

А.М. Булкина, И.И. Осовская

От нефтепродуктов к полимерам

Учебное пособие

Санкт-Петербург- 2019

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

А.М. Булкина, И.И. Осовская

От нефтепродуктов к полимерам

Учебное пособие

Санкт-Петербург-2019

УДК 541.64
ББК 35.71я 7
О 352

Булкина А.М., Осовская И.И. От нефтепродуктов к полимерам: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2019. -43 с.

Учебное пособие содержит теоретический материал для самостоятельной работы студентов по дисциплине «Технология полимеров», «Получение и переработка полимеров», «Дополнительные главы технологии полимерных материалов».

Рекомендовано для бакалавров и магистров по направлениям 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология».

Рецензенты: доктор хим. наук, зав. кафедрой органической химии ВШТЭ СПбГУПТД Ю.Г. Тришин

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

Редактор и техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2019, поз.55

Подп. к печати 06.09.19 Формат 60x84/16. Бумага тип №1. Печать офсетная. Печ.л. 2,75; уч.- изд.л. 2,75. Тираж 25 экз. Изд. №55 Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, СПб.ул. Ивана Черных,4.

© Высшая школа технологии и
энергетики Санкт-Петербургского
государственного университета
промышленных технологий и
дизайна, 2019

© Булкина А.М., Осовская И.И.,
2019

Оглавление

Введение.....	6
1. Нефтепродукты в производстве полимеров	8
1.1 Основные понятия переработки нефти.....	9
1.2. Подготовительный этап переработки нефти.....	10
1.2.1. Выделение попутного газа.....	11
1.2.2. Удаление примесей.....	14
2. Первичная перегонка нефти.....	15
2.1. Технологическая схема процесса.....	16
2.2. Характеристика основных продуктов.....	18
3. Вторичные процессы переработки нефти.....	19
3.1. Методы вторичной перегонки нефти.....	20
3.2. Продукты вторичной перегонки нефти.....	22
3.2.1. Продукты термического крекинга.....	22
3.2.2. Продукты каталитического крекинга	23
3.2.3. Продукты пиролиза нефти	24
3.2.4. Продукты каталитического риформинга нефти	25
4. Синтез мономеров на основе нефтепродуктов	26
4.1. Основные понятия и классификация мономеров	26
4.2. Синтез мономеров для полимеризации	29
4.2.1. Олефины	29
4.2.2. Диеновые мономеры.....	30
4.2.3. Виниловые мономеры	30
4.2.4. Акриловые мономеры	30

4.2.5. Карбонильные и циклические мономеры.....	31
4.3. Синтез мономеров для поликонденсации	32
4.3.1. Карбоновые кислоты и их производные	33
4.3.2. Гидроксисодержащие мономеры	35
4.3.3. Мономеры с NH ₂ -группами	35
4.3.4. Диизоцианаты.....	36
4.3.5. Толуилендиизоцианаты.....	38
4.3.6. Дифенилметандиизоцианат	39
4.3.7. Гексаметилендиизоцианат	40
Заключение	41
Библиографический список	42

Введение

Быстрое становление мирового производства мономеров, как отдельной подотрасли промышленности органического и нефтехимического синтеза, пришлось на 40 – 70-е годы прошлого столетия, что было связано с потребностями бурно развивающейся промышленности пластмасс, синтетических волокон, пленок, каучуков.

Потребность в новых полимерных материалах продолжает увеличиваться и в настоящее время, стимулируя развитие не только производства мономеров, но и всей отрасли добычи и переработки нефти – главного и основного сырьевого источника полимеров. В последние годы география производства крупнотоннажной нефтехимии - основного производителя синтетических пластических материалов и каучуков из развитых стран Северной Америки и Западной Европы смещается ближе к сырью - в регионы Ближнего Востока и Азиатско-Тихоокеанского региона. При этом потребительский спрос в развивающихся странах растет опережающими темпами. Химическая промышленность занимает одно из важнейших мест в мировой индустрии. Традиционным крупным центром химической промышленности является Западная Европа. Если в начале и середине XIX столетия лидерство было за Великобританией, то к концу XIX века Германия заняла прочную позицию в данном секторе экономики и к началу XX столетия завоевывает мировой рынок химической индустрии. В настоящее время крупнейшей компанией мира признана BASF AG (Людвигсхафен, Германия), вместе с Bayer AG (Лeverкузен, Германия) позволяют признать Германию в качестве лидера по производству химической продукции. В Соединенных Штатах Америки химическая промышленность начала развиваться значительно позднее. Однако после основания в 1897 г. компании Dow Chemical (Мидланд, США) химическая промышленность Америки получила мощный импульс к своему развитию, опираясь на богатейшие запасы полезных ископаемых, разветвленную

транспортную сеть страны и мощный внутренний рынок. Самых феноменальных результатов достиг Китай. За 1998–2009 гг. химическое производство в этой стране выросло почти в 6 раз. Китай прочно занял второе место в мире после США, угрожая обогнать лидера в ближайшие годы. По оценкам экспертов, к 2015 г. Китай превратится в ведущего производителя химикатов в мире, его доля составит 12–14 %. США будут все больше концентрироваться на инновациях, совершенствовании технологических процессов и услугах. Производство будет смещаться в сторону фармацевтики при одновременном снижении темпов роста базовых химикатов и средств защиты растений.

