Жанған кезде туннельдің қабырғалары өте қызып, пештің оттығына жылу шығарады. Қызған қабырғалардың жылу беру қарқындылығы кәдімгі жандырғыдан жасалған факельдікінен 2-2,5 есе жоғары болады.

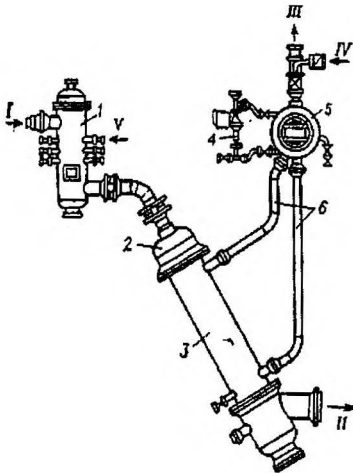
Жалынның жандырғылардан тұратын оттықтан кететін газдардың температурасы факельдік кондырғылардан тұратын пештердікінен 150-200°C артық болады.

Екіжақты сәулелендіретін экрандары бар пештерде радианттық секцияның түтіктері екі жақтан жылу алады және иректеменің бірқалыпты емес қызуы болмайды. Бұл пештерде жылулық кернеуі біржақты сәулелендіру пештерден әлдеқайда жоғары, 30-32кВт/м² орнына 40 кВт/м² болады.



28-сурет. Екі бағытта сәулелендіру экрандары бар
пиролиздік түтікті пеш:

1 – төбе экраны; 2 – екі жақты сәулелендіру экраны;
3 – панельдік жандырғылар; 4 – қанқа; 5 – конвекциялық камера



29-сурет. Шынықтырғыш-
буландырғыш агрегат:

I – пиролиз газы; II – газдар;
III – жоғары қысымды су буы;
IV – коректендіргіш су; V – үрлеу
сызығы (жолы). 1 – шынықтырғыш ка-
мера; 2 – буландырғыш бөліктің ал-
дыңғы камерасы;
3 – жылуалмастырғыш-буландырғыш;
4 – шығару камерасы; 5 – барабан-
бу жинағыш; 6 – судың циркуляциясы-
на арналған құбырлар

Шынықтырғыш-буландырғыш агрегат (29-сурет) түтікті кеңістігінде пиролиздік газ өтетін, ал түтіктер арасындағы кеңістікте аралық жылуалмастырғыш немесе арнайы даярланған химиялық тазартылған су берілетін түтікті жылуалмастырғыш болып табылады. Түтіктер аралық кеңістік барабанды бу жинағышы бар құбырлар арқылы қосылған.

Үдерісті автоматтандыру. Пиролиз қондырғылары үдерісті автоматтық түрде реттейтін құралдармен және жүйелермен жабдыкталған. Буландырғыш секцияда булардың қысымы қыздырылатын су буын қысым реттегіш арқылы жылуалмастырғыш-буландырғышқа автоматты түрде беріліп, бір қалыпты етіп ұсталынып тұрады. Пиролиз газдары пиролиз иректемесінің шығу жеріндегі пешке отын беруді өзгерту арқылы реттеледі. Пештің жүктемесі және шикізат құрамы өзгергенде пиролиз температурасын дер кезінде өзгерту өте маңызды. Қазіргі кезде хроматографтарды қолдану арқылы реттеудің сұлбалары енгізілуде. Шикізат құрамын хроматографиялық талдау негізінде автоматты түрде режим өзгеріледі. Пиролиз газының температурасына байланысты шынықтыруға су беру автоматты түрде реттеледі.

Пиролиз үдерісінің бұдан әрі дамуының келешегі. Жеңіл көмірсутектік фракциялардың және орташа (керосин-газойльдік) дистилляттарының түтікті пештердегі пиролизі қазіргі кезде төменгі олефиндік көмірсутектерді өндірудің ең сенімді және экономикалық тұрғыдан ұтымды тәсілі болып табылады. Түтікті пиролиз үдерісінің технологиялық дамытудың негізгі үдерістері келесілер:

- жеке (бірлік) қуаттылығы 1 млн тонна шикізат/жыл және одан да көп болатын қондырғыларды салуға көшу;
- жаңа жоғарыөнімділікті аппаратураларды – жоғары жылулық кернеуліктегі және иректеме ұзындығы бойынша аймақтық реттейтін пештерді қолдану;
- үдеріс температурасын 840-870°C-ге дейін үлкейту және жанасу уақытын 0,2÷0,4 с-қа дейін азайту арқылы үдеріс селективтілігін (талғамдылығын) арттыру;
- пиролиз өнімдерінің барлығын кешендік пайдалану – пиролиз шайырынан оларды әрі қарай пайдалану мақсаты-

мен ароматтық көмірсутектерді, дивинилді, изопрендi, циклопентадиендi бөлiп алу;

- шикiзат базасын кеңейту – бензин рафинаттарды кең қолдану, керосингазойльдік фракцияларды пиролиздеуге көшу.

Этилен мен пропилендi түтіктi пештерде пиролиздеп алу әдiсiнiң артықшылықтарымен қатар, бiрқатар кемшiлiктерi де болады. Пештердi конструкциялау үшiн жоғары легирленген болаттарды көп мөлшерде қолдануға тура келедi, пештiң түтіктерi бұзылмас үшiн пиролиз температурасын 900°С-ден артық көтеруге болмайды, түтіктi пиролиз қондырғыларында түтіктердiң жылдам кокстенiп қалмауын болдырмау үшiн шикiзаттың ауыр түрлерiн өндеуге болмайды.

Сондықтан бүкiл әлемде ғылыми, жобалық және өнеркәсiптiк ұйымдардың назары пиролиздiң жаңа әдiстерiн жасауға аударылуда. Ауыр дистилляттарды, қалдық өнiмдердi және шикi мұнайды өндеуге мүмкiншiлiк беретiн модификациялар ерекше қызығушылық тудырады. Ауыр құрамдастар және мұнай пиролизiнiң жаңа тәсiлдерi реакторға жылу әкелу тәсiлi бойынша ерекшеленедi. Пиролиздiң жаңа үдерiстерiнiң төмендегiдей типтерi болады:

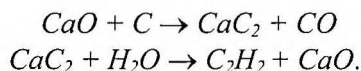
- терможанасу үдерiстерi;
- аса ысыған су буымен пиролиздеу;
- тотықты пиролиз;
- плазмадағы пиролиз.

Терможанасу пиролиз үдерiстерi өз тарапынан екi топқа бөлiнедi. Бiрiншi топқа iрiтүйiршiктелген жылу тасымалдағыш қолданылатындар жатады. Екiншi топқа ұнтақтәрiздi жылутасымалдағыш пайдаланылатын үдерiстер жатады.

Барлық терможанасу пиролиз үдерiстерiне ортақ нәрсе – арнайы аппаратта қыздырылатын жылу тасымалдағыштың болуы. Содан соң қыздырылған жылуалмастырғыш реакторға тасымалданады, онда пиролизденетiн шикiзатпен жанасады. Жылутасымалдағышқа жоғары жылусыйымдылық, механикалық және термиялық мықтылық, төменгi аброзивтiк қабiлеттiлiк сияқты талаптар қойылады. Жылутасымалдағыш ретiнде шамот, кокс, кварцтық құм және т.б. қолданылады.

2.1.1.2. Ацетиленді өндіру

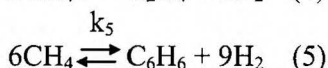
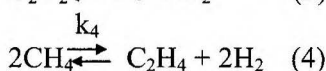
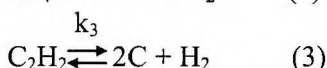
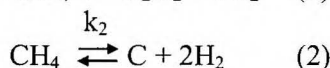
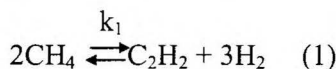
Ацетиленді алудың өзінің мәнін қазіргі кезге дейін жоғалтпаған бірінші өнеркәсіптілік тәсілі – оны кальций карбидімен алу:



Кальций карбидін өндірудегі барлық шығындардың негізгі бөлігін өте жоғары температурада (1900-1950°C) эндотермиялық реакция жүруін қамтамасыз ететін электр энергияға кететін шығын құрайды.

Қазіргі кезде ацетиленді алудың негізгі тәсілі метанды және табиғи газды пиролиздеу болып табылады.

Метан пиролизінің термодинамикасы. Ацетилен түзілуі үшін оңтайлы температураны метан пиролизі кезінде жүретін реакциялардың әртүрлі температуралардағы тепе-теңдік конверсиясының шамаларын салыстыра отырып, термодинамикалық тұрғыдан анықтауға болады. Олардың негізгілері:



3-кестеде ацетиленді метаннан пиролиздеп алғандағы жүретін үш негізгі реакцияның кейбір термохимиялық және термодинамикалық сипаттамалары көрсетілген. Бұл мәліметтерден температураны үш аймаққа бөлуге болады: 1000°C-ден төмен, онда метан толық дерлік C-мен H₂-ге ыдырайды; 1200-2000°C, онда метанның ацетиленге конверсиясы едәуір болуы мүмкін және

2000°C-ден жоғары, онда ацетилен конверсиясының теориялық тұрғыдан өте жоғары болады.

3-кестеден қолданыстағы өнеркәсіптік қондырғылардағы жұмыстық температуралар аймағында 1500-1600°C метан пиролизі реакциясының тепе-теңдік өнімдері негізінен көміртек және сутек болу тиіс. Іс жүзінде солар реакцияның негізгі өнімдері болады, егер оның уақыты тепе-теңдік үшін жеткілікті болса, (1) және (2) реакцияның берілген температуралардағы салыстырмалы жылдамдықтары тепе-теңдікке жеткенше реакциялық қоспада ацетиленнің едәуір концентрациясы және оған сәйкес бос көміртектің (күйенің) аздаған мөлшері ғана болады. Ацетиленді алудың нақты үдерістерінде түзілген ацетиленді сақтау және күйе түзілуін өте азайту үшін метанды жылдам жоғары температураға дейін қыздыру, ал алынған реакциялық қоспаны жылдам суыту (шынықтыру, тоназыту) керек. Іс жүзінде реакция аймағында реакция температурасы 1500-1600°C болғанда, метанның болу уақыты – 0,01 секунд.

3-кесте

Метаннан ацетилен алғандағы жүретін кейбір реакциялардың термодинамикалық және термодинамикалық сипаттамалары

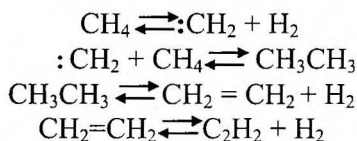
$2\text{CH}_4 \xrightleftharpoons{K_1} \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$		$\text{CH}_4 \xrightleftharpoons{K_2} \text{C} + 2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2 \xrightleftharpoons{K_3} 2\text{C} + \text{H}_2$
$(\Delta H_{298} = 91 \text{ ккал/моль};$ $\Delta G = 96\,290 - 64,7 T \text{ кал/моль};$ $1220^\circ\text{C-де } \Delta G^\circ = 0)$		$(\Delta H_{298} = 20,4 \text{ ккал/моль};$ $\Delta G^\circ = -21470 + 26,0 T \text{ кал/моль};$ $552^\circ\text{C-де } \Delta G^\circ = 0)$	$(\Delta H_{298} = -54 \text{ ккал/моль};$ $\Delta G^\circ = 53\,350 - 12,7 T \text{ кал/моль};$ $3923^\circ\text{C-де } \Delta G^\circ = 0)$
Температура, °C	CH ₄ -тің C ₂ H ₂ -ні конверсиялау дәрежесі, %	Тепе-теңдік концентрациялар, %	
		H ₂	C ₂ H ₂
500	0,00	100	0
1000	4,84	100	0
1500	66,00	99,98	0,02
2000	99,90	99,92	0,08
3000	99,99	94,80	5,20
5000	100	42,50	57,50

Метан пиролизінің механизмі. Босрадикалдық механизм жалпыға бірдей қабылданған. Метан пиролизінің өнімдерінде $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CH}_2$ және $\cdot\text{CH}$ радикалдары байқалған.

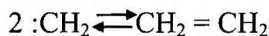
Бос радикалдар арқылы метаннан үш байланыспен байланысқан екі көміртек атомынан тұратын ацетилен қалайша түзілуін түсіндіру үшін көптеген сұлбалар ұсынылды. Олардың ішінде алдымен этан түзіледі деген пікір бойынша екі механизм қабылданған.

1-механизм

Бұл сұлба бойынша метилен ($\cdot\text{CH}_2$) радикалынан алдымен этан түзіледі, содан соң дегидрлеу реакциясы нәтижесінде этилен түзіледі, этилен әрі қарай ацетиленге дейін дегидрленеді:

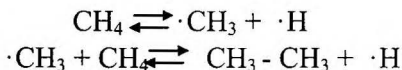


Этилен екі метилен радикалынан да түзілуі мүмкін:



2-механизм

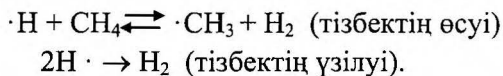
Екінші сұлба бойынша этан реакцияның алғашқы кезеңдерінің бірінде пайда болған метил радикалдарының реакциясының өнімі болып табылады:



Этан сондай-ақ екі $\cdot\text{CH}_3$ радикалынан түзілуі де мүмкін:



Мынадай реакциялар да болуы мүмкін:



Ацетилен, бірінші сұлбадағыдай, этаннан және аралық этиленнен де дегидрлеу реакциясының нәтижесінде түзіледі.

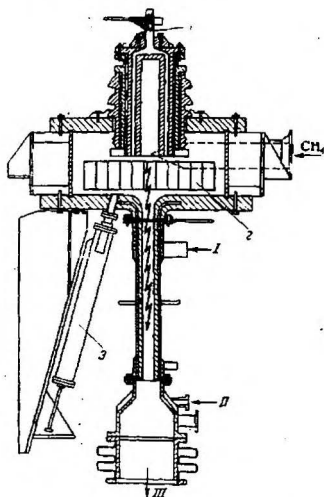
Ацетилен өндірудің өнеркәсіптік үдерістері. Ацетиленді алудың өнеркәсіптік үдерістерін жүзеге асырғанда негізгі қиыншылық – жылудың көп мөлшерін жылдам және бірқалыпты тарату. Ол ацетиленге инверсияланудың жарамды дәрежесіне жету үшін жоғары температураларды қолдану қажеттілігімен байланысты. Басқа мәселе – реактордан шығатын газдарды күрт суыту қажеттілігі; оны ацетиленнің ыдырауын тоқтату мақсатымен жүргізеді, ол салыстырмалы түрде оңай шешіледі. Әдетте, ыстық газдар ағынына суды бүркіді. Технолог шешуге тура келетін соңғы мәселе – газдардың құрамында аз концентрацияда (7-13% көлем) болатын ацетиленді бөліп алу және тазарту. Ацетиленді осы пиролиз газдарынан жарамды еріткіштерімен селективті жұтқызу арқылы бөледі, сосын әрі қарай қыздыру арқылы немесе басқа жолдармен бөліп алады. Селективті еріткіш ретінде су қолданылған болса, кейіннен басқа селективтілігі жақсы еріткіштер: N-метилпироллидон, ацетон, диметилформаид, диметилсульфоксид қолданды.

Қажетті жылуды жеткізу тәсілі бойынша метан пиролизінің өнеркәсіптік үдерісінің келесі түрлері белгілі: пештердегі (регенеративті пештер көмегімен қыздыру) пиролиз, электрлік доғадағы пиролиз және автотермиялық пиролиз (дербес жандыру көмегімен қыздыру). Олардың біріншісі – метанды пештерде пиролиздеу қазіргі кезде сирек қолданады.

Электрлік доғадағы пиролиз (электрпиролиз). Электрдоғалық пештерде жүргізілетін метанның электр пиролизі 1940 жылдан бастап өнеркәсіптік мәнге ие болды. Метанды вольт доғасы арқылы екі металл электродтарының арасынан өткізеді. Кернеуі шамамен 8000 вольт тұрақты тоқты пайдаланады. Газдың доға арқылы өту жылдамдығы – шамамен 1000 м³/с; доғаның температурасы – шамамен 5000°С, ал оған дейін газ қыздырылатын температура – шамамен 1600°С. Шығатын газдарды лезде су бүркіп суытады (150-200°С-ге дейін).

30-суретте метанның электрпиролизіне арналған реактор бейнеленген. Реактор болаттан жасалған және цилиндр пішінді болады. Метан жоғарғы, ең кең бөлігіне кіреді, онда желдеткіш және мыстан жасалған жоғарғы кернеудің электроды болады. Соңғысы реактордың корпусынан қыш массасы арқылы оқшаулап және «көйлек» арқылы суытылады. Реактор корпусы-

ның төменгі жағы жерге тартылған және екінші электрод болып саналады. Енгізетін метанның турбуленттік ағынының нәтижесінде (желдеткіш) электрлік доға екінші электродпен әртүрлі ағын арқылы жанасып қозғалмалы болады. Метанның ацетиленге айналуы 50%-ға дейін жетуі мүмкін. Доғалық пештен алынатын газда шамамен 13% (көл) ацетилен, 45% сутек, шамамен 1% этилен, ыдырамаған метан, күкіртті сутектің, көгертікші қышқылдың, көміртек оксидінің және басқа да сіңбелердің аздаған іздері (мөлшері) болады.

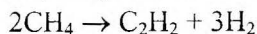
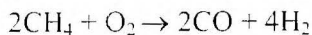


30-сурет. Метанның электр крекингісіне арналған реактор:
 1 – жоғарғы электрод; 2 – желдеткіш;
 3 – жандыруға арналған қосымша электрод; I және II – су;
 III – реакция өнімдері

Пиролиз нәтижесінде 100 кг метаннан немесе шамамен 80% метаны бар табиғи газдан 45 кг 97%-дық ацетилен, 9,2 кг 98%-дық этилен, 5,13 кг күйе және 13 кг 98%-дық сутек алуға болады. Электрэнергияның тазартылмаған ацетиленге есептелген шығыны – шамамен 9 кВтс/кг.

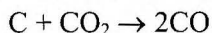
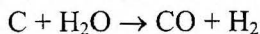
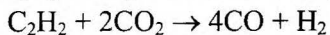
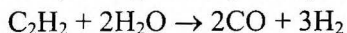
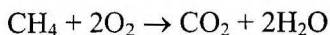
Автотермиялық пиролиз. Бұл үдерісті парциалдық тотықтыру, толық емес жану немесе термототықтырғыш пиролиз деп те атайды. Бұл әдіс метанның (немесе басқа көмірсутектік шикізаттың оттекті жеткіліксіз бергенде) жану жылуының (ішкі жандыру) есебінен қыздыруға негізделген.

Метанның автотермиялық пиролизі жағдайларында келесі реакциялар жүретіндіктен:



өнімдер әрқашан да ацетиленнің, көміртек оксидінің және сутектің қоспасы болып табылады.

Жоғарыда көрсетілген реакциялардан басқа автотермиялық пиролиз кезінде келесі реакциялар да жүруі мүмкін:



Ацетилен түзілуінің жиынтық реакциясын мынадай түрде көрсетуге болады:

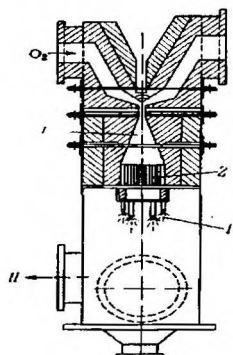


1500°C-ден төмен болмайтындай температураға жеткізу тиіс болғандықтан үдерісті технологиялық рәсімдеуге мұның кейбір шектелімдері болады. *Біріншіден*, таза оттекті пайдалану қажет, өйткені ауада болатын азот метанды жандырғандағы біраз жылуды жұтады және химиялық реакцияларға қатысуы мүмкін. *Екіншіден*, максималды температураға жетуді жеңілдету үшін газды алдын ала қыздыру керек. Алайда шикізатты алдын ала қыздырудың дәрежесі метанның крекингілеуі басталатын температурамен және тұтанудың ертерек иницирлену қауіптілігімен шектелген. Бастапқы газ қоспасында оттектің метанға көлемдік қарым-қатынасы 1:2 болады.

31-суретте өнеркәсіптік қондырғы типтерінің бірі көрсетілген. Толық емес жандыру қондырғысының пиролиз секциясы, негізінен, алдын ала қыздырылған метан мен оттектің ағындарын араластыратын және жағатын жандырғы болып табылады, одан соң жану өнімдері өте жылдам суытумен «шынықтырылады».

Алдын ала тұтануды болдырмау үшін араластыру аймағында қыздыру дәрежесі, әдетте, шамамен 600-700°C температура-сымен шектеледі. Осы мақсатпен жалын араластыру аймағына қайта кетпес үшін арнайы жандырғы блогы қолданылады. Араластыру аймағы және жандырғы блогы арқылы газды беру жылдамдығы жалынның қайтарылып кетуін болдырмайтын-дай етіп таңдалынады.

Реакциялық газы шынықтыру жану аймағынан кейін тікелей өте тозандалған суды бүрку арқылы жүргізіледі.



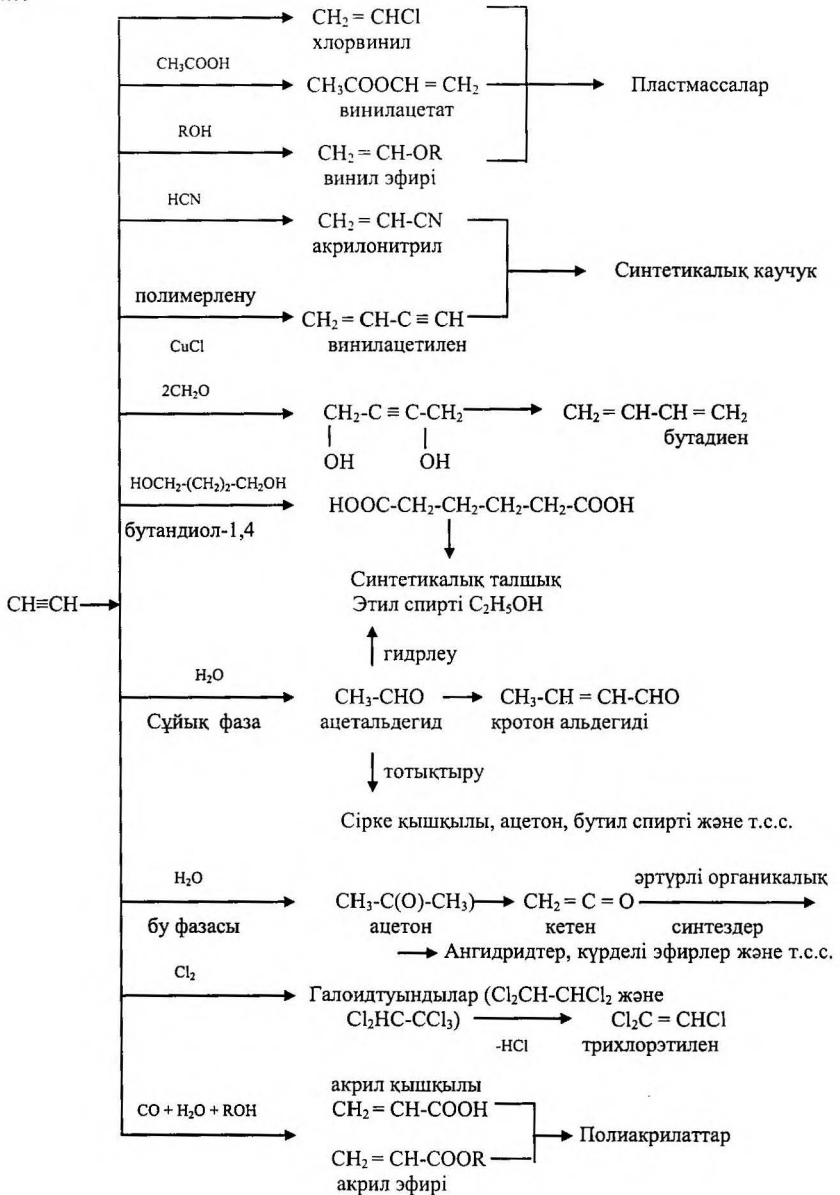
31-сурет. Ацетиленді метаннан толық емес жандыру арқылы алуға арналған реактор:
1 – араластырғыш камерасы;
2 – жалынды таратуға арналған құрылғы; I – суытқыш су;
II – реакцияның газдары

Пиролиздің «шынықтырылған» газдарының құрамы мына-дай болады:

	<i>Көлемдік, %</i>
Ацетилен	8,0
Көміртек (IV) оксиді	3,5
Көміртек (II) оксиді	26,0
Метан	5,0
Сутек	56,0
Оттек	0,1
Жоғарғы ацетилендік көмірсутектер және басқа өнімдер	1,0

Осылармен қатар сондай-ақ күйенің аздаған мөлшері түзіледі, оларды ішінара суытқыш су арқылы кетіреді.

Қондырғы $\sim 1500\text{ м}^3/\text{сағ.}$ метанды жібере алады; ацетиленнің шығымы 25-31% болады.



Ацетилен негізіндегі өнеркәсіптік синтездер

Пиролиз газы ондағы шайыр мен күйенің тозаңданған бөлшектерінен тазартылады, содан соң жоғарғы ацетилендік көмірсутектер бөлініп алынады. Ацетилен селективті еріткішпен сорбцияланады, ол үшін, әдетте метилпирролидон пайдаланылады. Сорбцияланбаған газдар олардан еріткіштерді бөліп алу үшін шайылады (жуылады). Абсорберден шыққан ацетиленмен қаныққан еріткіш стабилизацияланады, яғни өте нашар еритін құрамдастардан босатылады, содан соң буландырғыш колоннаға түседі, ол жерде одан ацетиленді бөліп алады.

1 т ацетиленді өндіру үшін шамамен 4,2 т метан және 5 т оттегі қажет болады. Бұл кезде қосымша өнім ретінде 2:1 қатынаспен негізінен сутек пен көміртек оксидінен тұратын 5 т газ түзіледі. Осы ілеспе газды (синтезгазды) аммиак пен метанолды синтездеуге пайдалануға болады. Сонымен, қондырғы ацетилен мен синтезгазды өндіру үшін қолдануға болады.

Ацетиленнің өнеркәсіптік қолданылуы. Егер бұрын ацетиленді автогендік пісіруге қолданса, қазіргі кезде оның 50%-ынан артығын химиялық өнімдер өндіру үшін шикізат ретінде пайдаланады.

Ацетиленнен алынатын негізгі өнімдер мономерлер (хлорлы винил, винилацетат, акрилонитрил, винилацетилен, винил эфирлері) болып табылады. Олар пластикалық массалар, синтездік талшықтар және каучуктер өндіру үшін шикізат болады; көптеген оттегіқұрамды өнімдерді (спирттер, күрделі эфирлер, қышқылдар, кетондар) алу үшін пайдаланатын ацетальдегид; еріткіш ретінде қолданылатын хлортуындылар (хлорэтилендер). Жоғарыда көрсетілген сұлбада ацетилен негізіндегі өнеркәсіптік синтездер көрсетілген.

2.1.1.3. Күйені өндіру

Күйенің құрылысы және қасиеттері. Күйе – көмірсутектердің немесе кез келген органикалық заттардың толық емес жануының немесе термиялық ыдырауының қатты жұқадисперстік көміртектік өнімі. Бастапқы шикізат және алыну тәсіліне байланысты өзінің қасиеттері бойынша күйе өзгешеленеді. Күйе аморфтық көміртек пен графит арасындағы аралық псевдокристалдық сфералық типтегі бөлшектердің шамасымен (10-нан 500 мкм-ге дейін) өзгешеленетін құрылымы болатын таза көміртек

болып табылады. Дисперстілік дәрежесі күйенің әртүрлі сорттарының құндылығын анықтайды.

Күйені өндірудің үш негізгі үдерісі бар: арналық (каналдық) және пештік үдерістер, олар шикізаттың толық емес жануына негіздеген және термиялық үдеріс, онда термиялық ыдырау пайдаланылады. Әрбір үдеріс өзіне сәйкес күйеге белгілі бір түр немесе класс береді: газ тәрізді шикізаттан арналық күйе, пештік күйе және термиялық күйе. Мәні аз болатын толық емес жандырудан күйе өндірудің тағы екі тәсілі бар: шамдық және ацетилендік күйе өндіру үдерістері. Өнеркәсіпте күйенің әртүрлі түрлері (типтері) мен сорттарының миллиондаған тоннасын шығарады. Әрбір фирма күйені өзінің фирмалық атымен шығарады. Әртүрлі типтегі күйелер бір-бірімен физикалық та, химиялық та қасиеттері бойынша ерекшеленеді. 4-кестеде «Кэбот блэкс» фирмасы шығаратын күйенің бірқатар сорттарының қасиеттері: бөлшектердің шамасы, азотты адсорбциялауы бойынша меншікті беті және сулы күйе суспензиясының рН-ы берілген.

4-кесте

Күйе сорттарының қасиеттері

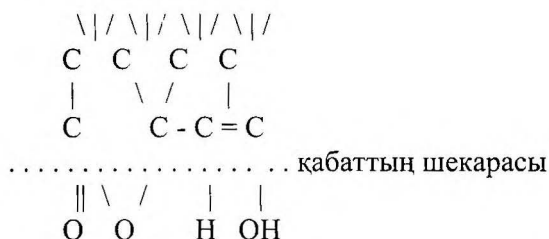
Күйе сорттарының атауы	Күйенің физикалық қасиеттері						
	Шартты белгілері	Бөлшектердің диаметрлері, мц	Меншікті ауданы, м ² /г	Майдың абсорбциясы, мл/г	Күл, %	Сулы суспензияның рН-ы	Ұшқыш заттар
1	2	3	4	5	6	7	8
Күйенің арналық сорттары							
Сферон С	СС	23	225	1,14	0,05	4,6	4,5
Сферон 4	НРС	24	140	1,10	0,05	4,5	4,5
Сферон 6	МРС	26	120	1,06	0,05	4,7	5,0
Сферон 9	ЕРС	29	100	1,02	0,05	3,8	5,2
Сұйық шикізаттан пештік күйе							
Вулкан 9	SAF	19	110	1,51	0,54	8,5	1,5
Вулкан 6	ISAF	23	108	1,37	0,50	9,3	1,0

1	2	3	4	5	6	7	8
Вулкан З	HAF	28	65	1,30	0,48	9,0	1,6
Вулкан С	CF	23	132	1,41	0,35	8,4	1,3
Вулкан SC	CF	21	200	1,50	0,55	8,0	1,6
Стерлинг SO	FEF	41	40	1,35	0,57	9,0	0,9
Стерлинг V	GPF	51	25	1,09	0,47	9,1	0,9
Газдың пеш күйесі							
Стерлинг 99	FF	39	65	1,12	0,40	9,5	0,9
Стерлинг L	HMF	60	30	0,85	0,50	9,9	0,8
Стерлинг S/	SRF	80	20	0,77	0,40	9,3	0,8
Пеллетекс							
Стерлинг NS/	SRF	80	25	0,71	0,27	9,8	0,8
Термиялық күйе							
Стерлинг MT		472	6	0,35	0,25	8,5	0,5
Стерлинг MT NS		472	6	0,34	0,27	8,7	0,4
Стерлинг FT		179	15	0,41	0,45	8,9	0,5

Күйенің әртүрлі сорттары бір-бірінен тек шамасымен ғана емес, сондай-ақ бөлшектердің таралуымен де өзгешеленеді. Күйедегі жеке бөлшектер бірігіп, тармақталған үшөлшемдік тізбектер түрінде агрегаттар түзуі мүмкін, бұл агрегаттар «екіншілікті құрылым» түзеді. Күйенің барлық бөлшектері өлшемі шамамен 20E графиттік тордың параллельді тегіс қабаттарын береді. Торлардың 3-5 қабаттары қалыңдығы шамамен 12E элементарлы кристаллит түзеді. Әрбір кристаллиттегі графит қабаттары шамамен бір-біріне параллель болып орналасқан, алайда олардың жалпы нормаліне байланысты ретсіз бағытталған. Қабаттар өзара Ван-дер-Ваальс күштерімен байланысқан, олардың арасындағы қашықтық кристалдық графит торындағыдан көбірек болады.

Күйенің құрамында 88-ден 99,3%-ға дейін көміртегі, 0,4-тен 0,8%-ға дейін сутегі және 0,3-тен 17%-ға дейін оттегі болады. Сутегі пен оттегіні күйеден «ұшқыш» зат ретінде 1000°C-ге дейін оттегінің қатысуынсыз қыздыру арқылы кетіреді; бұл кезде сутегі сутегі молекуласы түрінде, ал оттегі CO және CO₂ түрінде бөлінеді. Сутегіні біріншілікті көмірсутектік молекуланың қалдығы деп есептейді, ол графиттік тордың құрамына кіреді.

Сутегіге керісінше оттегі кристалдык торға енбейді, алайда хемосорбция нәтижесінде күйе бетінде болады. Оттектің кейбір мөлшері күйеге оны алу үдерісі кезінде енеді, бірақ оның көбірек бөлігі әрі қарай тотықтырып өндеуде арнайы енгізіледі. Оттек көміртектоттек кешенінің құрамына кіреді, бірақ оның құрылымы әлі анықталмаған. Кешендерді (комплекстер) лактондар түрінде болады деп болжанады, сондай-ақ фенолдың құрылымдары да болады. Көміртек қабатының шекарасында орналасқан осындай кешенді келесідегідей етіп көрсетуге болады:



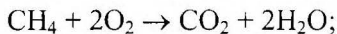
Күйеде ұшқыш заттардың болуы (шамамен 1%-дай пештік күйеде, 5-тен 17%-ға дейін арналық күйеде) резенке, типографиялық бояу және басқа бояғыштарға арналған толықтырғыштар өндіруде қолданылатын күйенің қасиеттеріне едәуір әсер етеді. Ұшқыш заттардың мөлшері артқан сайын сулы-күйе суспензиясының рН-ы төмендейді, бояулардың аккыштығы нашарлайды және каучукты вулкандау жылдамдығы төмендейді.

Сонымен, күйенің өнеркәсіптік сорттары әртүрлі физикалық және химиялық қасиеттер көрсетеді. Көп жағдайда күйе графитке жақын, алайда өндіру кезінде резенкенің және бояғыштардың құрамына күйе қосатындықтан олардың қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. Күйе сілтілердің, қышқылдардың және басқа химиялық реагенттердің әсерлеріне төзімді болады, майлар мен органикалық еріткіштерде ерімейді, жарықтың, ауадағы оттектің, жоғары және төмен температуралардың әсеріне тұрақты, сезімталдығы аз.

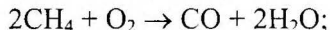
Жалындардағы күйенің түзілуі. Көміртектік шикізаттың толық емес жанғанында күйе шикізаттың (шала жанғандағы ацетилен алу үдерісіне ұқсас) термиялық ыдырау кезінде де, көмірсутектің шала (толық емес) тотығуы реакциясында түзілетін СО-ның ыдырауынан да түзіледі.

Метанның жағдайында:

жану реакциялары

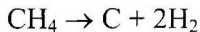


$$\Delta H = -212 \text{ ккал/моль}$$

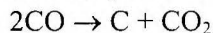


$$\Delta H = -6,1 \text{ ккал/моль}$$

күйе түзілу реакциялары

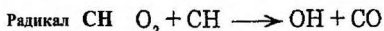
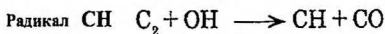
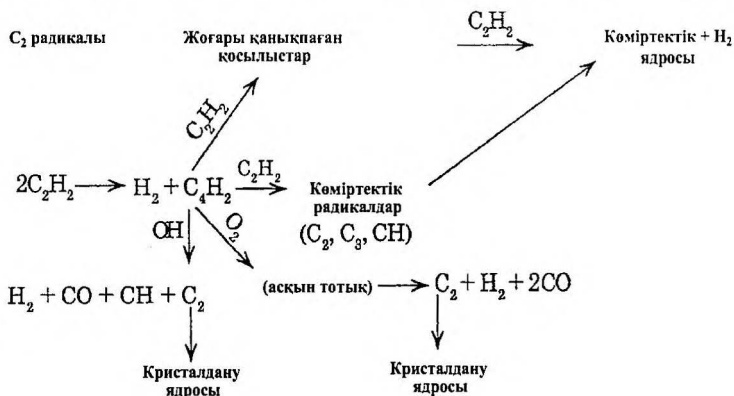


$$\Delta H = 20,4 \text{ ккал/моль}$$



Қазіргі кезде көмірсутектерді оттеkte немесе ауада жандырғанда күйенің түзілуі бөлшектерінің өсу механизмі туралы үш гипотеза бар: *термиялық ыдырау теориясы, полимерлену және конденсациялану теориясы, радикалдардың конденсациялану теориясы.*

Термиялық ыдырау теориясы бойынша көміртек бөлшектері көмірсутектік молекулалардың жалын аймағында термиялық крекингілеуінен алынатын ацетилен сияқты өнімдерден түзіледі.

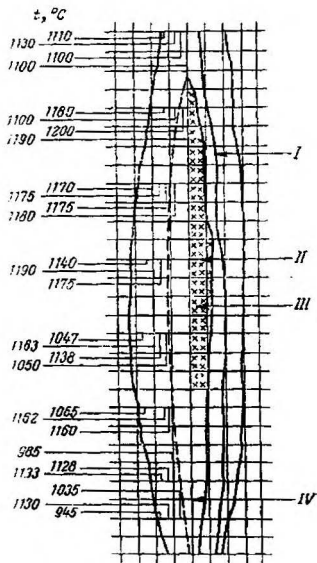


Полимерлену және конденсациялану теориясы бойынша пиролиз кезінде көмірсутектер кейіннен бірігіп көміртек беретін майда молекулаларға ыдырамайды, керісінше ірі молекулаларға

полимерленеді, олар күйе бөлшектерінің туыптектері болып табылады. Метанның пиролиз кезінде шайыр тамшыларының пайда болуы осы гипотезаны растайды.

Радикалдардың конденсациялану теориясы бойынша пиролиз кезінде көміртектің пайда болуы бос радикалдардың $\cdot\text{CH}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{C} - \text{C}$: түзілуінен және C_2 радикалдарының конденсациялануынан болады. C_2 радикалдары ацетиленнен диацетилен C_4H_2 түзілу сатысы арқылы жүреді деп есептеледі. Жоғарыда осы реакциялардың және көміртектің (күйе) кристалдану ядросының түзілу сұлбасы берілген.

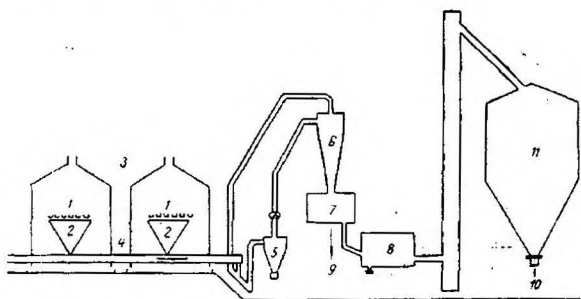
Күйелердің өндіру үдерістері термиялық күйеден басталады, ламинарлық және турбуленттік диффузиялық жалынында көмірсутектерді шала (толық емес) жандырудан тұрады. Жалындағы күйе жанудың сыртқы түссіз көміртек екі оксидінің балқыған қабатынан оқшауланған ішкі тотықсыздандыру аймағында (жалынның ортасында) түзіледі; жану атмосфералық ауаның осы қабат арқылы диффузиялануынан болады. Әртүрлі аймақтардың және оларға сәйкес температуралар кәдімгі пішінді жалын үшін 32-суретте көрсетілген.



32-сурет. Кәдімгі пішінді жалын үшін жану аймақтарының және оларға сәйкес температуралардың таралуы:
 I – жаркылдамайтын облыстағы максималдық температурасы аймағы;
 II – жаркылдаудың басталған аймағы;
 III – көміртекті қабатталу аймағы;
 IV – жанбаған газ

Термиялық күйені өнеркәсіпте көмірсутектік шикізатты қосымша 800-1000°С-ге дейін қыздырып, термиялық ыдырату арқылы алуға болады.

Күйе өндірудің өнекәсіптік үдерістері. Арналық (каналды) үдеріс. Бұл үдеріс сұлба түрінде 33-суретте көрсетілген. Табиғи газ қыш жандырғыларының тар саңылауларында жандырылады, олар диффузиялық жалындар түзіп суық тұндырғыш металл беттеріне соқтығысады. Олар пішіні бойынша төбе жабатын қаңылтырдан 20-25 см арналар (арналық үдеріс аталуы да осыдан) болып табылады. Бұл беттер жайлап жандырғының үстінен қозғалады және күйені жинайды. Күйе үлкен қабылдағыштардың жоғары жағында бекітілген қырғыштармен арналардан кетіріледі. Жандыруға ауа табиғи ағынмен келеді, оның берілуі түтік шығатын жерлердегі және ауа жеткізетін қуыстардағы жапқыштардың көмегімен реттеледі. Күйе тұндырғыш беттен шанаттарға қырылып түсіріледі және шнектің көмегімен оттек камерадан пневматикалық конвейерге, содан соң елеуіштік сеператор арқылы циклондық коллекторға беріледі. Коллектордан шығар жерде күйенің тығыздығы шамамен 64 кг/м³ болады, алайда жеткізушілерге жүкті тиеу үшін механикалық өңдеумен күйені 190-400 кг/м³-ке дейін тығыздау керек.



33-сурет. Күйені өндірудің арналық үдерісі:

- 1 – күйе жинайтын арналар; 2 – бункер; 3 – жану камералары;
- 4 – шнек; 5 – сеператор; 6 – циклон; 7 – араластырғыш;
- 8 – түйіршіктерге арналған барабан; 9 – түйіршіктенбеген күйе;
- 10 – түйіршіктенген күйе; 11 – койма

Литографтық бояу алу үшін оның толықтырғыштық жоғары концентрациясында аққыштығы жақсы және қара көк түсті бо-

луы керек, стандарттық арналық күйе ауада қосымша тотықтырылады. Күйе U тәрізді темір науа арқылы 300-450°C-де атмосфералық ауа қатысында жіберіледі. Күйе бетінде хемосорбцияланған оттеппен бірге ұсталынған ұшқыш заттар күйенің шығымы аздап төмендегенде кәдімгі мәнінен 5% максималдық мәніне дейін 18%-ға артады.