В 2008 г. Министерство промышленности разработало стратегию развития российской химической промышленности до 2015 г. В ней в целом дана правильная и объективная оценка сложившейся в российской химии ситуации. При этом ставится амбициозная задача в 3–5 раз увеличить объемы производства химического комплекса и приблизиться к уровню развитых стран по душевому производству основных химических продуктов. Производство на душу населения пластических масс и синтетических смол прогнозируется на 2015 г. в объеме не менее 68,0 кг/чел (против 25,9 кг/чел в 2005 г.), химических волокон и нитей – не менее 5,0 (против 1,1) кг/чел, синтетических каучуков и латексов – не менее 14,5 (против 8,0) кг/чел.

Выполнение таких планов потребует увеличения капиталовложений примерно в 15 раз против уровня 2005 г. (в сумме около 130 млрд долл.). Рост потребности в продукции отраслей химического комплекса обуславливает необходимость эффективного развития сырьевой базы, расширения ассортимента и повышения качества сырья. Надо отметить, что удельная доля сырья в себестоимости готовой продукции колеблется от 45 до 90 %. А в промышленности органического синтеза на один и тот же продукт сразу уходит несколько видов сырья. Поэтому проблема ресурсов и рационального использования сырья при его переработке и добыче весьма актуальна.

1. Нефтепродукты в производстве полимеров

В настоящее время основным сырьем для производства мономеров являются продукты переработки нефти, природного и попутных газов.

Нефть представляет собой подвижную маслянистую горючую жид-кость легче воды от светло-коричневого до черного цвета со специфическим запахом. С позиций химии нефть — сложная многокомпонентная взаиморастворимая смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов различного химического строения с числом углеродных атомов до 100 и более с примесью гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и некоторых металлов. По химическому составу нефти различных месторождений весьма разнообразны. Поэтому обсуждение можно вести лишь о составе, молекулярном строении и свойствах "среднестатистической" нефти. Принято разделять нефти и нефтепродукты путем перегонки на отдельные компоненты, каждый из которых является менее сложной смесью. Такие компоненты принято называть фракциями или дистиллятами.

Помимо этого, некоторые мономеры получают на основе продуктов углехимических производств. Для промышленного синтеза мономеров применяют не только нефтяное сырье, но и продукты его нефтехимической переработки. К полупродуктам относятся, например, дихлорэтан, получаемый хлорированием этилена, продукты алкилирования бензола, этиленоксид, альдегиды, цианистый водород, образующийся окислительным аммонолизом метана, оксид углерода, выделяемая из синтез-газа и многое другое. Поскольку наибольшая доля сырья в промышленном синтезе мономеров приходится на нефтепродукты, мы остановимся подробнее на главных процессах нефтепереработки, позволяющих получать исходные полупродукты для дальнейшего их превращения в мономеры.