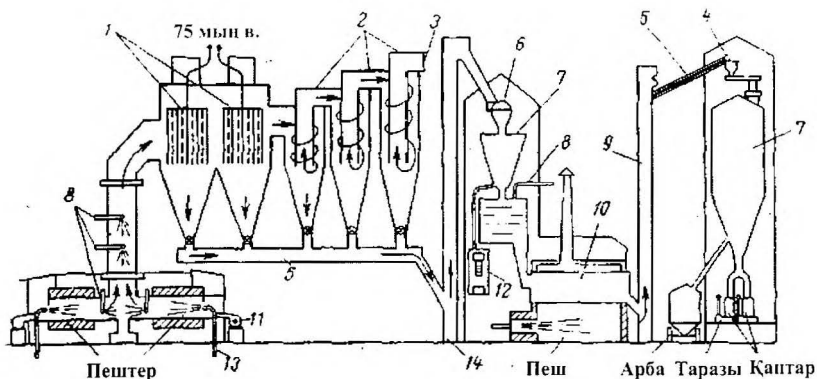
Сонымен, арналық күйенің әртүрлі сорттарының бөлшектер шамалары 50-ден 350 Å-ге дейін, ал ұшқыш заттардың мөлшері 5-тен 17%-ға дейін өзгеруі мүмкін. Арналық күйе өнеркәсіптің резеңке, лакбою және полиграфиялық салаларында пайдаланылады.

Осы үдеріс көмегімен 1 м³ этаннан 16-30 г күйе алуға болады, ол теориялық мөлшердің (533 г) тек 35%-ы болады. Сондықтан осы тәсілмен алынған күйе сапасының жоғары болуына қарамастан сапасы азырақ өнім беретін, бірақ шығымы көп пештік үдерісі кең таралуда.

Күйе өндірудің неутік үдерісі. Бұл үдерісте бастапқы шикізат ретінде газ күйіндегі көмірсутектерді де, сұйық көмірсутектерді де пайдалануға болады. Соңғылары ретінде ең жарамдылары – мұнайлы жоғары ароматтанған қалдық майлар. Қазіргі кезде шығарылатын барлық күйенің жартысынан көбі сұйық көмірсутектік шикізатты пайдаланатын пештік үдерістің үлесіне келеді. Үдерісте арналық үдерістегідей ламинарлық дифференциалдық жалын пайдаланылады, бірақ шала (толық емес) жану ығысуды жақсы бақылайтын жағдайларда (максималдық турбуленттілікте) жабық кеңістікте жүреді. 34-суретте әрі газды, әрі сұйық шикізатты жұмыс істейтін пештік күйе өндіруге арналған қондырғы көрсетілген.

Газ-күйелік қоспа пештен вертикалдық суытқыштың төменгі жағына беріледі, онда ол сумен 1300°C-ден 200°C-ге дейін жылдам суытылады, содан соң ұстап алу жүйесіне жіберіледі. Аэрозольден күйені бөліп алу – циклондар (онда ірі бөлшектер механикалық түрде бөлінеді), электрсүзгілер, магниттік сеператорлар (темір окалина бөлшектерін кетіру үшін) және шарлы диірмендер (күйені тығыздау үшін) пайдаланылатын күрделі операциясы.

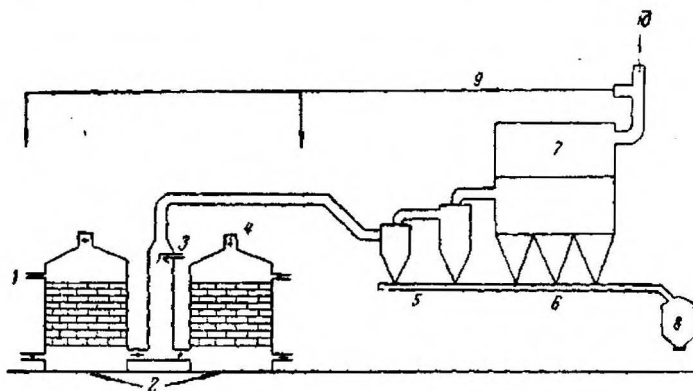
Арналық үдерісіне қарағанда пештік үдеріс өнімнің шығымын көбірек береді – 140-160г/м² метан (теориялықтың ~25-30%-ы).



34-сурет. Пештік күйе алуға арналған құрылғы:

- 1 – электрстатикалық тұндырғыштар; 2 – циклондар, 3 – сормажелдеткіш;
 4 – магниттік сеператор; 5 – транспортер; 6 – шар диірмені; 7 – қороб;
 8 – суды енгізу; 9 – элеватор; 10 – кептіргіш камера; 11 – ауа үрлегіш;
 12 – буып-түю; 13 – шикізат (сұйық көмірсутектер) инжекторы; 14 – көтергіш

Термиялық үдеріс. Күйені алудың термиялық үдерісінің ерекшелігі бұл жағдайда күйенің түзілуі шикізаттың, әдетте табиғи газдың, тікелей термиялық ыдырауынан болады (35-сурет). Үдеріс периодты түрде істейтін пештерде жүзеге асады.



35-сурет. Күйе өндірудің термиялық үдерісі:

- 1 – газ; 2 – пештер; 3 – суытқыш; 4 – кететін газ; 5 – циклондар;
 6 – шнек; 7 – қол сүзгі; 8 – қойма; 9 – пештерді қыздыруға арналған
 рециркуляцияланатын газ; 10 – жылытуға арналған газ

Кондырғы диаметрі 45 м және биіктігі 78 м отқа төзімді шамоттың кондырмаларымен толтырылған екі пештен тұрады. Бір пеш қызған кезде, екіншісінде күйе алудың жұмыстық циклі жүзеге асып, суытылады. Қыздыру циклі кезінде пешке отынды толық жағуға жеткілікті, негізінен, сутектен, табиғи газдан және ауадан тұратын рециркуляцияланағын газ енгізіледі. Газ жануының нәтижесінде пештің кондырмасы 900-1400°C-ге дейін қызады. Қажетті температураға жеткенде қыздыру тоқтатылады және пешке табиғи газды пештің температурасы оның крекингісіне жеткілікті жоғары болып жібереді, сосын қыздыру циклі қайталанады. Пештен жұмыстық циклден соң шығатын газ сумен суытылады, циклондар және кол сүзгілерден шнек арқылы қоймаға беріледі.

Күйенің қолданылуы. Алғаш күйені өндіру типографиялық бояуларды даярлауға қажет болғандықтан дамыды; кейіннен оны өндіру едәуір артты, өйткені табиғи және синтездік каучукты өндеу өнеркәсібі оның тұтынушысы бола бастады.

Автокөлік дөңгелектерін өндіруде каучукке 30-50% күйені қосу олардың мықтылығын 23 есе арттырады (жүру ұзақтығы 1500-2000 км-ден 50000-60000 км-ге дейін көбейеді).

Қазіргі кезде жылына миллион тоннадан астам күйе өндіріледі, оның шамамен 90%-ы каучукты өндеуге қолданылады; ал қалған бөлігінен типографиялық және басқа да бояулар, лактар, көшірме қағаздар, пластикалық және окшауландырғыш материалдар, электродтар және с.с. алады.

2.2. Көмірсутектердің синтез-газға тотықты конверсиялануы

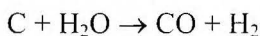
Мұнай мен табиғи газ көмірсутектерінің тотықты конверсиялануы ауқымды және маңызды мұнайхимиялық үдеріс болып табылады.

Көмірсутектердің, сондай-ақ кез келген көміртеқұрамды органикалық материалдардың тотыға конверсиялану үдерісі жанғыш газдарды алу үшін сұйық және қатты отындарды газдандырудың бұрыннан белгілі өнеркәсіптік әдістерінің негізіне жатады. Үдерістің мәні – отынның органикалық массасының оттекпен, ауамен, су буымен жоғары температурада тотығу жолы-

мен жанғыш газдарға (негізінен CH_4 , CO және H_2 -ден тұратын) айналуы.

Қатты отындарды газдандыру газгенераторларында жүргізіледі. Жанғыш газдарды (негізінен CO , H_2 және CH_4 -тен тұратын) алатын генераторларды *газгенераторлар* деп атайды. Қатты отындардың барлық түрін: таскөмірлер және қоңыр көмірлер, антрацит, кокс, жартылай кокс, торф, ағаштар, жанатын сланецтер және т.б. газдандырады. Генераторлық газдарды негізінен металлургиялық, қыш және басқа өндірістерде, іштен жану қозғалтқыштарында, газтурбиналарда және тұрмыстық қажеттіліктерге отын ретінде қолданады. Үрлейтін газдың құрамына байланысты ауа газдары (газдандыру ауамен жүргізіледі), буауалық, буоттектік, сулы, жартылай сулы, оттеппен үрлеу газы болып бөлінеді.

Бұл үдерістің негізгі реакциясы өте қызған көмірдің және су буларының шамамен 1200°C температурада әрекеттесуі болып табылады:

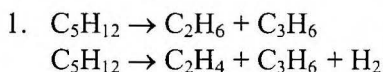


Сұйық отындарды газдандыру – сұйық отындарды көмірсутектердің молекулаларын ыдырату жолымен ыдыраған өнімдерді су буларымен, оттеппен немесе ауамен конверсиялық жанғыш газдарға түрлендіру үдерісі. Құрамына байланысты алынған газдарды отын немесе химиялық өнеркәсіпке шикізат ретінде қолданады. Газдандыру жағдайларына байланысты келесідей реакциялар жүреді:

– жоғарымолекулалық қаныққан көмірсутектер ыдырап, төменгімолекулалық қаныққан немесе қанықпаған көмірсутектер түзіледі;

– қаныққан көмірсутектер дегидрленіп, қанықпаған көмірсутектер және сутек түзіледі;

– көмірсутектердің су буларымен немесе оттеппен әрекеттесуі. Осы айтылғандардан басқа изомерлену, циклдену, полимерлену күйе және кокстүзілу реакциялары жүреді.



2. $C_5H_{12} \rightarrow C_5H_{10} + H_2$
3. $C_5H_{12} + 4H_2O \rightarrow CH_4 + 4CO + 8H_2$
 $C_5H_{12} + 2O_2 \rightarrow CH_4 + 4CO + 4H_2$

Жоғарыда көрсетілген және отындарды газдандыру үдерістерінің басқа да реакцияларына керек энергиясының көзі газдандыратын бастапқы шикізаттың бір бөлігі жануының және газификациялау үдерістерінің кезінде түзілетін кокс жануының экзотермиялық реакциялары болып табылады.

Көмірсутектер түрленулерінің жылдамдығы мен сипаты ең алдымен температураға, шикізаттың реакторда болу уақытына және шикізаттың қасиеттеріне байланысты болады. Мысалы, 750-800°C-де 35-40%-ға дейін қанықпаған көмірсутектер бар газ түзіледі. 900°C және одан жоғары температураларда қанықпаған көмірсутектердің шығымы күрт төмендейді, метан, сутек, шайырлар мен кокстін мөлшері артады. 1100°C және одан жоғары температураларда үдеріс толығымен сутек, көміртек оксиді және кокс түзілу жағына бағытталады. Көмірсутектер су буымен және оттеппен әрекеттескенде, газдың шығымы артады (ыдырау үдерісіне карағанда) және оның құрамы CO, H₂ және CH₄ түзілу жағына қарай өзгереді, күйе- және кокстүзілу азаяды. Газдандыру үдерісінде катализаторларды қолдану реакция жылдамдықтарын арттырады, үдеріс температурасын 100-150°C-ге төмендетуге мүмкіндік береді, күйе- және кокстүзілу азаяды.

Мұнайхимиясында метанның тотыға конверсиялануының маңызы зор, оның өнімі – синтез-газ отын ретінде емес, мұнайхимиялық синтездерге түгелімен шикізат ретінде пайдаланылады.

2.2.1. Метанның синтез-газға тотықты конверсиялануы

Синтез-газ – көміртек оксиді мен сутектің қоспасы, мұнайхимиялық өнеркәсіп үшін өте бағалы шикізат болып табылады. Синтез-газды алудың өнеркәсіптік тәсілі – метанды (немесе табиғи газды) су буымен немесе оттеппен тотықтыра конверсиялау; оларға сәйкес синтез-газ алудың метанбулы және метаноттекті үдерістері болады.

Метан-булы үдеріс. Бұл үдерістің бірінші сатысы – метан мен су буының эндотермиялық реакциясы:



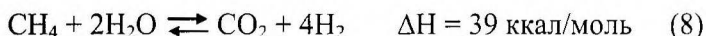
Осы негізгі реакциямен қатар СО мен Н₂О (бу) арасындағы экзотермиялық реакция – су газының конверсиясы да жүреді:



[Осы реакцияның тепе-теңдігінің онға ығысуына температураның төмендеуі мүмкіндік береді. Реакция тепе-теңдігінің константасы (K_p) температура артқанда төмендейді (686°С-де ол 1,9-ға, ал 1500°С-де 0,2-ге тең). Сутекті алу қажет болғанда тепе-теңдікті СО₂ түзілу жағына қарай ығыстыру керек; оған су буының аздаған артық мөлшерін енгізіп қол жеткізуге болады].

$$K_p = \frac{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

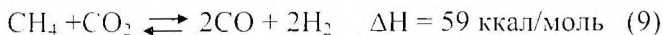
Жиынтық реакциясын мынадай теңдеумен өрнектеуге болады:



Мұнайхимиялық өнеркәсіпте метанбулы үдерісті екі бағытта пайдаланады: 1) сутек алу үшін; 2) синтез-газ алу үшін.

Негізгі мақсат сутекті алу болғанда үдерісті су буының көп артық мөлшерінде жүргізіледі, ол СО-ның СО₂-ге конверсиясын азайтады [(7)-реакция], сөйтіп сутектің қосымша мөлшерінің түзілуіне мүмкіндік береді. Үдерісті екі сатыда жүргізу тиімді: біріншісі – СН₄-ті синтез-газға [(6)-реакция] конверсиялау, екіншісі – СО-ның 400-500°С-дегі конверсиясы [(7)-реакция]. Үдеріс жалпы алғанда көлемді арттырып жүреді, сондықтан қысымды арттыру конверсия дәрежесін азайтады. Егер негізгі мақсат синтез-газ алу болса (СО мен Н₂-нің әртүрлі қарым-қатынасы), реакциялық қоспаға СО₂-ні қосып СО түзілу жағына ығыстырады.

Метанбулы үдеріс жағдайларында жоғары температураларда метанның көміртек қостотығымен синтез-газ беретін тағы да өте қызықты реакция (көміртек қостотығын утилизациялауды әлеуеттік тәсілі тұрғысынан) жүреді:



Ендеше үдеріс өнімдерінде СО-ның мөлшері тек температурамен емес, сондай-ақ су буы және CO_2 мөлшерінің қарым-қатынастарымен де анықталады.

Практикада тепе-теңдікке жылдамырақ жету (реакция жылдамдығын арттыру) және үдеріс жүру температурасын азайту үшін катализатор қолданылады, олардың ішінде магний және алюминий оксидтерімен промоторланған инертті тасымалдағыштағы никельді ең жиі пайдаланады.

Метанбулы үдерісті өнеркәсіпте сутек алу мақсатында біраз қысым астында (67 атм) жүргізеді. Алдымен метан мен су буы қоспасын 870°C -де катализатормен (Ni, MgO) толтырылған және газ жандырып қыздырылатын түтікті реактор арқылы жібереді. Реактордан шығатын газдар түгел дерлік сутек пен көміртек оксидінен тұрады және небәрі 2%-дай реакцияға түспеген метан болады. Бірінші саты жүзеге асқаннан кейін көмір оксиді су буымен бірге хром оксидімен промоторланған темір оксидінің үстімен 460°C -де жүргізеді. Бұл кезде су газының конверсиясы нәтижесінде H_2 мен CO_2 -нің қоспасы алынады; CO_2 -ні аластатқаннан кейін гидрлеу үдерістерін жүргізу үшін тазалығы жеткілікті сутек алады.

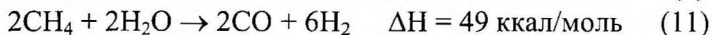
Метаноттекті үдеріс (метанның шала жану үдерісі).

Бұл үдерісте метанның су буымен эндотермиялық реакциясы үшін [(6)-реакция] қажетті жылулық энергияны реакторды жылытуға кететін газдың орнына метанның біраз бөлігін аппараттың ішінде жандырады. Егер оттекті көзі ретінде ауаны қолданса, онда реакция өнімдері азотпен ластанған болады, ол көптеген жағдайларда (үдеріс өнімдерін аммиак синтезіне пайдаланғаннан басқалары) оларды әрі пайдалануға теріс әсер етеді. Таза оттекті қолдану, әрине, өнімдердің бағасын арттырады.

Метаноттекті үдеріс екі айқындалған сатымен жүреді. Бірінші сатысында оттекті толығымен метанның бір бөлігімен әрекеттесіп, су және көміртек екі оксидін түзеді:



Осы реакцияның бөлінетін жылуының есебінен түзілген көміртек екі оксиді мен судың метанның артық мөлшерінен баяуырақ жүретін, көміртек оксиді мен сутегі қоспаларын алуға әкелетін эндотермиялық реакциялары жүреді:



Жиынтық реакцияның теңдеуі мына түрде туылады:



немесе

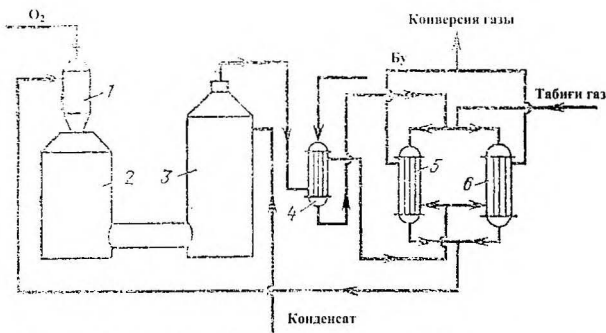


Үдеріс жағдайларында су газының конверсиясының реакциясы да [(7) реакция] жүреді:



Өнеркәсіптік метаноттекті үдерісте негізгі мақсат – сутегі алу болса, ол да екі сатымен жүреді: біріншісі – 700-800°C-де жүретін (10), (12)-реакциялар, екіншісі – ~500°C-де жүретін СО-ның (7) реакция бойынша конверсиясы. СО мен Н₂-нің қарым-қатынасы ақырында үдеріс температурасы және су буы мен көміртек екі оксиді мөлшерлерінің қатынасымен анықталады.

Буоттекті конверсияда отқа төзімді болаттар қажет емес, катализатор күкіртті қосылыстарына уланбайды және шикізатқа деген талаптар аса қатал емес (кез келген құрамдағы газды пайдалануға болады). Түтікті пештердегі конверсияға қарағанда қаржыландыру да аз, алайда оттектің салыстырмалы бағасы жоғары болғандықтан эксплуатациялық (пайдалану) шығындары көбірек болады. Буоттек конверсиясының технологиялық сұлбасы 36-суретте берілген.



36-сурет. Көмірсутектік газдарды буоттектік конверсиялау:

1 – араластырғыш; 2 – конвертор; 3 – ылғалдандырғыш;

4 – буқыздырғыш; 5, 6 – жылуалмастырғыш

0,4-0,5 МПа қысыммен келетін табиғи газ 0,08-0,12 МПа-ға дейін дросселденеді және жылуалмастырғыштарға (5)-(6) түседі. Жылуалмастырғыштарға кірерде 180-нен 350°C-ге дейін қыздырылған су буы орналастырылады. Араластырғаннан кейін бугазды қоспаның температурасы 180°C болады. Жылуалмастырғыштарда оны 345°C-ге дейін қыздырады және содан соң вертикалды қапталған түтікті араластырғыштан (1) бағыттайды, ол жерге оттектен келеді. Араластырғыштан буоттекті қоспа никельдік ГИАП-3 катализаторы бар конверторға (2) кетеді. Ол жерде 800-900°C және 0,14 МПа-да конверсия реакциясы жүріп, синтез-газ түзіледі. Конвертирленген газ ылғалдандырғышқа (3) түседі, оған сулы конденсатты бүркіді (бұл кезде газдың температурасы 650°C-ге дейін түседі). Содан соң газ буландырғыштың (4), жылуалмастырғыштардың (5) және (6) түтікті кеңістігінен өтеді, 500°C-ге дейін суып, СО-ны конверсиялауға (егер сутек алу қажет болса) немесе газгольдерге кетеді.

2.2.2. Синтез-газды мұнайхимиялық өнеркәсіпте қолдану

Синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$) өнеркәсіптік негізгі органикалық синтездің көп бөлігінің бастапқы шикізаты болып табылады. Синтез-газды қолдануды екі түрге бөлуге болады:

- сутекті қолдану;
- көміртек оксиді және оның сутекпен қоспасын, яғни синтез-газдың өзін қолдану.

Сутекті синтез-газдан алу және оны қолдану. Сутекті алудың қолданыстағы барлық өнеркәсіптік әдістерінің (суды электролиздеу, су буларын темірмен жоғары температураларда тотықсыздандыру, кокстеу газдарынан және мұнай өнімдерінің пиролизінен сутекті бөліп алу және т.б.) ішінде оны көмірсутектерді тотықтыра конверсиялау арқылы өндіру экономикалық тұрғыдан тиімдірек, сондықтан ең көп қолданылатыны.

Метанның конверсиясынан алынатын сутектің көпшілігі аммиак алу үшін шығындалады. Аммиак синтездеуге арналған сутекті алу үшін H_2 мен N_2 -нің қоспасын қажетті (1 көлем N_2 , 3 көлем H_2 -ге) алуды қамтамасыз ететін келесі технологиялық сұлба ең ыңғайлы. Алдымен реакция өнімдерінде метанның едәуір реакцияланылған күйде қалу үшін конверсияны су буымен $700^\circ C$ -де жүргізеді. Содан соң ыстық газ қоспасына ауаны аммиак синтездеу үшін азот пен сутектің қажетті қарым-қатынасқа жететіндей мөлшерде қосады және оны метанның негізінен сутек пен көмір оксидіне түрленетін пешінен өткізеді. Су буымен конверсиялау арқылы көміртек оксидін сутек және көміртек екі оксидіне айналдырады. Соңғысын газ қоспасынан 25 атм қысым астында сумен немесе этаноламин ерітіндісімен жуады, жуылған газды содан соң аммиак синтездеудің жұмыстық қысымына дейін компримирлейді және көміртек оксидін бір валентті мыс формиатының аммиакты ерітіндісімен кетіреді. Осы өндеуден кейін аммиак синтездеуге арналған сутектің азотпен бастапқы қоспасын алады.

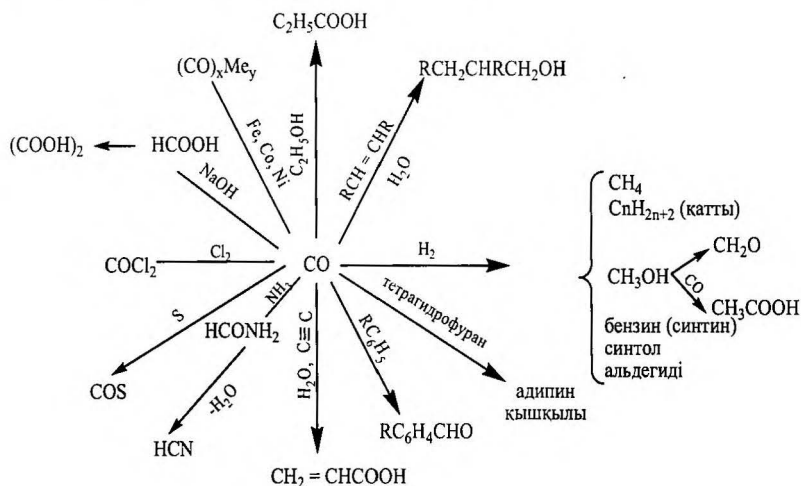
Тұтыну көлемі бойынша сутекті әртүрлі өнеркәсіптік гидрлеу үдерістерде қолдану келесі ретпен орналасады: мұнай өндеу өнеркәсібінде гидротазалау және гидрокрекинг, майларды гидрогендеу (маргарин өндіру), қатты және ауыр отындарды гидрогендеуде және т.б. қолдану.

Синтез-газдан көміртек оксидін алу және оны қолдану. **Синтез-газды ($CO + H_2$) қолдану.** Көміртек монооксиді және оның сутекпен қоспасы (синтез-газ) негізгі органикалық синтез үшін өте бағалы шикізат болып табылады, сондықтан метанның синтез-газға конверсиясы ең ауқымды мұнайхимиялық үдерістерге жатады.

Көміртек оксидін алу үшін метанның конверсиясын үдерістің бірінші сатысында аяқтайды (СО-ның СО₂-ге конверсиялау сатысынсыз).

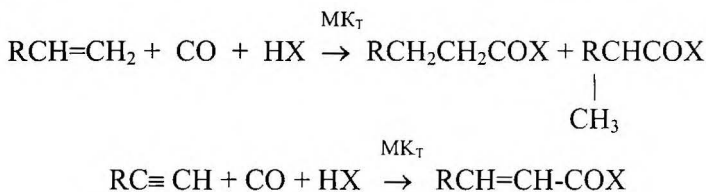
Көміртек оксиді бойынша іс жүзінде барлық оттеқ құрамды органикалық қосылыстарды синтездеуге болады. Көміртек оксиді негізінде өнеркәсіптік маңызды синтездердің ішінде ең алдымен органикалық субстраттарды көміртек оксидімен карбонилдеу реакциясымен оттеққұрамды қосылыстарды синтездеуді атауға болады. Осы синтездердің көпшілігі альдегидтердің, кетондардың, спирттердің, карбон қышқылдардың және олардың туындыларының (Реппе синтездері, оксосинтез және т.б.) көптонналық өнеркәсіптік өндірудің негізіне жатты. Осы синтездердің басым көпшілігі катализдік болып табылады, олардың практикалық маңызы зор болғандары – гомогендік металкомплекттік катализаторлар қатысындағы гомогендік-катализдік синтездер.

Төменде келтірілген сұлбада көміртек оксиді мен оның сутекпен қоспасының (синтез-газ) негізіндегі өнеркәсіптік маңызды синтездердің тек кейбіреулері ғана көрсетілген. Төменде осы синтездердің кейбіреулері қысқаша көрсетілген.



Реппе синтездері қанықпаған қосылыстарды (олефиндер мен ацетилендердің) ерітінділерде әртүрлі нуклеофильді агент-

тердің (HX) және ауыспалы металдардын комплекстері қатысуында көміртек оксидімен карбонилдену реакцияларына негізделген (В. Реппе, Германия, XX ғасырдың 30-жылдары).



МК_T = металкомплекстік катализатор;
X = OR, SR, NHR, NR₂, RCOO (R = H, Alk, Ar)

Реппе реакциясы бір сатымен карбон қышқылдарын және олардың туындыларын (күрделі эфирлер, тиоэфирлер, амидтер, ангидридтер) синтездеуге мүмкіндік береді. Реакция екі тәсілмен жүзеге асуы мүмкін: стехиометрлік және катализдік. Олардың біріншісі – алкеннің қышқыл немесе галогендер қатысында ауыспалы металдардың карбонилдік комплекстерінің (көміртек оксидінің көздері) стехиометрлік мөлшерімен әрекеттесуі. Екіншісі – ауыспалы металдар кешендерінің катализдік мөлшерінде қатысуында алкендердің көміртек оксидімен әрекеттесуі.

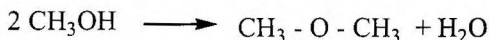
Синтездік сұйық отынды синтездеу (Фишер – Тропш синтезі). Ф. Фишер мен Г. Тропш 1926 жылы СО мен Н₂-ден катализаторлар (VIII топтың металдары) қатысында 200-400°С-де және 110 атм парафиндердің олефиндермен қоспасын алуға болатынын көрсетті, оны бензиннің орнына қолдануға болады («синтин»). Германияда Екінші дүниежүзілік соғыс кезінде синтиннің өндірісі миллион тонна аумағына жетті.

Метанолды синтездеу. Синтез-газдан метанолды синтездеу – қазіргі кезде ірі мұнайхимиялық өндіріс. Бастапқы шикізат – синтез-газ, ондағы СО және Н₂ қарым-қатынасы – 1:2. СО мен Н₂-ден метанолдың синтезі қайтымды экзотермиялық реакциямен жүреді:



Тепе-теңдік қысымды арттырғанда және температураны төмендеткенде метанол түзілу жағына қарай ығысады. Алайда өнеркәсіпте қолданылатын катализаторларда (хром және мырыш оксидтері немесе мыс, мырыш және хром оксидтерінің қоспалары) реакция өндіріс талаптарын қанағаттандыратын жылдамдықпен тек 300°C-ден артық температурада және 300-500 атм қысымдарда ғана жүреді.

Метил спиртінің тепе-теңдік шығымдары өте аз, сондықтан үдерісті бастапқы газ қоспасын бірнеше дүркін циркуляциялап жүргізеді. Бастапқы газ қоспасының ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) метанолға конверсиялану дәрежесі қысымды арттырғанда өседі және температураны арттырғанда азаяды. Қысымды арттыру тек конверсиялау дәрежесін арттырып қана қоймай, метан, формальдегид, диметил эфирі және жоғары спирттерге алып келетін қосалқы реакцияларды азайтады:



Өнеркәсіптік қондырғыларда газ қоспасының метанолға конверсиялану дәрежесі реактордан бір рет (бір дүркін) өткенде 5-20% болады.

Метил спиртін синтездеу – катализдік үдеріс, оның үстіне өнеркәсіпте қолданылатын катализаторлар тек 300-400°C-де ғана активті (катализатор жоқ болса, реакция мүлдем жүрмейді). Катализатор талғамды болуы тиіс, яғни метанол түзілуін максималды жылдамдатуы және қосымша реакцияларды болдырмауы тиіс. Катализаторлардың көпшілігі негізгі құрамдас ретінде хром және мыс оксидтері қосылған мырыш оксиді болады. Темір және никель қатысында метанның түзілуі жылдамдайды. Сілтілік оксидтер (Na_2O , K_2O , CaO), керісінше, жоғары спирттер

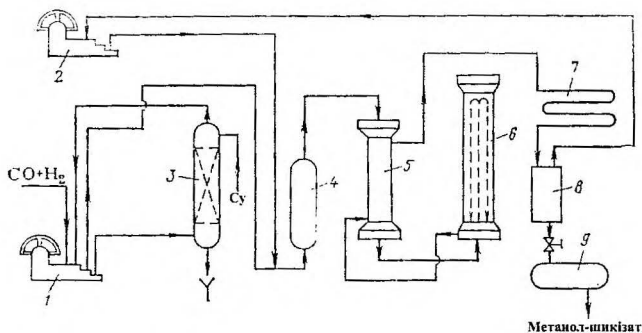
түзілуін жеңілдетеді. $8\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{CrO}_3$ құрамды катализатор жоғары температураға өте тұрақты, катализдік уларға сезімталдығы аз және қайтымды уланады. Ол жылдам регенерацияланады және оның селективтілігі жоғары. Ондай катализаторларды мырыш және хромның құрғақ оксидтерін хром ангидридін ерітіндісімен араластырып даярлайды. Құрамы $8\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{CrO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ қойыртпағына (пастасына) пішін береді, $110\text{-}1200^\circ\text{C}$ -де кептіреді және сол метанол синтездеу үшін қолданатын газбен тотықсыздандырады. Мыс катализаторларын Cr_2O_3 , ZnO , V_2O_5 және т.б. қоспаларына активтендіреді. Бұл катализаторлар мырышхромдық катализаторлардан активтірек, бірақ жоғары температуралар мен катализдік уларға деген төзімділігі шамалы. Улану қайтымсыз жүреді, сондықтан бастапқы газ қоспасын ұқыпты етіп тазалау керек. Оның үстіне, мыс катализаторларының селективтілігі төмен.

Көміртек оксиді аппараттар мен құбырлардан болат қабырғаларымен әрекеттескенде ұшқыш темір пентакарбонил түзіледі, ол қабырғаларға зақым келтіреді (карбонилдік коррозия). Сондай-ақ темір пентакарбонилі катализаторда бос темір бөліп ыдырайды, ал темір болса метан түзілуін өршітеді (катализдейді). Сондықтан синтездеу колонналарының және жылуалмастырғыштардың ішкі қабырғаларын мыспен, оның қорытпаларымен қаптайды немесе легирленген болаттан жасайды.

Мырышхромдық катализаторларда метанолды синтездеу $370\text{-}400^\circ\text{C}$ -де және $25\text{-}30$ МПа, ал мыс катализаторларында 300°C және 15 МПа жүргізеді. Үдерісті бастапқы газ қоспасын үлкен көлемдік жылдамдықпен беріп жүргізеді:

Газды берудің көлемдік жылдамдығы, сағат ⁻¹	Жанасу ұзақтығы, с	Метанолдың шығымы, г 1 л катализаторға 1 сағатта
2400	150	170
9000	40	327
18000	20	375
35000	10	750

Жоғары көлемдік жылдамдықтарда катализатордың өнімділігі артады. Әдетте, метил спиртінің синтезін $10000\text{-}35000$ сағат⁻¹ көлемдік жылдамдықпен жүргізеді.



37-сурет. Метил спиртін алудың технологиялық сұлбасы:
 1, 2 – компрессорлар; 3 – скруббер; 4 – көмір сүзгі; 5 – жылуалмастырғыш;
 6 – синтездеу колоннасы; 7 – суытқыш-конденсатор; 8 – сеператор;
 9 – жинағыш

Өте жоғары жылдамдықтарда газдарды циркуляциялаудың электрэнергиясының шығымы артады.

Үдеріс келесі сұлба бойынша (37-сурет) жүзеге асады. Күкіртті қосылыстардан тазарған бастапқы газ қоспасын ($\text{CO} + \text{H}_2$) бес баспалдақты компрессормен 1 25 МПа-ға дейін қысады. Қысудың үшінші және төртінші баспалдағының арасында 3 МПа қысым астында газды сумен кондырмалы скрубберде көміртек диоксидінен жуады. 25 МПа-ге дейін қысылған және CO_2 -ден тазарған газды циркуляцияланатын газбен араластырады және темірдің пентакарбонилінен активтелген көмірмен тазарту үшін сүзгіге (4) жібереді. Содан соң газ жылуалмастырғыштың (5) түтіккі кеңістігіне түседі, онда кететін жанасу газдарымен 320°C -ге дейін қызады және осы температурада синтездеу колоннасына (6) түседі.

Бұл колоннада газ катализаторлық аймақтан төмен орналасқан ішкі жылуалмастырғыш төменнен жоғары, ал колоннаның сөрелерінде орналасқан катализатор арқылы жоғарыдан төмен өтеді. Содан соң жанасу газ ішкі жылуалмастырғыш түтіктері арқылы өтеді, төменгі жағынан шығады да, жылуалмастырғыштың (5) түтікаралық кеңістігіне түседі, онда $80\text{-}100^\circ\text{C}$ -ге дейін суытылады, ол жерден суытқыш-конденсаторға (7) келіп суытылады және метанол буларына конденсирленеді. Газ түзілетін метанолмен бірге 30°C -ге жоғары қысымдағы сеператорға (8) бері-

леді, содан соң циркуляциялық компрессордың (2) қабылдағышына бағытталады және үдеріске қайтарылады, ал метанол шикізатты дроссельдік клапан арқылы жинағышта (9) өтеді, ол жақпен ректификацияға және химиялық тазартуға барады.

Метанол-шикізаты – түссіз, аздап сарғыштанған мөлдір сұйықтық (тығыздығы 0,811-0,812 г/см³), оның құрамы [% (масса бойынша)]:

Метанол	92-93
Диметилдік эфир	2,8-4,7
Изобутил спирті және т.б. оттеққұрамды қосылыстар	0,43-0,45
Олефиндер	0,13
Су	3,0-3,5
Темірдің пентакарбонилі	0,001

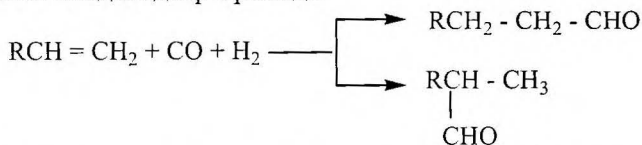
Метил спиртін синтездеу кезінде жылу бөлінеді. Катализатор қызып кетпес үшін колоннаның әрбір сөресіне суық газ беру қарастырылған. Аппараттың ішінде қосу кезеңінде газды қыздыру үшін электркыздырғыш орналастырылған. Колоннаның және жылуалмастырғыштың ішкі беттері карбонилдік коррозиядан қорғау үшін қызыл мыспен жалатылған.

Дистилляцияға келетін метанол шикізатына күрделі эфирді сабындандыру үшін және аппаратураның коррозиясын болдыратын қышқылдарды бейтараптау үшін күйдіргіш натр ерітіндісін қосады. Алдымен диметил эфирін айдайды, сосын жанама өнімдерді азеотроптық қоспасын сумен айдайды. Содан соң метанолға калий перманганатымен химиялық тазарту жүргізеді, оны 2%-дық сулы ерітінді түрінде қосады. Метанол және жоғарғы спирттер калий перманганатының әсеріне карбонилдік қосылыстарына қарағанда тұрақты болады (соңғылары метанол шикізатына ертерек қосылған бейтараптайтын күйдіргіш натрмен қышқылдарға айналады). Осындай жағдайларда темір пентакарбонилі толық бұзылады, ал $KMnO_4$ тотықсызданып MnO_2 -ге айналады, оны сүзгіпрестерде бөліп алады. Метанолдың соңғы дистилляциясын тарелкалар саны көп (шамамен 75 тарелка) колоннада жүргізеді. Төменгі тарелкаларда изобутил және жоғарғы спирттері, метанол және су қоспалары бар «изобутил майы» фракциясы жиналады. Изобутил спиртін басқа колоннаға айдап,

таза күйінде жанама өнім ретінде алады. Диметил эфирі (к. т. 23,7°C) жартылай суыту техникасында жартылай отын газы ретінде пайдаланылады.

Тазаланылған метанолдың тазалығы 99,5-99,7% болады. (қалған 0,3-0,5%-ы басқа органикалық оттеққұрамды қосылыстар және су). 1 т метанолға іс жүзінде 2420-2500 м³ CO + H₂ қоспасы кетеді, яғни 1 м³ газ қоспасынан 400-410 г спирт алынады. Синтез-газдың метанолға конверсиясының жалпы дәрежесі 84-87% болады.

Альдегидтер мен спирттерді оксосинтез арқылы өндіру. Көміртек оксиді мен сутектің алифаттық олефиндермен әрекеттесуімен альдегидтер түзіледі:



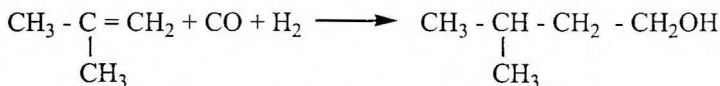
Бұл реакцияны *оксосинтез* немесе *гидроформилдеу* деп атайды, өйткені ол карбонилдік (формильдік) топты олефин молекуласына енгізу болып табылады. Бұл реакцияны 1938 жылы Рёлен (Германия) ашқан болатын. Егер олефиндерді күкіртқышқылдық гидратациялаудан екіншілікті спирттер түзілсе, гидроформилдеуде және одан кейін альдегидтерді гидрлегенде тек қалыпты және изоқұрылысты біріншілікті спирттер алынады.

Түзілген карбонилдік қосылыстар ішінара спирттерге тотықсызданады. Олефиндерді қаныққан көмірсутектерге гидрлеу ықтималдығы жоғары термодинамикалық реакция болғанымен едәуір төмен дәрежеде өтеді. Алайда практикада қос байланыстың гидрленуін толық болдырмайды. Оған негізгі реакцияға жағдайларды таңдау арқылы қол жеткізуге болады.

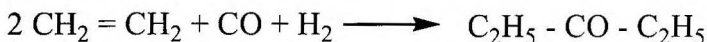
Көміртек оксиді мен сутектің олефиндермен әрекеттесуі өнеркәсіп үшін төменгімолекулалық жуғыш заттар өндірісіне керек альдегидтер мен жоғары спирттер (лаурил, миристил, гексадецил) алу әдісі ретінде қызықты болып табылады. Оксосинтез үшін қажетті додецен, гексадецен және басқа үлкенмолекулалық олефиндер парафиндердің крекингленуінен түзіледі. Оксосинтез үшін әртүрлі олефиндерді пайдалануға болады. Этиленнен пропион альдегидін, пропиленнен бутил және изобутил

спиртін, пропилен мен изобутиленнің бірігіп полимерленуінен түзілетін гептендерден октил спиртін алады. Сондай-ақ диизобутилен, пропиленнің, три- және тетрамерлерін де табысты пайдалануға болады.

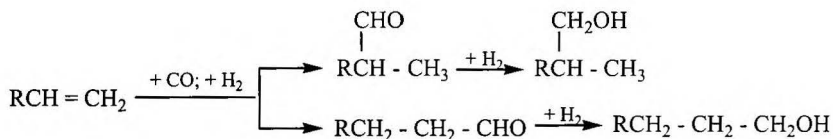
Қалыпты құрылыстағы бастапқы олефиндегі қос байланыстың орнына байланыссыз 40-60% қалыпты спирттер мен 40-60% изокұрылысты спирттерден тұратын қоспа түзіледі. Үлкенмолекулалық олефиндер жағдайында қос байланыстың изомерленуі болып, нәтижесінде изокұрылысты спирттердің қоспасы түзіледі. Үшіншілік көміртек атомына, сондай-ақ төртіншілікті көміртек атомының жақындағы көміртек атомына карбонилдік топ қосылмайды. Мысалы, изобутиленнен тек 3-метилбутанол-1 ғана түзіледі:



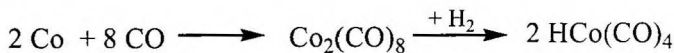
Осы реакцияның кейбір ерекшелігі этилен үшін де байқалады, диэтилкетон түзілетіні байқалады:



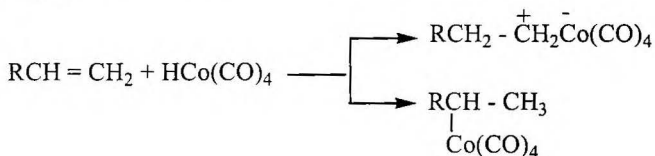
Парафин крекингісінен өндірілетін α -олефиндерден оксосинтез нәтижесінде қалыпты және изокұрылысты спирттердің қоспасын алады:



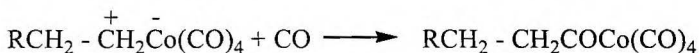
Оксосинтез гомогендікатализдік үдеріс болып табылады. Ол кобальттің кешенді қосылыстарының дикоальтоктакарбонил және кобальттің гидрокарбонилі қатысында жүреді:



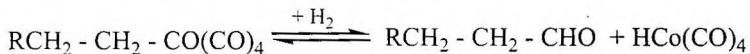
Бұл кешендер тұрақсыз: дикобальтоктакарбонил 50°C -ден жоғары температурада, ал гидрокарбонил 0°C -ден төмен температурада ыдырайды. Олар көміртек оксидінің жоғары үлестік қысымында ғана тұрақты болады. Шын катализатор кобальт гидрокарбонилі деп есептелінеді, өйткені ол қышқылдық қасиет көрсетеді және олефиндер беретін электрондардың акцепторы болып табылады. Олефинмен әрекеттескенде алкилметалкарбонил түзіледі:



Одан соң алкилметалкарбонилге CO қосылады да, ацилметалкарбонилге түрленеді:



Катализ кобальттің гидрокарбонилінің регенерациялаумен және альдегид түзілуімен аяқталады:



Гидрокарбонилдің олефиндерге қосылуы Марковников ережесі бойынша жүреді. Марковников ережесіне қарсы қосылған карбонилдік топпен калыпты құрылыстағы альдегидтердің түзілуін ацилметалкарбонилдің изомерленуімен түсіндіруге болады. Гидроформилдену реакциясы катализатор және олефин бойынша бірінші реттілікті болады.

Реакция жылдамдығы $\text{H}_2:\text{CO}$ қарым-қатынасының артуымен өседі. CO -ның үлестік қысымын белгілі бір шекке дейін арттыру кобальт карбонилінің ыдырауына кедергі жасап, реакция жылдамдығын арттырады, CO -ның үлестік қысымы өте үлкен болғанда дикобальтоктакарбонилдің кобальтті гидрокарбониліне көшуі тежеледі.

Реакция температураға сезімтал – температураның артуымен изоқұрылысты альдегидтердің шығымы өседі және

альдегидтердің спирттерге гидрленуі жылдам жүреді. Іс жүзінде үдерісті 120-180°С-де жүргізеді. Жүйедегі жалпы қысым 10-30 МПа-ға тең, ол СО мен Н₂-нің қажетті үлестің қысымдарының қосындысынан тұрады. Әрбір температураға белгілі бір қысым сәйкес келеді, одан жоғары қысымда жылдамдық қысымға тәуелді болмайды. Жанасу уақыты – шамамен 1 сағат, оған сәйкес олефинді берудің көлемдік жылдамдығы – 0,4-2 сағат⁻¹, СО:Н₂ қарым-қатынасы (1÷2):1-ге тең. Олефиндер конверсиясының дәрежесі олардың молекулалық массасына байланысты және 65-80% болады.

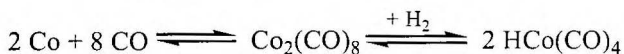
Үдеріс экзатермиялық болады; жылу эффектісі шамамен 117 кДж/моль және бір олефиннен басқаға көшкенде аз өзгереді. Бөлінген жылуды ішкі иректелермен, шығарушы суытқыштармен немесе реакторға суық рециркуляцияланатын ағындарды қосумен кетіреді. Синтез-газдың циркуляциясының еселігі (2÷3):1-ге тең. Оксосинтезге пайдаланылатын олефиндер диендерден, ацетилендік көмірсутектерден және оттектен ұқыпты тазартылуы тиіс. Ацетилендік көмірсутектер және диендер кобальт карбонилдерімен активті емес комплекстер түзеді, ал оттегі кобальт карбонилдерін СоО түзіп ыдыратады.

Үдерістің ерекшелігі өнімдерден кобальт карбонилдерін бөліп алып, оларды үдеріске қайта қосу болып табылады. Үдерісті едәуір күрделендіретін декобальттау тәсілі бойынша:

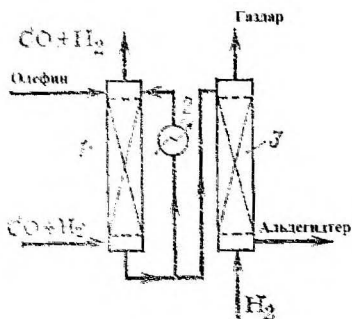
– кобальт карбонилдері мен оксосинтез өнімдерінің әртүрлі ұшқыштығына негізделген термиялық ыдырау сұлбалары;

– кобальт карбонилдерін тотықтырғыштармен ыдыратуға негізделген тұзды сұлбалар болып бөлінеді.

Кобальт карбонилдерін термиялық ыдырату реакцияның қайтымдылығына негізделген:

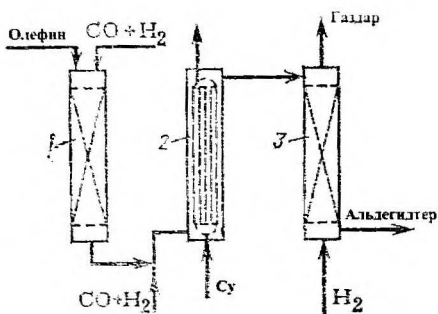


Карбонилдерді ыдырату үшін СО-ның үлестік қысымын төмендетеді. Аппаратура қабырғаларында металдық кобальттың түзілімдерін болдырмас үшін реакторға қатты тасымалдағыш (пемза, кизельгур) енгізеді. Жүзгінделген тасымалдағышы бар, тасымалдағыштың стационарлық қабаты бар, ондай қабаты жоқ жұқа дисперленген металдық кобальты бар реакторлар қолданады.



38-сурет. Оксосинтездің екі реакторлы блогы:

1, 3 – колонналық реакторлар; 2 – сұйытқыш



39-сурет. Оксосинтездің үш реакторлы блогы:

1, 2, 3 – колонналық реакторлар

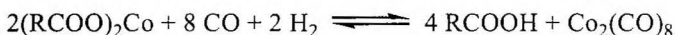
Жүзгінделген тасымалдағышы бар сұлбаларда реакторға алдын ала даярланған катализаторды, олефинді және синтезгазды береді. Реакциялық массаны редуциялайды (ықшамдайды) және сеператорда кобальт карбонилдері болатын газдарды бөліп алады. Оларды олефинмен суарылатын скрубберде ұстап алады. Ерітіндіні катализатордың жүзгінін (суспензиясын) даярлауға қайтарады. Бұл қондырғыларда альдегидтерді гидрлеуді кобальт катализаторында бір аппаратта жүзеге асырады, ол реакцияның сұйық өнімдерін кобальт карбонилдері бар тасымалдағышпен бірге басқа реакторға береді. Карбонилдер металдық кобальтке дейін гидрленеді де, онда гидрлену жүреді. Гидрогенизатты катализатордан (тасымалдағыштағы кобальт) сүзіп алады, ал катализатор гидрлеу өнімдеріне жүзгіндер түрінде карбонилдерді даярлауға оксосинтез үдерісіне қайтарылады.

Тасымалдағыштың стационарлық қабаты бар сұлбаларда реакторлық блок екі немесе үш колонналық жүйе болып табылады. Екі реакторлық блокта (38-сурет) екі реактор да қондырғылармен толтырылған. 1-колоннада карбонилдердің түзілуі, олардың олефинде еруі және гидроформилдену жүреді. 3-колоннада (декобальтизер) сутек берілетіндіктен СО-ның үлесінің қысымы төмендейді, ол кезде карбонилдер ыдырайды да,

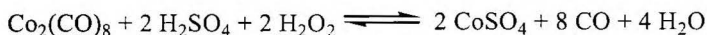
кобальт кондырмаларда шөгеді. Катализатордың активтілігі нашарлағанда 1-колоннадағы ағындардың бағыттары өзгереді: гидроформилдеу 3-колоннада өтеді, ал 1-колонна декобальтизер ретінде жұмыс істейді. Бөлінетін жылу суытқышпен алынады.

Үшреакторлық блокта (39-сурет) 1-колоннаға кобальт карбонилдерінің түзілуі жүреді, 2-колоннада оксосинтез, ал 3-колоннада декобальтизация (триадалық сұлба) жүреді. 1-колоннада температура 150-180°C, ал қысым 15-30 МПа болады. Ағындардың бағытын мерзімді түрде өзгертіп тұрады. 2-колонна өзінше қазан-кәден жаратқыш болып табылады, онда бөлінетін жылудың есебінен су буы түзіледі; қазан үздіксіз жұмыс істейді.

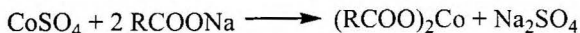
Тұзды сұлбаларда (кобальтты май және нафтен қышқылдарының тұздары күйінде енгізеді) карбонилдердің түзілуі гидроформилдеу реакторында жүреді:



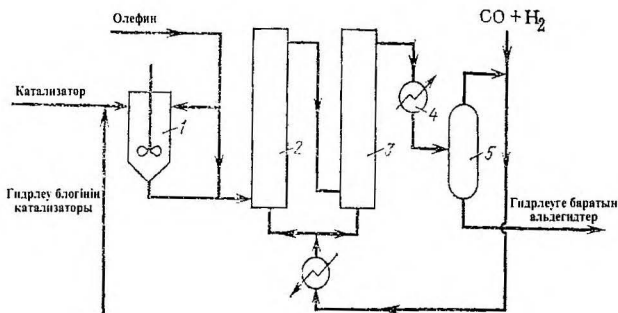
Гидроформилдеу реакциясы аяқталғанда карбонилдерді күрт қышқылы мен сутек пероксиді қатысында ыдыратады:



Ал карбон қышқылдарын натрий тұздары күйінде бөліп алады. Кобальт сульфатының ерітіндісін кобальт карбонилдерін түзу үдерісіне қайтарылатын карбон немесе нафтен қышқылдарының тұздарын алу үшін пайдаланылады:



40-суретте тасымалдағыштың жүзгіндік қабатындағы оксосинтездің сұлбасы келтірілген. Катализатор жүзгінін 1 аппараттан бірінші реактордың 2 төменгі бөлігіне жібереді, ол жаққа сондай-ақ синтез-газ және олефин де келтіріледі. Олефиннің конверсиялану дәрежесі 70-75%-ға жететін осы реактордан қоспа екінші реакторға 3 ауысады.



40-сурет. Тасымалдағыштың жүзгіндік қабатында жүргізілетін оксосинтездің технологиялық сұлбасы:

1 – катализатор даярлауға арналған аппарат; 2, 3 – реакторлар;
4 – суытқыш; 5 – сеператорлар

Осы аппаратқа $\text{CO} + \text{H}_2$ қоспасын да жібереді, ол реакциялық массаның қабатталуын болдырмайды. Реакциялық масса суытқышта (4) суығаннан соң сеператорға (5) түседі. Сеператордың төменгі жағынан катализатордың альдегидтердегі жүзгінін гидрогендеу блогына айдайды, ал катализатор-тасымалдағыштағы кобальтты (карбонилдерді гидрлегенде түзілетін) гидрогендеу блогынан гидроформилдеу реакторына қайтарады. Сеператордың жоғары жағынан да $\text{CO} + \text{H}_2$ қоспасы жаңа синтез-газбен бірге үдеріске қайтарылады. Альдегидтерді спирттерге дейін гидрлеу гомогендік (кобальт, родий, иридий карбонилдері) және гетерогендік катализаторлар (тасымалдағыштағы кобальт, никель, вольфрам, мырыш-хромды, хромды, алюминий-мырыш-хромды катализатор) қатысында жүргізеді.

Тасымалдағыштың жүзгінделген қабатында оксосинтездердің келтірілген нұсқасында альдегидтерді гидрлеу кизельгурге төселінген кобальтта жүргізіледі. Металдық кобальт жеткілікті түрде активті емес (онда оксосинтездің жанама өнімдері гидрленбейді). Егер күкіртті қосылыстардың қоспасы болса, ондай жағдайларда никель жарамайды. Ең жарамдылары – мырыш-хромдық, никель-хромдық және алюминий-мырыш-хромдық катализаторлар. Оларды қолданғандағы селективтілік альдегидтердің конверсия дәрежесі 90% болғанда 95%-ға дейін жетеді.

Альдегидтердің шығымы олефиндерге есептегенде 75-85% болады. Үдеріс басқа гидрогенизациялық үдерістерге ұқсас, оны 160-300°C-де және 30 МПа-ға дейінгі қысымда сутекті циркуляциялаумен жүргізеді.

Бұл әдістің өнеркәсіптік мәні үздіксіз өсуде және оксосинтез өнімдерін өндіру кеңеюде. Үдерістің артықшылығы – шикізат пен алынатын спирттерге бейімділігі (бір құрал-жабдықта әртүрлі спирттерді алуға болады).

2.3. Гидродеалкилдеу және гидрлеу

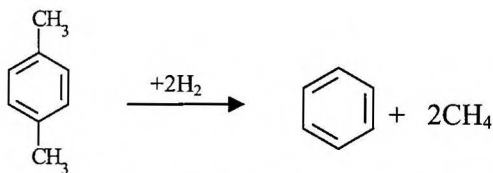
Маңызды ароматтық көмірсутектерді – бензол және нафталинді мұнай өнімдерін гидродеалкилдеп кең ауқымда өндіреді. Циклогексан адипин қышқылын, капролактама және гексанол алу үшін шикізат болып табылады, оны бензолды гидрлеу арқылы өндіреді. Нафталинді гидрлеу арқылы тетралин және декалин сияқты техникалық маңызды өнімдер алады.

2.3.1. Ароматтық көмірсутектерді гидродеалкилдеу арқылы алу

Бензолды негізінен толуолдан өндіреді, өйткені одан жоғары температураларда қайнайтын моноциклдік ароматтық көмірсутектерді гидродеалкилдегенде сутектің шығыны күрт өседі.

Нафталинді алу үшін катализдік риформинг және катализдік крекинг өнімдерінен бөлінген, құрамында негізінен бициклдік ароматтық көмірсутектер болатын жоғары ароматталған фракциялар шикізат болады.

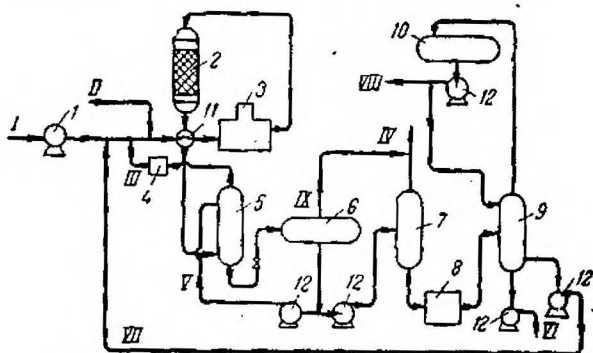
Гидродеалкилдеу жағдайларында көптеген реакциялар жүреді, олардың басым көпшілігі – күшті экзотермиялық реакциялар. Маңызды реакция – ароматтық сақинадан бүйірлік алкилдік тізбектің үзілуі, мысалы:



Өнеркәсіптік гидродеалкилдеуде катализдік және термиялық әдістерін қолданады.

Катализтикалық гидродеалкилдеу. Өртүрлі типті катализаторлар: кремнеземдегі және алюмосиликаттағы никель, никельалюминий хромдық, алюмосиликаттық, алюмомолибдендік және т.б. қолданылады. Толуолдың катализдік гидродеалкилдеуінің өнеркәсіптік қондырғысы 41-суретте келтірілген.

Жоғары қысымды газсеператор (5) сонымен қатар қарапайымдалған бірсатылы абсорбер қызметін атқарады. Аппараттың жоғары жағына абсорбентті – төменгі қысымдағы сеператорда (6) дегаздалған гидродеалкилденген дистиллят келтіреді. Жоғары қысымдағы газсеператордан газ фазасы циркуляциялық компрессорға әкелінеді. Төменгі қысымдағы газсеператордан (6) шыққан шығарылатын газ (IX) қондырғыдан шығарылып, рецикулденген катализаттың бөлігі тағы да газсеператорға (абсорбер) бағытталады. Катализаттың балансты артық мөлшері ректификацияға жөнелтіледі. Мұндай сұлбада үдерістегі сутегінің жоғалуы оның негізінен төменгі қысымдағы газсеператорының сұйық өнімдерде ерігіштігіне байланысты.



41-сурет. Толуолдың катализдік гидродеалкилденуінің өнеркәсіптік қондырғысының сұлбасы:

- 1 – шикізаттық сораптама; 2 – реактор; 3 – шикізат пен циркуляцияланатын газды қыздыруға арналған пеш; 4 – сутекқұрамды газды циркуляциялауға арналған компрессор; 5 – жоғары қысымдағы газсеператор (абсорбер); 6 – төменгі қысымдағы газсеператор; 7 – стабилизациялық колонна; 8 – бензолды балшықпен адсорбциялық тазалау; 9 – ректификациялық колонна; 10 – суаруға арналған сыйымдылық; 11 – жылуалмастырғыш; 12 – сораптамалар. I – шикізат; II – жаңа сутекқұрамды газ; III – циркуляцияланатын сутекқұрамды газ; IV – шығарылып тасталатын газ; V – газсызданған дистиллят, абсорбент ретінде қолданылады; VI – полициклдік ароматтық көмірсутектер; VII – рециркуляцияға арналған толуол; VIII – бензол; IX – төменгі қысымдағы газсеператордан шығарылып тасталынатын газ

Гидродеалкилдеу үдерісі калыпты түрде 550-600°C және сутегінің 30 атм парциалды қысымында жүргізіледі. Бір өткізуде толуолдың конверсия тереңдігі – шамамен 50%. Реакцияға түспеген толуолды рециркуляциялау жағдайында бензолдың шығымы – 96,9% (моль). Толуолды гидродеалкилдеу үдерісінің материалдық балансы 5-кестеде келтірілген.

5-кесте

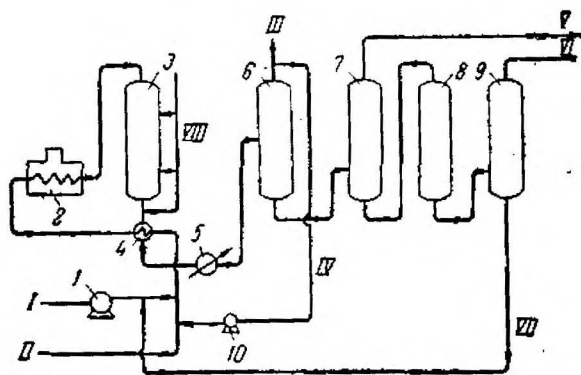
Толуолды гидродеалкилдеудің материалдық балансы (салм. %)

	Катализдік үдеріс				Термиялық үдеріс	
	Бастапқы шикізат – толуол	Берілетін газ	Сұйық өнімдер	Шығарылып тасталатын газ	Бастапқы шикізат – толуол және сутек	Реакция өнімдері
Сутек	-	4,20	-	1,19	2,5	-
	-	1,10	-	21,90	-	18,6
Метан	-	1,07	-	1,21	-	0,4
	-	0,46	-	0,93	-	0,6
Этан	-	0,24	-	-	-	-
Пропан	0,51	0,73	-	-	-	0,6
	-	-	80,52	0,70	-	82,0
Бутан	93,79	-	-	0,25	100	-
Пентандар және одан жоғарылар	5,70	-	-	-	-	-
	-	-	1,10	-	-	0,3
Бензол						
Толуол						
C ₈ ароматтық көмірсутектер						
Полимерлер						
Жиынтығы	100,0	7,8	81,62	26,18	102,5	102,5

Термиялық гидродеалкилдеу. Алкилароматты көмірсутектерді термиялық (гомогенді) гидродеалкилдеу 600°C-ден жоғары температура мен шамамен 40 атм сутегі қысымында жеткілікті дәрежеде жүре бастайды. Бұл жағдайларда ең жоғары тұрақтылықты бензол мен нафталин көрсетеді; алкилорынбасарлы

ароматты көмірсутектер деалкилденеді, парафинді, нафтенді және қанықпаған көмірсутектер терең гидрокрекингтеніп негізінен метан мен этанды береді.

Толуолды термиялық гидродеалкилдеудің өнеркәсіптік қондырғысының сұлбасы 42-суретте көрсетілген. Сутек концентрациясының қажетті деңгейін сутекқұрамды газдың біраз бөлігін жүйеден шығару және жаңа сутекқұрамды газды қосымша енгізу арқылы сақтайды. Жоғары қысымды газсеператордан (6) сұйық фаза төменгі қысымдағы газсеператордан (7) өтіп, қанықпаған көмірсутектерден (8) колоннаға ақтағыш батпақтардың көмегімен адсорбциялық тазартуға түседі және (9) колоннада фракцияланады. (9) колоннаның төменгі айдалымы – түзілген дифенилдің аздаған мөлшері бар түрленбеген толуол циркуляциялайтын ағын ретінде пайдаланылады. Үдерісті 750°C және 40-50 атм қысымда жүргізеді. Бір өтімдегі толуолдың түрлену тереңдігі, әдетте, шамамен 50% болады. Гидродеалкилдеу үдерісінің материалдық балансы 5-кестеде көрсетілген.



42-сурет. Толуолды термиялық гидродеалкилдеудің өнеркәсіптік қондырғысының сұлбасы:

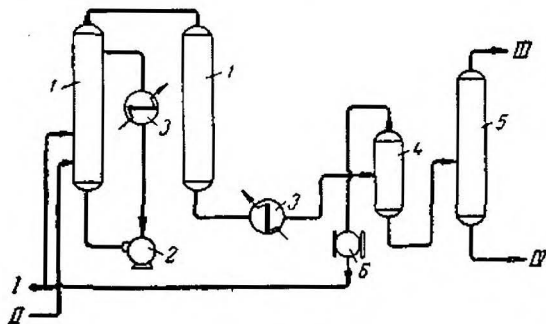
- 1 – шикізат сораптамасы; 2 – шикізат және циркуляциялайтын газды қыздыруға арналған пеш; 3 – реактор; 4 – жылуалмастырғыш; 5 – суытқыш; 6 – жоғары қысымдағы газсеператор; 7 – төменгі қысымдағы газсеператор – стабилизатор; 8 – адсорбциялық тазарту колоннасы; 9 – фракциялаушы колонна; 10 – сутекқұрамды газды циркуляциялауға арналған компрессор. I – бастапқы шикізат; II – жаңа сутекқұрамды газ; III – үрленетін сутекқұрамды газ; IV – циркуляцияланатын сутекқұрамды газ; V – отын газы; VI – бензол; VII – түрленбеген шикізат циркуляциялауға; VIII – суық сутекқұрамды газды үрлеу

2.3.2. Ароматтық көмірсутектерді гидрлеу

Бензолды гидрлеу. Бензолды гидрлеп адипин кышкылы мен циклогександы өндіру үшін қолданылатын циклогександы алады. Селективті гидрлейтін катализаторлар қатысында бензолды гидрлеу үдерісінде жанама өнімдер түзілмейді деуге болады, осылайша алынатын циклогексанның жоғары тазалығы камтамасыз етіледі.

Үдерістің жеткілікті селективтілігі шарттарының бірі – қажетті температуралық режимді сақтау. Үдеріс экзотермиялық болғандықтан зауыт қондырғыларының технологиялық сұлбаларын жасауда реакция жылуын сыртқа шығару тәсілдеріне көп көңіл бөлінеді. Үдерістің негізгі параметрлерін (қысым, температура) таңдау бастапқы шикізатта күкіртті қосылыстардың мөлшерімен анықталады. Күкіртті қосылыстардан бос дерлік бензолды (0,01 салм. %) сутектің аздаған қысымында төменгі температуралық катализаторларда гидрлейді. Күкіртті бар бензолды алдын ала тазартусыз күкіртке төзімді катализаторлармен жоғары температура мен қысымда гидрлейді.

Бензолды төменгі қысымда өнеркәсіптік жағдайларда гидрлеуді сұйық және бу фазаларында жүргізеді. Сұйық фазалық гидрлеу үшін (43-сурет), әдетте Ренейдің никель катализаторын пайдаланады. Үдерісті 200°C-ге және шамамен 40 атм қысымда (сутектің үлестік қысымы шамамен 30 атм) тізбектеліп жұмыс істейтін екі реакторда жүзеге асырады.



43-сурет. Бензолды сұйық фазада гидрлеудің өнеркәсіптік қондырғысының сұлбасы:

- 1 – реакторлар; 2 – жүзгінделген катализаторды циркуляциялауға арналған сораптама;
 - 3 – суытқыштар; 4 – газсеператор; 5 – тұрақтандырғыш колонна;
 - 6 – сутекқұрамды газды циркуляциялауға арналған компрессор.
- I – сутек; II – бензол; III – кететін газ; IV – циклогексан

Сутекті сұйықтық қабаты арқылы барботирлеп бірінші реактордың төменгі жағына жібереді, ол катализаторды осы сұйықтық жүзгін (суспензияланған) күйінде болуын камтамасыз етеді. Реакция жылуы реакциялық қысымның біраз мөлшерінің булану және сұйықтықтың біраз бөлігінің катализатормен бірге жылу-алмастырғыш арқылы рециркуляциялануымен кетіріледі. Бірінші реактордан құрамында шамамен 5 салм. % бензолы бар бу-газдың коспасы реакцияны аяқтау үшін стационарлық катализатормен толтырылған екінші реакторға түседі.

Бастапқы шикізат ретінде кристалдану температурасы 5,4°C бензолды пайдаланғанда тазалығы – 99,97%, іс жүзінде құрамында бензол жоқ циклогексан алынады.

Нафталинді гидрлеу. Нафталинді тетралинге гидрлеу цикс және трансдекалиндерді түзуге әкелетін реакциямен қоса қабаттасып жүреді. Тетралин β-нафтол өндірісінде пайдаланылады. Декалинді бірқатар дәрілік препараттарды синтездеу үшін және тиімділігі жоғары еріткіш ретінде қолданады.

Нафталиннен тетралин алу үдерісін алюмокобальтмолибденді катализаторда сутектің 40 атм қысымы астында 350°C температурада және шикізатты беру жылдамдығы 0,3 кг/л етіп жүзеге асырғанда нафталиннің түрлену дәрежесі 67-81% болады. Бұл кезде алынатын гидрогенизаттарда 53-61% тетралин болады, оның 50-60%-ын тазалығы 97-98% өнім ретінде бөліп алуға болады. Реакциядағы нафталинді толық түрлендіргенде тетралиннің шығымы бастапқы шикізаттан 75-80%-ға жетеді, сонымен қатар 10-12% салм. декалин түзіледі.

2.4. Тотықтыру

Тотығу деп органикалық қосылыстың молекуласына оттекті енгізу немесе одан бір (немесе одан да көп) сутек атомын және басқа электрлі оң элементтерді бөліп алу үдерістерін айтады. Ендеше жоғарыда айтылған ацетиленді және жоғары температурада оттек (немесе су) көмегімен көмірсутекті тотықтырып синтез-газды өндіру де тотығу үдерістеріне жатады.

Мұнайхимиялық өнеркәсіпте тотықтыру агенті ретінде ауа, таза оттек және әртүрлі бейорганикалық және органикалық тотықтырғыштар (гипохлоридтер, хлораттар, бихроматтар, пер-

манганаттар, сутек пероксиді және т.б.) колданады. Тотықтыру агенттерінің табиғаты үдерістің барысына және тотығудың өнімдерінің қайсыбірінің түзілуіне шешуші әсер етеді.

Көмірсутектерді толық және толық емес тотықтыру реакцияларының көпшілігі экзотермиялық және термодинамикалық тұрғыдан жүзеге асатын болады.

Төменде термодинамикалық тұрақты және қиын тотығатын көмірсутек – метанның тотығуының кейбір реакциялары үшін ΔH° және ΔG° мәндері келтірілген:

	ΔH° ккал/моль	ΔG° ккал/моль
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	-10,5	-13,9
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-8,5	-20,6
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-30,6	-26,9
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-68,3	-68,5
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-191,7	-191,3

Үдерістің сипаты және тотығу өнімдерінің мөлшері негізінен кинетикалық факторлармен анықталады. Тотығу кинетикасы көп факторларға: беттік эффектілерге (беттің табиғаты), қоспалардың болуы, температураға, реагенттердің қарым-қатынасына, реакция жүретін жүйенің фазалық күйіне (гомогендік, гетерогендік, газ-сұйықтың, газ-қатты дене жүйелер және т.с.с.); қосылыстардың табиғатына (қаныққан, қанықпаған, молекулалық масса, құрылым және т.с.с.) және тотығу агенттеріне; активаторлардың (атомдар, бос радикалдар, сәулелер және т.с.с.), катализаторлардың (металдар, олардың оксидтері және т.с.с.) болуы және табиғатына байланысты болады.

Толық емес тотығу өнімдерін алғанда реакцияның тізбектелген сатыларынан басқа, осы өнімдердің түзілу жылдамдықтарының қарым-қатынасын білу маңызды болып табылады.

Мысалы, метаннан формальдегид алғандағы негізгі қиындық ол формальдегидтің ыдырауы мен түзілуі бірдей дерлік жылдамдықта жүреді.

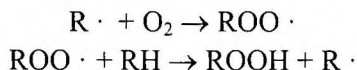
Шикізаттың толық тотығу (жану) өнімдеріне түрленуін болдырмау және оның конверсиясының тотығудың қажетті өнімдеріне айтарлықтай дәрежеде болуына қол жеткізу үшін шикізатты (оттек пен көмірсутектің қарым-қатынасы 1:10 – 1:20) көп мөлшерде алады және рециркуляцияны қолданады.

2.4.1. Парафиндерді тотықтыру

Парафиндерді ауадағы оттек немесе басқа тотықтырғыштармен газды немесе сұйық фазада тотықтыруға болады.

Парафиндерді ауадағы оттеппен тотықтырудың өнеркәсіптік әдісін жасаудың үш практикалық қиыншылығы бар. Бірінші қиыншылық – көмірсутектердің ауамен қоспаларының жарылғыш (қопарылғыш) шектерінен тыс жағдайда жұмыс істеу қажеттілігі, ол не ауаның, не көмірсутектің өте артық мөлшерін қолдануды мәжбүр етеді. Ауа артық болғанда кететін газдардағы ұшқыш өнімдердің концентрациясы аз болады да, оларды бөліп алуды қымбаттатады. Көмірсутек артық болғанда оның бір өтіліміндегі түрленуі көп болмайды, сондықтан реакцияласпаған көмірсутекті бөліп алып, қайтадан үдерісіне қайтаруға тура келеді. Екінші қиыншылық – ол барлық жағдайда реакция өнімдері әртүрлі заттардың күрделі қоспалары. Мұндай қоспаларды бөлу көптеген шығындарды қажет етеді; оның үстіне белгілі бір пропорцияларда түзілетін жанама өнімдердің кешенін пайдалану мәселесі пайда болады. Үшінші қиыншылық – көміртек оксидтерінің түзілу (толық тотығу) салдарынан оның жоғалу нәтижесінде пайдалы өнімдердің жалпы шығымы аз болады.

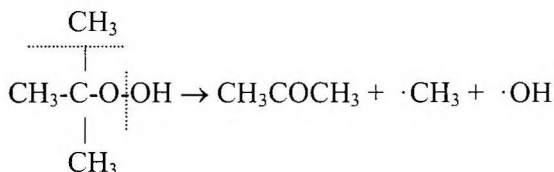
Тотығу реакциясының механизмі. Көмірсутектердің оттеппен тотығуы сұйық фазада да, газды фазада да тізбекті радикалды механизммен жүреді. Бұл механизм бойынша көмірсутектердің бос алкильдік және пероксидтік радикалдары және көмірсутектердің гидропероксидтері түзіледі. Соңғыларының ыдырауының нәтижесінде оттеққұрамды өнімдер түзіледі. Тізбекті механизм негізіне келесі реакциялар жатады:



Сонымен, бастапқы радиалдың R· регенерациялану нәтижесінде реакциялық тізбек көп рет қайталанады. Иницирлену мен тізбектің доғарылуының әртүрлі механизмдері ұсынылған.

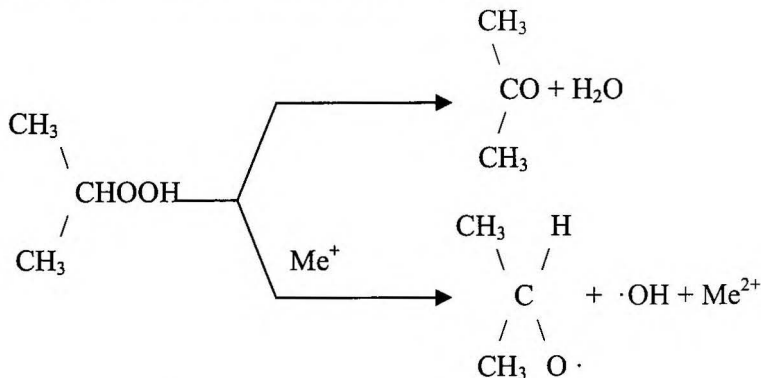
Парафиндердің газды фазада тотығуының маңызды сипаттамасы индукциялық кезең болып табылады, ол бірнеше секундтан бірнеше сағатқа дейін созылуы мүмкін. Оның ұзақтығы температураны арттырғанда немесе промотор (пероксидтер және т.б.) қосқанда азаяды.

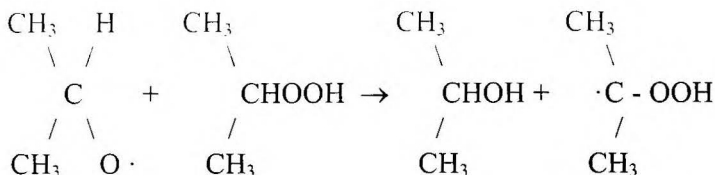
Үшіншілікті алкилдердің гидропероксидтері ыдырағанда алдымен O-O байланысы үзіледі, содан соң пероксидтік топқа α -жағдайда болатын көміртек атомымен басқа радикалдарға қарағанда әлсіздеу байланысқан радикал бөлінеді:



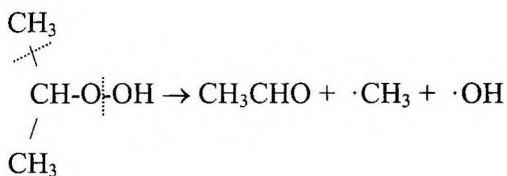
Үшіншілікті алкилдердің симметриялы емес гидропероксидтердің ең әлсіз байланысы C – C болады, ол көміртек атомдарының саны көп алкилді ұстап тұрады.

Екіншілікті радикалдардың гидропероксидтері бірнеше бағыттар бойынша ыдырайды. Төменгі температурада кетондар түзіледі, сонымен қатар спирттер алынады, әсіресе катализаторлар (көпвалентті металдар) қатысында. Төменгі температурада ыдырау келесі сұлба бойынша жүреді:

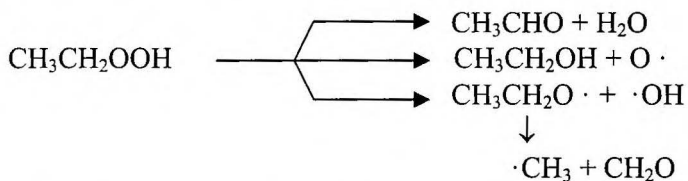




Жоғары температурада газды фазада үзілу О-О байланысы бойынша жүреді және үшіншілікті алкилдердің гидропероксидтеріндегі сияқты оттектен көрші байланыстардың ең әлсізі С-С байланысы бойынша жүреді. Бұл жағдайда тотығу өнімдері альдегидтер болып табылады:



Біріншілік алкилдердің гидропероксидтері де екіншілік алкилдердің гидропероксидтері сияқты ыдырайды. Мұнда тотығу өнімдері альдегидтер болады.



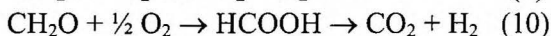
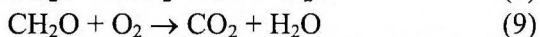
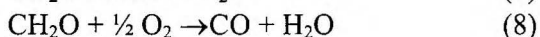
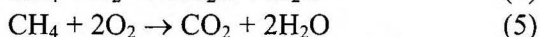
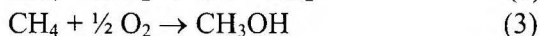
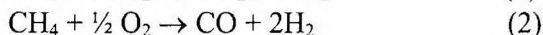
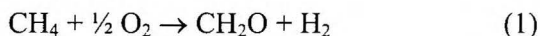
Көмірсутек молекуласындағы оттектің әсері алғаш бағытталған орынды табу, органикалық химиядағы кәдімгі түсініктерге сәйкес келеді, атап айтқанда, ең алдымен оттектің әсері үшіншілікті көміртек атомына, сосын екіншілікті, содан соң біріншілікті көміртек атомына болады, бұл С-Н байланысының әлсіздеу қатарына сәйкес.

Метан және оның гомологтары газды фазада оттектен 250°С және одан жоғары температурада реакцияласады және мүмкін болатын тотығу өнімдерінің ең тұрақтыларын: спирттер, альдегидтер, кетондар, қышқылдар және оксидтер түзеді. Жоға-

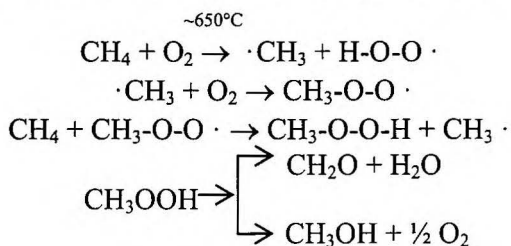
ры көмірсутектерде әркашан да көмірсутектердің тізбегінің үзілуі болады және ол бастапқы көмірсутекті көміртек атомдарының санындай оттеққұрамды қосылыстардың мөлшері пайдалы тотығу өнімдерінің жалпы мөлшерінің аздаған бөлігін құрайды. Барлық көмірсутектердің ішінде ең қиын тотығатыны метан болып табылады. Метаннан бутанға біртіндеп көшкенде тотығудың жеңілділігі артады. Реакция басталу алдында, әдетте, индукциялық период байқалады.

Мұнайхимиясы үшін метанның тотығуы (формальдегид және метанол алу) және жоғары парафиндердің тотығуы (май қышқылдарын алу) қызықтырақ болады.

Метанды (табиғи газды) формальдегид және метанол алу үшін газфазалық тотықтыру. Метан атмосфералық қысымда 600°C-ден төмен температурада айтарлықтай жылдамдықпен тотықпайды, ал формальдегид болса, бұл температурадан едәуір төмен температурада ыдырай бастайды. Метан тотыққанда мынадай реакциялар жүруі мүмкін:



Тотығудың механизмі төмендегідей болуы мүмкін:



Формальдегидтің жоғарғы шығымдылығына жетудің негізгі қиындығы ол оның (7)-(10)-реакциялар бойынша ыдырауын тоқтату қажеттілігі кәдімгі қысымда түзілетін формальдегид мөлшері метил спиртінің мөлшерінен күрт артады. Қысымды арттырғанда және $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -нің жоғары қатынастарында реакцияның негізгі өнімі метанол болады.

Метанды жоғалтуға әкелетін (7)-(10) – жанама реакциялардың жүруін шектеу үшін бір айналымда түрленудің аз дәрежесінде және газ қоспасының реакторда өте аз уақыт аралығында болатындай етіп жұмыс істеу керек. Бар мәліметтер катализатордың бұл реакцияға айтарлықтай әсер етпейтіндігін көрсетеді.

Метанды тотықтыру арқылы формальдегидті өндірудің өнеркәсіптік үдерісі. Формальдегидті және метанолды метанды тотықтырып өндірудің өнеркәсіптік үдерісін жасау бастапқы шикізаттың (метан, ауа) арзандығынан қызығарлық нәрсе болып табылады. CH_2O және CH_3OH алу мақсатымен метанды газфазалық тотықтыру туралы бар әдебиеттік және патенттік мәліметтер бір-біріне біршама қарама-қарсы болып келеді. Бүгінгі таңда метанды тотықтырып метанолды алудың өнеркәсіптік жарамды (ең алдымен экономикалық көзқарас бойынша) әдісі жасалған жоқ деп айтуға болады; метанолдың шығымы 10-15%-дан сәл-ақ асатын кейбір жеке тәжірибелі-өнеркәсіптік қондырғылар бар. Сондықтан қазіргі кезде бұл әдіспен метил спиртіні өндіру оны синтез-газдан алумен салыстырғанда тиімсіз.

Формальдегидті негізінен синтез-газдан алынатын метанолды дегидрлеу арқылы алады. Өнеркәсіптік масштабта формальдегидті метанды немесе $\text{C}_2\text{-C}_4$ алкандарды тотықтырып та алады.

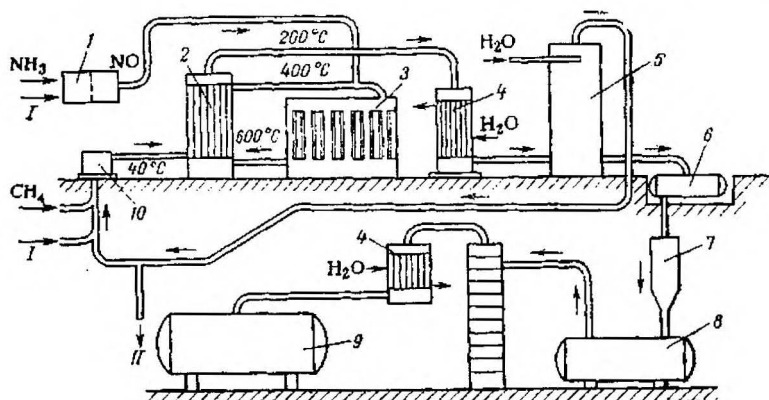
Жоғарыда көрсетілгендей, метанды тотықтырғанда формальдегидтің түзілуі және оның ыдырауы [(7)-(10)-реакциялар] өзара салыстырмалы жылдамдықтармен жүреді. Сондықтан формальдегидтің мүмкін болатын ыдырау реакцияларын болдырмау үшін үдерісті салыстырмалы аз жанасу уақытында (1 с-тан аз) және метанның оттекке қатынасы көп болғанда (3-тен жоғары) жүргізу керек.

Атмосфералық қысымдағы өнеркәсіптік үдеріс келесі кезеңдерден тұрады: метанды ауамен араластыру, қоспаны 400°C -қа дейін қыздыру (реактордан шығатын газдардың жылуының есе-

бінен), азот оксидтерімен араластыру (шамамен 0,01% көлемдік), 600°C-де реакциялық пеште өзінің тотығуы, реакция өнімдерін 200°C-ге дейін суыту (бұл кезде шикізат қыздырылады), адсорбциялық колоннада формальдегидтің сулы қоспадан бөлінуі және реакцияласпаған газдардың (құрамында CH_4 , CO , CO_2 , O_2 және N_2 бар газдар) рециркуляциясы. Жазылған сұлба 44-суретте берілген.

Формальдегидтің сулы (5-10%-дық) ерітіндісін құмырска қышқылының аз мөлшерін кетіру үшін әкпен бейтараптайды және содан соң қысым (4 атм) астында айдайды. Алынған дистиллятта 34% формальдегид, 3% метанол және 63% су болады. Формальдегидтің шығымы (100%-дыққа есептегендегі) 1 м³ метан үшін 120 г (шамамен 10%).

Формальдегидті сулы ерітінді немесе оңай тасымалданатын қатты параформальдегид күйінде пайдаланады, оны вакуумда формальдегидтің сулы ерітіндісін концентрлеу арқылы алады.