1.1 Основные этапы переработки нефти

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

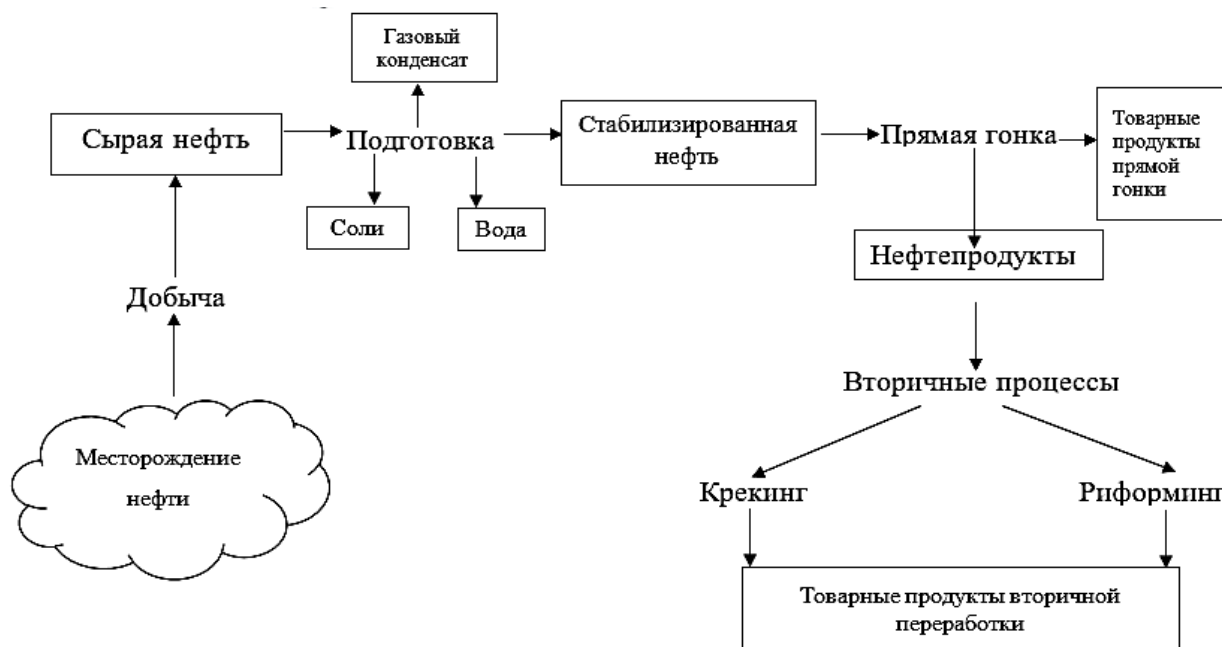


Рис. 1. Общая схема переработки нефти

Подготовка нефти к переработке сводится к выделению из нее попутных газов, воды, минеральных включений и нейтрализацию химически активных примесей. При этом не изменяется ни состав самой нефти, ни химическая структура ее компонентов. Попутные газы, являющиеся сырьем для мономеров и других продуктов нефтехимического синтеза, извлекаются на этой стадии подготовки нефти в газотделителях за счет уменьшения их растворимости при снижении давления. Извлеченные газы разделяются затем на газобензиновых заводах с получением газового бензина, этана, пропана, и бутана. Окончательное отделение газов проводится в стабилизационных установках путем их отгонки на специальных ректификационных колоннах с одновременным извлечением легких бензиновых фракций. После отделения газов нефть отстаивают для ее отделения от песка, глины, воды и растворенных в воде солей. Окончательное обезвоживание нефти производится за счет процесса разрушения стойких эмульсий нефти с водой

и последующего отделения воды в резервуарах–отстойниках. Заключительной стадией подготовки нефти является ее «защелачивание», т.е. нейтрализация химически активных примесей (сероводорода, серы, кислот и солей) растворами аммиака или щелочей.

1.2.Подготовительный этап переработки нефти

Для обеспечения высоких показателей работы установок по переработке нефти в них необходимо подавать нефть с содержанием солей не более 6 г/л и воды 0,2%. Поэтому нефть, поступающую на нефтеперерабатывающий завод, подвергают этапу подготовки к переработке, что сводится к выделению из нее попутных газов, воды, минеральных включений и нейтрализацию химически активных примесей.

При этом не изменяется ни состав нефти, ни химическая структура ее компонентов. Попутные газы, являющиеся сырьем для мономеров и других продуктов нефтехимического синтеза, извлекаются на этой стадии подготовки нефти в газоотделителях за счет уменьшения их растворимости при снижении давления. После извлечения газов нефть отстаивают для отделения песка, глины, воды и растворенных в воде солей. Последующее обезвоживание производится за счет процесса разрушения стойких эмульсий нефти с водой.

Эффективное обессоливание позволяет значительно уменьшить коррозию технологического оборудования установок по переработке нефти, предотвратить дезактивацию катализаторов, улучшить качество топлив, нефтяного кокса, битумов и других продуктов.

Эта доочистка осуществляется на электрообессоливающих установках (рис. 2.). Нефть двумя потоками с помощью насосов 1 прокачивается через подогреватели 2, где нагревается отработавшим паром. После чего в нее добавляется деэмульгатор и нефть поступает в отстойники 3, где от нее отделяется вода. Для вымывания солей в нефть добавляют щелочную воду. Основное ее количество затем отделяют в электродегидраторе первой

ступени. Окончательное обезвоживание нефти осуществляется в электродегидраторе второй ступени.

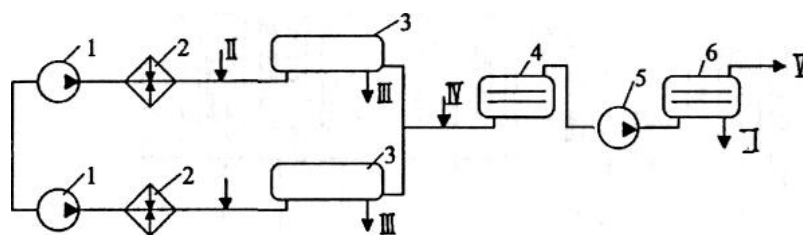


Рис. 2. Принципиальная схема электрообессоливающей установки

1,5- насос; 2 - подогреватель; 3 - отстойник; 4 - электродегидратор первой ступени; 6 - электродегидратор второй ступени