44-сурет. Метанды формальдегидке тотықтыру қондырғысының сұлбасы:

- 1 – конвертор; 2 – жылуалмастырғыш; 3 – сикромалды түтіктері бар реактор;
 4 – суытқыш; 5 – жуғыш колонна; 6 – шикі өнімді қабылдағыш; 7 – бейтараптауға арналған сыйымдылық; 8 – шикі ерітіндіге арналған сыйымдылық; 9 – соңғы өнімді жинағыш; 10 – желдеткіш. I – ауа; II – шығатын газ

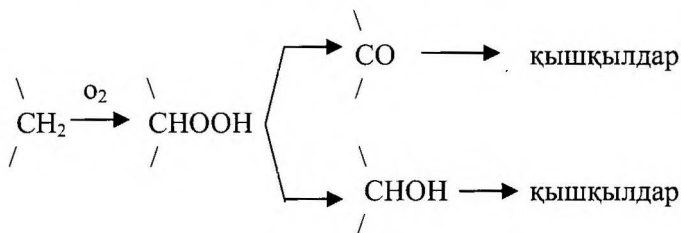
Жоғары парафиндерді ауамен сұйықфазалық тотықтыру. Жоғары парафиндерді май қышқылдарына тотықтыру үдерістері бұрыннан белгілі. Олар әртүрлі өнімдер алуға мүмкіндік беретіндіктен, оларды үздіксіз жетілдіріп отырады.

Бұл үдерістердің негізгі мақсаты жуғыш заттар өндірісіне қолданылатын табиғи майлардың (C₁₂-C₁₈) құрамына кіретін қышқылдарды алу болып табылады. Соңғы жылдары қаныққан спирттерді (C₁₂-C₁₈) және дикарбон қышқылдарын өндіру осы үдеріспен кеңейтілді.

Жоғары парафиндері сұйық фазада тотықтырғанда негізінен (50%-ға дейін) май қышқылдары түзілетіні, олардың құрамында көміртек атомдары шикізатқа қарағанда екі есе аз болатыны анықталды. Мысалы, көміртек атомының саны 35 болатын парафиндерді C₃₅H₇₂ (пентатриаконтан) тотықтырғанда көміртек саны 16 және 18 болатын қышқылдар түзіледі, тотығу өнімдеріндегі анықталған көміртек атомы ең көп қышқылдың құрамында 22 атом көміртек болады. Гексадекан (C₁₆H₃₄) (цетан) тотыққанда көміртек атомдары 6-9 болатын қышқылдар түзіледі.

Әдетте, көміртек атомдары 18-30, молекулалық салмағы 280-400 және балқу температурасы = 48-52°C болатын парафиндік көмірсутектерді тотықтырады.

Парафиндердің сұйық фазада оттегімен тотығуы олардың газды фазадағы тотығу механизмімен жүреді:



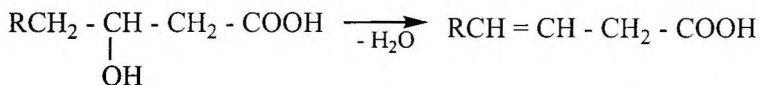
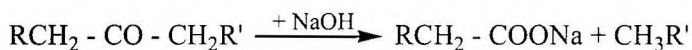
Қарапайым ұзын тізбекті май қышқылдарымен қатар кето-және оксиқышқылдар, лактондар және оксиқышқылдардың күрделі эфирлері түзіледі.

Жоғары май қышқылдарының өндірісі. Өнеркәсіпте жоғарғы парафиндерді тотықтыру үдерісін периодтық және үздіксіз түрде жүргізуге болады. Қазіргі кезде периодтық үдерістер басымрақ.

Тотықтыруды алюминийден жасалған, сыйымдылығы 8-12 м³ вертикальды колонналарда жүзеге асырады, өйткені кішімолекулалық қышқылдар күшті коррозияға ұшыратады. Тотығу

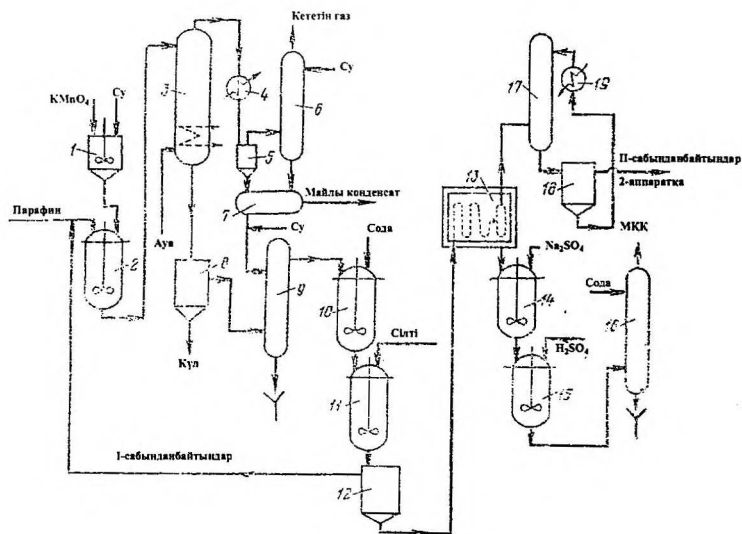
жылудың көп мөлшерін шығару арқылы жүреді. Мысалы, қышқылдық саны 70 мг КОН/г-ға тең оксидатқа дейін тотыққанда 1 кг тотыққан парафинге 2095 кДж бөлінеді. Колонналардың жылуын оларға бекітілген, сумен суытылатын иректелер арқылы шығарады. Колонналардағы қысым атмосфералық болады. Тотығу ұзақтығы – 20-24 сағ. Берілген өнімділікті қамтамасыз ету үшін өнеркәсіптік қондырғылардың бірнеше реакторлары болады.

Тотықтырғандағы алынған оксидат шикізатын содамен және сілтімен өндейді (бұл үдерісті сабындандыру деп атау қабылданған). Май қышқылдары жылдам бейтараптанады және сабынды ерітіндіге айналады. Оттектұрамды өнімдер қоспасы бар тотықпаған парафин болып табылатын I-сабындалмайтындар тотығуға қайтарылады. Шикі оксидатта май қышқылдарынан аз мөлшерде басқа гидроксикышқылдар, эфирлер, лактондар, кетондар мен спирттер болады олар қатал жағдайларда сабындалады. Бұл қосылыстар парафиннің аздаған мөлшерімен бірге беті-активтік қасиеттері болатын сабынды ерітіндіде жақсы ериді. Оларды алыстату керек, өйткені олар сабынның жуғыштық және көбіктүзгіштік әсерлерін нашарлатады, оған жағымсыз иіс береді (әсіресе гидроксикышқылдар). Осы мақсатпен сабынды ерітіндіге 320°C-де термоөндеу жүргізеді; нәтижесінде «жақсарту» жүргізіледі, лактондар және кетондар сабындалады, ал гидроксикышқылдар дегидратацияланады:



Термоөндеуде сабындалмаған өнімдер (II-сабындалмайтындар) сабынды ерітіндіден сабындағы судың булануынан түзілетін немесе арнайы берілген аса қызған бумен айдалады. II-сабындалмайтындарда парафиннен басқа негізінен спирттер болады. Конденсациядан және суды айырғаннан кейін II-сабындалмайтындар тотығуға қайтарылады.

Май қышқылдарын алудың технологиялық сұлбасы 45-суретте келтірілген. (1) Сыйымдылықта даярланған катализатордың сулы ерітіндісін парафинмен (2) аппаратта араластырады; 15%-ды перманганат ерітіндісін (бір жүктеменің 0,1-0,3%-ға) 120°C-ге дейін қыздырылған парафинге енгізеді. Парафиннің катализатормен қоспасы тотықтырғыш колоннаға (3) жіберіледі, оған тазартылған ауа береді. Колоннадағы температураны 105-115°C етіп қыздырғыш және суытқыш иректелерімен ұстап тұрады. Индукциялық период уақытында (2-3 сағ.) төменгі иреккемеге бу жіберіп, колоннаға жылу береді.



45-сурет. Парафинді тотықтырып жоғарғы май қышқылдарын алудың технологиялық сұлбасы:

- 1, 14, 15 – сыйымдылықтар; 2 – араластырғыштар; 3 – тотықтырғыш колонна;
 4, 19 – суытқыштар; 5 – сеператор; 6 – жуғыш скруббер; 7 – жинағыш;
 8 – коқыртұндырғыш; 9, 16 – жуғыш колонналар; 10, 11 – сабындандырғыштар;
 12, 18 – тұндырғыштар; 13 – пеш; 17 – жұтқыш колонна

Колоннадан өтіп, ауа өзімен бірге судың төменгі молекулалық қышқылдардың буларын және басқа ұшқыш заттарды алып кетеді, олар (4) суытқышта суыйды. Конденсатты (5) сеператорда бөліп алып, (7) жинағышқа бағыттайды. Суытылған ауаны (6)

колоннада жуады және пешке жібереді. Онда коспа екі – жоғарғы (майлы) және төменгі (сулы) қабатқа бөлінеді. Сулы қабатты не жинайды, не (9) колоннаға оксидатты жууға жібереді. Бұл қабатта C_1 - C_4 қышқылдары да болуы мүмкін.

Оксидат реактордан (8) коқыртұндырғышқа, ал ол жерден суда еритін төменгі қышқылдарды бөліп алу үшін жуғыш (9) колоннаға бағытталады. Колоннаға жаңа су және жинағыштан (7) сулы конденсат беруге болады. Жуылған оксидатты (10) сабындандырғышқа жібереді, онда қышқылдарды 25% соданың ерітіндісімен 90-100°C-де бейтараптандырады (сабындандырудың бірінші баспалдағы), содан соң (11) аппаратқа жібереді, онда сабындандыру үшін натрий сілтісінің ерітіндісін пайдаланады (екінші баспалдағы). Сабындалған өнім (12) тұндырғышта 70°C-де қабаттарға – тотықпаған парафин (I-сабындалмайтындар) және сабын ерітіндісіне бөлінеді.

Парафин тотығуға қайтарылады, ал сабын 2 МПа қысым астында түтінді газбен қыздырылған (13) пешке беріледі. Пештің температурасын алдымен 180°C-ге дейін, сосын 220°C-ге дейін, ең соңында 320°C-ге дейін біртіндеп көтереді. Пештен кейін сабын қалантаға орнатылған буландырғышқа түседі, онда атмосфералық қысымда II-сабындалмайтындар аса қызған бумен айдалады да, (17) жұтқыш колоннаға өтеді. Конденсат және су (18) тұндырғышқа түседі, одан II-сабындалмайтындар тотығуға қайтарылады.

Құрғақ сабынды (14) сыйымдылықта натрий сульфатының сулы ерітіндісімен сұйылтады, содан соң сабынды желімді (15) сыйымдылықта 92%-дық күкірт қышқылымен 100°C-де және күшті араластыра отырып ыдыратады. Май қышқылдары мен натрий сульфатының коспасын сумен (16) колоннада жуады. Жуылған қышқылдарды айдауға жібереді (сұлбада көрсетілген). Сабынды желімді күкірт қышқылымен өндейтін аппараттарды коррозиядан қорғау үшін футерлейді.

Алынатын қышқылдарды айдауды қондырмасы колонналары бар кубтарда жүзеге асырады. Кубтар қышқылға төзімді шойыннан, ал иректемелер мен колонналар тотықпайтын болаттардан жасалады. Қышқылдардың молекулалық массалары артқан сайын температураны арттырады және кубтардағы қалдық қысымдарды төмендетеді (6-кесте).

**Айдау жағдайлары және жоғарғы май
қышқылдарының шығымы**

Кубтын №	Температура, °С	Қалдық қысым, Па	Қышқылдар фракциясы	Қышқылдардың шығымы, % (масс.) бір жүктемеге
1	160-180	266-400	C ₅ -C ₆	4-5
2	170-180	26,6	C ₇ -C ₉	12-13
3	185	20	C ₁₀ -C ₁₃	-
4	200	20	C ₁₄ -C ₁₆	65
5	280	20	C ₁₇ -C ₂₀	-
6	310	20	>C ₂₀	4-5

Үдерістің экономикалық көрсеткіштерін II-сабындалмайтындыларды спирттер алу үшін пайдаланып және сулы конденсаттан (скрубберден) және оксидатты жуғаннан кейінгі жуған судан төмен молекулалық қышқылдарды бөліп алу арқылы жақсартуға болады.

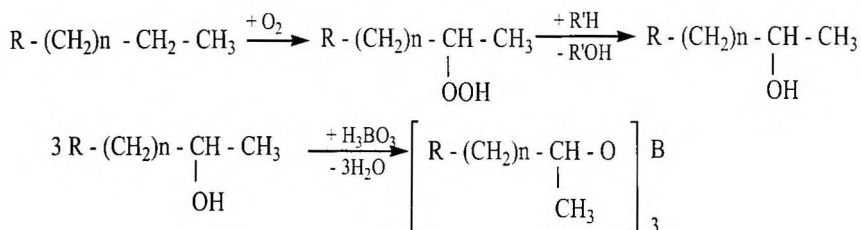
Жоғары май спирттерін өндіру. Спирттерді парафинді (275-320°С фракциясы) тотықтырып алады. Ондағы ароматтық көмірсутектердің мөлшері 0,5%-дан аспауы тиіс, әйтпесе тотығу үдерісі жүрмейді. Ең жарамды шикізат *синтиннің** 275-320°С фракциясы болып табылады, өйткені онда ароматтық көмірсутектер болмайды. Тотығуды 165-170°С-де 3-5% оттегісі бар азот-оттектік қоспамен жүргізеді. Тотығатын газдың шығыны 1 кг парафинге бір сағатта 500-700 л болады. Бор қышқылы қатысуында түзілетін спирттер триалкилбораттар эфирін (RO)₃B береді, яғни тотығу түрленулерінің тізбегі спирттердің түзілу сатысында үзіледі де, үдерістің селективтілігі орын алады. Бор қышқылының шығыны парафиннің 5%-ы болады; оны реакция аймағына көмірсутектердегі суспензия түрінде береді.

Тотығу үдерісі көмірсутектік тізбек үзілмей жүреді, сондықтан жоғарымолекулалық май спирттерін алғанда тотықтыру

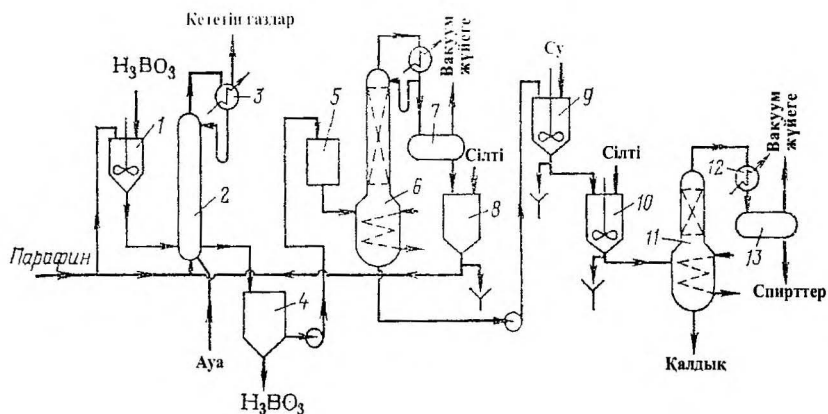
*Синтин – CO және H₂-ден синтездеп алынған парафиндік көмірсутектердің қоспасы.

үшін дизель отындарын депарафиндегенде алынатын жеңіл парафиндерді пайдалануға болады. Тотығу үдерісіне, қышқылдарға дейін тотығу жағдайларындағы сияқты, газ-тотықтырғыш пен парафиннің жанасу беті әсер етеді, сондықтан тотықтырғыш колоннаны қимасы бойынша газ ағынынан неғұрлым майда болып бөлшектенгені тиімдірек болады.

Тотығу реакциясын мына тендеулермен көрсетуге болады:



Парафинді тотықтыруды (2) колоннада (46-сурет) 3-4 сағат бойы 165-170°C-де жүргізеді (1). Колоннаға сыйымдылықтан бор қышқылының парафиндегі суспензиясын, сондай-ақ парафин және газ-тотықтырғыш (ауа) береді. Шығатын газдар (3) кері суытқыш арқылы кетеді, онда газбен шығатын парафин тамшылары конденсацияланады. Тотығу аяқталғанда оксидат (4) тұндырғышқа келеді, онда бор қышқылының артық мөлшері тұнады; қышқылдың қалған бөлігін (5) нутч-сүзгіде сүзеді. (6) Кубта реакцияға түспеген парафинді айдайды, ол (8) аппаратта қышқылдардан босатуға қажет болатындай етіп сілтілендірілгеннен кейін үдеріске қайтарылады. Бораттарды алдымен сумен (9) аппаратта, содан соң сілтімен (10) аппаратта 110°C-де сабындайды. Содан соң (11) кубта сабындалған өнімнен спирттерді 665 Па қалдық қысыммен 185°C-ге дейін айдайды, сосын айдауды су буымен 275°C-ге дейін 266 Па қалдық қысыммен жалғастырады. Тотығу тереңдігі 35-40% болады. Алынған спирттердің 80%-ына дейін екіншілікті изомерлерден тұрады. 1 т синтиннен 670 кг май спирттерін, 115 кг жоғары май қышқылдарын және 124 кг тотығудың төменгімолекулалық өнімдерін алуға болады.

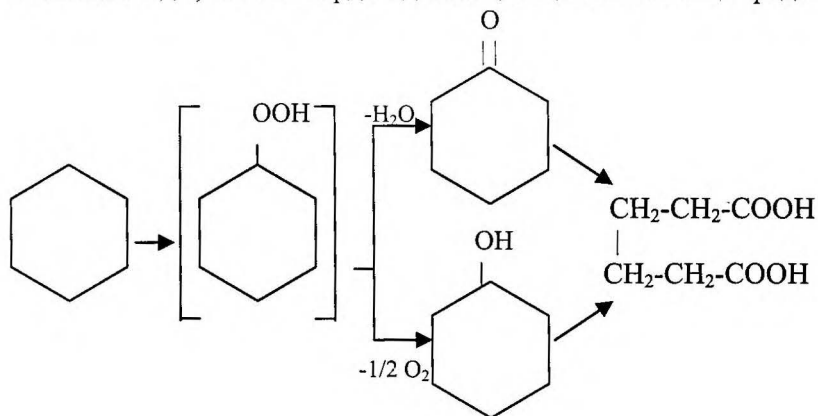


46-сурет. Жоғарғы май спирттерін алудың технологиялық сұлбасы:

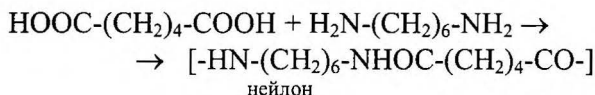
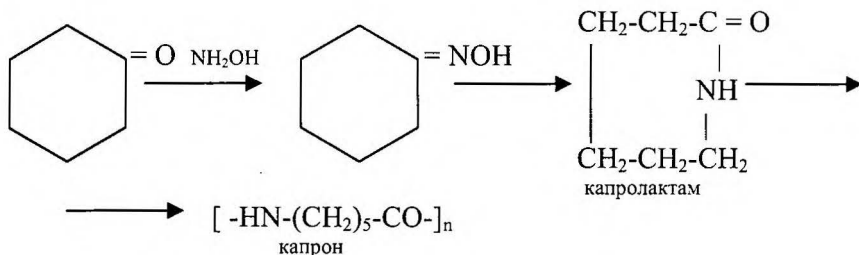
- 1 – сыйымдылық; 2 – тотықтырғыш колонна; 3 – кері суытқыш;
 4 – тұндырғыш; 5 – нутч-сүзгі; 6, 11 – колонналары бар кубтар;
 7, 13 – вакуум-кабылдағыштар; 8, 9, 10 – араластырғыштары бар аппараттар;
 12 – конденсатор-суытқыш

2.4.2. Циклалкандарды тотықтыру

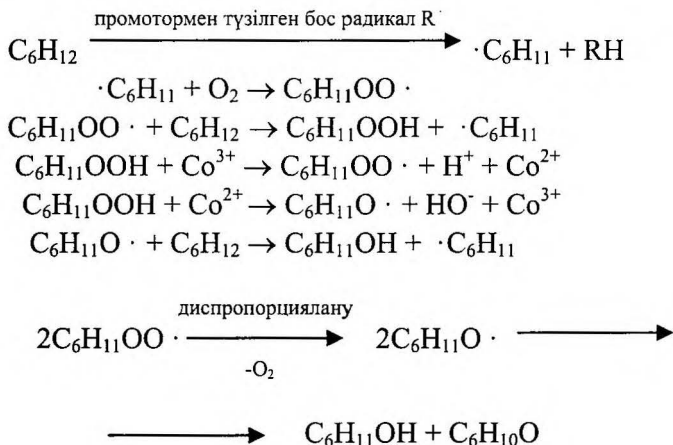
Нафтендерді тотықтырудың ең маңызды үдерісі циклогександы циклогексанонға және адипин қышқылына тотықтыру болып табылады. Адипин қышқылын циклогександы бір немесе екі сатымен тотықтырып алады. Алдымен циклогексанол және циклогексанон алады, сосын оларды адипин қышқылына тотықтырады:



Циклогексанон капролақтам алу үшін шикізат болып табылады, одан полиамидтік талшық – капрон өндіріледі. Адипин қышқылынан және гексаметилендиаминнен басқа бағалы полиамидтік талшық – нейлон өндіреді:



Циклогексанның ауамен сұйық фазада тотығу механизмін (ерітіндіде кобальт иондары болғанда) келесі реакциялардың тізбектелу түрімен көрсетуге болады:



Көп жағдайларда адипин қышқылын екі сатымен алады. Біріншісі – циклогександы циклогексанолға және циклогексанонға

ауамен 3-5 атм және 120-130°C-де поливалентті металдардың (Co, Mn, Cu, Fe, Cr) еритін нафтенаттарының және стеараттарының қатысында тотықтыру. Жанама өнімдер (көміртек атомдары шикізаттағы атомдар санынан аз спирттер, альдегидтер, кетондар мен қышқылдар күрделі эфирлер және т.б.) түзілуін болдырмас үшін реакцияны циклогексанның конверсиясының аз дәрежесінде (10-25%) және қарқынды рециркуляцияда жүргізеді. Циклогексанның шығымы 60-65%-ға дейін жетеді.

Циклогексанонды реакция өнімдерінен (жуғаннан және қышқылдар мен күрделі эфирлерді сілтiмен гидролиздегеннен кейiн) азеотроптық айдау, сумен шайғындау (экстракциялау) немесе оның бисульфаттық туындысы арқылы бөліп алуға болады.

Екінші кезең – адипин қышқылына тотықтыру үшін циклогексан мен циклогексанолдың таза қоспасын пайдаланады. Өнеркәсіпте қолданыс тапқан бөлудің үздіксіз әдісі бар. Оны 80°C және жанасу уақыты 5 мин. болатын жағдайда қоспаны 50-60%-дық азот қышқылымен өңдейді; катализатор мыс пен ванадий тұздарынан тұрады. HNO₃ (100%-дықта есептегенде) пен тотығатын қоспаның қарым-қатынасы 2,5-6 болады.

Адипин қышқылын реакция өнімдерінен бөлу азот оксидтерін және тотығудың ұшқыш өнімдері төменгі май қышқылдарын (су буымен айдау) аластатуды қажет етеді. Оларға ыстық ауамен (90°C) үрлеу және қалдық суды буландыру (одан адипин қышқылы кристалданады) арқылы қол жеткізуге болады.

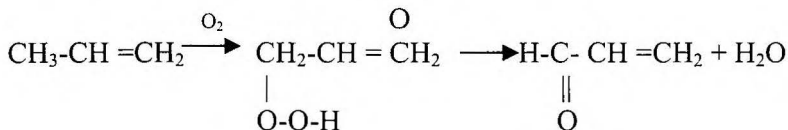
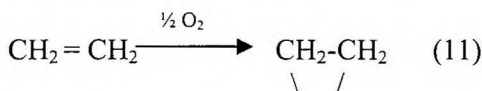
2.4.3. Алкендерді тотықтыру

Олефиндерді оттеппен тотықтырудың көптеген реакцияларының ішінен өнеркәсіпте тек кейбіреулері ғана қолданыс тапты: этиленді – тікелей этилен оксидіне, пропиленді – акролеинге және н-бутендерді – малеин ангидридiне тотықтыру. Алайда айтылғандардың соңғысы өндірістен қысқартылуда, өйткені малеин ангидридiн бензолдан алу тиімдірек болады.

Олефиндердің тотығу реакцияларының негізгі түрлері:

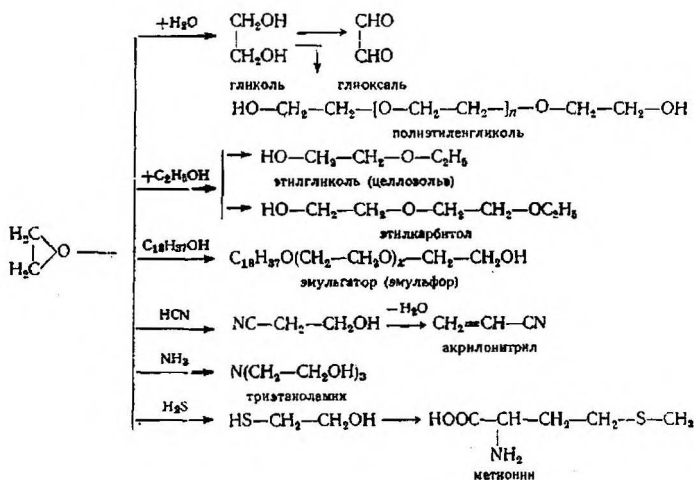
- қос байланыс бойынша қосылу реакциялары;
- аллильдік жағдайдағы көміртек атомындағы (яғни қос байланысқа α-жағдайында болатын атомындағы) орынбасу реакциялары.

Тотығудың бірінші түрінің мысалы – этиленді тотықтырғанда этилен оксидінің түзілуі, ал екінші түрінің мысалы – пропиленді тотықтырғанда акролейннің түзілуі:

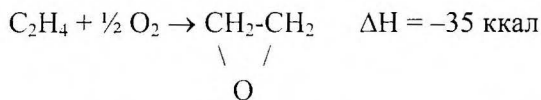


Түрленудің осы түрлері ғана болады деуге болмайды. Үдеріс жағдайларына байланысты әртүрлі жанама өнімдер түзілуіне әкелетін басқа да түрленулер болуы мүмкін.

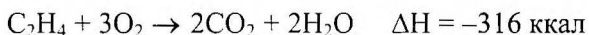
Этиленнің этилен оксидіне тотығуы қазіргі кезде этилен оксидін өндірудің негізгі әдісі болып табылады. Реакция металдық күміс қатысында жүреді. Химиялық өнеркәсіп үшін бұл үдерістің маңызы этилен оксидінен алынатын өнімдердің көптігімен анықталады (төменде көрсетілген сұлбаны қараңыз). Оның үстіне, этиленді тікелей тотықтыру этилен оксидін этиленхлоргидрин арқылы алудың басқа өнеркәсіптік тәсілінен бірқатар артықшылықтары бар.



Этиленді тікелей тотықтыруды 200-300°C-де оның молекула-лық оттегі бар газдар қоспасын катализатор тасымалдағыштағы күміс үстінен өткізу арқылы жүргізеді. Бұл кезде бірден екі негізгі реакция жүреді: этиленнің оның оксидіне толық емес тотығуы:



және этиленді CO₂ және H₂O-ге дейін толық жандыру:



Үдерісті жүзеге асырғандағы негізгі қиыншылық осы екі экзотермиялық реакцияның жылдамдықтарының қарым-қатынасы экономикалық тұрғыдан тиімді болатын жұмыстық жағдайларды қалыптастыру болып табылады.

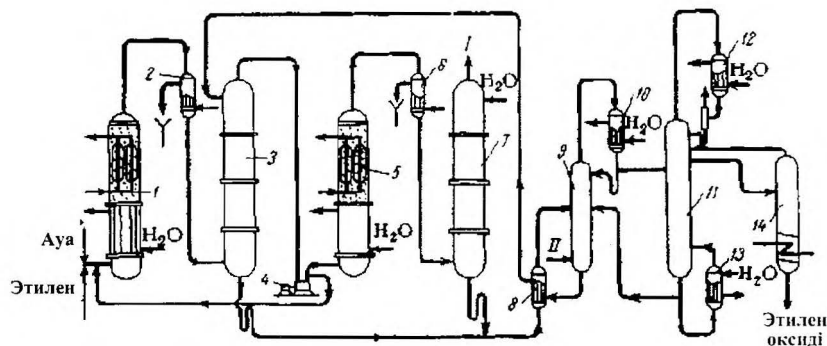
Екінші қиыншылық – реакциялық қоспалардың жарылғыштық (копарылғыштың) қауіптілігі, бастапқы газдың құрамы этилен мен ауаның (оттектің) жарылғыштың шектерінен тыс болуы тиіс. Ол этиленнің концентрациясы 5%-дан (көлемдік) артпауы тиіс дегенді білдіреді.

Тотықтыруды, әдетте, атмосфералық қысым астында жүргізеді. Жұмыстық температура 260-290°C аралығында болады. Бір өтілімде этиленнің түрлену дәрежесі 40-50%-ды құрайды. Этилен оксидінің жалпы шығымы, түрленген этиленге есептегендегі, 50-ден 65%-ға дейін өзгереді.

Өнеркәсіптік қондырғылар 4-5% этилені бар этилен-ауа қоспасымен 200-240°C-де, атмосфералық қысымда жанасу уақыты 1-5 с болатын жағдайларда жұмыс істейді. Катализатор қызметін пемзадағы күміс атқарады.

Реакцияны эмальданған аппараттарда жүргізеді. Реакцияның газ түріндегі өнімдерінде 2% этилен оксиді болады. Этилен оксидінің шығымы тотығу өнімдеріне түрленген этиленнің 50%-ына тең. Шығымды арттыру үшін толық тотығуды азайтып, тотығудың ұшқыш ингибиторларын (тежегіштерін), мысалы, дихлорэтан, хлорлы этил және тетраэтилқорғасын қолданады.

Температураны дәлірек сактау және жылуды алып кету мәселелерінің қажеттігіне байланысты көптүтікті реакторлар пайдаланады. Жетілдірген үдерістерде екі тізбектелген реактор пайдаланады (47-сурет): біріншісінде этиленнің көп бөлігі конверсияға ұшырайды, ал екіншісінде реакциялық газдарда қалған этилен (2-5%) тотығады. Бұл кезде этилен оксидінің шығымын 64%-ға жеткізуге болады, ал үдерісті бір реакторда жүргізгенде шығым шамамен 56% болады.



47-сурет. Этиленді катализатордың псевдо-сұйытылған кабатында тотықтыру қондырғысының сұлбасы:

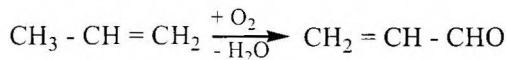
- 1, 5 – бірінші және екінші сатыдағы реакторлар; 2, 6 – суытқыштар; 3, 7 – бірінші, екінші сатыдағы абсорберлер; 4 – компрессор; 8 – жылуалмастырғыш; 9 – айдағыш колонна; 10, 12 – дефлегматорлар; 11, 14 – ректификациялық колонналар; 13 – қыздырғыш.
I – газ; II – бу

Этилен оксидін реакция өнімдерінің газдар қоспасынан қалыпты немесе жоғарғы қысым астында сумен жуу арқылы бөліп алуға болады, сулы ерітіндіні айдағаннан кейін этилен оксидін жоғары дәрежедегі тазалықпен алуға болады.

Акролеинді өндіру. Акролеинді $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ аллил спиртин, акрилнитрилді, глицеринді және басқа өнімдерді өндіруге пайдаланады. Акролеинді тотықтырып акрил қышқылын, ал гидрлеп пропион альдегидін немесе қ-пропил спиртин алуға болады. Акролеинді инсектицидтерді және химия-фармацевтік препараттарды синтездеуде пайдаланады. Оның негізінде үй құстарының өсуін ынталандырушы ретінде жемге қосатын метиониннің $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$ едәуір мөлшерін

алады. Алайда акроленді пайдаланудың негізгі бағыты глицеринді синтездеу болып табылады.

Акролеин өндірудің негізгі өнеркәсіптік әдісі – пропиленді газфазалық катализдік тотықтыру:



Шикізаты күкіртті қосылыстардан және басқа олефиндерден тазартылған пропилен болып табылады. Тазартылған пропион-пропилендік фракцияны да қолдануға болады. Тотықтырғыш ретінде азотпен, не су буымен сұйылтылған ауа немесе оттегі пайдаланады. Көміртек оксидтері, формальдегид, ацетальдегид, органикалық қышқылдар және полимерлер қосымша түзіледі. Үдерістің катализаторлары тасымалдағыштағы (кремний карбиді, қыш, пемза, алюминий оксиді) мыстың шала тотығы және оксиді, ал промоторлары йод және селен болады. Үдерістің температурасы 350-400°C, қысымы 1 МПа-ға дейін, жанасу уақыты 0,2-2 с болады. Акролеиннің ең көп шығымына құрамы 0,25% мыс болатын катализаторларда қол жеткізуге болады.

Пропиленнің толық тотығуын басу үшін үдерісті оттектің аз мөлшерінде және конверсияның аз дәрежесінде жүргізеді. Пропилен мен оттектің көлемдік қарым-қатынасы (3÷4):1-ге, ал пропилен мен ауанікі 1:(0,75÷1,0)-ге тең болады. Пропиленнің бір көлеміне су буының мөлшері 2,5-3 көлем болады. Су бұл полимерлердің шығымын азайтады. Қысымды арттырғанда катализатордың өнімділігі көбейеді, газдардың көлемі азаяды, реакцияласпаған пропиленнің бөлінуі жеңілденеді. Сумен «шынықтырылатын» реакциялық газдардан акролеинді сумен 1,8 МПа-да бөліп алады; бұл кезде оның сулы ерітіндідегі концентрациясы 1,7% (масс.) болады.

Жанасу газын бөлгенде алдымен оңай ұшқыш заттарды акролеинмен бірге айдайды. Содан соң алдымен ерітіндіден оттекті рН 6-7-де аз уақыт бойы қыздыру жолымен кетіреді де, шикізат – акролеинді гидрохинонның (полимерленудің ингибитор) қатысында айдайды. Айдалған шикі акролеинде 80-90% (масс.) акролеин, 3-10% (масс.) ацетальдегид, 2,4-6,0% (масс.) су, 0,5-3% (масс.) пропион альдегиді, 2-5% (масс.) ацетон және 1-2% (масс.) полимерлер болады. Ацетальдегидті ректификациямен

онай айдайды. Акролеин ($52,5^{\circ}\text{C}$) мен пропион альдегидінің (49°C) қайнау температуралары жақын болу салдарынан таза акролеинді бөліп алу үшін су қатысында экстрактивті айдау жүргізеді. Буландыру колоннасында $99,4\%$ -дық акролеинді бөліп алады.

Пропиленді тотықтыру реакторларының әртүрлі конструкциялары болады: катализаторлардың стационарлық қабаты, катализатордың өрлеу ағыны бар және түтікшелі (түтік аралық кеңістікте жылутасымалдағыш болады). Катализатордың өрлеу ағыны бар реакторларда бір өтілімде этиленнің конверсиялану дәрежесі 50% , акролеиннің пропиленге есептегендегі шығымы шамамен 70% болады. Әртүрлі катализаторлардың стационарлық қабаты бар екі реактордан тұратын сұлбалар болады (бірінші аппаратта мыс оксиді, екіншісінде висмуттың молибдаты болатын). Екінші сатысындағы жағдайлар каталырақ болады ($400-475^{\circ}\text{C}$). Екі сатыда да катализаторға промоторлар (күшән, селен және теллур галогенидтері) енгізеді. Акролеиннің пропиленге есептегендегі шығымы – 70% , ал пропиленнің конверсиялану дәрежесі 95% -ға жетеді.

2.4.4. Ароматтық көмірсутектерді тотықтыру

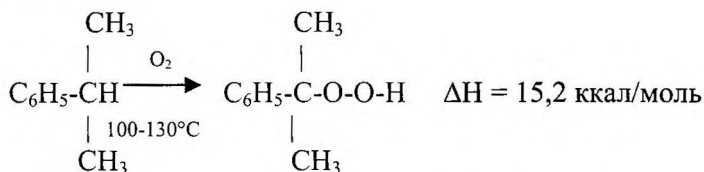
Ароматтық көмірсутектердің газ фазасында молекулалық отекпен (катализаторсыз) тотығуы парафиндер мен олефиндерге қарағанда нашар болады, ол олардың тұрақтылығының жоғарылығымен байланысты. Тотығу жылдамдығы ароматтық ядромен байланысқан алкилдік тізбектердің молекулалық салмағына, сондай-ақ саны мен ұзындығына байланысты артады. Алдымен парафиндердің тотығуына ұқсас жағдайларда бүйірлік тізбектер тотығады. Одан қаталырақ жағдайларда ароматтық ядромен байланысқан жердегі көміртек атомының үзілуі жүреді де, ароматтық қышқылдар түзіледі. Ароматтық ядроғағы көміртек атомдары, әдетте алкилдік тізбектер тікелей тотыққаннан кейін тотығады. Полициклдік ароматтық көмірсутектер моноциклдік немесе конденсирленген сақиналары аз полициклдіктерге қарағанда жеңілдірек жағдайларда тотығады (мысалы, нафталин бензолға қарағанда оңай, ал антрацен нафталинге қарағанда оңай тотығады).

Ароматтық көмірсутектерді тотықтырудың бірқатар өндірістік үдерістері бар. Олардың ішінде – толуолды тотықтырып бензой альдегидін алу, ортоксилолды немесе нафталинді тотық-

тырып фталы ангидридін және фталы қышқылын алу, мета- және пара-ксилолдарды тотықтырып изо- және терефталы қышқылдарын алу, изопропилбензолды тотықтырып фенол және ацетон алуға болады.

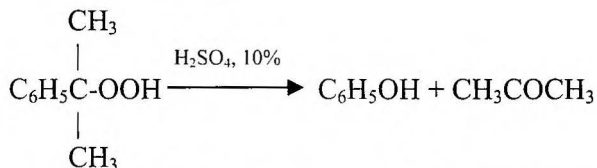
7-кестеде ароматтық көмірсутектерді тотықтырудың негізгі өнеркәсіптік үдерістерінің жағдайлары келтірілген.

Изопропилбензолды (кумолды) тотықтыру үдерісі. Бұл үдеріспен қазіргі кезде синтездік фенолдың басым бөлігін алады. Сонымен қатар ацетонды да алады. Газ-сұйықтық жүйесінде кумолды оттектен тіпті инициаторсыз тотықтырудың жылдамдығы айтарлықтай жоғары. Ол ароматтық сақинаның α -жағдайында орналасқан көміртектің үшіншілікті атомымен байланысқан сутек атомдарының реакциялық қабілеттіліктерінің жоғары болуымен түсіндіріледі:



Бұл реакцияда индукциялық периоды үлкен және промоторсыз радикалдық механизммен жүретін автототығуға тән барлық ерекшеліктер бар.

Изопропилбензолдың гидропероксидтерінің жұмсақ жағдайлардағы қышқылдық гидролизі оның, негізінен, фенол мен ацетонға ыдырауына әкеледі:

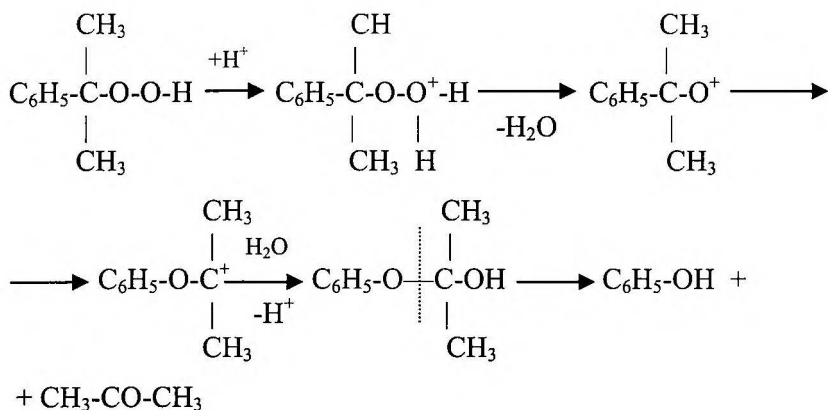


Әдетте, гидролизді сұйылтылған күкірт қышқылымен жүзеге асырады. Негізгі өнімдерден (фенол, ацетон) басқа ацетофенон, α -метилстирол және жоғарғы фенолдар түзіледі.

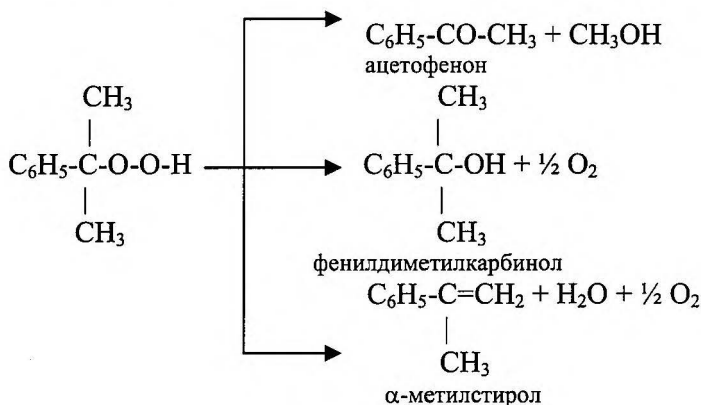
Бұл үдерісті жүргізгендегі негізгі қиыншылық – бір жағынан, өнеркәсіптік жағдайларда шикізаттың конверсиялану дәрежесі мен тотығу сатысындағы гидропероксидтің шығымы ара-

сындағы, екінші жағынан, гидропероксидтің шығымы және гидролизденгенде фенол мен ацетон шығымының арасындағы оңтайлы қарым-қатынасты сақтау.

Кумолдың гидропероксидінің гидролизі сұйық фазада карбоний-иондық механизммен жүреді:

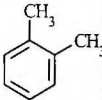


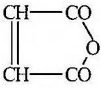
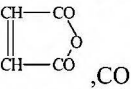
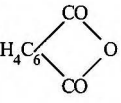
Кумолдың гидропероксиді келесі сұлбалар бойынша да ыдырауы мүмкін:

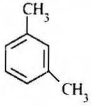

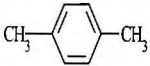
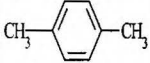
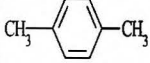



Бұл реакциялардың жылдамдықтары технологиялық жағдайларға (шарттарға) байланысты болады.

**Ароматтық көмірсутектерді тотықтырудың
өнеркәсіптік үдерістерінің шарттары**

Көмірсутек	Фазалық жүйе	Үдеріс	Катализатор (промотор)	Тотықтыру агенті	Қысым, атм
C_6H_6	Газ-сұйықтық	Үздіксіз	Циклогексан, олефиндік және парафиндік көмірсутектер, эфирлер (0,5-1%)	Ауа (ауа: C_6H_6 көлемдік қатынасы $\approx 1,2 : 1,5$)	50-70
C_6H_6	Газ-қатты дене (гетерогендік катализ)	”	V_2O_5 немесе Al_2O_3 -тегі V_2O_5	Ауа (ауа: C_6H_6 көлемдік қатынасы $\approx 25 : 100$)	1
$C_6H_5-CH_3$	”	”	V_2O_5, Mo_2O_3 (қалайы ванадаты)	Ауа (ауа: $C_6H_5CH_3$ көлемдік қатынасы $\approx 40 : 120$)	1
$C_6H_5-CH_3$	Газ-сұйықтық-қатты дене (гетерогендік катализ)	Статикалық	Fe_2O_3 (кобальт нафтенагы)	Оттек	50-60
$C_6H_5-C_2H_5$	Газ-сұйықтық	Үздіксіз	Металдардың нафтенагтары	Ауа	4-5
	Газ-қатты дене (гетерогендік катализ)	Қозғалмайтын қабаттағы немесе жалған сұйылтылған қабаттағы катализатормен	Al_2O_3 -тегі V_2O_5	Ауа	1

Температура, °С	Жанасу уақыты, сек.	Реакция өнімдері	Үдерістің сандық сипаттамалары	Ескерту
400-500	20-30	Фенол, дифенил, терфенилдер және басқа оттеққұрамды өнімдер, H ₂ O	Фенолға конверсиялану дәрежесі 4-5%; шығымы 30-50%	Нәтижелер реактордың беті мен көлемінің қатынасына тәуелді болады
350-550	1-3	 бензохинон, CO, CO ₂	Малеин ангидридіне конверсиялану дәрежесі – 40-50%; шығымы – 60-80%	Өнеркәсіптік үдерістердің мәліметтері
420-450 290	0,2-0,7	$C_6H_5CH=O$, C_6H_5-COON ,  , CO және т.б.	Бензой қышқылының конверсиялану дәрежесі – 50%	-
235-305	-	Негізінен $C_6H_5-CH=O$ және C_6H_6-COON	-	Еритін кобальт нафтенаты қатысында 140°С және 2-3 атм жүреді
115-120	-	$C_6H_5-CH-CH_3$, O-OH $C_6H_5-CH-CH_3$, OH $C_6H_5-CO-CH_3$, C_6H_5-COON	Конверсиялану дәрежесі 60%; ацетофенон шығымы 86%	Үдерісті стирол алу үшін қолданады (фенилметилкарбинолды дегидратациялап)
425	0,01-0,1		Фталь ангидридіне конверсиялану дәрежесі – 42-62%, малеин ангидридіне конверсиялану дәрежесі – 10%	

Көмірсутек	Фазалық жүйе	Үдеріс	Катализатор (промотор)	Тотықтыру агенті	Қысым, атм
	Газ-сұйықтық	Периодтық	Еритін кобальт тұздары (нафтенаттары, олеаттары)	Ауа	5
	Ол да	Ол да	Кобальт немесе марганецтің еритін тұздары	Ауа	14
	Ол да	Ол да	Марганец тұздары (1,1%) + NH_4Br (1%)	Ауа	15-30
	Сұйықтық	Статикалық	-	Күкірт (1 моль ксилолға 6 г атом күкірт); HNO_3 (1 моль ксилолға 2,4 моль HNO_3)	17-42
	Газ-сұйықтық	Ол да	-	HNO_3 (25-40%-дық)	20

Температура, °С	Жанасу уакыты, сек.	Реакция өнімдері	Үдерістің сандық сипаттамалары	Ескерту
120-130	10-200	<p>I. $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH} +$ жанама өнімдер</p> <p>II. $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3 \xrightarrow[140^\circ\text{C, 20 с}]{\text{O}_2}$</p> <p>$\longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases} +$ изофталъ кышкылы</p> 	—	—
130-140	10-20	<p>I. $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$</p> <p>II. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3 \xrightarrow[120^\circ\text{C}]{3\text{O}_2}$</p> <p>$\longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOCH}_3 \\ \text{COOH} \end{cases}$ тетрафталъ кышкылының монометил эфири</p>	Конверсиялану дәрежесі – 20-40%; терефталъ кышкылының шығымы – 92-96%	—
200	—	<p>$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ және $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{cases}$ тетрафталъ кышкылы п-толуил кышкылы</p>	Терефталъ кышкылының конверсиялану дәрежесі – 20%	—
315-360	—	<p>Сілтілік гидролизден кейін</p> <p>$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ терефталъ кышкылы</p>	—	—
200-230	—	<p>I. $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ п-толуил кышкылы</p> <p>II. $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH} \longrightarrow$</p> <p>$\longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ терефталъ кышкылы</p>	Шығым 85% Шығым 98%	—

Өнеркәсіпте тотығу реакциясын ауаны изопропилдің сулы эмульсиясынан (майғынышан) 5-10 атм және 100-130°C-де барботирлеп жүзеге асырады. Фазалардың жанасуын араластырыштармен жабдыкталған реакциялық колонналарда немесе автоклавтарда тұрақты майғындар түзуге қабілетті эмульгаторлар (майғындағыштар) (әдетте, аниондық түрдегі) қатысында жүргізеді. Түзілетін гидропероксидтің тұрақтылығын қамтамасыз ету үшін реакциялық ортаның рН-ы 8,5-10,5, ал су фазасы мен изопропилбензолдың қатынасы 3:1 болуы тиіс.

Гидропероксидтің өте үлкен концентрациясында тотығу сатысында оның жағымсыз өнімдерге ыдырау жылдамдығы артады, ендеше шығымы азаяды. Сондықтан, әдетте, үдерісті гидропероксидтің мөлшері 20-25%-дан аспайтындай етіп жүргізеді.

Содан соң гидропероксидтің ерітіндісін вакуумда (бір немесе екі ректификациялық колонна) 30-дан 5 мм Нг. б.-на дейін және 95-85°C-де айдап, 70-90%-ға дейін концентрлейді.

Гидропероксидті ыдыратканда күкірт қышқылының 3-10% ерітіндісін пайдаланады; қоспадағы гидролизденетін гидропероксидтің концентрациясы 1-3% денгейінде сақталып тұрады, өйтпесе реакция өте күшті жүріп кетеді.

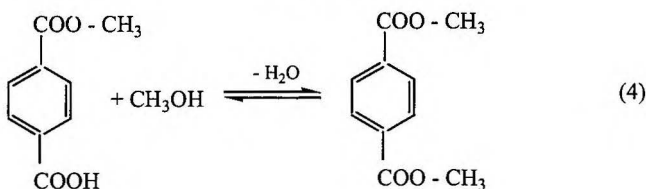
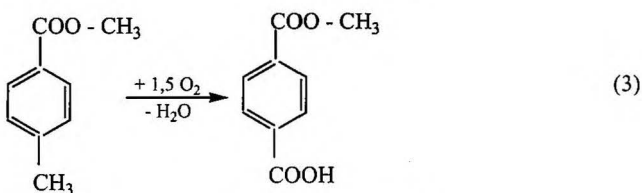
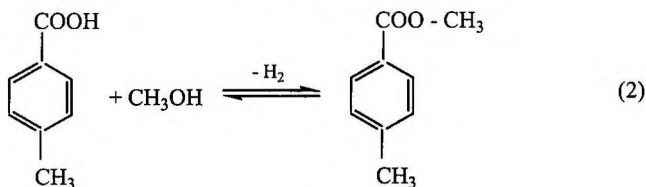
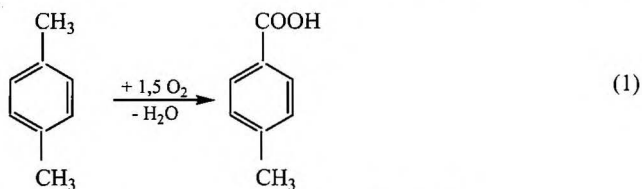
Қазіргі кезде өнеркәсіптік қондырғыларда фенолдың және ацетонның шығымдары айтарлықтай өте жоғары болады (95%-ға дейін). Мұндай қондырғылардың өнімділігі жоғары болады (шамамен жылына он шақты мың тонна), сондықтан шығымдары 5-7% болатын жанама өнімдер де (фенилдиметилкарбинол, ацетофенон, метанол, α -метилстирол) пайдаланылуы мүмкін.

Фенол мен ацетонды кумолдан біріктіріп алу тәсілі кешенді мұнайхимиялық үдерістің жақсы мысалы бола алады. Онда бензолды фенолға түрлендіру үшін ауа және мұнай пропилені пайдаланады. Үдерістің экономикасы сондай-ақ екінші мақсатты негізгі өнім ацетонның өтілуімен аныкталады.

Терефталъ қышқылын өндіру. *Терефталъ қышқылы* $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ және оның диметилэфирі (*диметилтерефталат*) синтездік талшық – лавсанды өндіруде маңызды рөл атқарады.

Тотықтыру әдісімен терефталъ қышқылын алу үшін п-алкилбензолдар жарамды, олардың ішінде өнеркәсіпте п-ксилолды қолданады. п-Ксилолды кобальттың және марганецтің нафтенат-

тары мен резинаттары қатысында 120-200°C-де ауамен тотықтырғанда п-толуил қышқылы түзіледі, ол әрі қарай тотықпайды. Сол себептен диметилтерефталатты алудың төрт сатылы үдерісі жасалған болатын. Бірінші сатыда алынған п-толуил қышқылының метил спиртімен эфирлендіреді. Түзілген п-толуил қышқылының метил эфирін терефталь қышқылының моноэфирін тотықтырады, оны содан соң диметилтерефталатқа эфирлендіреді:



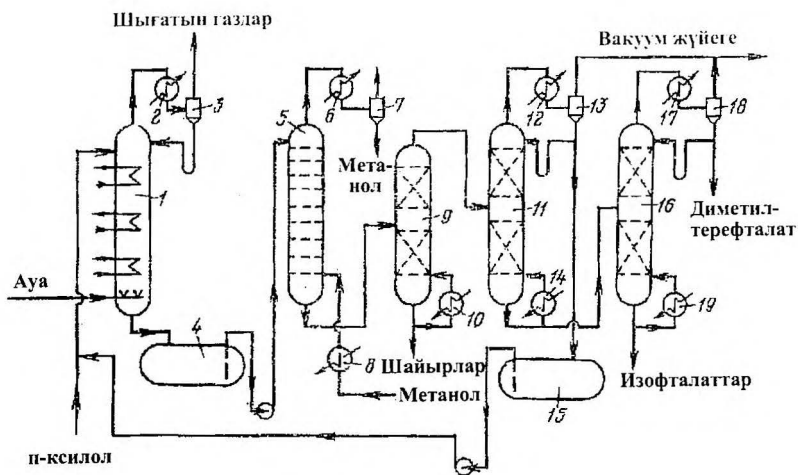
Тотығудың екінші сатысы [(3) реакция] кобальт пен марганецтің еритін тұздарының (стеараттар, ацетаттар, бензоаттар) қатысында 160-180°C-де және 1-1,5 МПа-да жүреді. Қазіргі кезде тотығудың (1) және (3) сатылары бір реакторда біріктірілген. Ол аппараттардың санын азайтуға мүмкіндік береді.

48-суретте диметилтерефталатты өндірудің сұлбасы келтірілген. Реакторда (1) *n*-килол (жаңа және қайтарылымды 1:2 қарым-қатынасымен) және *n*-толуил қышқылының метил эфирі ауаның оттегісімен тотығады. Барботажды түрде реактордың биіктік бойынша суытатын иректелері болады. Ауа аппаратын төменгі бөліміне 0,6-1 МПа қысым астында беріледі. Реакциялық масса арқылы ол барботаждылып *n*-килолдың буларын өзіне қосып алады, олар суытқыш конденсаторда (2) конденсацияланып, тотығуға қайтарылады. Периодтық үдерісте тотығуды реакциялық массада *n*-килолдың қалдық мөлшері 1% болғанға дейін және метил *n*-толуилаттың конверсиялану дәрежесі шамамен 50%-ға тең болғанға дейін жүргізеді. Оксидатта 20-25% *n*-толуил қышқылы, 30% оның метил эфирі, 11-15% терефтал қышқылы, 20-25% метилтерефталат, сондай-ақ диметилтерефталат пен шайырлардың аздаған мөлшері болады.

Реактордан массаны жинағыш (4) арқылы сораптамамен колоннаға (5) (оксидатты жоғарыдан, ал метанолды төменнен қыздырғыш (8) арқылы) эфирлендіруге береді. Эфирлену 250°C-де және 2,5 МПа-да жүреді. Спиртті артық мөлшерде береді; бұл кезде метанол булары суды алып кетеді де, эфирдің шығымын арттыруға көмектеседі. Метанолдың және судың булары суытқыш-конденсаторда (6) конденсацияланады, сулы ерітінді спирттің регенерациялануына түседі. Эфирленбені буландырғыш колоннада (9) шайырдан бөліп алады, ол ректификациялық колоннада (11) *n*-толуил қышқылының метил эфирін бөліп алады. Оны жинағышта (15) жинайды, ол жерден реакторға (1) тотығуға қайтарады.

Колоннада (16) ең ұшқыш диметилтерефталатты изомерлі дикарбон қышқылының диметил эфирлерінен («изофталаттар») айдайды. Осы колоннаның жоғары жағынан диметилтерефталат метанолдан қайта кристалдау жолымен қосымша тазартуға түседі (99,9%-дық таза). Колоннаның (16) кубтық қалдығында диметилтерефталаттың айтарлықтай мөлшері болады.

Оны метанолдың ерітінділерден кристалдандырып бөліп алады. Диметилтерефталат метанолда нашар ериді, оны кристалл түрінде бөліп алады. Диметилтерефталаттың шығымы бас тапқы *n*-килолға есептегенде 85-90% болады.

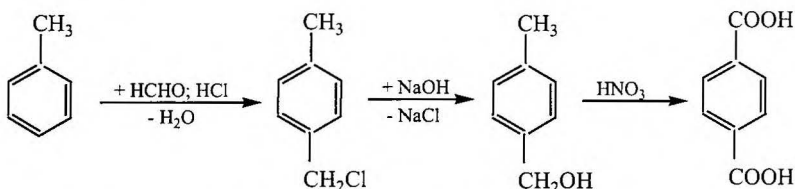


48-сурет. Диметилтерефталатты алудың технологиялық сұлбасы:

- 1 – реактор; 2, 6, 12, 17 – суытқыш-конденсаторлар; 3, 7, 13, 18 – сеператорлар;
 4, 15 – жинақтағыштар; 5 – этерификатор; 8 – қыздырғыш;
 9 – буландырғыш колонна; 10, 14, 19 – қайнатқыштар;
 11, 16 – ректификациялық колонналар

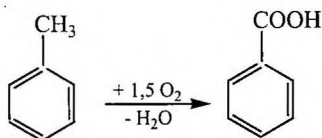
Терефталъ қышқылын толуолдан алудың әдістері де қызықты. Өнеркәсіпте қолданылатын көптеген тәсілдердің ішінде толуолды хлорметилдеу және оны тотықтыру бар.

Толуолды хлорметилдеудің формальдегидтің сулы ерітіндісімен хлорлы сутек қатысында жүзеге асырады. Түзілген п-хлорметилтолуолды п-метилбензил спиртіне дейін гидролиздейді, оны азот қышқылымен терефталъ қышқылына дейін тотықтырады:

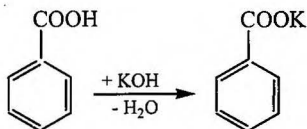


Терефталъ қышқылын және оның диметилдік эфирін толуолды тотықтырып, бензол қышқылы арқылы өндіру негізгі төрт саты арқылы жүреді:

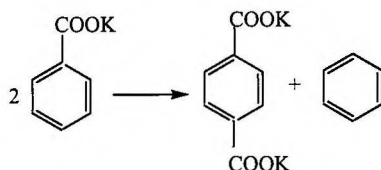
- толуолды бензол қышқылына тотықтыру:



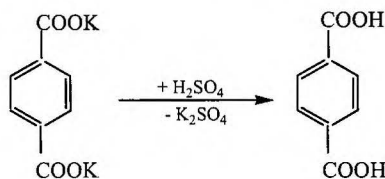
- калий бензоатын алу:



- калий бензоатты калий терефталатына катализдік диспропорциялау:



- терефтал қышқылын бөліп алу:

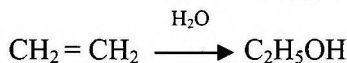
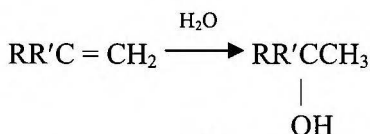
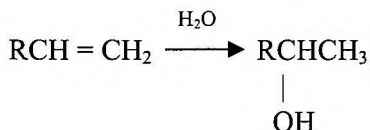


Диспропорциялау катализаторлары кадмий және мырыш бензоаттары мен фталаттары болады. Үдерісті 440-460°С-де және 1-1,5 МПа қысымда декарбоксилдену болмас үшін көміртек диоксиді қатысуында жүргізеді. Катализаторды 5% мөлшерде қолдану қышқылдың шығымын 86%-ға дейін қамтамасыз етеді. Әдіс қол жететін шикізатқа негізделгендіктен оның келешегі мол.

2.5. Олефиндерді гидратациялау

Олефиндерді спирттерге гидратациялау өндіріс аумағы бойынша мұнайхимиялық өнеркәсібінің маңызды саласы болып табылады.

Этиленнен басқа барлық олефиндерді гидратациялау екіншілікті немесе үшіншілікті спирттердің түзілуіне әкеледі:



Олефиндерді гидратациялаудың екі жалпы әдісі бар:

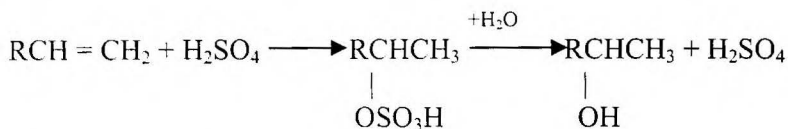
– күкіртқышқылдық гидратация – олефиндерді күкірт қышқылының жұтуы, ол кезде алкилкүкірт қышқылдары түзіледі; ерітінділерді сумен сұйылтқаннан кейін бұл қышқылдар сәйкесті спирттерге гидролизденеді;

– олефиндерді катализаторлар қатысында тікелей гидратациялау.

Осы екі бағыттың біреуін таңдау ол берілген олефиннің қандай реакцияға: гидратация реакциясына немесе полимерлену реакциясына бейімдігіне байланысты болады. Олефиннің молекулалық масса артқан сайын оның полимерленуге бейімділігі артады. Сондықтан егер синтездік этил спиртінің әлемдік өндірісі күкіртқышқылдық және тікелей гидратациялау әдістерімен бірдей дерлік шығарылса, изопропил спиртінің тек аздаған үлесін ғана тікелей әдіспен өндіреді. С₄ және одан жоғары олефиндер үшін соңғы әдіс тіпті қолданылмайды.

2.5.1. Олефиндерді күкіртқышқылдық гидратациялау

Күкіртқышқылдық гидратацияда келесі негізгі реакциялар жүреді:

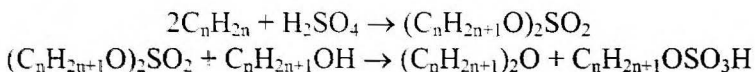


Бастапқы олефиннің табиғатына байланысты жұтылуды 50-98%-дық күкірт қышқылымен жүргізеді. Жұтылу жеңілдігі келесі реттілікпен артады: этилен < пропилен < қ-бутилен < изобутилен және үшіншілікті олефиндер.

Жұтылу жылдамдығы температура артқан сайын өседі, алайда сонымен қатар полимерлену және жанама реакциялардың жылдамдықтары да өседі. Күкірт қышқылының концентрациясын арттыру да осылай әсер етеді. Сондықтан реакция жағдайларын реакцияны қажетті жылдамдықпен жүретіндей, бірақ та жағымсыз реакциялардың есебінен аз шығындалатындай етіп реттеуге тура келеді.

Айтылғандар мүмкін болатын жағдайларда үдерісті сұйық фазада жүргізеді. Төменгі олефиндерді гидратациялағанда қысымды қолдану қажет.

Жанама реакциялар – олар диалкилсульфаттардың, жай эфирлердің және полимерлену өнімдерінің түзілу реакциялары:



Әдетте, спирттерді сұйытылған күкіртқышқылдық ерітіндіден айдап алады және содан соң ректификациялап концентрлейді. нәтижесінде барлық жағдайларда олардың сумен азеотроптық қоспаларын алады. Спирттерді сусыздандыру үшін азеотроптық қоспаларды үшінші компонент (құрамдас) қатысында айдайды, ол сумен не төменірек температурада қайнайтын азеотроптық қоспа, не спирттің аздаған мөлшері болатын үштік азеотроптық қоспа түзеді.

Этиленді күкіртқышқылдық гидратациялап этил спир-
тін өндіру. Этиленді күкіртқышқылдық гидратациялап этил
спиртін өндіру үдерісінде келесі сатылар болады:

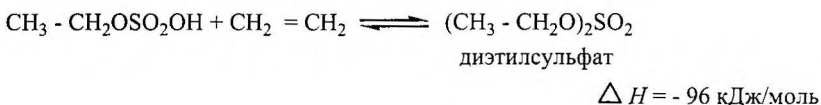
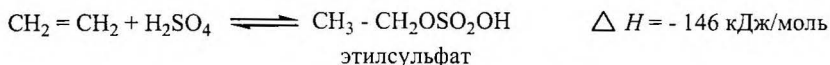
– этиленді күкірт қышқылымен абсорбциялап, этилсульфат-
тар түзілуі;

– этилсульфаттың күкірт қышқылын бөліп, этил спиртіне
гидролизденуі;

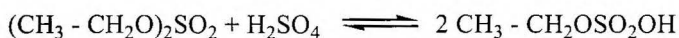
– этил спиртін күкірт қышқылынан бөліп алу және оны та-
зарту;

– күкірт қышқылын регенерациялау.

Бұлардың маңызды сатысы – этиленнің күкірт қышқылы-
мен абсорбциялануы. Бұл кезде келесі реакциялар жүреді:



Диэтилсульфат күкірт қышқылымен әрекеттесіп, этилсуль-
фатқа айналуы мүмкін.



Бұл кезде күкірт қышқылының этиленмен қанығу дәрежесі
неғұрлым жоғары болса, соғұрлым қоспада диэтилсульфат аз бо-
лады.

Этилен күкірт қышқылымен тек еріген күйде әрекеттесуі
мүмкін, яғни ол алдымен онда ериді, содан соң әрекеттеседі,
этилсульфат (этилкүкірт қышқылын) түзеді. Этилсульфат түзі-
луімен жұтылу жылдамдығы артады, өйткені этилен онда күкірт
қышқылына қарағанда жақсы ериді. Алайда күкірт қышқылын
сұйылтады, соған байланысты реакцияның жалпы жылдамдығы
азаяды. Сондықтан адсорбциялық колоннаның биіктігі бойынша
этиленнің жұтылуы үшін жағдайлар бірдей болмайды.

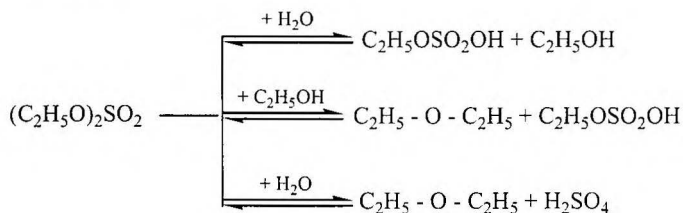
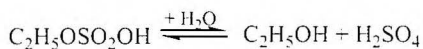
Этиленнің абсорбциялану жылдамдығы сондай-ақ күкірт
қышқылының концентрациясына, қысымға, температураға және

араластыру қарқындылығына тәуелді болады. Этилен қанығуының максималды дәрежесі 97,5%-дық күкірт қышқылы үшін 1 моль қышқылға 1,4 моль C_2H_4 , ал 95%-дық қышқыл үшін 1 моль қышқылға 1,2 моль C_2H_4 болады. Әдетте, зауыт жағдайларында абсорбцияны абсорбердің жоғары жағында 0,6 моль/моль қанығу дәрежесіне дейін жүргізеді. Оған 97,5%-дық қышқылда 1 сағат 15 минутта, ал 95%-дық қышқылда 2 сағат 15 минутта жетеді. Сондықтан іс жүзінде күкірт қышқылының концентрациясы 97-98% болуы тиіс. Абсорбция температурасы – 70-80°C. Температураны арттырғанда абсорбция жылдамдығы артады, алайда бұл кезде этиленнің полимерленуі күшейеді де, диэтил эфирінің шығымы өседі. Этиленнің күкірт қышқылындағы абсорбциясы қысымға тәуелді болғанымен, қысымды 1,5 МПа-дан арттырғанда айтарлықтай әсері болмайды. Практикада этиленнің үлесі қысымын шамамен 1,5 МПа етіп ұстап тұрады. 50-60% этилені бар этан-этилендік фракцияны пайдаланғанда жалпы қысым 2,5-3 МПа болады. Жақсы абсорбция болғанда этилен күкірт қышқылымен қалдық мөлшері 2-6% болғанша жұтылады, ол үлестік қысымның 0,15-0,25 МПа болуына сәйкес келеді. Бұл қысымдардағы этиленнің жұтылу жылдамдығы 1 моль қышқылға 0,3-0,8 моль болады. Этилен қанығуының орташа жылдамдығы 1,5 МПа-да 1 моль қышқылға бір сағатта 0,3 моль болады. Ендеше реакцияның ұзақтылығы 3 сағат болады.

Колоннаға берілетін бастапқы қышқылда этиленнің ерігіштігін арттыру үшін этиленнен ішінара қаныққан қышқылды біраз мөлшерін араластырады. Бөлінген жылуды (1 моль жұтылған этиленге 121 кДж) абсорбер ішінде оның биіктігі бойынша орналасқан суытқыштарды алады; әдетте 20 суытқышы бар абсорберлерді қолданады.

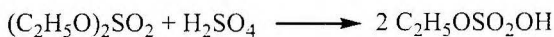
Этил спиртін өндіру үшін жұмсалатын этилен фракциясында пропилен 0,1%-дан артық болмауы тиіс, әйтпесе спирттің (изопропил спирті мен полимерлердің қоспалары) сапасы нашарлайды. Ацетиленнің болуы да рұқсат етілмейді, өйткені оның коррозиядан қорғау үшін пайдаланатын аппаратураның мыс футеровкасымен жанасқанда мыс ацетиленидін түзу қабілеті бар.

Этил спиртін алудың екінші сатысы – этилсульфаттарды гидролиздеу. Бұл кезде келесі реакциялар жүреді:



Этилсульфаттар кәдімгі температурада судың қатысуына тұрақты, алайда қыздырғанда олардың гидролизі күшті артады. Диэтилсульфат этилсульфатқа қарағанда шамамен екі есе баяу гидролизденеді. Сілтілік ортада этилсульфат тіпті қыздырғанда айтарлықтай тұрақты болады.

Гидролиз кезінде реакция теңдеулерінен көрінгендей диэтил эфирі түзіледі. Оның шығымын азайту үшін былай жасайды. Гидролизді мүмкіндігінше жылдам жүргізеді және содан соң спирттің концентрациясы ерітіндіде аз болу үшін оны қоспадан жылдам айдайды. Бұл кезде 4-7% эфир алынады. Спирт 35%-дық ерітінді түрінде алынады, ал күкірт қышқылының концентрациясы 45%-ға дейін азаяды. Басқаша да жасауға болады. Этилсульфаттардың қоспасын сумен сұйылтады; бұл кезде қышқыл мен этил сульфат ерітіндіге айналады, ал диэтилсульфат бөлініп шығады (төменгі қабат). Оны бөліп алып, 30%-дық күкірт қышқылымен гидролиздейді:



Бөлек гидролизденгеннен кейін екі қабатты біріктіріп өңдейді. Спирттің теориялық бойынша шығымы 97%-ға жетеді, ал эфирдің шығымы небәрі 1-2% болады. Жұмсалған күкірт қышқылының концентрациясы 35%-ға тең. Гидролиз кезінде температураны 90-нан 100°C-ге дейін ұстап тұрады. Гидролиздің ұзақтығы қышқылдың концентрациясына (оның сұйылу дәрежесіне) байланысты болады: 40%-дық күкірт қышқылында гидролиз 10 сағатқа, 45%-дық күкірт қышқылында 1 сағатқа, 50%-дықта 0,5 сағатқа созылады. Гидролизден кейін қоспаны буландырғыш колоннаға жібереді, онда су спирттік қоспаны су буы-

мен айдайды. Колоннаның төменгі жағынан жұмыс жасап, полимерлермен ластанған күкірт қышқылы кетеді. Полимерлерді жасыл маймен (газойльмен) бөліп алады, қышқылды 88-90%-дық концентрацияға дейін буландырады және үдеріске әрі қарай пайдалану үшін олеуммен «әрірек мыктандырады».

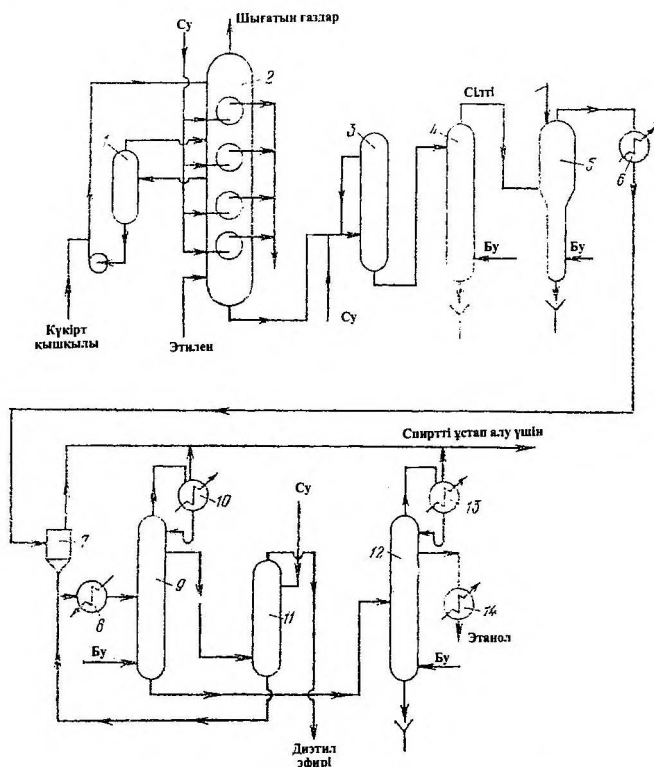
Үдерістің технологиялық сұлбасы 49-суретте келтірілген. Этиленқұрамды фракцияны абсорбердің (2) төменгі жағына жібереді. Күкірт қышқылының жаңа партиясын төменнен санағандағы сегізінші тарелкадан алынатын этилсульфатпен араластырады да абсорберге суаруға жібереді. Жаңа қышқыл мен экстрактының қарым-қатынасын қанығу дәрежесі 0,5-0,6 моль C_2H_4 1 моль H_2SO_4 -на болатындай етіп анықтайды.

Абсорбердің 20 тарелкасы болады; әр тарелкада бөлінетін жылуды алатын суытқыш қондырылған, ол температураны 75-80°C етіп ұстап тұруға мүмкіндік береді. Абсорбер іш жағынан қорғасындалған және қышқылға тұрақты плитамен футерленген. Абсорбердің төменгі жағынан этилсульфат фарфор қондырмасы бар гидролизерге (3) түседі, шығатын жерде сумен араласады. Қоспа гидролизерден буландырғыш колоннаға (4) барады, онда гидролиз аяқталады және спиртсулы қоспа буланады. Қоспаның (4) төменгі жағынан сұйытылған қышқыл тазартуға және булануға кетеді, ал спирт пен судың булары колоннаға (5) бағытталады, онда оларды күйдіргіш натрмен бейтараптайды.

Одан әрі бұлар конденсацияланады және сеператор (7) және қыздырғыш (8) арқылы ректификацияға кетеді. Колоннадан (9) диэтил эфирін алады, оны сумен колоннада (11) жуады және паркке алып кетеді. Спиртті эфирден сумен жуып алады, содан соң колоннаға (9) қайтарады. Спиртті-сулы қоспа колоннадан (9) колоннаға (12) кетеді, онда этил спирті айдалынып алынады. Оны колоннаның жоғары жағынан алады. Суытады және паркке әкетеді. Колонналардың (9) және (12) жоғарғы жағынан температураларын дефлегматорлар (10) және (13) көмегімен реттейді. Үрленетін газдан этил спиртінің буларын алдын ала бөліп алып, оны жүйеден шығарады.

Абсорбер жұмысының режимін реттеу өте қиын, өйткені әрбір тарелкада жылудың әртүрлі мөлшері бөлінеді. Оның өзі колоннаның биіктігі бойынша өзгертін этиленнің жұтылу жылдамдығына байланысты болады. 98%-дық күкірт қышқылы мен

суарылатын жоғарғы тарелкаларда этилен мен күшті реакцияласып аз жылу бөлінеді. Ол жоғарғы тарелкалардағы газда этиленнің аз болуымен түсіндіріледі, өйткені ол төменгі тарелкаларда жұтылып қалады. Екінші жағынан, этиленнің әлі этилсульфаты жоқ күкірт қышқылындағы ерігіштігі өте аз. Колоннаның жоғарғы аймағында бос этилен (еріген күйдегі) іс жүзінде болмайды. Абсорберге тарелка неғұрлым төмен орналасса, соғұрлым этилсульфаттың концентрациясы көбірек, этиленге байланысты қоспаның еріткіштік қабілеті жоғары болады. Абсорбердің бұл бөлігінде жылудың көп мөлшері бөлінеді.



49-сурет. Этил спиртіні этиленді күкіртқышқылдық гидратациялап алудың технологиялық сұлбасы:

- 1, 7 – сепараторлар; 2 – абсорбер; 3 – гидролизер; 4 – буландырғыш колонна; 5 – бейтараптандырғыш; 6 – конденсатор; 8 – қыздырғыш; 9, 12 – ректификациялық колонналар; 10, 13 – дефлегматорлар; 11 – жуғыш колонналар; 14 – суытқыш

Абсорбердің түбіне қарай этиленнің ерігіштігі артады, алайда бос қышқылдың мөлшері азаятындықтан оның жұтылуы төмендейді және аз жылу бөлінеді. Абсорбердің төменгі жағынан кететін реакциялық қоспада көп еріген этилен болады.

Күкіртқышқылдық гидратациялау қондырғыларында концентрациясы 95,6% этил спиртін алады. Бұл спирт-ректификат деп аталатын 78,1°C-де қайнайтын сумен (4,4% су) азеотроптық қоспасы.

Сусыз этил спиртін бензолмен азеотроптық айдаумен алады. Бензол сулы спиртпен үштік азеотроптық қоспа түзеді, ол 64,9°C-де қайнайды және онда 74,1% бензол, 18,5% спирт және 7,4% су болады. Бұл қоспа біраз тұрғанда жоғарғы (бензол спирттік) және төменгі (су спирттік) қабаттарға бөлінеді.

Изопропил және изобутил спирттерін пропилен мен к-бутилендерді күкіртқышқылдық гидратациялап өндіру.

Пропиленді күкіртқышқылдық гидратациялап алынған бірінші синтездік спирт изопропил спирті болды. Пропиленнің күкірт қышқылындағы абсорбциялану үдерісін екі нұсқамен (вариантпен) жүзеге асыруға болады: 92%-дық қышқылмен 20°C-де және атмосфералық қысымда немесе 80%-дық қышқылмен 60°C-де және 2,5 МПа қысымда.

Екінші әдісте абсорберде изопропилсульфаттың гидролизі қатар жүреді. Екінші колоннада реакциялық қоспадан изопропил спиртін және диизопропил спиртін айдайды, ал күкірт қышқылын абсорберге қайтарады. Күкірт қышқылын регенарациялау қажет емес. Изопропил спирті сумен құрамында 12,3% (масс.) суы бар және 80,4°C (таза спирт 82,4°C-де қайнайды) қайнайтын азеотроптық қоспа түзеді. Реакциялық қоспа абсорберден екінші колоннаға түскенде қоспаға күкірт қышқылының 60%-ға тең болатындай етіп су қосады. Изопропил спирті + су азеотроптың қоспасын айдағанда күкірт қышқылының концентрациясы 70%-ға дейін артады.

Пропиленнің 92%-дық күкірт қышқылындағы абсорбциясын этиленді абсорбциялау үшін қолданатын абсорберлерде жүзеге асырады. Қышқыл пропиленге әсер еткенде изопропилсульфаттар түзілуімен қатар пропиленнің полимеризациясы да болады. Күкірт қышқылына инертті еріткіштерді қолдана отырып, полимерленуді күрт тежеуге болады. Гидратациялауды таза про-

пиленге немесе құрамындағы пропилен әртүрлі – 20-24% (термиялық крекинг газынан), 40% (катализдік крекинг газдарынан) және 80% (пиролиз газдарынан) пропан-пропилен фракцияларынан жасайды.

Пропилен буларының парциальді қысымы артқан сайын оның күкірт қышқылымен жұтылуы артады. Пропан-пропилендік фракцияны пайдаланғанда жұтылудың сол тиімділігін сақтау үшін жалпы қысым жоғарырақ болуы тиіс. Пропиленнің үлестік қысымы 1 МПа болғанда 20% пропилені бар пропан-пропилендік фракциясы үшін 3,7 МПа, 40%-дық фракцияға 2,5 МПа, 80%-дыққа 1,25 МПа қысым қажет. Абсорбцияны колоннаның бос қысымындағы ағынның сызықтық жылдамдығы 75 мм/с-тық болғанда жүргізеді.

Пропиленді беру жылдамдығы артқанда оның қышқылмен жанасуы жақсарады және жұтылу жылдамдығы артады. Жылдамдықты 400 мм/с-қа дейін арттырғанда пропиленді пайдалану дәрежесі азаяды.

Үдерістің шешуші факторы – күкірт қышқылының концентрациясы әрбір концентрацияға өзінің оңтайлы температурасы және жұтылу жылдамдығы болады, мысалы пропиленнің 80%-дық қышқылмен жұтылу жылдамдығы 70%-дық қышқылмен жұтылу жылдамдығынан 1,5 есе артық, 70%-дық қышқылды қолдану тиімдірек – жоғары концентрленген қышқыл тек жұтылу ұзақтығын аздап азайтады, ал 70%-дық қышқылды пайдаланғанда буландыру үдерісі күшті жеңілденеді және полимерлердің шығымы азаяды.

Гидролизденгенде температура 70-90°C болады; температура төмендегенде бұл үдерістің жылдамдығы төмендейді. Гидролиз кезінде қышқылдың концентрациясы спирттің шығымына, спирт пен эфирдің қарым-қатынасына әсер етеді. Изопропилен спиртінің максималды шығымын алу үшін қышқылдық экстрактылардың (шайғындылардың) гидролизін оларды сумен 35%-дық концентрацияға дейін сұйылтқанда жүргізу керек. Бұл кездегі гидролиздің ұзақтығы небәрі 10 минут болады.

Күкірт қышқылдық гидратациялау арқылы к-бутилендерден екіншілікті-бутил спиртін алады. Шикізат ретінде крекинг газдарының бутан-бутилендік фракциясын және бутанды дегидрлен-

геннен кейінгі бутилендерді пайдалануға болады. Бутадиендердің болуы қолайсыз: ол бірқатар жанама реакцияларды жүргізеді, ал оны бөліп алу қиындау болады. Бутилендердің абсорбциясында олардың полимерленуі байқалады. Полимерленуін көбірек түзілуін болдырмау үшін (олефиндерді күкірт қышқылымен өңдегенде олефиннің молекулалық массасы этиленнен қ-бутиленге артқанда олардың полимерлену қабілеттіліктері өседі) бутилендердің абсорбциясын жұмсақ жағдайларда $\approx 40^{\circ}\text{C}$ -де, 0,3-0,4 МПа және 75-80%-дық қышқылда жүргізеді.

Бутилендер күкірт қышқылымен толық дерлік жұтылады. Реакциялық массаның гидролизі және *екіншілікті*-бутил спиртінің бөлінуі этил спиртіне көрсетілген сұлба бойынша жүреді. Реакциялық қоспаны сумен 30%-дық концентрацияға дейін сұйылтады. Әдетте, екіншілікті-бутил спирті сұйыла бастағаннан бөліне бастайды; оны бөліп алып, айдайды. 70%-дық қышқылды пайдаланған жағдайда да ішінара гидролиз жүреді. Термиялық крекинг газдарының 35% бутилендері болатын бутан-бутилендік фракцияларымен жұмыс істегенде изобутиленді бөліп алғаннан кейін қышқылдық қанығу дәрежесі 1 моль күкірт қышқылына 0,8 моль бутилендерден аспайды. Әдетте, 1 моль қышқылға 0,5-0,6 моль қ- C_4H_8 болатын экстрактылар (шайғындар) алады.

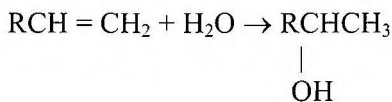
Екіншілікті-бутил спиртіні газарту онда қоспалар болғандықтан қиындау болады. Келесі тәсілді қолдануға болады. Шикі спиртке диизобутилен қосып, су диизобутилен және қоспалардан тұратын үштік азеотроптық қоспаны айдайды. Содан соң екіншілікті-бутил спиртіні ректификациялайды. Таза екіншілікті-бутил спирті $99,5^{\circ}\text{C}$ температурада қайнайды.

Егер газдарда изобутилен болса, ол 60-65% күкірт қышқылымен оңай абсорбцияланады. Изобутиленді абсорбциялағанда 1 моль қышқылда 1,5 моль изобутилен болатын экстракт алады. Бұл кезде бутан-бутилендік фракциядағы изобутиленнің мөлшері 10-нан 1%-ға дейін азаяды. Изобутиленді бөліп алғаннан кейін газ екіншілікті-бутил спиртіні алуға жіберіледі. Ең жақсы нәтижелер изобутиленді екісатылы абсорбциялағанда алынады. Бірінші сатыда 38°C -де изобутиленді екінші сатыдан келетін және қанығу дәрежесі 0,5 моль/моль болатын қышқылмен бөліп алады. Ал екінші сатыға жаңа қышқыл түседі, ал абсорбция тө-

менгі температурада (10-20°C) қанығу дәрежесі 0,5 моль/моль-ге тең болғанға дейін жүреді. Бірінші сатыдан қышқылдық экстракт (1,5 моль/моль) үшіншілікті-бутил спиртіні алу үшін гидролизге алады. Қоспаны сумен сұйылтады және тұнуына мүмкіншілік береді. Айдауды күкірт қышқылымен жасауға болмайды, өйткені қышқылмен қыздырғанда спирт дегидрленеді. Тұнғаннан кейінгі сулы қабатты су буымен айдайды, сумен сұйылтылған спирт алынады, өйткені ректификацияланғанда 22% суы бар, 81°C-де қайнайтын азеотроптық қоспа айдалады. Таза екіншілікті-бутил спирті 82,4°C-де қайнайды. Сусыз спиртті алу үшін кәдімгі әдіс арқылы бензолмен сусыздандыруды жүргізеді.