I- сырая нефть; II- деэмульгатор; III- сброс воды; IV- подача щелочной воды; V- обессоленная и обезвоженная нефть

1.2.1. Выделение попутного газа

Дегазация нефти осуществляется в аппарате, который называется сепаратором, а процесс – сепарацией. Процесс сепарации осуществляется в несколько этапов (ступеней). Чем больше ступеней сепарации, тем меньше газа содержится в нефти. Различают сепараторы вертикальные, горизонтальные и гидроциклонные. Достоинствами вертикальных сепараторов являются относительная простота регулирования уровня жидкости, а также простота в обслуживании при удалении отложений парафина и механических примесей. Эти сепараторы занимают небольшую площадь, что особенно важно в условиях морского промысла. В горизонтальных сепараторах используется тот же технологический прием, как и в вертикальных сепараторах. Иногда для повышения эффективности процесса сепарации в горизонтальных сепараторах устанавливают гидроциклоны. В гидроциклоне нефть образует нисходящий вихрь и под действием центробежной силы прижимается к стенкам, а очищенный от капель жидкости газ движется в центре. Горизонтальные сепараторы имеют бóльшую производительность и эффективность по сравнению с вертикальными сепараторами.

Попутные нефтяные газы состава C₂-C₄, выделяют сразу при промышленной подготовке нефти или газа. Нефтяные газы выделяются также на всех стадиях первичной и вторичной переработки нефти. Таким образом все нефтяные газы нефтеперерабатывающих заводов являются ценным сырьем для промышленного производства мономеров. К примеру, в газах первичной перегонки нефти содержится до 50% алканов C₁-C₄.

Наибольшее количество углеводородов C₂, являющихся источником получения этилена, содержится в газах термического крекинга – до 41,1% (мас.). Источником получения пропилена является фракция C₃, которая содержится в газах первичной перегонки - ~52%, вторичной перегонки - ~35% и термического крекинга - ~26% (мас.). Сырьем для получения бутиленов может служить бутан-бутиленовая фракция каталитического риформинга, в которой этилен и пропилен находятся в небольших количествах, а изобутан и н-бутан составляют ~60%. *Газовый конденсат* – это смесь высококипящих углеводородов различного строения, которые выделяются из природного газа при его добыче 23 на газоконденсатных месторождениях. При уменьшении давления по мере расходования газа газовый конденсат выделяется в геологическом пласте и, следовательно, пропадает для потребителя. Поэтому при эксплуатации месторождений с большим содержанием газовых конденсатов из добытого на поверхность земли газа выделяют углеводороды C₃ и выше, а фракцию C₁-C₂ часто закачивают обратно для поддержания давления в пласте. Газовый конденсат также является источником углеводородного сырья для низших олефинов. Наиболее распространенным процессом промышленной подготовки конденсатсодержащего природного газа является процесс низкотемпературной сепарации (температура – 30°C, давление 7,6 МПа), который позволяет извлечь до 90-95% углеводородов C₅+. Степень извлечения легких углеводородов невысока и в среднем может составить: 10-15% (масс.) этана и 30-40% (масс.) пропан-бутановой фракции. Более глубокое извлечение легких углеводородных газов достигается за счет

применения низкотемпературных технологий, включающих ректификацию при пониженном давлении и низких значениях температуры – 60°С до –80°С. В этом случае степень извлечения легких углеводородных газов и конденсата составляет: 30-50% этана, 70-80% пропан-бутановой фракции, 99- 100% C5+. Выделяемая на установках промышленной подготовки природного газа жидкая фаза – нестабильный конденсат с повышенным содержанием этана, пропана и бутанов – поступает на установки стабилизации конденсата, на которых выделяют метан-этановую фракцию (направляемую в магистральный газопровод), а также широкую фракцию легких углеводородов и стабильный конденсат, который является сырьем для производства моторных топлив. Более подробно продукты переработки попутного нефтяного газа представлены на рисунке 3.