2.5.2. Олефиндерді тікелей гидратациялау

Олефиндерді катализатор қатысында тікелей гидратациялау – ол су молекулаларын олефиннің қос байланысына тікелей қосу:

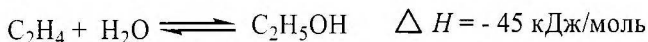


Тікелей гидратациялаудың жылдамдығы күкіртқышқылдық гидратациялаудың жылдамдығынан аз, сондықтан үдерістің іс жүзінде қолайлы жылдамдығын алу үшін катализдік гидратацияны жоғарырақ температурада жүргізеді. Әдетте, тікелей гидратацияны 150-300°C температураларында және 10-300 атм қысымдарында жүргізеді. Катализаторлар ретінде күкірт және фосфор қышқылының сұйылтылған сулы ерітінділерін және кәдімгі қатты дегидратациялаушы катализаторларын: фосфор қышқылы, жай және күрделі фосфаттар және аммонийдің промоторларымен және оларсыз активті қоспасын қолданады.

Этил спиртіні этиленді тікелей гидратациялаумен өндіру. Этиленді күкірт қышқылдық гидратациялаудың кемшіліктері (қондырғыларды орнатудың жоғарғы қаражаттануы, қышқылға төзімді аппаратураларды қолдану қажеттігі, қышқылды буландыруға көп энергия шығару) үдерісті тікелей гидратациялау қажеттілігін тудырады. Қиыншылық – бұл реакциядан этил спиртінің жақсы шығымына қол жеткізу мүмкін болмады. Барлық ұсынылған катализаторлар – минералдық қышқылдардың (кү-

кірт. тұз және фосфор қышқылдарының) сулы ерітінділері және қатты катализатор (металдардың тұздары және оксидтері) мақсатты өнімнің шығымын аз береді.

Суды этиленге қосу тепе-теңдікті экзотермиялық реакция:



Спирттің тепе-теңдік шығымы гидратациялау жағдайларына – $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_4$ қарым-қатынасына, температураға және қысымға тәуелді болады. Сондықтан реакцияны төменгі температураларда, жоғарғы қысымдарда және су мен этиленнің үлкен мольдік қарым-қатынасында жүргізу керек. Ең үлкен шығым ($\approx 18\%$) 150°C -де, 8 МПа және $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_4$ қарым-қатынасы 0,8:1 болғанда алынады.

Ең жақсы катализатор төсеніштегі (кизельгур, силикагель, алюмосиликат) фосфор қышқылы болып табылады. Осы мақсатпен бейтарапты катализаторларды да, мысалы, төсеніштегі вольфрам оксиді, зерттелген. Ұсақкеукті төсеніштердегі фосфор қышқылы сіңірілген катализатор қатысында спирттің шығымы кеңкеуктілердікінен 20-25%-ға төмен болады; кеңкеукті төсеніш диффузиялық үдерістерді жеңілдетеді, яғни катализдегі маңызды көрсеткіштер төсеніштің қаңқасы мен беттік ауданы болып табылады. Катализ төсеніш бетінде сұйық күйінде болатын бос қышқылмен жүзеге асады. Қышқыл бетіндегі су буының қысымына тәуелді болатын қышқылдық концентрациясы – катализатор активтілігінің маңызды көрсеткіштерінің бірі.

Температураны 240°C -тан 280°C -ге дейін арттырғанда этиленнің конверсиялану дәрежесі едәуір артады. Этилен мен судың мольдік қарым-қатынасы 0,65:1-ге тең, жалпы қысым 7 МПа және этиленді берудің көлемдік жылдамдығы 2000 сағ.^{-1} болғанда конверсиялану дәрежесі 260°C -де 3%, ал 280°C -де 5% болады. Этиленді беру жылдамдығы 2700 сағ.^{-1} болғанда оның конверсиялану дәрежесі 260°C -де 2,2%-дан 280°C -де 3,7%-ға артады. Температураны әрі қарай арттырғанда конверсиялану дәрежесі аздап қана өзгереді. Жалпы қысым 7 МПа және су мен этиленнің мольдік қарым-қатынасы 0,6:1-ге тең болғанда су буларының қысымы 2,75 МПа болады. Бұл қысымға 280°C -де қышқылдың концентрациясы 83%, 290°C -де 85% болуы сәйкес келеді.

Егер катализатор бетіндегі қышқылдың концентрациясы 83%-дан төмен болса, онда спирттің шығымы күрт азаяды. Сондықтан су мен этиленнің мольдік қатынасын жоғары етіп сақтауға болмайды, өйткені бұл жағдайда үдерістің термодинамикасынан шығатындай фосфор қышқылының концентрациясы оптимальдік (оңтайлы) концентрациядан (83-85%) төмен болып қалады. Практикада су мен этиленнің мольдік қатынасын $(0,6 \div 0,7):1$ -ге тең, жанасу уақытын 18-20 с, этиленді берудің көлемдік жылдамдығын 1800-2000 сағ.⁻¹ етіп ұстап тұрады. Этиленнің бір өтілімдегі конверсиялану дәрежесі 4-6% болады. Конверсиялану дәрежесінің төмен болуы, ендеше этиленді көп дүркін циркуляциялану қажеттігі үдерістің негізгі кемшілігі болып табылады және концентрлі этиленді (98%-дан төмен емес) қолдануды мәжбүр етеді.

1 м³ катализатордың бір сағаттағы өнімділігі 180-200 кг спирт болады. Катализатор 500 сағат бойы жұмыс істейді, одан соң фосфор қышқылының ілесіп кетуіне байланысты (бір сағатты 1 м³ катализатордан 0,4-0,5 кг) оның активтілігі төмендейді. Қызмет ету уақытын созу үшін катализаторға үдеріс кезінде фосфор қышқылын сіңдіріп отырады. Мұндай жағдайды катализатордың жұмыс істеу ұзақтығы регенерациясыз 900 сағатқа дейін артады.

Этиленді тікелей гидратациялау үдерісінде келесідей негізгі сатылары болады:

- бу-газдық қоспаны даярлау;
- циркуляциялық ағындардың жылуын рекуперациялау;
- этиленді гидратациялау;
- реакция өнімдерін бейтараптау;
- циркуляциялық газды тазарту.

Бу-газдық қоспаны екі тәсілмен алады:

- су және этилен буларын жылуалмастырғыштарда және түтікше пештерде біріктіріп қыздыру арқылы;
- этиленді жоғарғы қысымдағы ыстық бумен араластыру арқылы.

Этилен көп дүркін циркуляцияланатындықтан жылу алмасудың ұтымды сұлбасын жасау экономикалық тұрғыдан маңызды. Егер бу-газдық қоспаны этиленді жоғары қысымдағы ыстық бумен араластыру арқылы алатын болса, жылуалмасу сұлбасы

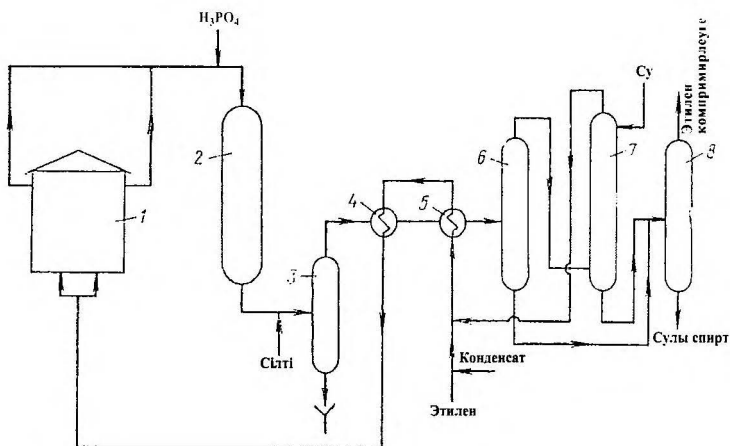
күрделенеді. өйткені реакция өнімдері (спирт булары, реакцияға түспеген этилен, су буы) гидрататордан кейін жылуалмасуға тек этиленмен түседі, оған ыстық ағынның барлық жылуын беруге болмайды. Қазандар-утилизатор қондырып, төменгі қысымдағы бу алуға тура келеді. Жүйені қосқанда этиленді жоғарғы қысым буымен қыздыру қосымша жылуалмастырғыш қажет. Алайда жоғарғы қысым буын қолдану тек осында буды өндіретін ЖЭО жақын орналасқанда ғана тиімді болады.

Бу-газдық қоспаны бірінші тәсілмен жиірек алады. Этилен мен суды қыздырады және гидрататордан бөлініп шығатын өнімдерді бейтараптандырудан шығатын жылудың есебінен жылуалмастырғыштарда буландырады, содан соң пеште отпен қыздырып судың қалған мөлшерін буландырады және қоспаны 280-290°C-ге дейін қыздырады. Бұл сұлба қарапайым және пайдалануға ыңғайлы (50-сурет).

Газ бөлетін цехтен шығатын этиленді 7 МПа-ға дейін қысады, циркуляциялық газбен араластырады және булы конденсатпен бірге жылуалмастырғыш-рекуператорларға (4) және (5) жібереді. Қоспаны реакция өнімдерінің бейтараптану жылуының есебінен 200°C-ге дейін қыздырады. Одан әрі бугаздық қоспаны түтікшелік пеште 280-290°C-ге дейін қыздырады және гидрататорға (2) жібереді, онда ол катализатор қабатынан жоғарыдан төмен өтеді.

Гидрататорға сондай-ақ жана фосфор қышқылын (катализаторға сіндіру үшін) жібереді.

Гидрататордан шығаратын жерде этил спиртінің реакцияласпаған этиленнен қоспасы және су буын күйдіргіш натрмен бейтараптайды. Фосфаттарды тұз бөлгіште (3) бөліп алады, ал бугаздық қоспаны жылуалмастырғышта (4) және (5) суытқаннан кейін жоғарғы қысымдағы сеператорға (6) бағыттайды. Сұйықтықты 0,5-0,6 МПа-ға дейін дресселдейді де, төменгі қысымдағы сеператорға (8) жібереді. Газ фазамен спиртті сумен жуу үшін сеператордан (6) скрубберге (7) түседі, содан соң оны компримирлейді және үдеріске қайтарады. Спиртті-сулы конденсат еріген этиленді бөліп алу үшін (қысым 0,5-0,6 МПа-ға дейін төмендеуінің есебінен) скрубберден (7) сеператорға (8) барады. Этиленді сеператордың (8) жоғары жағынан компримирлеуге жібереді және үдеріске қайтарады (немесе газ бөлу цехін жібереді). Сулы спиртті ректификациялауға жібереді.



50-сурет. Этиленді тікелей гидратациялаумен этил спирті алуын технологиялық сұлбасы:

1 – пеш; 2 – гидрататор; 3 – тұзайырғыш; 4, 5 – жылуалмастырғыш-рекуператорлар; 6, 8 – сеператорлар; 7 – скруббер

Ректификацияны бір колоннада жүзеге асырады. Бұл кезде құрамында 2%-дан көп болмайтын ацетальдегиді бар және 1%-ға дейін диэтил эфирі бар этил спирті ректификатын алады. Егер спирт бутadiен алуға баратын болса, онда ацетальдегид үдеріске кедергі жасамайды. Мұндай спирт ацетальдегид алу үшін де, сірке қышқылын алу үшін жарамды.

Қосымша тазарту және ректификациядан кейін синтездік этил спирті тамақтық шикізаттан алынатын спирттен кем болмайды. Қондырғыда алынатын сулы-спирттік ерітіндідегі спирттің концентрациясы 15-16% болады. Этиленнің бір өтілімдегі конверсиялану дәрежесі 4-5%-ға тең. Этиленнің конверсиясының жалпы дәрежесі былайша: 95%-ы этил спиртіне, 2%-ы диэтил эфиріне, 1%-ы ацетальдегидке, 2%-ы димерлер мен полимерлерге бөлінеді.

Этиленді тікелей гидратациялау әдісінің келешегі зор, алайда оны әрі қарай жетілдіру ең активті катализаторды табу және сұйық фазалық үдерісті жүзеге асыру жолдарын табу болып табылады; мұндай жағдайларда температураны төмендетуге және

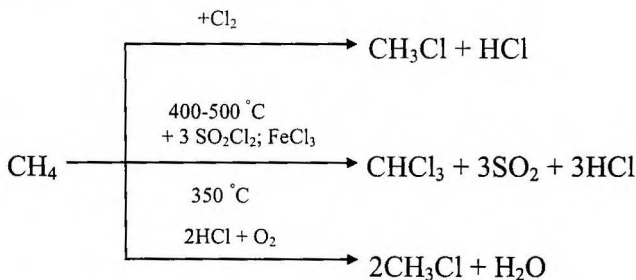
этиленнің конверсиялану дәрежесін арттыруға болады. Бұл әдіс өнімділігі үлкен қондырғыларды жасауға мүмкіндік береді, тасымалдауды қажет етпейді және күкірт қышқылының көп мөлшерін сақтауға мүмкіндік береді. Зауыттарды географиялық орналастыру этиленнің бар болуымен анықталады. Күкірт қышқылдық және тікелей гидратациялаудың техника-экономикалық көрсеткіштерін салыстыру тікелей гидратацияланғандағы 1 т спирттің өзіндік құны 20%-ға төмен екенін көрсетеді.

2.6. Галоидтау

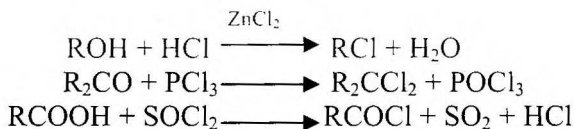
Галоидтау үдерістеріне галоидтар атомын органикалық молекулаларға енгізетін реакциялар жатады. Көмірсутектерді галоидтау үдерістерінің ішінде тек хлорлау мен фторлаудың ғана өнеркәсіптік маңызы бар.

Галоидтауды тікелей хлормен, броммен, йодпен (сирек), фтормен немесе кейбір галоидқұрамды қосылыстар – галоидсутекті қышқылдар (HF, HCl, HBr, HI) және галоидқұрамды қосылыстар (COCl₂, SO₂Cl₂, PBr₃ және т.б.) көмегімен жүзеге асыруға болады.

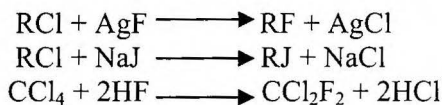
Галоидтауды бу фазасында да, сұйық фазада да жүргізеді. Галоидтаудың реакцияларын екі топқа бөлуге болады: орынбасу арқылы галоидтау және қосу арқылы галоидтау. Төменде көрсетілген сұлбада метан молекуласындағы бір немесе бірнеше сутекті қандай жағдайларда хлормен орынбастыруға болатыны көрсетілген:



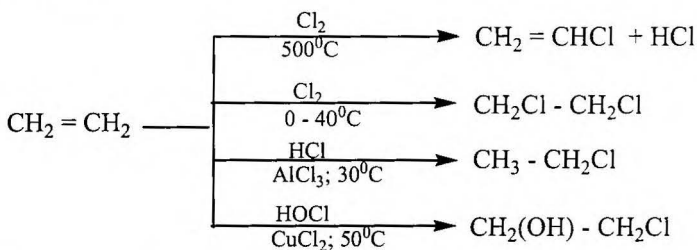
Кейбір функциялық топтар галоидтармен толық ауысуы мүмкін; осылайша спирттер мен қышқылдардың галоидтуындыларын алады:



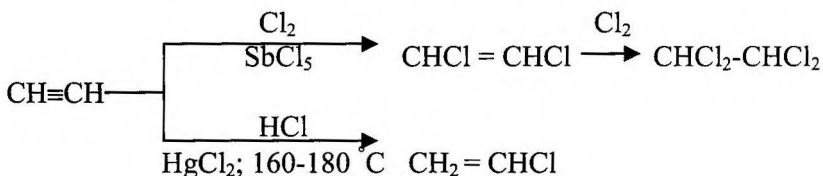
Тікелей галоидтаумен алуға болмайтын кейбір фтор- және йодтуындыларын жанама жолмен хлортуындыларды хлормен қайта орынбасу арқылы алады:



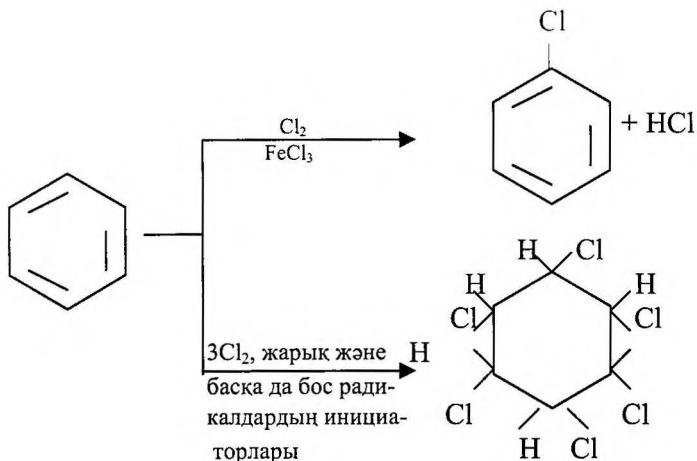
Қосу арқылы галоидтауды қос немесе үш байланысы бар қанықпаған көмірсутектерді галоидтармен, галоидсутек қышқылдарымен немесе қышқылдардың хлорангидридтерімен өңдеу арқылы жүргізуге болады. Жағдайларға байланысты мұндай жағдайда қосылу немесе орынбасу (сутектің орнын галоид басу) жүруі мүмкін:



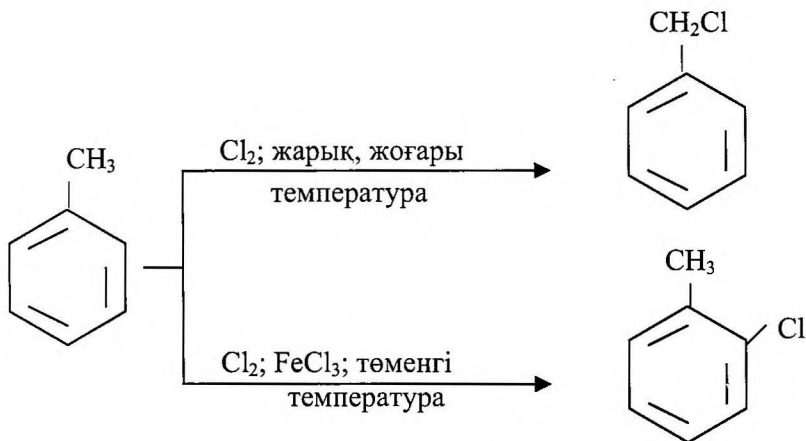
Ацетиленді галоидтағанда қосылу өнімдерін түзеді:



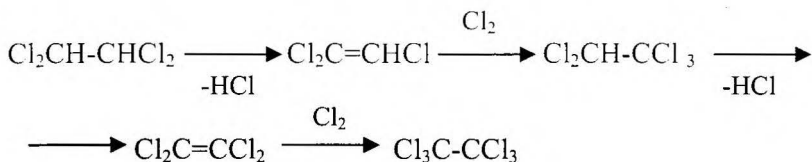
Ароматтық көмірсутектер галоидтармен әртүрлі (орынбасу немесе қосылу) реакцияласуы мүмкін:



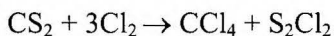
Бүйірлік тізбектері бар ароматтық көмірсутектерді жарықта галоидтағанда тізбектегі сутек галоидқа орнын береді, ал қараңғыда немесе катализаторлар қатысында ароматтық сақинаның хлорлануы болады:



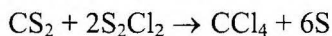
Кейбір галоидтуындыларын дегалоидтау (галоидсыздандыру) арқылы алуға болады, мысалы, төртхлорлы этаннан гексахлорэтанды және бірнеше аралық хлортуындыларды:



Төртхлорлы көміртекті өнеркәсіптік жолмен алудың бірі – оны күкіртті көміртек пен хлордан алу:



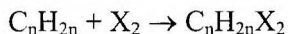
Қосымша алынатын хлорлы күкіртті катализаторлар (SbCl_5 , FeCl_3) қатысында хлорлау агенті ретінде пайдаланады:



Бөлінген күкіртті қайтадан үдеріске қайтарады.

Галоидтау реакцияларының термодинамикасы, кинетикасы және механизмі. $\text{R-H} + \text{X}_2 \rightarrow \text{R-X} + \text{HX}$ орынбасу реакциясы үшін (мұндағы R – алкилдік немесе арилдік радикал, X – Cl, Br, F) температураның кең аралығында ΔG° шамасының мәні теріс болады. Бұл реакциялардың ΔH° шамасы теріс және үлкен абсолюттік шама (реакция экзотермиялық болады), ал ΔS° шамасы азырақ болады. Ендеше тепе-теңдік галоидтуындылар түзілу жағына күштірек ығысады.

Галогендердің қос (олефиндік) байланысқа қосылу реакцияларында да:

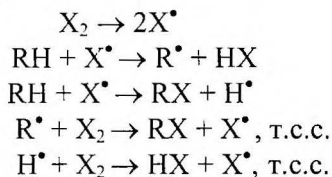


ΔG° шамасы кең температуралық аралықта теріс болады, атап айтқанда, хлорлауда 1000°C -ге дейін, бромдауда 700°C -ге дейін және тек йодтауда ғана 50°C -ге дейін.

Галоидтау реакциясының кинетикасына температура, қысым, реагенттердің табиғаттары, реакциялық жүйенің фазалық күйі (гомогендік, гетерогендік, газды, сұйық және т.б.), реакцияны иницирлеу жағдайлары (термиялық, фотохимиялық, промоторлар, катализаторлар көмегімен және т.б.) күшті әсер етеді.

Галондтар реагенттердің табиғаты мен реакция жағдайларына байланысты орынбасу реакциясына және қосылу реакциясына радикалдық немесе иондық механизм бойынша түсуі мүмкін.

Радикалдық реакциялардағы тізбектің өсуі келесі сұлба бойынша жүруі мүмкін:



Галоидтаудың өнеркәсіптік үдерістерінің жағдайлары. Газ фазасында орынбасу арқылы галоидтауда (хлорлаудың қолданылатын өнеркәсіптік тәсілі) негізгі қиындық – жылуды алып кету (бір атом сутек атомының орнын басқанда шамамен 23-27 ккал бөлінеді). Сондықтан үдерісті, әдетте көмірсутектің өте көп мөлшерінде жүргізеді. Басқа жағынан, газ фазасында жоғарғы температурада немесе жанасу уақыты көп болғанда жанама реакциялар HCl-ды бөліп қарқынды жүреді және олефиндердің ыдырауы болады. Осылай екіншілікті реакцияларды реакциялық қоспаны су буымен HCl немесе N₂, немесе үдерісті галоидка қатысты инертті еріткіште (CCl₄, CHCl₃, CS₂) жүргізіп, ішінара жоюға болады.

Сұйық фазада галоидтау үдерісті жақсы бақылауға мүмкіндік береді, ендеше өнімдердің шығымын арттыруға болады.

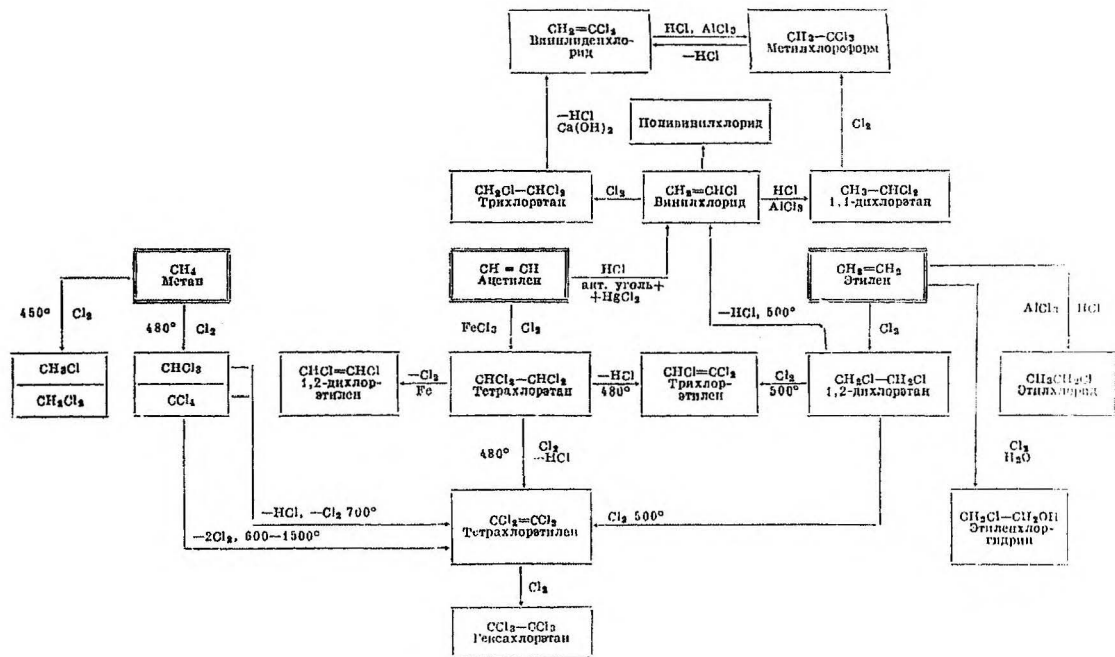
Өнеркәсіпте фотохимиялық, термиялық және катализдік галоидтау қолданады.

Фотохимиялық үдерістерді сұйық фазада да, газ фазасында да жүргізеді; галоидтайтын (әдетте, хлорлайтын) затты жарық көзіне жақын орналасқан шынының (пирекс) немесе кварцтың жұқа түтіктерімен циркуляциялайды. Жарық көзі ретінде сынаптық шам (3000-5000А°) пайдаланады.

Парафиндердің және төменгі олефиндердің көмірсутектердің орынбасу өнімдерін алу үшін 300-500°С-дегі термиялық хлорлау қолданылады.

Фотохимиялық галоидтауда (хлорлауда) иницирлеу жылдам және қыздырусыз жүреді. Термиялық хлорлау үлкен шығыммен (хлор бойынша) және үлкен өнімділікпен жүреді.

51-суретте метан, ацетилен мен этиленнен хлор өнімдерін алудың сұлбасы келтірілген.



51-сурет. Метаннан, ацетиленнен және этиленнен хлорөнімдерін алудың сұлбасы

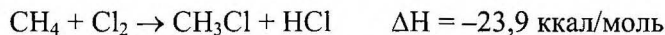
2.6.1. Алкандарды хлорлау және фторлау

Алкандарды хлорлау. Парафиндерді хлорлағанда сутектің орынбасу жылдамдығы көміртектің біріншілікті, екіншілікті және үшіншілікті атомдарында мынадай болады: 1,00 : 3,25 : 4,43. Жоғарырақ температурада бұл жылдамдықтар хлорлау сұйық немесе газ фазасында жүргендігіне қарамастан бір шамаға жақындайды. Өте жоғарғы температурада немесе реакцияның өте тым ұзақтығы монохлоридтердің пиролизін болдырады, олар өзінің тұрақтылығы бойынша келесі ретпен орналасады: біріншілікті > екіншілікті > үшіншілікті.

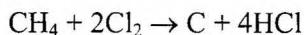
C₁- C₅ алкандарының және жоғарғы парафиндердің (C₁₂-C₁₃) хлорлану өнімдерінің өнеркәсіптік маңызы бар.

Барлық қаныққан көмірсутектердің ішінде метан қиынырақ хлорланады, алайда айтарлықтай жоғарғы температурада реакция қалыпты түрде жүреді.

Метанды хлорлау сатыланып жүреді:



Бұл реакциялардан басқа ыдырау да болуы мүмкін:

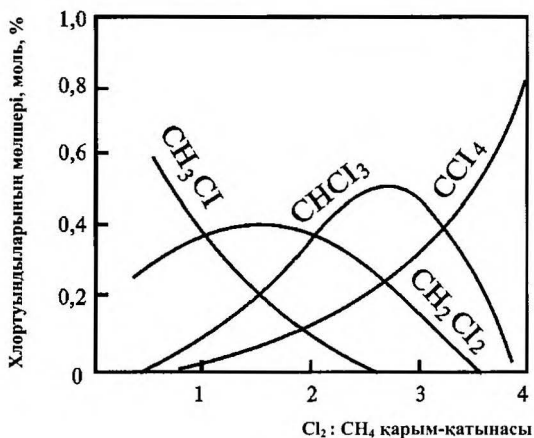


(бұл реакцияны сусыз хлорлы сутекті алу үшін пайдалануға болады).

Қазіргі кезде метанды хлорлаудағы өнімдердің тек біреуін ғана алатын жағдайды зерттеу анықталған жоқ. Хлорлау өнімдерінің құрамы катализаторға қарағанда көп дәрежеде реагенттердің қарым-қатынасы мен температураға тәуелді болады. 52-суретте хлорлау өнімдері құрамының хлор мен метанның бастапқы қарым-қатынасына тәуелділігі көрсетілген.

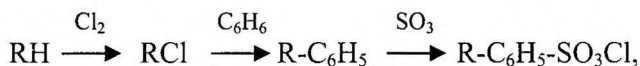
Метанның төрт хлортуындысын алатын өнеркәсіптік қондырғыда таза метан мен хлорды пайдаланады. Хлорлауды 450-500°C-де жүргізеді, содан соң CCl₄ және CHCl₃-тің қоспасынан

тұратын хлортуындыларды абсорбциялайды, түзілген хлорлысутек қышқылын хлордан және реакцияға түспеген метаннан бөліп алады. Содан соң фракциялық айдау арқылы CH_3Cl (қ.т. = 24°C) және CH_2Cl_2 (қ.т. = 40°C) бөліп алады. Аздаған CCl_4 (қ. т. = $46,8^\circ\text{C}$) және CHCl_3 (қ. т. = $61,2^\circ\text{C}$) болатын абсорбциялық колоннаның қалдығын қайтадан сұйық фазада хлорлайды. Нәтижесінде тек CCl_4 және CHCl_3 -тен тұратын, ректификация арқылы бөлінетін қосарланған қоспа алады.



52-сурет. Метанды хлорлау өнімдерінің құрамының хлор мен метанның бастапқы мольдік қарым-қатынасына тәуелділігі

Жоғарғы парафиндерді хлорлау. Керосин фракциясына кіретін, $220-245^\circ\text{C}$ -де қайнайтын $\text{C}_{12}-\text{C}_{13}$ парафиндерін хлорлауды «керилхлорид» алу үшін жүргізеді; ол болса жасанды (синтездік) жуғыш заттар алу үшін пайдаланылады. Хлорлауды 60°C -де монохлортуындыға (керилхлорид) 50%-дық түрлену дәрежесіне дейін жүргізеді. Кейіннен керилхлоридпен бензолды алкилдейді де, алкилдеу өнімін (керилбензолды) алады. Одан әрі керилбензолды сульфирлеу арқылы сульфонат (жуғыш зат) алады:



мұндағы R – $\text{C}_{12}-\text{C}_{13}$ -парафиндері.

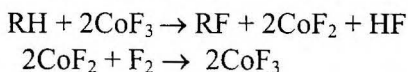
Алкандарды фторлау. Фтортуындылар (төменгі алкандардың полифтортуындылары және жоғарғы молекулалық фторланған өнімдер) өнеркәсібінің дамуы осы қосылыстардың бағалы қасиеттерімен түсіндіріледі.

Төменгі фтортуындыларды (CCl_2F_2 , CClF_3 және т.б.) суытқыш машиналарда (фреон) кең пайдаланады, ал полимерлері $[(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n]$ – коррозияға қарсы қорғағыш материалдар (тефлон) ретінде пайдаланылады, соңғылары $400-450^\circ\text{C}$ -ге дейінгі температураларға шыдамды болады.

Фтортуындыларды хлортуындылар сияқты тікелей және жанама фторлау арқылы алуға болады.

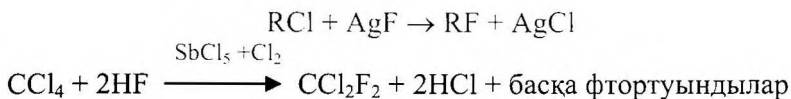
Тікелей фторлағанда сутектің орнын фтор басқандағы реакцияның жылу эффектісі хлорлау жағдайына (-23 ккал/моль) қарағанда әлдеқайда жоғары (-103 ккал/моль) болады. Бұл жергілікті қыздыруды болдырады, нәтижесінде көмірсутектер мен фтор арасындағы жарылғыш (қопарылғыш) сипатта болады. Сондықтан тікелей фторлау үшін реакцияны температуралық бақылауды қамтамасыз ету қажет, мысалы, реакциялық қоспаны инерттік газбен (N_2) сұйылту немесе жылуды жылдам жұтатын металл қондырғылары (елеуіштері) бар реакцияларды қолдану арқылы. Сұйық фазада фторлау реактордағы температураны оңай бақылауға мүмкіндік береді. Осындай типті үдерісті жүзеге асыру метан және этан жағдайында моно- және полифтортуындыларының қоспасын алуға әкеп соғады.

Фторлауды гетерогендік катализ жағдайларында металдық күміс катысында немесе фторлау агенттерін – поливалентті металдардың фторидтерін (AgF_2 , CoF_3 және т.б.) пайдаланып жүзеге асыруды өте жиі қолданады.

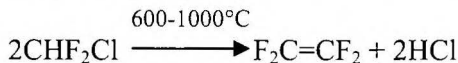


Осы реакциялардың көмегімен молекуладағы барлық сутектерді фтормен орын бастыруға және перфтортуындылар алуға болады.

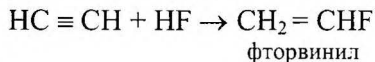
Басқа өнеркәсіптік әдістерде фтортуындыларын хлортуындыларды металдардың фторидтерімен немесе олардың қатысында HF -мен өңдеп алуға болады:



Термиялық ыдырау арқылы кейбір фтортуындылардан перфторланған қанықпаған қосылыстар, мысалы, тетрафторэтиленді [өте тұрақты полимер – тефлонды $(-\text{CF}_2-)_n$ алудың мономері] дифторхлорметаннан алады.



Полимерлер алу үшін қолданылатын қанықпаған фтортуындыларын HF-ды ацетиленге қосып та синтездеуге болады:



2.6.2. Қанықпаған көмірсутектерді хлорлау

Дихлорэтан, хлорлы этил, этиленхлоргидрин мен хлорлы винилді алу үшін **этиленді хлорлауды** жүзеге асырады.

Этилен мен хлордың бірдей мөлшердегі қоспалары 215°C -де күшті әрекеттеседі де, кокске дейінгі ыдырау өнімдерін түзеді. Реакция күшті экзотермиялық болады:



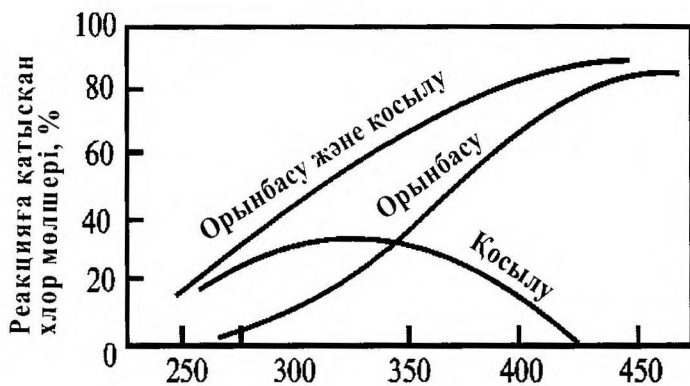
Үдерісті сұйық ($0-40^\circ\text{C}$ -де) және газ ($80-100^\circ\text{C}$ -де) фазаларында жүргізіп немесе газ қоспасын жоғарғы температураларда азотпен сұйылтып, реакцияны бақылауға болады. Конверсия температураға байланысты артады да, 315°C максимумге жетеді. Температураны одан да әрі арттыру қосылу реакциясының жылдамдығын төмендетеді (нөлге дейін) және орынбасу реакциясының жылдамдығын едәуір арттырады.

Қосылу және орынбасу реакцияларының өнімдерінің конверсия дәрежесінің температураға тәуелділігі 53-суретте берілген.

Кейбір мәліметтер бойынша $450-500^\circ\text{C}$ -де 60%-ға дейін хлорлы винил түзіледі. Өнеркәсіптік масштабта бұл реакцияны сұйық және газ фазасында жүргізеді. Сұйық фазада жүргізгенде еріткіш ретінде дихлорэтан пайдаланады. Катализатор FeCl_3

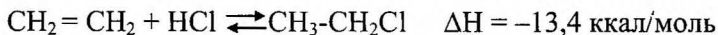
(0.015-0,2%) болады, газ фазасында жүргізгенде катализатор ретінде басқа да металдар да (мыс, алюминий) қолданады.

Реактордың конструкциясы жылуды жылдам алып кетуді қамтамасыз етуі тиіс, сондықтан жылуалмасу беті үлкен болатын көптүтікті реакторлар көп қолданады. Екі үдерісте де дихлорэтанның шығымы 90-95% болады. Орынбасу өнімдері де (2-7%) – хлорлы винил, дихлорэтан және т.с.с. түзіледі.



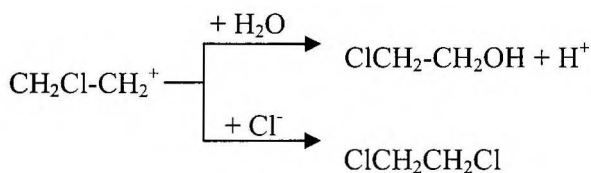
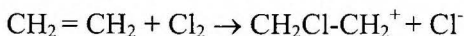
53-сурет. Этиленді хлорлау кезіндегі орынбасу және қосылу реакцияларының өнімдерінің конверсия дәрежесінің температураға тәуелділігі

Хлорлы этилді этиленнен алу. Өнеркәсіпте үдерісті 30°C-де этилен мен HCl (артық мөлшерде шамамен 0,1 моль) хлорлы этилдегі алюминий хлориді суспензиясы (0,5%) арқылы барботаждау арқылы жүзеге асырады. Этиленді алдын ала 30°C-ге дейін суытып, ал HCl-ды концентрлі күкірт қышқылы арқылы өткізе отырып кептіреді.



Реакция өте үлкен жылдамдықпен жүреді, түзілген хлорлы этил үздіксіз реактордан шығарылады. Өнімге қосылып кеткен хлорлы алюминийді тұндырғаннан кейін өнімді сумен және сілтімен жуады және қысым астында айдайды.

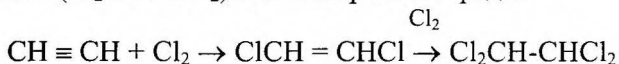
Этиленхлоргидринді алу. Реакцияны 40-50°C-де катализатор (CuCl) қатысында және катализаторсыз хлор мен этиленді су арқылы барботаждап, жүзеге асырады:



Реакция әлсіз экзотермиялық; дихлорэтан өте көп түзілмес үшін хлордың жергілікті көбеюін болдырмайды және реакцияны реакциялық ортада этиленхлоргидрин концентрациясы 45%-дан аспайтындай етіп жүргізеді. Этиленнің 68%-дан артық мөлшерін пайдаланады.

Өнеркәсіпте үдерісті биіктігі 10-12 м және диаметрі 1,5-2 м, каучукпен футерленген реакциялық колонналарда үздіксіз жүргізеді. Астынан хлорды және этиленді (сәл жоғарырақ) береді; 4-5%-ды этиленхлоргидрин ерітіндісін колоннаның жоғарғы жағынан үздіксіз аластатады. Үдерісті атмосфералық қысымда жүргізеді; дихлорэтан (5-10%) және дихлорэтил эфирі (ClCH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂Cl) жанама өнімдер болып табылады.

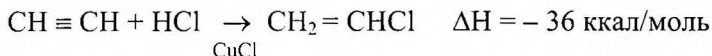
Тетрахлорэтанды ацетиленді хлорлау арқылы алу. Тікелей хлорлау (хлормен) жарылғыш қауіптігі көп болғандықтан қиынырақ болады. Сондықтан реакцияны ацетилен мен хлорды 80-120°C-де темір катализаторы қатысында үздіксіз рециркуляцияланатын еріткіш арқылы (C₂H₂CHCl₂) өткізіп жүзеге асырады.



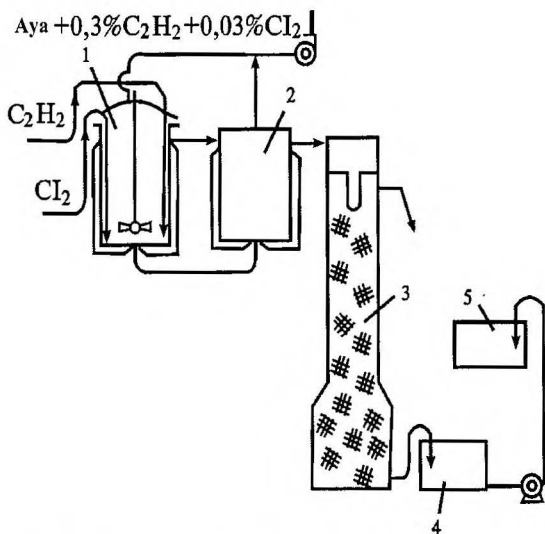
Қазіргі қондырғыларда (54-сурет) газдардың қоспасы әрқайсысының биіктігі 6-7 м және диаметрі 0,8-0,9 м толатын екі аппараттан тұратын жүйе арқылы өтеді. Ацетилен мен хлорды қалпақ астына береді, ол тетрахлорэтанмен толтырылған және бірінші аппаратта орналасқан. Сұйықтық қарқынды араласты-

рылады және құятын түтікше арқылы тұрақты түрде екінші аппаратқа жіберіледі, одан түзілетін өнім тұрақты түрде алыстатылады. Екі аппарат та қорғағыш қорғасын дискілерімен жабдықталған.

Хлорлы винилді ацетиленді хлорлау арқылы өндіру.
Реакция сұйық және газ фазаларында жүруі мүмкін:



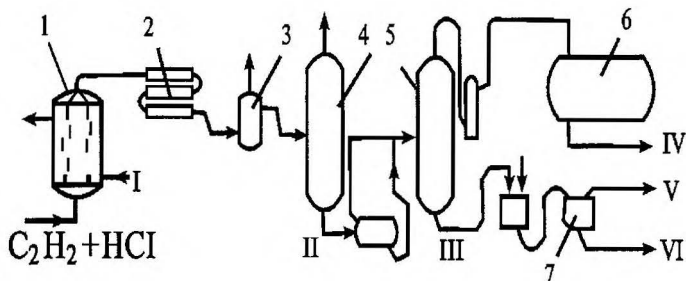
Бірінші жағдайда ацетиленді 90°C концентрлі күкірт қышқылындағы хлорлы мыстың қаныққан ерітіндісі арқылы барботаждайды.



54-сурет. Ацетиленді хлорлау қондырғысының сұлбасы:
1 – хлоратор; 2 – бөлгіш; 3 – абсорбциялық колонна; 4 – аралық сыйымдылық; 5 – шикізат өнімін жинағыш

Өнеркәсіптік жағдайларда үдерісті газ фазасында жүргізеді, абсолюттік құрғақ ацетилен мен HCl-ды (мольдік қатынастары 1,1:1) 160-180°C-де активтелген көмірге төселген хлорлы сынаптың немесе 180-200°C-де хлорлы барийдің үстінен өткізеді.

Температураның күрт артуын болдырмас үшін көптүтікшелі реакторларды (бірнеше жүздеген түтікшелер) колданады, оларды сыртынан сұйықтықпен қыздырады немесе суытады, 55-суретте хлорлы винилді өндірудің өнеркәсіптік қондырғысының сұлбасы көрсетілген.



55-сурет. Хлорлы винилді өндіру сұлбасы:

- 1 – реактор; 2 – жылуалмастырғыш; 3 – аралық сыйымдылық;
 4, 5 – ректификациялық колонналар; 6 – таза $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ үшін сыйымдылық;
 7 – айдау. I – жылуалмастырғыш; II – шикі өнім;
 III – қалдық; IV – полимерленуге; V – дихлорэтилен; VI – жоғары температурада қайнайтын өнімдер

Реакцияның газтүріндегі өнімдерін (хлорлы винил, HCl , ацетилен, дихлорэтан, хлорлы этилен) суытады және HCl -ды алыстату үшін ыстық сумен (70°C) жууға жібереді; содан соң газдар KOH пен толтырылған скрубберге түседі; содан соң газдарды 30°C -ге дейін суытады және сұйық күйінде айдайды.

2.6.3. Ароматтық көмірсутектерді хлорлау

Жоғарыда ароматтық көмірсутектер хлорлағанда ядрода және бүйірлік тізбекте орынбасу өнімдерін немесе қосылу өнімдерін түзуі мүмкін деп айтқан болатынбыз.

Бұл реакциялардың бәрі экзотермиялық және температура-лардың кең аралығында термодинамикалық мүмкін. Орынбастырып хлорлағанда орташа шамамен 22 ккал/моль жылу, ал қосылу реакциясымен хлорлағанда шамамен 33 ккал/моль жылу бөлінеді.

Реакцияны радикалдық механизм бойынша жүргізетін жағдайларда – газ фазасында, жоғарғы температураларда, промо-

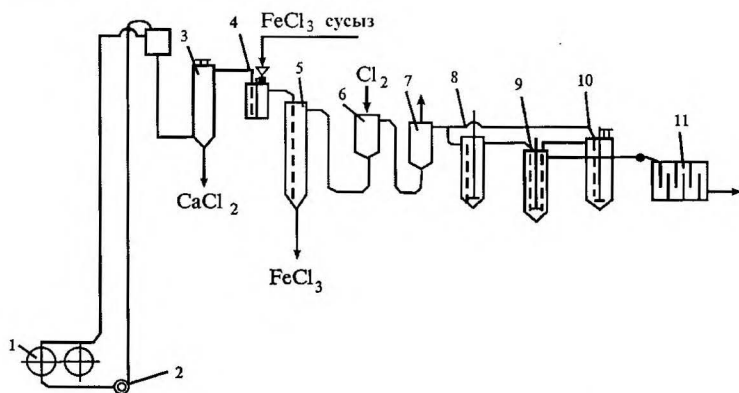
торлар қатысында және т.с.с. орынбасып хлорлау жылдамдығы бүйірлік тізбекте ядроға карағанда көп болады.

Сұйық фазада промоторлар қатысында хлордың бензолдың ядросына қосылу жылдамдығы да (радикалдық механизм бойынша) реакцияны өнеркәсіптік жүзеге асыру үшін айтарлықтай жоғары болады.

Реакциялар иондық механизм бойынша жүретін жағдайларда – сұйық фазада, электрофильдік катализаторлар $AlCl_3$, $FeCl_3$ қатысында, гомогендік немесе гетерогендік жүйелерде, полярлы еріткіштердің қатысында толығымен орынбасу өнімдері түзіледі деуге болады.

Монохлорбензолды бензолды хлорлау арқылы өндіру. Бензолдың ядросын хлорлауды $400^{\circ}C$ -де бу фазасында немесе $40^{\circ}C$ -де сұйық фазада темір немесе алюминий қатысында жүзеге асыруға болады.

Өнеркәсіптік жағдайларда реакцияны сұйық фазада үздіксіз немесе периодтық жүйелерде хлорды бензол арқылы өткізіп, реагенттердің жақсы жанасуын қамтамасыз етіп жүргізеді. 56-суретте монохлорбензолды үздіксіз алу қондырғысының сұлбасы көрсетілген.



56-сурет. Бензолды хлорлау қондырғысының сұлбасы:

- 1 – бензол үшін сыйымдылық; 2 – сораптама; 3,11 – құрғатқыштар (кептіргіштер);
4 – араластырғыш; 5 – тұндырғыш; 6, 7 – хлораторлар;
8, 9, 10 – бейтараптау блоктары

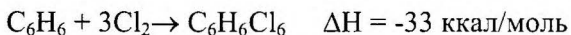
Резервуардан келетін бензол хлорлы кальциймен кептіріліп, содан соң FeCl_3 -мен (бензолға 0,2-0,4%) араластырады және, әдетте, шойыннан немесе болаттан жасалған және қорғасынмен футерленген хлорлау реакторларына түседі. Олар бензол біртіндеп бір реактордан екіншісіне өтетіндей етіп орналасқан. Әрбір реактор суыту үшін иректемемен және қорғасыннан жасалған рефлюкстік суытқышпен жабдықталған. Катализаторды (темір жаңқалары) үдеріс басталар алдында салады. Реакция өнімдерінің сұйық қоспасы (моно-, ди- және трихлорбензолдар) HCl қалдығын натрий карбонатымен бейтараптау үшін резервуарға (азоттың қысымы арқылы) өтеді.

Үдерісті монохлорбензолдың ең үлкен конверсиясы болатын бағытта жүргізеді; бұл үшін бензолдың тек 60-70%-ын хлортуындыларға айналдырады. Жоғарғы конверсияда (75%) 68%-ға дейін ди- және трихлорбензолдар түзіледі.

Қоспаны периодтық әсер ететін қондырғыларда ректификациялық колонналар (45 және 25 тарелкалар) жүйесінде айдайды; атмосфералық қысымда бірінші фракцияны (бензол және су), содан соң вакуумде орташа фракцияларды және монохлорбензолды айдайды.

Бірінші колоннаның қалдығын (ди- және трихлорбензолдар) п-дихлорбензолдың біраз бөлігін бөліп кішілеу колоннада айдайды. о-, п-, ди- және 1, 2, 4-үшхлорбензолдардан тұратын дистилляттың қалдығынан о-дихлорбензолды 30°C -де кристаллизациялап, содан соң сүзгі преста сүзіп бөліп алады.

Гексахлорциклогександы (гексахлоранды) бензолды хлорлау арқылы өндіру. Гексахлоран – кең таралған инсектицид, оны хлор мен бензолдан алады:



Өнеркәсіптік әдістердің бірі бойынша реакцияны $20-40^\circ\text{C}$ -де хлорды бензол арқылы 2%-дық NaOH ерітіндісі қатысында сұйық (гетерогендік) жүйеде жүргізеді. Үдерісті жарық сәулесімен (күн немесе жасанды) немесе бензоил пероксидімен инициирлейді.

Хлорлы бензилді толуолды хлорлау арқылы өндіру. Хлорлы бензилді ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$) толуолды хлормен 130°C -де (яғни

бу фазасында) қорғасынмен футерленген және ультракүлгін сәуле шығаратын құрылғымен (әдетте, кварцтың сынап шамымен) жабдықталған реакторда өндейді. Оны сұйық фазада да 80-100°C-де (толуолдың қайнау температурасының төмен температурада реактордың ішкі кеңістігін ультракүлгін сәулемен сәулелендіріп алуға болады) оның үстіңгі жағынан толуол, төменгі жағынан хлор енгізеді. Алынған хлорлы бензил реакцияласпаған толуолмен бірге колоннаның төменгі жағынан шығады. Хлорлы бензилге конверсиялану дәрежесі онша көп емес, шамамен 50%, ол терең хлорландыру өнімдерінің – хлорлы бензилиден ($C_6H_5CHCl_2$), фенилүшхлорметан ($C_6H_5CCl_3$) және ядроны хлорлау өнімдерінің түзілуіне кедергі жасайды.

2.7. Нитрлеу

Нитрлеу – ол органикалық қосылыстың молекуласына нитротопты – NO_2 енгізу; мұнайхимиялық өнеркәсіп үшін тар мағынада C-H байланысының сутегісін нитротоппен алмастыру (орнын бастыру).



Нитрлеуші агенттер ретінде HNO_3 , азот қышқылының ангидридін $O_2N-O-NO_2$, ацетил нитратын CH_3COONO_2 , бензоил нитратын $C_6H_5COONO_2$, NO_2 және N_2O_4 -ті пайдаланады. Ең көп қолданатыны – азот қышқылы. Оның күкірт қышқылымен бірге қоспасын (нитрлеуші қоспа) жиі қолданады. Күкірт қышқылының рөлі әрі түзілетін суды байланыстыру, әрі активті нитрлеуші агент NO_2^+ (нитроний-катионын) түзу болып табылады:



Төменгі температураларда (0-15°C) нитрлеудің ең күшті агенттері ацетил (CH_3COONO_2) және бензоил нитраттары ($C_6H_5COONO_2$) болып табылады, оларды, әдетте, еріткіштер (CCl_4 , CH_3COOH) қолданып пайдаланады.

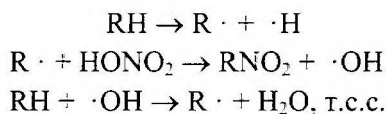
Жүргізу жағдайлары мен реагенттердің табиғатына байланысты нитрлеу радикалдық және иондық механизмдер бойынша жүруі мүмкін.

Мұнайхимиялық өнеркәсіп үшін парафиндік және ароматтық қосылыстарды нитрлеудің маңызы бар.

2.7.1. Парафиндік көмірсутектерді нитрлеу

Парафиндік көмірсутектерді нитрлеу реакциясын XIX ғасырдың аяғында М.И. Коновалов ашқанымен, бұл реакция өнеркәсіпте XX ғасырдың 40-жылдарында ғана қолданыс тапты.

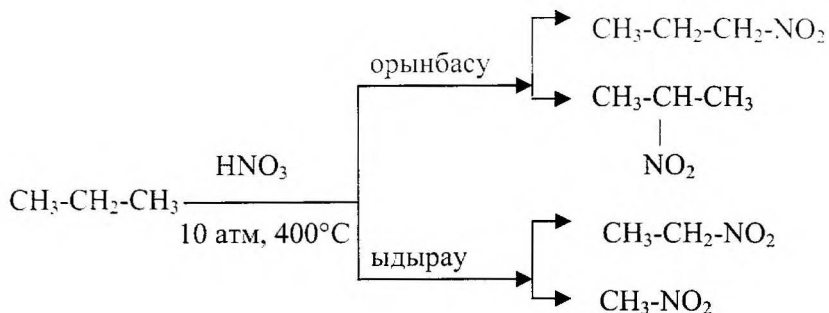
Төменгі парафиндерді нитрлеуді газ фазасында 150-500°C-де жүзеге асырады. Нитрлеу механизмі газфазалық тотығу немесе газфазалық хлорлау сияқты радикалдық болып табылады. Алдымен бос радикалдар көмірсутектің термиялық ыдырау нәтижесінде немесе азот қышқылының радикалдарға ($\cdot\text{OH}$ және $\cdot\text{NO}_2$) диссоциациялану нәтижесінде түзіледі:



150-475°C аралығында алкандардың нитрлену жылдамдығы олардың термиялық ыдырау жылдамдығынан едәуір жоғары болады. Мононитроалкандарды кейінірек динитроалкандарға газ фазасында нитрлеу жылдамдығы бастапқы көмірсутектерді нитрлеу жылдамдығынан әлдеқайда аз болады. Сондықтан азот қышқылымен газфазалық нитрлеуде ди- немесе полинитроқосылыстар түзілмейді.

Парафиндерді буфазалық нитрлегенде нитрлеумен қатар тотықтыру да жүреді, сондықтан альдегидтер мен кетондар жанама өнімдер болып табылады.

Парафинді буфазасында жоғары температуралық нитрлегенде барлық мононитрототықандар алынатындығы анықталған, олар сутектің немесе бастапқы көмірсутектің алкин тобының кез келген атомын нитротоппен ауыстырғанда түзілуі мүмкін. Мысалы, протонды бу фазасында 400°C-де HNO_3 -пен нитрлегенде келесі қосылыстар түзіледі:



Ең қиын нитрленетін метан: 475°C -де, $\text{CH}_4:\text{HNO}_3$ қарым-қатынасы 9:1-ге тең болғанда және жанасу уақыты 0,2-0,3 с болғанда нитротуындылар (нитрометан және нитроэтан) шығымы 13% (азот қышқылы бойынша) болады. Пропан 440°C -де шамамен 20% нитрометан түзеді. Қазіргі кезде өндірілетін нитрометанның барлық мөлшерін метаннан емес, пропаннан алады.

Негізгі аппарат хромоникельді болаттан жасалған, жылу тасымалдағыштармен, әдетте тұздардың балқымаларымен қыздырылатын түтікшелі реактор болып табылады. Булардың қоспасы (көмірсутектер, нитротуындылар, азот қышқылы, су және азот оксидтері) конденсатор арқылы өтеді, онда нитротуындылар, су және қышқыл қалып қалады. Бұл құрамдастар бөлгішке ағып барады, онда нитротуындылар бөлініп алынады, оларды содан соң айқын ректификациялайды.

2.7.2. Ароматтық көмірсутектерді нитрлеу

Ароматтық көмірсутектерді өнеркәсіптік жағдайларда сұйық фазада (иондық механизм) нитрлеуші қоспамен ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) және төменгі температурада нитрлейді; бұл кезде моно-, ди- және үшнитротуындыларды алуға болады. Орынбасатын орын ядродағы функционалдық топпен анықталады. Бірінші текті орынбасарлар (электронодонорлық) орто- және пара- жағдайдағы орынбасуды қамтамасыз етеді.

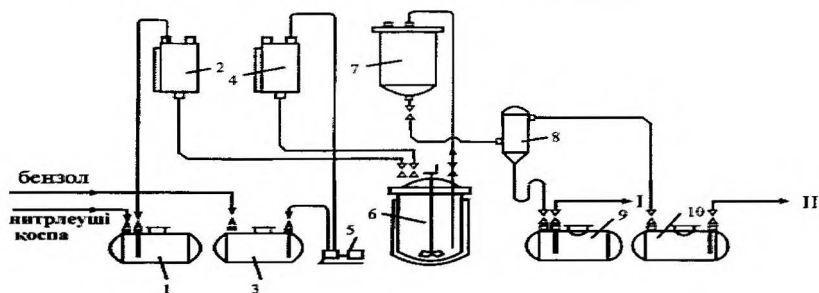
Әдетте, нитрлеуші қоспаға үздіксіз қарқынды араластыра отырып және температуралық режимді сақтай отырып AgH қосады.

Өнеркәсіптік нитраторлар сыйымдылығы 4-5 м³ пропеллерлі (қалақты) жылдам жүретін араластырғышы бар, суыту және қыздыру үшін сыртқы қапшығы және иректелмесі бар шойын реакторлар болып табылады.

Нитробензолды өндіру. Бензолды нитрлеудің келесі кезендері болады: нитрлеуші қоспаны даярлау, нитрлеудің өзі, бөлу, алынған нитробензолды бейтараптау және айдау, қышқылдарды регенерациялау. нитрлеуді периодтық түрде және үздіксіз түрде жүргізуге болады.

Үдерісті ~60°C температурада және реакциялық қоспаны қарқынды араластырып жүргізеді. Циклдің жалпы ұзақтығы 5-6 сағатқа жетеді. 100 кг бензолға ондағы қышқылдардың концентрациясына байланысты 240-тан 290 кг-ға дейін нитрлеуші қоспа қажет болады. Реагенттерді енгізу ұзақтығы және нитрлеу үшін уақыт араластыру мен суыту қарқындылығына тәуелді болады.

Үдеріс аяқталғаннан кейін реакциялық қоспаны мырышталған тұндырғыштарға құяды, онда шамамен 12 сағат бойы нитробензол қалдық қышқылдардан тұндырылады; кейінгілер қайтадан өндіріске жіберіледі. нитробензолды ыстық сумен жуады, сода ерітіндісімен бейтараптайды, содан соң айдайды. 57-суретте нитробензол өндіру қондырғысының сұлбасы келтірілген. Үдерісте нитробензолдың шығымы 95-98% болады.



57-сурет. Нитробензол өндіру қондырғысының сұлбасы:

- 1 – нитрлеуші қоспаға арналған резервуар; 2 – нитрлеуші қоспаның дозаторы;
 3 – бензолға арналған резервуар; 4 – бензол дозаторы; 5 – бензолды беруге арналған сораптама; 6 – нитратор; 7 – аралық сыйымдылық; 8 – бөлгіш;
 9 – өңделген қышқылға арналған сыйымдылық; 10 – нитробензолға арналған монтажу.
 I – өңделген қышқыл; II – қышқыл нитробензол

2.8. Сульфирлеу

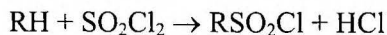
Сульфирлеу – сульфотопты ($-\text{SO}_3\text{H}$) органикалық қосылысқа енгізіп S-C байланыс түзу. Сульфирлеу өнімдері – сульфоқышқылдар бояғыштарды, дәрі-дәрмектік заттарды, жуғыш заттарды, эмульгаторларды (майғындағыштарды, беттік активтік қосылыстарды) және басқа да мақсаттар үшін жартылай өнім ретінде кең қолданылады.

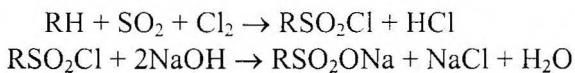
Сульфирлеу тікелей және жанама жолдармен жүзеге асуы мүмкін. Тікелей сульфирлеуге жататындар: алифаттық немесе ароматтық қосылыстардағы сутектің орнын сульфотоппен алмастыру; олефиндердің қос байланысына сульфотопты қосу; жанама сульфирлеуге басқа атомдардың немесе атомдық топтардың (функционалдық топтардың) сульфотобымен алмастыру жатады. Тікелей сульфирлеуде көбінде күкірт ангидридімен, сондай-ақ оның кешендерімен (диоксансульфоүшоксидпен $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{SO}_3$, пиридинсульфоүшоксидпен $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3$) және әртүрлі құрамдағы гидраттармен (күкірт қышқылы және олеумнің) жүргізеді, хлорлы сульфурил (SO_2Cl_2), хлорсульфон қышқылы (ClSO_3H) және тотықтырғыш қатысында күкіртті газ сирек пайдаланылады (оттек, хлор).

2.8.1. Парафиндерді сульфохлорлау

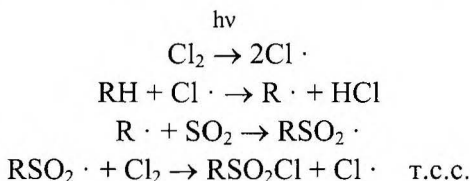
Парафиндік көмірсутектер кәдімгі сульфирлеуші агенттердің әсеріне тұрақты болады. Жоғарғы парафиндер (C_6 және одан жоғарылар) олардың қайнау температураларында олеуммен сульфирленуі мүмкін, сонымен қатар бұл кезде олар едәуір тотығады. Көмірсутектер күкірт ангидриді және оттектің ($\text{SO}_2 + \text{O}_2$) біріккен жерінен айтарлықтай оңай сульфирленеді.

Өнеркәсіптік маңыздысы – тек парафиндерді күкіртті газ бен хлордың қоспасымен ($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$) сульфирлеу немесе сульфурилмен (SO_2Cl_2) сульфохлорлау. Сульфохлорлаудың өнімдері – алкилсульфохлоридтер, жасанды жуғыш заттарды өндіру үшін бағалы өнімдер болып табылады: соңғыларды алкилсульфохлоридтерді сілтілердің ерітінділерімен өңдеп алады:

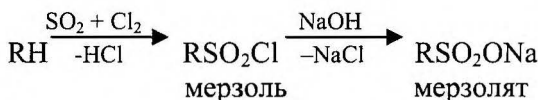




Бұл реакция тізбекті механизм бойынша жүреді:



Қалыпты C₁₀-C₁₈-парафиндерін сульфохлорлау өнеркәсіптік масштабта қолданылады. Парафиндердің қоспасын кәдімгі температура мен қысымда, ультракүлгін сәулесінің әсерінде күкірт қос тотығы және хлормен өңдейді. Хлорлау реакциясын болдырмау*, дисульфохлоридтердің түзілуін азайту, сондай-ақ SO₂Cl тобы көміртек тізбегінің шетіне жақын орналасатын өнімдер алу үшін үдерісті түрлену дәрежесі 50-70%-дан аспайтындай етіп жүргізеді. Моносульфохлорид («мерзоль») реакцияласпаған көмірсутектен бөліп алып, көмірсутекті қайтадан үдеріске кайтарады. Моносульфохлоридті содан соң күйдіргіш натр ерітіндісімен өңдейді және алкилсульфоқышқылдың натрий тұзын («мерзолят») алады. Жуғыш ұнтақтар өндірісінде мерзолятты натрий силикатымен немесе натрийкарбоксиметилцеллюлозамен араластырады.



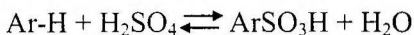
Мұндағы R – C₁₀-C₁₈ парафиндер.

* Парафиндерді сульфохлорлау реакциясында хлормен орынбасу өте аз дәрежеде өтеді, ал басқа көмірсутектер үшін хлорлы сульфурил күшті хлорлаушы агент болып табылатынын айта кеткен жөн.

2.8.2. Ароматтық көмірсутектерді сульфирлеу

Полициклдік ароматтық көмірсутектер (антрацен, фенантрен және т.б.) ең оңай сульфирленеді, қиын сульфирленетіндері – нафталин және одан да қиынырақ бензол сульфирленеді.

Күкірт қышқылымен сульфирлеу – қайтымды процесс:

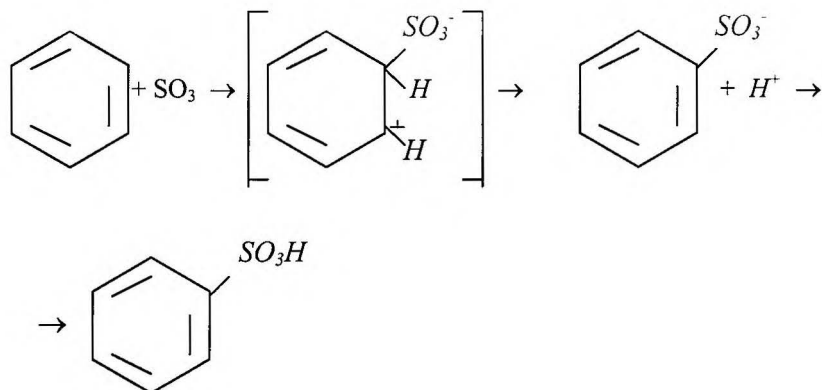


Сондықтан, әдетте күкірт қышқылының өте артық мөлшерін қолданады немесе бөлінетін суды байланыстыруға жеткілікті болатындай құрамында күкірт ангидридi бар олеумді пайдаланады. Температура сульфирлеудің изомерлік өнімдерінің қарым-қатынасына күшті әсер етеді. 1-текті орынбасарлары бар қосылыстарды сульфирлегенде температура п-изомердің шығымын арттыруға мүмкіндік береді. Мысалы, фенолды суықта сульфирлеу о-фенолсульфоқышқылының көп түзілуіне әкеледі, ал 100°C-де тек п-изомер ғана түзіледі деуге болады. Нафталинді 35-40°C-де сульфирлегенде басты өнім α -нафталинсульфоқышқылы, ал 160°C-де сульфирлегенде β -изомер болады.

Кейбір жағдайларда сульфотоптың ену орны катализаторға байланысты болады: антрахинонды катализаторсыз сульфирлегенде ең басты өнім β -антрахинонсульфоқышқыл, ал сынап тұздарының қатысында α -антрахинонсульфоқышқыл болады. Катализаторлар ретінде сынап сульфаты, аммоний ванадаты, калий бихроматы, йод және т.б. қолданыс тапты. Алайда өнеркәсіптік үдерістердің басым көпшілігін катализаторсыз жүзеге асырады.

Сульфирлеудің негізгі жанама өнімдері сульфондар R-SO₂-R, полисульфон қышқылдары, тотығу (окситуындылар және басқа оттеkkұрамды қосылыстар), деалкилдеу және изомерлену өнімдері болады.

Ароматтық қосылыстарды сульфирлеу электрофильдік орынбасудың типтік реакциясы болып табылады:



2.8.3. Сульфирлеудің өнеркәсіптік үдерістері

2.8.3.1. Беттік-активті заттарды өндіру

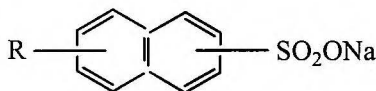
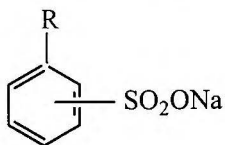
Беттік-активті заттардың (БАЗ) классификациясы. Ортада ерігіштігі бойынша БАЗ-ды үш негізгі топқа бөлуге болады: суда еритін, су мен майда еритін және майда еритін. Ең көп таралған топ – суда еритін БАЗ. Олардың классификациясы химиялық құрылысына негізделген. Егер БАЗ суда иондарға диссоциацияланса, онда оларды *ионогендік* заттарға, егер БАЗ диссоциацияланбаса, онда оларды *ионогендік емес* заттарға жатқызады.

Ионогендік БАЗ беттік активтілікті қай ион көрсететініне (катион немесе анион) байланысты *анионоактивтік* және *катионоактивтік* болып бөлінеді. *Амфолиттік* БАЗ-дар да болады; олардың молекуласында екі (немесе одан да көп) функционалдық топ болады, олар қышқылдық ортада катионоактивтік қасиеттер, ал сілтілік ортада анионоактивті қасиеттер көрсетеді.

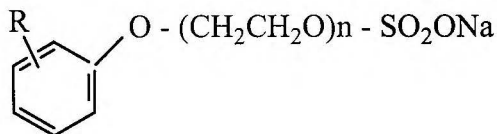
Анионоактивтік БАЗ-дарға келесі типтегі жуғыш заттар жатады:

- алкилкарбонаттар (сабындар) RCOONa ;
- біріншілікті $\text{RCH}_2\text{O} - \text{SO}_2\text{ONa}$ және екіншілікті $\text{RR}'\text{CHO} - \text{SO}_2\text{ONa}$ алкилсульфаттар;
- май қышқылдарының сульфаттары $\text{RCH}(\text{OSO}_2\text{ONa}) - (\text{CH}_2)_n - \text{COONa}$;

- біріншілікті RSO_2ONa және екіншілікті $\text{RR}'\text{CHSO}_2\text{ONa}$ алкилсульфонаттар;
- май қышқылдарының сульфонаттары, $\text{RCH}(\text{SO}_2\text{ONa}) - (\text{CH}_2)_n - \text{COONa}$;
- алкиларилсульфонаттар – алкилбензолсульфонаттар және алкилнафталинсульфонаттар:



- α -олефинсульфонаттар $\text{RCH} = \text{CH} - \text{SO}_2\text{ONa}$;
- оксиэтилендірілген алкилфенолдардың сульфаттары:

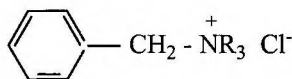


Катионактивті БАЗ-дарға келесі жуғыш заттар жатады:

- біріншілікті, екіншілікті және үшіншілікті аминдердің тұздары:

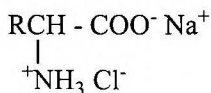


- төртіншілік аммоний негіздері: $\text{R}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$;
- бензиламмоний тұздары:

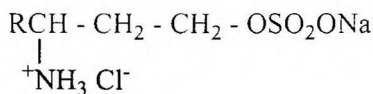


Амфолиттік жуғыш заттар келесі құрылысқа ие:

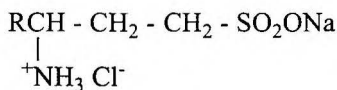
- карбоксил және аминтоптары бар қосылыстар:



- сульфозфирлік және аминдік тобы бар қосылыстар:

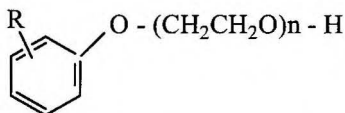


- сульфотобы және аминотобы бар қосылыстар:



Ионогендік емес беттік активті заттардың келесілерін көрсетуге болады:

- оксиэтилденген алкилфенолдар:



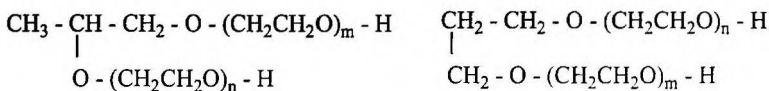
- оксиэтилденген май қышқылдары $\text{RCOO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{H}$;
- оксиэтилденген май спирттері: $\text{RO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{H}$;
- оксиэтилденген аминдер:



- оксиэтилденген меркаптандар мен амидтер:

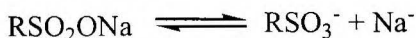


- оксиэтилденген полипропиленгликольдер:



Келтірілген классификацияда БАЗ-дың барлық ассортименті емес, тек жасанды жуғыш заттарды өндіруге қолданылатын олардың негізгі түрлері ғана көрсетілген.

Анионактивтік заттар сулы ерітіндіде сілтілік металдың катионына және молекуланың анионқалдық бөлігіне диссоциацияланады, мысалы, біріншілікті алкилсульфаты мына түрде диссоциацияланады:



Катионактивтік БАЗ ерітінділерде жақсы ионданады, ал төртіншілікті аммоний негіздері толық иондалады.

Катионактивтік БАЗ-дың маңызды өнімдері үшэтиламмонийхлорид және цетилпиридинийбромид, олар оңай иондалатындықтан, оларды иондық түрде жазады:



Катионактивтік заттарды жуғыш және бактерицидтік препараттар немесе жуғыш заттарға бактерицидтік үстеме ретінде қолданады. Олар сондай-ақ медицинада стерилизацияда және дезинфекциялауда қолданылады.

Ионогендік емес жуғыш заттардың жақсы жуғыштық қасиеттері болады; басқа жуғыш заттарға қарағанда ласты матаға қайтадан жабысуын болдырмай ерітіндіде жақсы ұстап тұрады, биохимиялық ыдырауға бейім болады. Оларды алкилфенолдар, май қышқылдары, спирттерді этилен оксидімен әрекеттестіріп алады, оксиэтилендік топтың БАЗ-дағы саны 4-тен 20-ға дейін, кейде тіпті одан да көп болуы мүмкін. Этиленоксидтік орнына пропилен оксидін қолдануға болады.

Сонымен қатар жасанды жуғыш заттардың қасиеттерін олардың құрылымын, функционалдық топтарын, полярлы және полярлы емсе топтардың қарым-қатынасын өзгерте отырып кең аралықта өзгертуге болады. Қазіргі кезде 200-ден астам жасанды БАЗ-дың түрлері және 3000-нан астам олардың әртүрлі композициясының тауарлық атаулары белгілі. Соған қарамастан ЖЖЗ жә-

не техникалық тағайындалған БАЗ-дар үшін өнеркәсіпте шығарылатын бірнеше ондаған препараттар ғана негізі болып табылады.

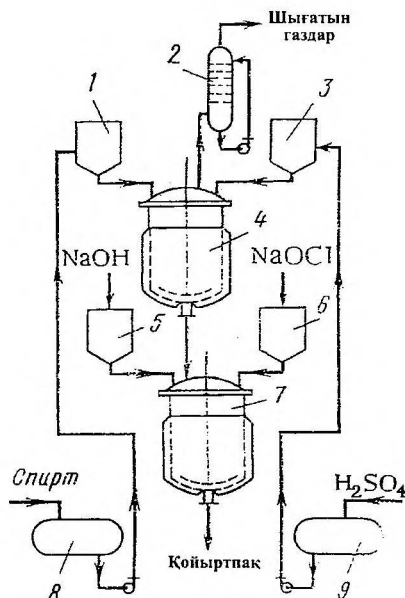
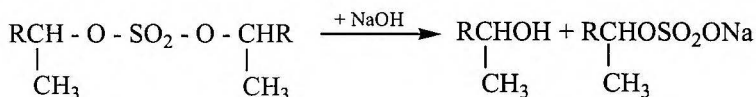
Анионоактивті жуғыш заттарды өндіру. Алкилсульфаттарды өндіру. Алкилсульфаттарды спирттер мен α -олефиндерді сульфирлеп алады. Бұл кезде не біріншілікті жоғарғы май спирттерін, не бор қышқылы қатысында тотығып жоғарғы парафиндерді беретін біріншілікті және екіншілікті спирттердің қоспасын пайдаланады. Біріншілікті C_{14} - C_{17} алкилсульфаттардың ең жақсы жуғыштық қасиеті болады. Сульфаттық топ алкилдік тізбектің ортасына қарай жылжығанда арилсульфаттардың жуғыштық қасиеті төмендейді. Соңғы жылдары жақсы жуғыштық қасиет көрсететіндіктен, әсіресе ағын суларды оңай биохимиялық тотығуынан алкилсульфаттардың өндірісі артуда. Бұл кезде бастапқы спирттер мен C_{12} - C_{18} α -олефиндердің оңай қол жетімділігінің мәні зор.

Біріншілікті май спирттерін сульфирлеуді 30 - 50°C -де араластыра отырып (58-сурет) 98%-дық күкірт қышқылымен жүргізеді (70-75 масс. бөлім қышқылға, 100 масс. бөлім спиртке). Араластырғышы және суытқышы иректелмесі бар реактор сульфираторға (4) сыйымдылықтан (9) өлшегіш (3) арқылы күкірт қышқылын енгізеді. Үздіксіз араластыра отырып қышқылға қыздырылатын сыйымдылықпен (8) өлшегіш (1) арқылы спиртті өте жіңішке ағынмен жібереді. Реакцияны бірнеше сағат бойы жүргізеді де, егер сульфомассаның сынамасы суда толық ерісе, реакцияны бітті деп есептейді. Сульфирлеу аяқталған реакциялық масса аппаратқа (7) өтеді, онда оны 20-40%-дық күйдіргіш натрмен 50 - 60°C -де бейтараптайды. Сульфатордың газ түріндегі өнімдері және SO_2 абсорбер (2) арқылы сорылады. Бейтараптанған және натрий гипохлоридімен ағарған алкилсульфаттарды қойыртпақ түрінде кептіруге жібереді немесе ыдысқа құяды.

Екіншілікті спирттердің және α -олефиндердің сульфирлеуі біріншілікті спирттерді сульфатирлеуден гөрі шығымы аз болады және жанама өнімдер (диалкил-сульфаттар, полимерлер) түзіледі. Шығымды арттыру және алынатын екіншілікті алкилсульфаттардың (техникалық типолдар) сапасын арттыру үшін сульфирлеуді 90-98%-дық күкірт қышқылымен 510°C -де минималды жанасу уақытымен (шамамен 1 мин.) жүргізеді. Суль-

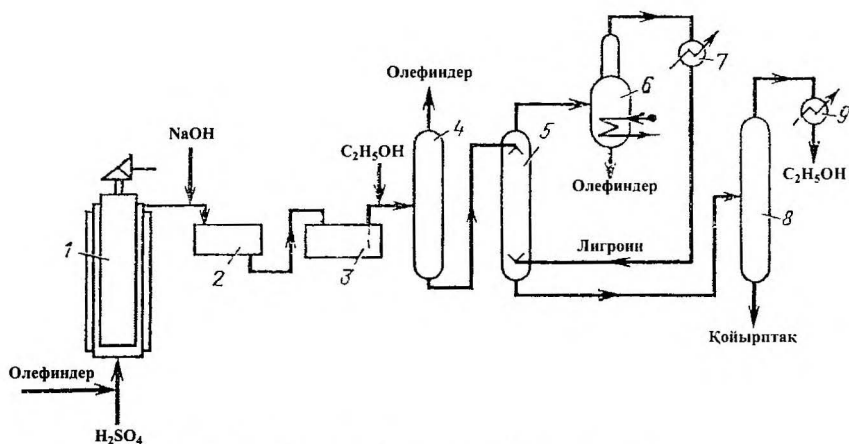
фирлеу қондырғысының маңызды аппараты – реактор. Ол жанасудың ең аз уақыт болуын және жылуды жылдам шығарып әкетуді қамтамасыз ететін болуы тиіс. Әдетте, сыртқы қаптамасы, оның іш жағында цилиндрлік ротор айналатын реакторлар қолданады. Сыртқы қабаты мен ротор арасындағы қуыс реакциялық қоспа аппаратта аз уақыт – 30 секундтан аз болуын қамтамасыз етуі тиіс. Күкірт қышқылы мен олефиндерді реактордың (1) төменгі бөлігіне жібереді, оның корпусы (сыртқы қабаты) мен роторын ыстық хлорлы метилмен немесе сумен суытады (59-сурет). Ротор 120 айналым/мин. жылдамдықпен айналады. Реактордан қоспа бейтараптағышқа (2) түседі, онда күкірт қышқылының эфирлерін 18% күйдіргіш натрмен бейтараптайды.

Диалкилсульфаттарды аппаратта (3) бір сағат бойы 70-80 °C-де гидролиздейді; бұл кезде екіншілікті спирттер және екіншілікті алкилсульфаттар түзіледі:



58-сурет. Біріншілікті алкилсульфаттарды алудың технологиялық сұлбасы:

- 1, 3, 5, 6 – өлшегіштер;
- 2 – абсорбер;
- 4 – реактор; 7 – бейтараптағыш;
- 8, 9 – сыйымдылық



59-сурет. Екіншілікті алкилсульфаттарды алудың технологиялық сұлбасы:

- 1 – реактор; 2 – бейтараптағыш; 3 – гидролизер; 4 – сеператор;
 5 – экстрактор; 6 – айдағыш куб; 7, 9 – конденсаторлар;
 8 – спиртті айдауға арналған колонна

Одан соң қоспаны 20%-дық этил спиртімен өңдейді. Ондағы олефиндер мен май спирттері ерімейді және сеператордың (4) жағынан кетеді, ал екіншілікті алкилсульфаттардың спирттік ерітінділерін органикалық заттарды толық бөліп алу үшін лигроилмен 60°C-де экстракциялайды (шайғындайды). Лигроин экстрактордың (5) жоғарғы жағынан кетеді, оны онымен бірге жүрген көмірсутектерден кубта (6) айдайды және экстрактордың төменгі бөлігіне қайтарады. Екіншілікті алкилсульфаттардың сулы-спирттік ерітінділерін колоннаға (8) жібереді, онда одан спиртті айдайды. Алкилсульфаттарды қойыртпақтар түрінде шығарып алады.

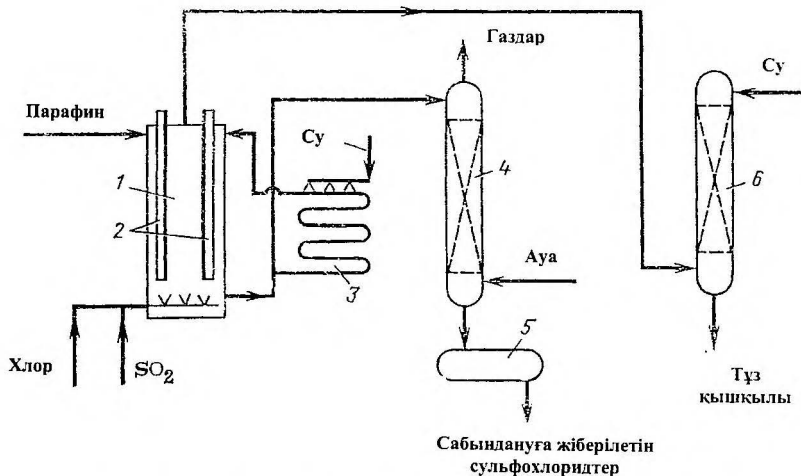
Алкилсульфонаттарды өндіру. Техникалық алкилсульфонаттар жуғыштық қасиеттері біріншілікті алкилсульфаттар және алкиларилсульфонаттарға қарағанда нашарлау, кермек судағы тұрақтылығы аздау және ондағы көбіктүзуді күрт төмендетеді. Сондықтан оларды басқа жуғыш заттармен және сабынмен бірге тұрмыста және текстильдік өнеркәсіпте жуғыш композициялар ретінде қолданады.

Алкилсульфонаттардың RSO_2ONa өндірісі олефиндерден, изопарафиндерден және ароматтық көмірсутектерден тазартылған $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ парафиндерді фотохимиялық сульфирлеуге негізделген. Тазартылған парафинді (когазин) сульфохлорлауды ішкі жағы поливинилхлоридпен, баколиттік лакпен жабылған немесе форфор плиталарымен қоршалған болат колонналарда жүзеге асырады. Шамдар реактордың ішкі жағында биіктік бойынша қозғаушы түтікшелердің ішінде вертикаль орналасқан. Күкірт диоксиді мен хлорды (60-сурет) араластырады да, перфоририлді коллектор арқылы реактордың (1) төменгі жағына жібереді. Парафинді аппараттың жоғарғы жағына береді. Бөлінетін жылуды алып кету үшін реакциялық қоспаны шығарушы суытқыш арқылы циркуляциялайды (3); осы арқылы реакциялық массаның араласуы да болады.