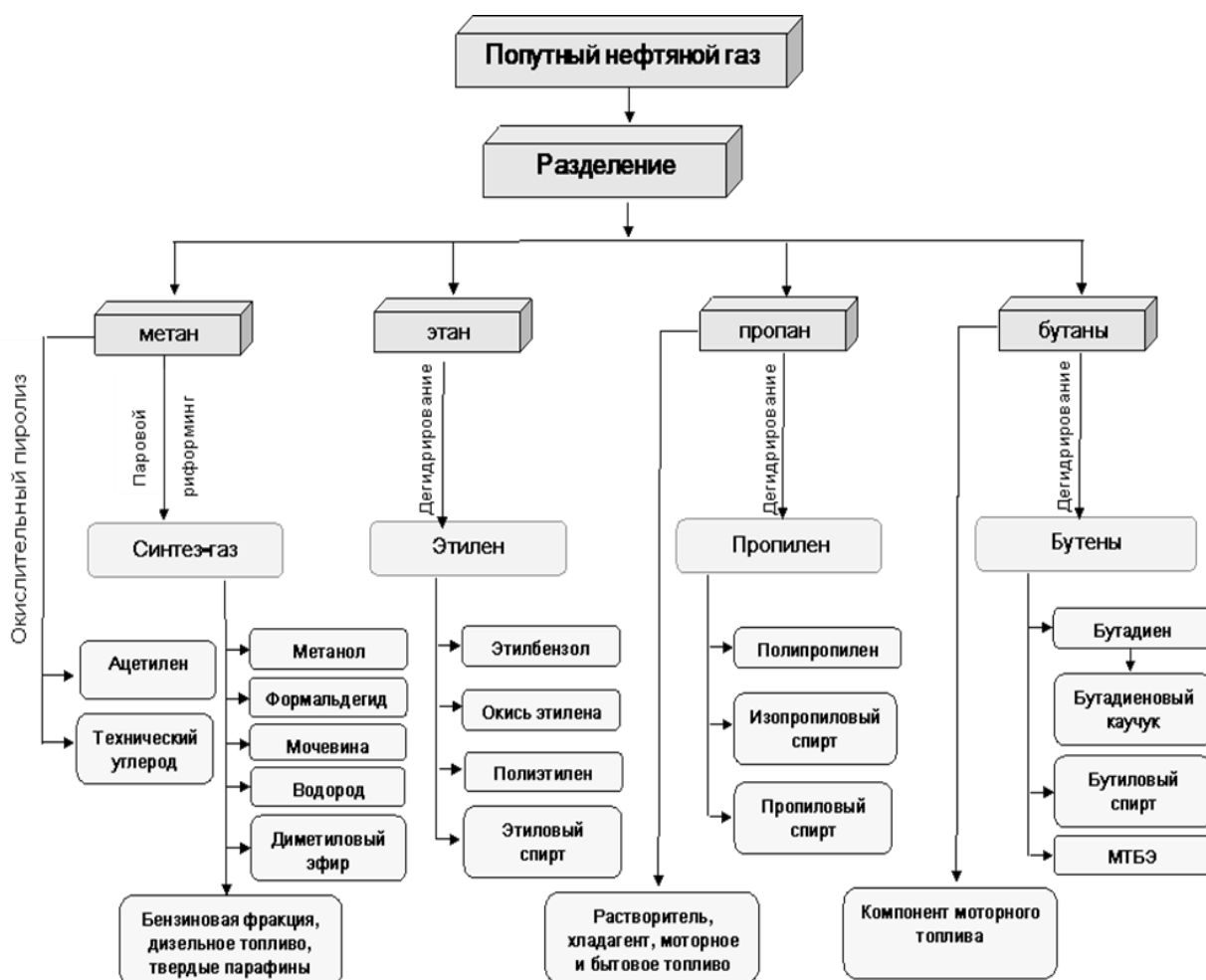


Рис.3. Попутные нефтяные газы как сырье для промышленного производства мономеров

1.2.2. Удаление примесей

Обезвоживание – одна из основных операций промышленной подготовки нефти. Процесс обезвоживания нефти связан с необходимостью разрушения эмульсий, которые образует с нефтью вода. По характеру дисперсионной среды и дисперсной фазы различают два типа эмульсий: «нефть в воде» и «вода в нефти». Их формированию и стабилизации способствуют присутствующие в нефти природные эмульгаторы (асфальтены, нафтены, смолы) и диспергированные механические примеси (частицы глины, песка, известняка, металлов). Пластовая вода, как правило, в значительной степени минерализована хлоридами Na, Mg, Ca (до 2500 мг/л солей даже при наличии в нефти всего 1 % воды), а также сульфатами и гидрокарбонатами и содержит механические примеси.

Обессоливание нефти осуществляется смешением нефти с пресной водой, после чего искусственную эмульсию вновь обезвоживают. При этой операции содержание солей в нефти доводится до величины менее 0,1 %. Для разрушения нефтяных эмульсий используются механические (отстаивание), термические (нагревание), химические и электрические методы. Наиболее эффективное удаление солей и вод достигается при электрохимическом методе обессоливания, в котором сочетаются термохимическое отстаивание и разрушение эмульсии в электрическом поле, который проводят в присутствии деэмульгатора при 50–80 °С и атмосферном давлении или при 120–160 °С и давлении до 1,5 МПа.

После обработки содержание воды и хлоридов металлов в нефти снижается на первой стадии до 0,5–1,0 % и 100–1800 мг/л соответственно, и на второй стадии – до 0,005–0,1 % и 3–5 мг/л. Обессоливание и обезвоживание нефти увеличивает сроки межремонтной работы установок гонки нефти и снижает расход тепла, а также уменьшает расход реагентов и катализаторов в процессах вторичной переработки нефтепродуктов

2. Первичная перегонка нефти

Первичная перегонка нефти (прямая гонка) – процесс переработки нефти, основанный на разделении смеси составляющих ее углеводородов методом фракционной разгонки (ректификации) на отдельные дистилляты (фракции) с определенными интервалами температур кипения. Первичная переработка является физическим процессом и не затрагивает химической природы и строения содержащихся в нефти соединений. Этот процесс является следующим этапом нефтепереработки.

На современных установках первичная перегонка проводится с применением однократного испарения и последующей конденсации паров. Так нефть разделяется на две фракции: легкую (обогащенную низкокипящими углеводородами) и тяжелую (с меньшим содержанием низкокипящих компонентов). В легкую фракцию входят бензин, лигроин, керосин и соляровый дистиллят (дизель), которые в процессе дальнейшей ректификации отбирают на различных (по высоте) участках дистилляционной колонны. Тяжелая фракция – это мазут.

В соответствии с назначением получаемых дистиллятов различают три варианта прямой гонки:

- топливный процесс (получение различных видов топлив);
- топливно-масляный процесс (получение топлив и масел);
- нефтехимический процесс (получение сырья для химического производства).

В зависимости от глубины переработки нефти установки прямой гонки делят:

- на одноступенчатые, работающие при атмосферном давлении (АТ);
- двухступенчатые (атмосферно-вакуумные АВТ),
в которых одна ступень работает при атмосферном давлении, а другая при остаточном давлении 5–8 кПа.

2.1. Технологическая схема процесса

Используя перегонку нельзя разделить компоненты нефти на более узкие фракции, кипящие в заданных температурных интервалах и являющиеся товарными продуктами. Поэтому после однократного испарения нефтяные пары подвергают ректификации. На установках первичной перегонки процессы однократного испарения и ректификации часто совмещают в единую технологическую схему и осуществляют в трубчатых печах, как показано на рисунке 4.

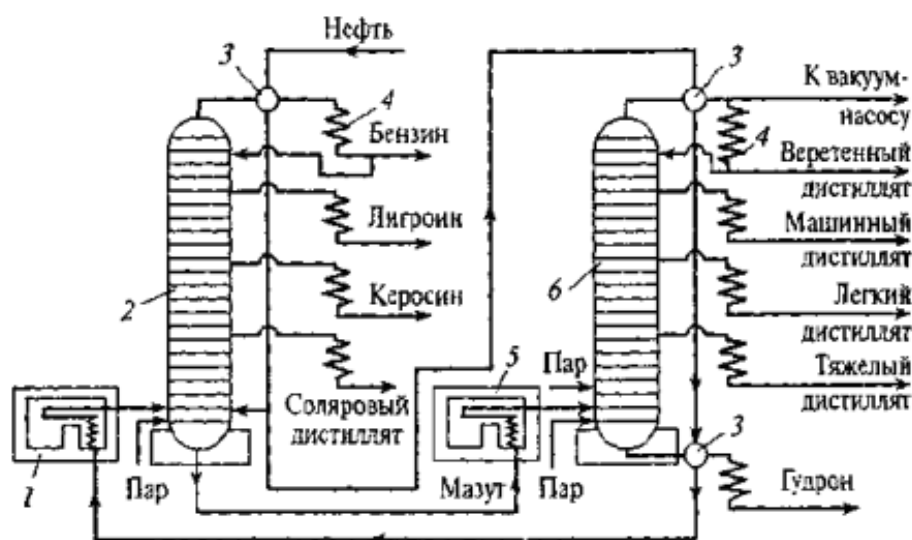


Рис. 4. Схема атмосферно-вакуумной установки для перегонки нефти: 1,5 – трубчатые печи; 2,6 – ректификационные колонны; 3 – теплообменники; 4 – конденсаторы

Нефть подается на перегонку (рисунок 1) через теплообменники, где она нагревается до 170-175°C теплотой обратного потока продуктов перегонки 13 (утилизации теплоты), и поступает в трубчатую печь 1. Нагретая до 350°C нефть поступает в испарительную часть колонны 2, работающей под атмосферным давлением. Здесь происходит так называемое однократное испарение нефти. При впуске в испаритель нефть, нагретая в трубчатой печи, мгновенно испаряется вследствие резкого снижения давления; при этом расходуется часть теплоты. Пары низкокипящих фракций устремляются вверх навстречу стекающей вниз жидкости – флегме, при

соприкосновении с которой они охлаждаются и частично конденсируются. Жидкость нагревается и из нее испаряются более летучие фракции, т.е. жидкость обогащается труднолетучими углеводородами, а пары – легколетучими.