Дисульфохлоридтердің концентрациясы аз сульфохлорлаудың өнімдерін алу үшін үдерісті парафиннің конверсия дәрежесін 30%-ға дейін сағатына 10 м^3 парафинге $35 \text{ м}^3 \text{ SO}_2 + \text{Cl}_2$ қоспасын жіберу арқылы жүргізеді. Реакция ұзақтығы – шамамен 16 сағат. Қондырғыда тізбектеліп (бірінен кейін бірі) жұмыс істейтін 56 реактор болады. Реакторлардан шығатын газдардың басым көпшілігі хлорлы сутек болады, оны аппаратта (6) сумен абсорбциялайды: ол кезде 36-38%-дық тұз қышқылы түзіледі. Қышқылдағы күкірт диоксидінің мөлшерін төмендету үшін, ол да сумен жұтылады, оны ауамен (шығатын газда SO_2 -де болады, өйткені оны хлорға қарағанда артық мөлшерде алады) үрлейді. Сульфохлорлау өнімдерінде сондай-ақ хлорлы сутек және күкірт диоксиді болады. Бұл газдарды колоннада (4) ауамен үрлейді. Колоннаның төменгі жағынан сульфохлорлау өнімдерін аралық сыйымдылыққа (5) жібереді, ол жақтан олар 10%-дық NaOH ерітіндісімен сабындалуға түседі.

Реакцияға түспеген көмірсутектер және алкилхлоридтерді (алкилхлоридтердегі хлор бұл жағдайларда сабындалмайды) тұндырғышта бөліп алады да катализатор – металл оксидтері қатысында дегидрохлорлауға жібереді. Бұл кезде алкилхлоридтер олефиндерге дейін дегидрохлорланады. Содан соң қоспаны катализдік гидрлейді де, қайтадан сульфохлорлауға жібереді. Бейтараптанғанда натрий хлориді түзіледі, ол сульфоқышқылдардың тұздарын суытқанда төменгі су қабатына кетеді (оны ка-

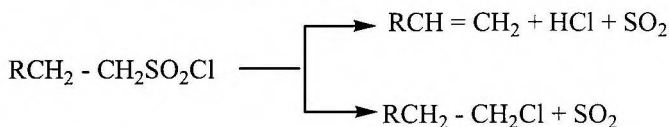
нализацияға жібереді). Алкилсульфонаттардың ерітіндісін (жоғарғы қабат) буландырады, ол ыстық балқыманы барабанды кристаллизаторға жібереді, онда ол барабан бетінде жұқа қабыршақ болып суыйды. Оны пышакпен кесіп, бункерге жібереді, ол жақтан буып-түюге (орауға) жібереді.



60-сурет. Алкилсульфонаттарды алудың технологиялық сұлбасы:

- 1 – реактор; 2 – шамға арналған түтіктер; 3 – суарушы суытқыш;
- 4 – үрлегіш колонна; 5 – сыйымдылық; 6 – абсорбер

Оған қоса алкилсульфохлоридтер реакциялық қабілеттігі бар қосылыстар болғандықтан күрделі эфирлер, амидтер және т.б. алу үшін пайдаланылуы мүмкін. 100°C-ден жоғарыда қыздырғанда алкилсульфохлоридтер ыдырайды:



Бірінші реакция 200-300°C-де жүреді, ал алкилсульфохлоридтердің SO₂ бөліп ыдырауы және алкилхлоридтердің түзілуі 140-150°C-де жүреді. Төменгі температураларда күкірт диоксидіне ыдырау өте баяу жүреді, ал жоғарғы температураларда ай-

тарлықтай мөлшерде олефиндер түзіледі. Сәулелендірілгенде алкилхлоридтерге дейін десульфирлеу 100°C -дің өзінде-ақ байқалады. Бұл реакцияны моно- және диалкилхлоридтерді алу үшін пайдалануға болады, оларды көмірсутектерді тікелей хлормен синтездеу өте қиын. Алкилсульфохлоридтердің инсектицидтер, тері илегіштер және жоғары қосылыстарда жұмыс істейтін майлағыш майлар ретінде қолданылуы мүмкін.

Технологиялық және аппараттың рәсімдеуі бойынша сульфототықтыру үдерісі сульфохлорлауға едәуір дәрежеде ұқсас. Парафинді 70% күкірт диоксиді мен 30% оттектен тұратын қоспамен УҚ-сәулесінде өндейді. Газ қоспасын жүйеде (өйткені оның бір өтілімдегі конверсиялану дәрежесі көп емес) циркуляциялайды және шығындалған сайын толықтырып отырады.

Алкилбензолсульфонаттардың өндірісі. Өнеркәсіпте алкилбензолсульфонаттарды алкилбензолдар мен алкилароматтық көмірсутектері бар мұнай фракцияларын сульфирлеу, сондай-ақ бензолды олефиндермен алкилдеу жолымен осы мақсат үшін арнайы синтезделген жоғарғы алкилбензолдарды сульфирлеу арқылы өндіреді.

Мұнай фракцияларының құрамындағы алкилароматтық көмірсутектер құрылыс бойынша (алкилдік топтардың ұзындығы мен саны бойынша, нафталинді және басқа сақиналардың бар болуы бойынша) өте әртүрлі болып келеді, сондықтан олардан алынатын алкиларилсульфонаттар заттардың күрделі қоспасы болып табылады. Бастапқы шикізаттың орташа молекулалық массасына байланысты түзілетін алкиларилсульфонаттар суда және майда еритін болуы мүмкін. Мысалы, керосиндік және газойльдік дистилляттарды сульфирлеу арқылы суда еритін «Петров контактісі» деп аталатын мұнай сульфонаттары алынады. Мұнай сульфонаттарының беттік активтілігі синтездік сульфонаттарға қарағанда төмен, бірақ мұнай сульфонаттары арзан болады. Олардың жағымсыз иісі болады және қара түске боялған болады. Сондықтан оларды жуғыш заттарды даярлауға қолдану шектелген, алайда олар техникада жұқтырғыштар, майғындағыштар (эмульгаторлар), майғынсыздағыштар (деэмульгаторлар), фотореагенттер ретінде, сондай-ақ қышқылдық сипаттағы катализаторлар ретінде кең пайдаланылады. Мұнай майларын сульфирлеп алынған алкиларилсульфонаттар кальций және барий

тұздары түрінде матордың майлау майларына маңызды жуғыш үстемелер болып табылады және едәуір масштабта өндіріледі.

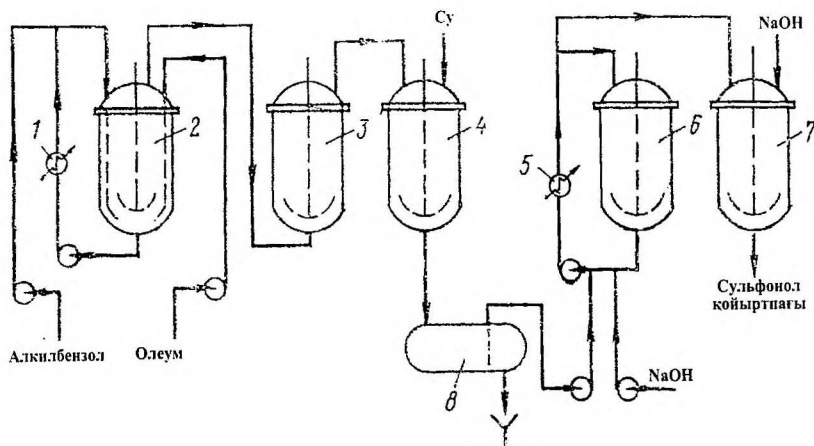
Синтездік натрий алкилбензолсульфонаттарын (*сульфонол-дар*) C₁₀-C₁₄ α-олефиндер, C₁₀-C₁₈ хлорпарафиндер немесе пропиленнің тетрамерлері негізінде өндіреді. Ең дұрысырағы – α-олефиндерді қолдану, өйткені олардан алынатын сызықты алкилбензолсульфонаттар ағын суларда қанағаттандыруарлық жылдамдықпен биохимиялық ыдырайды, соның нәтижесінде оларды пайдаланғанда су қоймалары ластанбайды және тазарту құралжабдықтарының жұмысы бұзылмайды. Пропилен тетромерлері негізінде алынатын сульфонол суда 25 тәулікте ыдырамайды, тек 60 тәулікте 65%-ы ғана ыдырайды. Хлорпарафиндерден өндірілетін сульфонол биологиялық ыдырау дәрежесі бойынша аралық орын алады. Осыған байланысты сульфонолдарды пропилен тетрамерлері және хлорпарафиндер негізінде өндіру біртіндеп қысқарылууда.

Натрий алкилбензолсульфонаттарды өндірудегі негізгі үдеріс – сульфирлеу, оны өнеркәсіпте төменде жазылған сұлбалар бойынша жүзеге асырады.

Алкилбензолды сульфирлеуді араластырғыштары бар аппараттарда – сульфураторларда (61-сурет) жүргізеді. Изододецилбензол немесе басқа алкилбензолды бірінші баспалдақты сульфураторға (2) жібереді, оған олеумді де жібереді. Реакциялық массаны 34-45°C-де ұқыпты араластырады. Бөлінген жылуды шығарушы суытқышпен (1) алады. Сульфуратордан (2) реакциялық қоспа сульфирлеуді аяқтау үшін екінші баспалдақты сульфураторға түседі. Аппаратта (4) сульфомассаны 60-75°C-де (одан жоғары температурада масса қараяды, ал төмен температурада күкірт қышқылы тұнады) сумен сұйылтады.

Тұндырғышта (8) қабаттар бөлінеді. Төменгі қабат алкилбензолдарының қоспасы бар 75-78%-дық күкірт қышқылымен, ал жоғарғы қабат күкірт қышқылының қоспасы (10-15%) бар алкилбензолдардан тұрады. Күкірт қышқылын пайдаланады немесе «күшейтеді», ол сульфоқышқылдарды бірінші баспалдақты бейтараптағышқа (6) қойыртпақты суытқыш (5) арқылы айдайтын сораптама қабылдағышына жібереді. Сульфоқышқылдарды бейтараптанған қойыртпақпен сұйылтады, ал бөлінген жылудың біраз бөлігін жұтады. Сол сораптаманың қабылдағыш желісіне

15-17%-дық сілті жібереді. Сульфокышқылдар және қойыртпақтар қарым-қатынасы 1:(30÷40) болады. Бейтараптанғанда 45-55°C болады. Сілтінің концентрациясы 15%-дан төмен болуы рұқсат етілмейді, өйткені қойыртпақ сұйық болып, көбіктенеді, ал сілтінің концентрациясы 17% болса, қойыртпақ тығыздалып, жылу-ды алып кетуді және қойыртпақты айдауды қиындатады.



61-сурет. Алкилбензолсульфонаттарды алудың технологиялық сұлбасы:

1, 5 – суытқыштар; 2, 3 – сульфураторлар; 4 – сұйылтуға арналған аппарат;
6, 7 – бейтараптағыштар; 8 – тұндырғыш

Екінші баспалдақты бейтараптағышта (7) рН-ты 7,5÷8-ге дейін жеткізеді, егер қажет болса, натрий гипохлоридімен ағартады және толықтырғыштар қосады. Қойыртпақта 40-50% су және 50-60% қатты заттар (83-85% алкилбензолдар, 13-15% натрий сульфаты, 1,5-2% сульфирленбеген көмірсутектер) болады. Бейтараптағышпен (7) кейін қойыртпақты қосымша аппаратқа жіберуге болады. Тұтқырлығы жоғарылағанда қойыртпақты тұтқырлық берілген деңгейде ұстап тұрып, сумен сұйылтады.

Қойыртпақты мұнараларда газдардың ыстық көтерілген ағынымен кептіреді, онда форсунка арқылы қойыртпақты мұнараның жоғарғы жағына енгізеді. Кептіруге қайталанып жағатын газдардың кірердегі температурасы 250-350°C, ал шығардағысы 105-120°C болады, тозандану аймағында температура 160-200°C

болады. Газ ағынымен кететін ЖЖЗ-ның бөлшектері циклондарда және сүзгілерде ұсталынып қалады. Қазіргі кептіргіш агрегаттарда ЖЖЗ-ның ұнтақтары 99,8%-ға дейін ұсталынады.

Алкилбензолдарды күкірттің триоксидімен сульфирлеу технологиясы жетілдірілген және олеумді пайдаланғанмен салыстырғанда келесі артықшылықтары болады:

- сульфирлеуші агенттің бағасы төмен;
- өңделген күкірт қышқылының (ендеше оны утилизациялауға байланысты қиыншылықтардың) болмауы;
- натрий сульфатының болмауы салдарынан алкилбензолсульфонаттарда активті заттың артуы;
- бейтараптану сатысындағы күйдіргіш натрдың мөлшері 12-15%-ға азаяды.

Солай бола тұра күкірт үшоксидімен сульфирлегенде оны тасымалдағанда және сақтағанда қиыншылықтар болады: жылу бөліну артады; алкилсульфоқышқылдардың ангидридтері, тотығу, деструкция өнімдері жанама түзіледі және алкилбензолдың шайырлануы болады. Алайда бұл кемшіліктерді белгілі бір технологиялық тәсілдермен едәуір азайтуға болады.

Қазіргі кездегі күкірттің триоксидімен сульфирлеудің барлық әдістерін оның фазалық күйі бойынша екі топқа бөлуге болады: 1) инертті газдардың қоспасымен бірге газкүйіндегі SO_3 -пен, ауа немесе газкүйіндегі парафиндік көмірсутектермен; 2) сұйық инертті еріткіштердің қоспасымен бірге сұйық SO_3 -пен.

Көмірсутектерді газ күйіндегі күкірттің үшоксидпен сульфирлеуді 45-50°C-де жүргізеді. SO_3 -тің концентрациясын 6-7-ден 15-20%-ға дейін ұстап тұрады. Сульфураторлар не араластырғыштары бар аппараттар, не қабыршақ типті колонналық реакторлар болып табылады. Ауамен сұйытылған газ күйіндегі күкірт триоксидімен сульфирлеу алкилбензолсульфонаттарды сызықты алкилбензолдардан өндіруде қолданылады.

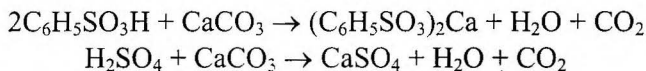
Күкірт диоксидінің ерітіндісіндегі сұйық күкірт үшоксидімен сульфирлеу әдісінің келешегі бар. Үдерісті SO_2 -нің қайнау температурасында (-10°C) жүргізеді. Сұйық SO_2 реакциялық қоспаның тұтқырлығын төмендетеді, оның булану есебінен бөлінетін жылу алынады. Конденсацияланғаннан кейін күкірт диоксиді үдеріске қайтарылады. Осындай төменгі температуралық сульфирлегенде сульфомассаның қараюын болдырмауға болады.

2.8.3.2. Бензолсульфоқышқылын өндіру

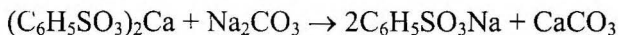
Бензолсульфоқышқылын бензолды сұйық немесе газ фазасында сульфирлеп алады.

Сұйық фазада сульфирлеу. Бензолды 5-6% SO₃-і бар олеуммен сульфирлейді. Бензол енгізілетін сульфатор қыздыру (немесе суыту) үшін қаттамамен араластырғыш құрал және конденсатор арқылы жабдықталған. Оған бензолды енгізеді де, аз порциямен олеумді температурасы 40°C-ден асып кетпейтіндей етіп қосады. Олеумді, әдетте, бензолдың мөлшерінен екі еседей артық етіп енгізеді. 500-1000 кг бензолға есептегенде реактор үшін олеумді қосу 6-8 сағат бойы болады. Содан кейін қаптама арқылы қыздырылған буды жіберу арқылы температураны 100-110°C-ге дейін көтереді; бұл кезде реакцияласпаған бензол қайнай бастайды. Шамамен 3 сағаттан кейін реакция бітеді, реакцияласпаған бензолды (шамамен 0,4%) айдайды, ал реакциялық массаны реакцияға түскен бензолдан төрт есе көп мөлшердегі сумен сұйылтады.

Ерітіндіні әк сүтімен (CaCO₃-тің сулы суспензиясы) бейтараптайды.



Бұл кезде күкірт қышқылы CaSO₄ (іс жүзінде суда ерімейтін) түзеді, оны сүзгімен бөліп алады. Филтратты (кальций сульфонатының ерітіндісі) Na₂CO₃-пен өңдейді де, натрий сульфонатын алады.



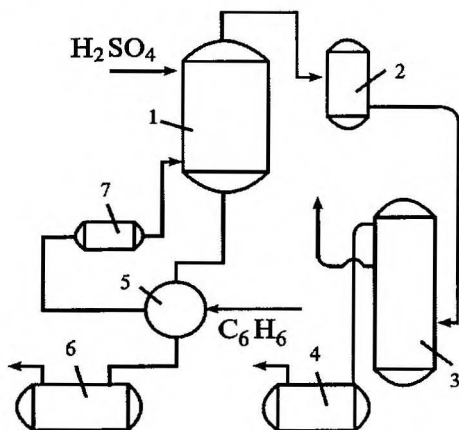
Ерімейтін кальций карбонатын натрий фенилсульфонатының сулы ерітіндісінен сүзгі арқылы бөліп алады.

Бу фазада сульфирлеуді букүйіндегі бензолдың артық мөлшерін аса қызған күйде (160-170°C) 90-92%-дық күкірт қышқылына 160-180°C-де барботажап жүзеге асырады. Реакциялық судың көп мөлшері (шамамен 90%-ы) реакцияласпаған бензолдың буларымен айдалады, сондықтан қышқылдың концентрациясы жоғары болып қалады (97%-дық қышқыл пайдаланады).

Бұлардың өту жылдамдығы шамамен 1 сағатта 1 салмақтық бөлім қышқылға 1,25 салмақтық бөлім бензол болады.

Бензолды үздіксіз осы әдіспен сульфирлеудің өнеркәсіптік қондырғылардың бірінің сұлбасы 62-суретте көрсетілген.

Бензолды үздіксіз жүйеде күкірт қышқылымен қарсы ағынды сульфирлейді; кейде бензолды көп артық мөлшерде алады, онымен сульфоқышқыл шайғындалады (экстракцияланады). Егер бензолды жоғарғы температурада (200-250°C) сульфирлесе, онда м-бензолдисульфоқышқылы түзіледі.



62-сурет. Бензолды үздіксіз сульфирлеу қондырғысының сұлбасы:

- 1 – реактор; 2 – суытқыш;
- 3 – жуғыш колонна; 4 – ұшқыш сульфирленбеген көмірсутектерге арналған сыйымдылық;
- 5 – жылуалмастырғыш;
- 6 – бензосульфоқышқылға арналған сыйымдылық;
- 7 – бензолға арналған буландырғыш

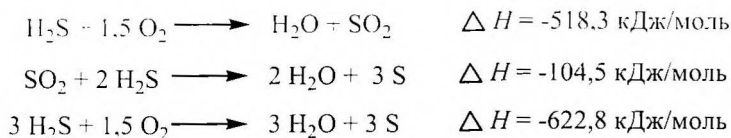
2.9. Мұнай күкіртті сутегінен күкіртті және күкірт қышқылын өндіру

2.9.1. Күкіртті өндіру

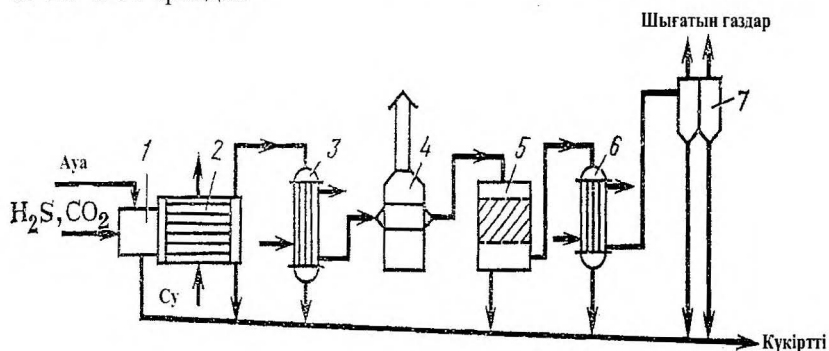
Мұнай газдарын тазартуда және мұнай фракцияларын гидротазартуда алынған күкірт сутекті күкірт қышқылына тікелей өндеуге немесе одан алдымен бос күкіртті алуға болады.

Бос күкіртті күкіртсутекті күкірттің оксидіне (оның жалпы мөлшерінен 1/3 бөлігін) дейін жандырады, содан соң ол күкіртсутекпен әрекеттесіп күкіртті береді:

Күкіртсутекті 1000°C-де тотықтыру катализаторсыз жүреді, 700°C-де тотығу катализаторлар (силикагель, глинозем, боксит) қатысында жүреді.



63-суретте күкіртсутектен бос күкіртті алудың сұлбасы келтірілген. Күйдіргіш пеште (1) қышқыл газдар (H_2S және CO_2) мен оттег күкіртсутекті тотықтыру үшін беріледі. Пештің температурасы шамамен 450°C болады. Күкірт диоксиді, күкірт сутек, көміртек диоксиді, су булары, күкірт пен азот булары бар жану өнімдері утилизатор-казанда (2) 300°C -ге дейін суытылады. Жандырғыш пеште (1) және утилизатор-казанда конденсирленген күкірт күкірттің түтігіне ағады. Газдар утилизатор-казаннан кейін суытқышта (3) $140\text{-}160^\circ\text{C}$ -ге дейін суытылады да, қоздырғышқа (4) (қыздыру пеші) түседі, онда жану газы немесе күкіртсутек пен ауаның жануы есебінен $280\text{-}340^\circ\text{C}$ -ге дейін қыздады. Соңғы жағдайда газ ауа коспасының құрамын негізгі ағындағы күкіртті сутек пен ауаның қажетті қарым-қатынасы өзгермейтіндей етіп реттейді. Қыздырғаннан кейін газдар контактілік аппаратка (5) түседі, онда бокситте $300\text{-}500^\circ\text{C}$ -де күкіртті сутектен күкірттің түзілуі жүреді. Бұл кезде газдардың температурасы $10\text{-}20^\circ\text{C}$ -ге артады.



63-сурет. Күкіртті күкіртті сутектен алудың технологиялық сұлбасы:
 1 – күкіртті сутекті жандыруға арналған пеш; 2 – утилизатор-казан;
 3, 6 – суытқыштар; 4 – қыздырғыш; 5 – контактілік пеш;
 7 – мультициклондар

Газдар суытқышта (6) суығаннан кейін күкірт конденсацияланады да, күкірт құбыры арқылы ағады, ал газда қалғандары мультициклондарға (7) ұсталынады. Күкірттің шығымы 85%-ға дейін жетеді. Күкіртті сутектің конверсиялану дәрежесі – 96-97%. Күкірт қоймаға немесе жәшіктерге құйылып, соларда күкірт қатаяды. Күкірт үш сортпен шығарылады. Бірінші сортының тазалығы – 99,6%, екіншісінікі – 98,6%, үшіншісінікі – 96,5%.

Мультициклондардан шығатын газ әрі қарай жандыратын пешке жіберіледі, онда 500-700°C-де боксит қондырмасына қалған күкірт пен күкірттісутек күкірттің оксидіне дейін жанады. Құрамында SO₂-ден басқа тағы CO₂ азот және су булары болатын түтінді газдар түтіндік түтін арқылы құрамында күкірт диоксиді 0,2%-дан артпайтындай етіліп атмосфераға шығарылады. Зауытқа жақын аймақтарға ауа күкірт диоксидімен ластануын болдырмас үшін түтінде түтіктерді биіктігін 50-80 м етіп қондырады. Соңғы кездерде қышқыл құрамдастарын бөліп алу мақсатымен түтін газдарын тазартады.

2.9.2. Күкірт қышқылын өндіру

Күкірттен күкірт қышқылын алу үдерісі үш негізгі сатыдан тұрады:

- күкірт диоксидін алу:



- күкірт диоксидін тотықтыру:



- күкірт триоксидін сумен (күкірт қышқылымен) жұту.

Күкірт триоксиді күкірт қышқылында жақсы ериді. Сондықтан бос SO₃-тің кез келген мөлшеріндегі олеумді алуға болады.

Күкірт диоксидінің триоксидке тотығуы баяу жүреді. Сондықтан да іс жүзінде тотығуды катализаторлар қатысында жүргізеді, сол себепті күкірт қышқылын өндірудің осы әдісі *контакттік әдіс* деген атқа ие болды.

Флотациялық колчеданның орнына күкіртті қолдану үдерісті жеңілдетеді, өйткені күкірт диоксидінде іс жүзінде қоспалар болмайды. Күкіртті пешке жіберер алдында балкытады және пешке форсунка (бүріккіш) арқылы жібереді. Күкірт буланады

және газ фазасында жанады. Үдерісті ауаның артық мөлшерінде жүргізеді, бұл кезде жанған газ шамамен 12% SO_2 болады. Күкірттің ауада жану температурасы – 1240°C. Күкірт диоксидінің триоксидке тотығуы 450-600°C-де катализаторлар – құрамында катализаторлар активтілігін термиялық және механикалық беріктігін арттыратын кейбір қоспалары бар платина және ванадий пентоксиді қатысында жүреді. Платина – ең активті катализатор, алайда ванадий катализаторларының құны төмен болады. Катализатор үшін мышьяк оксидтері күшті у болып табылады, өйткені мышьяк триоксидімен улану қайтымсыз болады, ал мышьяқтың пентоксиді катализаторда жинақталып, оның активтілігін едәуір төмендетеді. Сондықтан газды мышьяқтың қосылыстарынан тазарту керек.

Күкірт диоксидін триоксидке тотықтыру жылдамдығы үдерістің температурасына тәуелді болады, алайда жоғарғы температурада күкірт диоксидінің триоксидке конверсиясы төмендейді. Сондықтан іс жүзінде келесідей етеді. Контакттік камераға күкірт диоксидін 450°C-де енгізеді. Катализатордың бірінші аймағынан кейін газды реакция жылуының есебінен 600°C-ге дейін қыздырады. Содан соң газды утилизатор-қазанда 450°C-қа дейін салқындатады да, катализатордың екінші аймағынан өткізеді. Осындай режимдегі жанасу ұзақтығы 4 с болады; конверсиялау дәрежесі бірінші аймақтан кейін шамамен 90%-ға, ал екіншісінен кейін 99,5%-99,7% -ға жетеді.

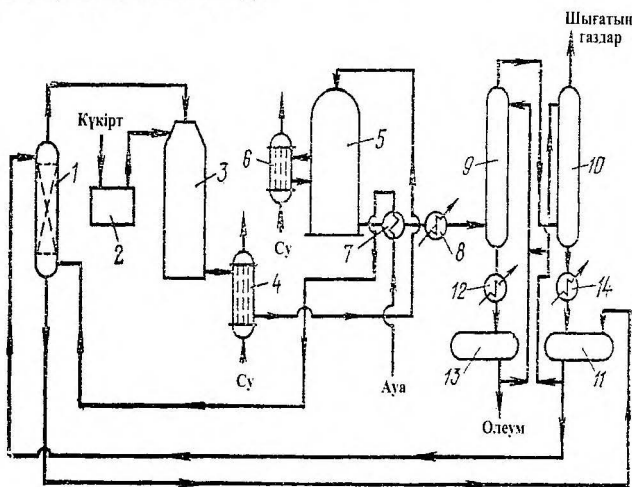
Үдерістің сұлбасы 64-суретте келтірілген. Күкірт бетон балқытқыштан (2) күйдіру (жандыру) үшін пештің бүріккішіне (3) беріледі, оған кептіргіш мұнарада моногидратпен* кептірілген ауа да келеді. Пештен шығатын газдар утилизатор-қазанда (4) 450°C-ге дейін суытылады да, контакттік аппаратқа (5) жіберіледі. Катализатордың бірінші аймағынан өтіп, газдар шығарғыш утилизатор-қазанда (6) суытылады, содан соң катализатордың екінші аймағынан өтеді, жылуалмастырғышта (7) және суытқышта (8) суыйды, алдымен олеумдік абсорбция (9), содан соң

* Күкіртқышқылдық өндірісте абсорберді суаратын қышқылды ондағы қышқыл мөлшері 100%-дан төмен болса да *моногидрат* деп атайды.

моногидрат абсорберге (10) түседі. Күкірт ангидридінің абсорбциясы жылу жұту арқылы жүреді, сондықтан циркуляцияланатын олеум және моногидрат суытқыштарда (12) және (14) суыйды. Моногидраттың бір бөлігін кептіргіш мұнараға (1) арқылы циркуляциялайды. Қышқыл бос SO_3 -тің берілген концентрациясына дейін қанықтырылады, содан соң қоймаға жіберіледі.

Құрғақ катализ (контакттік аппаратқа су булары келмейді) арқылы олеумді алады; ол үшін арнайы олеумдік абсорбер қондырылады, онда 40-60% SO_3 жұтылады. Олеумнің концентрациясы артқан сайын оны моногидратпен сұйылтады, ал жинақталған артық мөлшерін қоймаға жібереді. Қондырғыға моногидраттың қажетті мөлшерін оны сырттан, мысалы, күкіртқышқылдық өндірістен енгізу жолымен реттейді.

Шығарғыш жылуалмастырғыштары бар контакттік аппараттар қарапайым және қолдануға ыңғайлы болады. Катализатор қабатының саны – 35, олар SO_2 конверсиясының жоғарғы дәрежесін қамтамасыз етеді.



64-сурет. Күкірт қышқылын құрғақ катализ әдісімен алудың технологиялық сұлбасы:

- 1 – ауаға арналған кептіргіш мұнара; 2 – күкіртті балқытқыш;
- 3 – күкіртті күйдіруге арналған пеш; 4, 6 – утилизатор-қазандар;
- 5 – контакттік аппарат; 7 – жылуалмастырғыш; 8, 12, 14 – суытқыш; 9 – олеумдік абсорбер; 10 – моногидраттық абсорбер; 11 – моногидратқа арналған сыйымдылық;
- 13 – олеумге арналған сыйымдылық

Шығатын газдармен кететін SO_3 -тің шығынын азайту және атмосфераны жағымсыз шығарындылардан қорғау үшін үдерісті жұтылудың жоғарғы дәрежесінде жүргізеді. Абсорбцияның толықтығы күкірт қышқылының концентрациясына тәуелді болады. Қышқылдың концентрациясы 98,3%-дан төмен болғанда SO_3 -тің тепе-теңдік қысымы аз, ал су үшін айтарлықтай көп болады. Су молекулаларының күкірт қышқылының бетінен десорбциясы болады. SO_3 -тің негізгі массасы күкірт қышқылымен абсорбцияланады, алайда күкірт қышқылынан буланатын SO_3 молекулаларының бір бөлігі су молекулаларымен кездесіп, күкірт қышқылының буларын түзеді. Булар тұман түзіп, конденсацияланады, ол нашар ұсталады да, шығатын газдар оны атмосфераға бірге алып кетеді. 98,3%-дық күкірт қышқылының абсорбциялық қабілеттігі көп болады, ол SO_3 -тің аз шығынын және күкірт қышқылының тұманы атмосфераға аз шығарындысын қамтамасыз етеді.

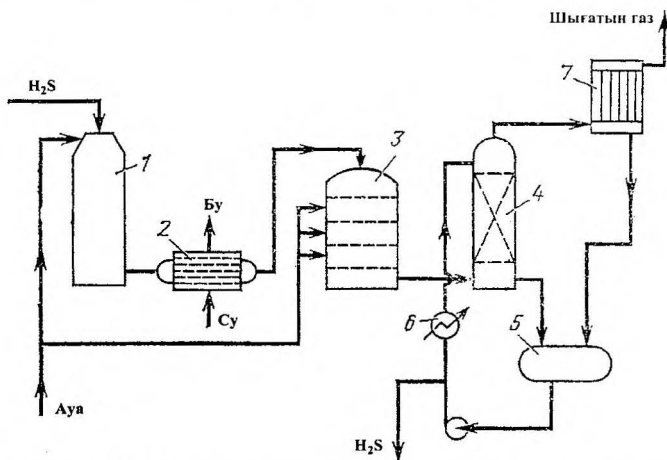
Күкірт қышқылы өндірісінің көлемі өсіп келеді; осындай үрдіс келешекте де сақталады. Үдеріске жану жылуы 10000 кДж/кг болатын таза күкірт пайдаланылатындықтан, осындай қондырғыларда электрэнергиясын өндіретін генераторлары бар газ немесе бу турбиналар орнатуға болады. Газдардың жылуын пайдаланғаннан кейін олар күкірт қышқылының өндірісіне жіберіледі. Осындай біріктірілген (киюласқан) өндірісті *энерготехнологиялық өндіріс* деп атайды, онда бірден күкірт қышқылы және «тауарлық» электрэнергия алынады.

Күкірт қышқылы өндірісін жақсарту агрегаттардың қуаттылығына және SO_2 -ні тотықтыру пешінің қысымына байланысты. Тотықтыру көлемнің төмендеуімен жүреді: қысымның жоғарылауы тепе-теңдікті SO_3 түзілуіне қарай бағыттайды. Ауаның орнына оттегіні қолданған дұрыс, себебі аппаратураны баллас азоттан айыруға көмектеседі, қондырғының өнімділігін арттырады, күкірт қышқыл өндірісінің техника-экономикалық көрсеткіштерін жоғарылатады.

Күкірт қышқылын ылғалды катализ тәсілімен күкіртсутектен алуға болады, бұл тәсілде H_2S -ті жағу арқылы алынған күкірт диоксиді ванадий катализаторы қатысында күкірт триоксидіне тотығады. Күкірт диоксиді бар газда айтарлықтай көлемде су буы бар (осы себептен әдісті *ылғалды катализ* деп атайды).

65-суретте күкіртсутектен күкірт қышқылы өндірісінің сұлбасы көрсетілген. Пешке (1) 80-90% концентрациясында күкіртсутек және ауа келтіріледі, онда 900-1100°C температурада жағылады. Пештен газдар (2) қазан-утилизаторға келтіріледі, 450°C-ге дейін салқындатылады. Күкірт диоксидінің күкірт үшоксидіне тотықтыру төртқабатты (3) контакт аппаратында жүргізіледі.

Катализатордың екінші, үшінші және төртінші қабаттарына тотығудың толық тереңдігін қамтамасыз ету үшін ауа беріледі. Контакттік аппаратпен күкірт триоксиді күкірт қышқылымен бірге 90-94% күкірт қышқылымен суарылатын абсорберге (4) жіберіледі. Күкірт қышқылы контакттік аппаратқа күкірт диоксидімен бірге келетін судың есебінен түзіледі. Абсорберде күкірт үшоксиді күкірт қышқылына айналады. Түзілетін қышқылдық негізгі массасы абсорберге (4) жұтылады, ол газбен кеткен қышқыл электрсүзгіде (7) ұсталынылады, ол жерде сыйымдылыққа (5) ағады. Сыйымдылықтан қышқыл сораптамамен суытқыш (6) арқылы жұтылу жылуын алып кету және абсорбердегі температураны 60°C-ден арттырмай ұстап тұру үшін абсорберлерді суаруға беріледі. Қышқылдың біраз бөлігі қоймаға жіберіледі.



65-сурет. Күкірт қышқылын ылғалды катализ әдісімен алудың технологиялық сұлбасы:

- 1 – күкіртті сутекті күйдіруге (жандыруға) арналған пеш; 2 – утилизатор-қазан;
3 – контакттік аппарат; 4 – абсорбер; 5 – күкірт қышқылына арналған сыйымдылық;
6 – суытқыш; 7 – электрсүзгі

Құрамында 1,5% күкірт болатын 6 млн тонна күкіртті мұнайды өңдейтін күкіртқышқылдық цех зауытының құрылысына кететін қаржы қуаттылығы осындай колчеданмен жұмыс істейтін зауыттың құрылысына кететін қаражаттан 2-3 есе төмен болады.

Бақылау сұрақтары:

1. Катализдік крекингтің мәні неде? Катализдік крекингтің химиялық негіздерін атаңыз.
2. Катализдік риформингтің мәні және оның химиялық негіздерін атаңыз.
3. Метанды пиролиздеп ацетилен өндірудің өнеркәсіптік үдерістері.
4. Көмірсутектік шикізатты термиялық ыдырату арқылы күйе өндірудің өнеркәсіптік үдерістері.
5. Метанды тотықтыра конверсиялау арқылы синтез-газды өндіру.
6. Синтез-газ негізіндегі өнеркәсіптік синтездер. Оксосинтез. Реппе синтездері. Метанолды синтездеу.
7. Бензол және нафталинді гидрлеу арқылы циклогексан, тетралин мен декалиндерді өндіру.
8. Жоғарғы парафиндерді тотықтыру арқылы жоғарғы май қышқылдары мен жоғарғы май спирттерін өндіру.
9. Циклогександы тотықтыру арқылы адипин қышқылын алу.
10. Этиленді тотықтыру арқылы этиленоксидті өндіру. Этиленоксид негізіндегі синтездер.
11. Изопропилбензолды (кумол) тотықтыру арқылы фенол мен ацетонды өндіру.
12. Этиленді күкірт қышқылдық және тікелей гидратациялау арқылы этанол өндіру.
13. Алкандарды C_5 - C_6 изомерлеу арқылы изомербензинді өндіру.
14. Изобутанды бутендермен алкилдеу арқылы алкилбензинді өндіру.
15. Пропиленді және бутиленді олигомерлеу арқылы полимербензинді өндіру.
16. Метанды және C_{12} - C_{13} жоғарғы парафиндерді хлорлау арқылы хлорметандарды және «керилхлоридті» өндіру.
17. Этиленді, ацетиленді және бензолды хлорлау арқылы хлорлы этилен, этиленхлоргидрин, хлорлы винил, хлорбензол және гексахлорциклогександы өндіру.
18. Бензолды нитрлеу арқылы нитробензолды өндіру.
19. C_{10} - C_{18} парафиндерді сульфохлорлау арқылы мерзольтты өндіру.
20. Бензолды сульфирлеу арқылы бензолсульфокышқылын өндіру.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Бардик Д.Л., Леффлер У.Л. Нефтехимия: пер. с англ. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2001. – 409 с.
2. Гурвич Я.А. Химия и технология продуктов нефтехимического и основного органического синтеза. – М.: Химия, 1992. – 271 с.
3. Калинин Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника, 2001. – 384 с.
4. Леффлер У.Л. Переработка нефти: пер. с англ. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2001. – 223 с.
5. Суербаев Х.А. Мұнай-газ ісінің негіздері: оқулық. – Астана: Фолиант, 2008. – 376 б.
6. Суербаев Х.А. Мұнай мен газды өңдеудің термиялық және каталикалық процестері: оқу құралы.– Алматы: Қазақ университеті, 2009. – 170 б.
7. Суербаев Х.А. Химия и технология переработка нефти и газа: учебник. – Астана: Фолиант, 2013. – 304 с.
8. Химия нефти газа / под ред.: В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. – Л.: Химия, 1989. – 421 с.
9. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти газа. – М.: Химия, 1977. – 424 с.

КІРІСПЕ	3
Мұнайхимиясы пәні. Мұнайхимиялық өнеркәсіп	3
Мұнайхимиялық өнеркәсіптің даму тарихы	5
Мұнайхимиялық өндірістің негізгі үдерістерінің сипаттамасы	7
1. ШИКІЗАТ ТҮРЛЕРІ	11
1.1. Мұнайхимия өнеркәсібінің көмірсутектік шикізатының түрлері	11
1.2. Көмірсутектік шикізатты химиялық өндеудің негізгі бағыттары.....	13
1.3. Көмірсутектік шикізатты мұнайдан бөліп алу.....	23
1.4. Мұнай технологиялық газдарынан көмірсутектік шикізатты бөліп алу.....	44
1.5. Көмірсутектік шикізатқа қойылатын талаптар.....	56
2. НЕГІЗГІ МҰНАЙХИМИЯЛЫҚ ҮДЕРІСТЕР	58
2.1. Көмірсутектерді термиялық ыдырату.....	58
2.1.1. Пиролиз	58
2.1.1.1. Олефиндерді өндіру	61
2.1.1.2. Ацетиленді өндіру	73
2.1.1.3. Күйені өндіру	81
2.2. Көмірсутектердің синтез-газға тотықты конверсиялануы.....	90
2.2.1. Метанның синтез-газға тотықты конверсиялануы	92
2.2.2. Синтез-газды мұнайхимиялық өнеркәсіпте қолдану.....	96
2.3. Гидродеалкилдеу және гидрлеу	111
2.3.1. Ароматтық көмірсутектерді гидродеалкилдеу арқылы алу.....	111
2.3.2. Ароматтық көмірсутектерді гидрлеу	115
2.4. Тотықтыру	116
2.4.1. Парафиндерді тотықтыру	118
2.4.2. Циклалкандарды тотықтыру	130
2.4.3. Алкендерді тотықтыру.....	132
2.4.4. Ароматтық көмірсутектерді тотықтыру	137
2.5. Олефиндерді гидратациялау.....	149
2.5.1. Олефиндерді күкіртқышқылдық гидратациялау	150
2.5.2. Олефиндерді тікелей гидратациялау	159
2.6. Галоидтау	164
2.6.1. Алкандарды хлорлау және фторлау.....	170
2.6.2. Қанықпаған көмірсутектерді хлорлау	173
2.6.3. Ароматтық көмірсутектерді хлорлау.....	177
2.7. Нитрлеу	180
2.7.1. Парафиндік көмірсутектерді нитрлеу.....	181
2.7.2. Ароматтық көмірсутектерді нитрлеу.....	182
2.8. Сульфирлеу.....	184

2.8.1. Парафиндерді сульфоқлорлау	184
2.8.2. Ароматтық көмірсутектерді сульфирлеу.....	186
2.8.3. Сульфирлеудің өнеркәсіптік үдерістері	187
2.8.3.1. Беттік-активті заттарды өндіру	187
2.8.3.2. Бензолсульфоқышқылын өндіру.....	200
2.9. Мұнай күкіртті сутегінен күкіртті және күкірт қышқылын өндіру.....	201
2.9.1. Күкіртті өндіру	201
2.9.2. Күкірт қышқылын өндіру	203
ӘДЕБИЕТТЕР	209

Оқу басылымы

Суербаев Хаким Абдрахимұлы
Жаксылықова Гүлбану Жақсылыққызы

МҰНАЙХИМИЯЛЫҚ СИНТЕЗ

Оқу құралы

Редакторы *К. Сәбит*
Компьютерде беттеген *Ұ. Әбдіқайымова*
Мұқабасын безендірген *Қ.Өмірбекова*

Мұқабаны безендіруде қолданылған сайт
[www: phct-synthesis.ru](http://www.phct-synthesis.ru)

ИБ№8486

Басуға 21.09.2015 жылы қол қойылды. Пішімі 60x84 1/16.
Көлемі 13,25 б.т. Офсетті қағаз. Сандық басылыс. Тапсырыс №2503.

Таралымы 100 дана. Бағасы келісімді.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі.

050040, Алматы қаласы, әл-Фараби даңғылы, 71.

«Қазақ университеті» баспа үйі баспаханасында басылды