По высоте колонны отбирают дистилляты различного состава в строго определенных интервалах температур. Так, при 300-350°C конденсируется и отбирается соляровое масло, при 200-300°C – керосин, при 160-200°C – лигроиновая фракция. Из верхней части колонны выводятся пары бензина, которые охлаждаются и конденсируются в теплообменниках 3 и 4. Часть жидкого бензина подают на орошение колонны 2. В ее нижней части собирается мазут, который подвергают дальнейшей перегонке для получения из него смазочных масел во второй ректификационной колонне 6, работающей под вакуумом. При перегонке мазута вакуум применяется во избежание расщепления углеводородов под воздействием высоких температур. Предварительно мазут направляют во вторую трубчатую печь 5, где он нагревается до 400-420°C. Образовавшиеся пары поступают в ректификационную колонну 6, в которой поддерживается остаточное давление 5,3-8,0 кПа. Стекающая вниз по колонне неиспарившаяся жидкость продувается острым водяным паром для облегчения условий испарения легких компонентов и снижения температуры в нижней части колонны. По высоте колонны 6 отбирают либо фракции технических масел, либо одну фракцию, называемую вакуумным газойлем, который используется далее 14 как сырье для процессов каталитического крекинга или гидрокрекинга. Из нижней части колонны выводится гудрон – остаток перегонки нефти. Гудрон используется как сырье для термического крекинга, коксования, производства битума или высоковязких масел.

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

2.2. Характеристика основных продуктов первичной перегонки нефти

Углеводородный газ – выводится с установок в газообразном и жидком (головка стабилизации) виде, направляется для дальнейшей переработки на газофракционирующие установки, используется как топливо нефтезаводских печей; используется в получении мономеров для производства синтетических каучуков;

Бензиновая фракция – выкипает в пределах 50-180⁰С, используется как компонент товарного автомобильного бензина, сырье установок каталитического риформинга и пиролиза; подвергается вторичной перегонке для получения узких фракций;

Керосиновая фракция – выкипает в пределах 120-315⁰С, используется как топливо для реактивных и тракторных карбюраторных двигателей, для освещения, как сырье установок гидроочистки;

Дизельная фракция (атмосферный газойль) – выкипает в пределах 180-360⁰С, используется как топливо для дизельных двигателей и сырье установок гидроочистки;

Атмосферный газойль 330—360⁰С — затемненный продукт, получает-ся на атмосферно-вакуумной установке, работающей по топливному варианту; используется в смеси с вакуумным газойлем в качестве сырья установки каталитического крекинга.

Мазут – остаток атмосферной перегонки – выкипает выше 350⁰С, применяется как котельное топливо или сырье для установок гидроочистки и термического крекинга;

Вакуумные дистилляты (вакуумные газойли) – выкипают в пределах 350-500⁰С, используются как сырье каталитического крекинга и гидрокрекинга;

Гудрон – остаток атмосферно-вакуумной перегонки нефти, выкипает при температуре выше 500⁰С, используется как сырье установок термического крекинга, коксования, производства битумов и масел.

3. Вторичная переработка нефти

Фракции нефти, полученные в ходе первичной перегонки, подвергают вторичным деструктивным процессам (рисунок 5), которые изменяют химическую природу компонентов нефти и позволяют получать товарные продукты. Вторичная нефтепереработка (вторичные процессы) представляет собой разнообразные процессы переработки нефтепродуктов, полученных методом прямой гонки. Эти процессы сопровождаются деструктивными превращениями содержащихся в нефтепродуктах углеводородов и изменением их природы, то есть являются химическими процессами.

Вторичные процессы нефтепереработки весьма многообразны. Они подразделяются:

а) по назначению:

– на процессы, проводимые с целью повышения выхода легкокипящих фракций за счет высококипящих (крекинг);

– процессы, проводимые с целью изменения углеводородного состава сырья (риформинг);

– процессы синтеза индивидуальных углеводородов (алкилирование); – процессы удаления из нефтепродуктов примесей (гидроочистка);

б) по условиям протекания:

– на термические процессы, протекающие под воздействием высоких температур и давлений;

– каталитические процессы, протекающие под воздействием высоких температур в присутствии катализаторов;

в) по состоянию перерабатываемого сырья:

– на процессы в жидкой фазе;

– процессы в паровой фазе.



Рис.5. Методы вторичной переработки нефти

Мы остановимся несколько подробнее лишь на процессах крекинга, пиролиза и риформинга, поскольку именно они являются основными источниками сырья для процессов последующего нефтехимического синтеза, в том числе для промышленного производства мономеров.

3.1. Методы вторичной переработки нефти

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

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

крекингу подвергают различные виды сырья: от легкого прямогонного бензина до гудрона и тяжелых фракций вторичной переработки. Основными продуктами термического крекинга являются углеводородный газ–сырье для нефтехимической промышленности, а также крекинг–бензин, керосино–газойлевая фракция, термогазойль и крекинг–остаток.

Каталитический крекинг, который проводится в присутствии синтетических алюмосиликатных катализаторов, содержащих 15-20% цеолитов, позволяет резко увеличить выход ценных бензиновых фракций и повысить их качество, а также вырабатывать значительное количество ароматических углеводородов. Процессы каталитического крекинга протекают при температуре 450-525 °С и давлении 0,06-0,14 МПа. При каталитическом крекинге реакции углеводородов протекают на катализаторах по карбкатионному механизму. При этом наряду с реакциями разрыва цепи и деалкилирования происходит много других реакций, отличающихся от реакций термического крекинга: алкилирование, изомеризация, полимеризация, гидрирование. В связи с этим состав продуктов каталитического и термического крекинга существенно различается.

Пиролиз – это наиболее жесткий процесс, протекающий при температуре 700-1000 °С и давлении, близком к атмосферному. Он предназначается для получения высокоценных низших алкенов, являющихся сырьем для нефтехимической промышленности и в частности, для синтеза многих полимеризационных мономеров. Наилучшим видом сырья для получения алкенов в процессе пиролиза являются нефтяные газы и жидкие фракции нефти (алканы). Глубина и состав пиролизата определяются температурой, временем контакта и давлением. Например, наибольший выход этилена удастся получить в жестких условиях пиролиза: при 800 °С и времени контакта 0,3-0,4 секунды.

Каталитический риформинг впервые стал применяться в начале 20 века. Данная технология отличалась от той, что применяется сегодня. Метод

используется с целью повышения октанового числа бензиновых фракций и получения аренов, которые также, как и алкены, являются, ценными продуктами нефтехимического синтеза. Процесс риформинга осуществляется при температуре 470-540 °С и давлении 2-4 МПа в присутствии катализаторов. В процессе риформинга молекулы углеводородов перестраиваются без изменения числа углеродных атомов в молекуле.

При проведении риформинга учитываются следующие факторы:

1. Качество сырой нефти;
2. Температура кипения;
3. Давление.

Эффективность процесса зависит от состава нефти. Наиболее успешно технология применяется при переработке нафтенового сырья. Напротив, присутствие парафина и алифатов снижают эффективность риформинга.

3.2. Продукты вторичной переработки нефти

Указанные процессы вторичной нефтепереработки наряду с жидкими углеводородными фракциями, используемыми для топлив, позволяют получать либо полупродукты для мономеров, либо непосредственно сами мономеры. К ним относятся в первую очередь алкены, диеновые и ароматические углеводороды.

Далее рассмотрим продукты крекинга, пиролиза и риформинга и их возможное применение в производстве мономеров.

Продукты термического крекинга

При термическом крекинге получают газ, бензин, газойль и крекинг-остаток.

В газе термического крекинга содержатся предельные (от метана до бутана) и непредельные (от этиленов до бутиленов) углеводороды, водород и сероводород. Соотношение компонентов газа зависит от температуры и давления процесса. Газ термического крекинга направляется для дальнейшей переработки на газофракционирующую установку.

Бензины термического крекинга по углеводородному составу отличаются от прямогонных. Если в прямогонных бензинах в основном содержатся парафиновые и нафтеновые углеводороды, то в крекинг-бензине много непредельных и ароматических углеводородов. Кроме того, крекинг-бензины обладают низкой химической стабильностью. Содержащиеся в крекинг-бензинах непредельные углеводороды, в особенности те, в молекуле которых имеются две двойные связи, под воздействием света, тепла и растворенного кислорода конденсируются, полимеризуются, окисляются и образуют смолы. Наличием смол и полимеров объясняется повышенная склонность крекинг-бензина к нагарообразованию в двигателях. Образование смол замедляется введением в бензины специальных присадок – ингибиторов окисления.

Фракция, выкипающая при 200-3500°С, называется *газойлем* термического крекинга. Она используется как компонент флотских мазутов, газотурбинного и печного топлива. После гидроочистки газойль может использоваться как компонент дизельного топлива.

Крекинг-остаток представляет собой фракцию, перегоняющуюся выше 3500°С. Он, как и прямогонный мазут, используется в качестве котельного топлива для теплостанций, морских судов, печей промышленных предприятий. Качество крекинг-остатка как котельного топлива выше, чем прямогонного сырья, так как крекинг-остаток имеет несколько более высокое теплосодержание, более низкую температуру застывания и вязкость. Особенно важно то, что у крекинг-остатков пониженная вязкость. Это облегчает условия транспортировки котельных топлив по системе подводных трубопроводов и распыл их в форсунках.

Продукты каталитического крекинга

Углеводородные газы каталитического крекинга содержат не менее 75—80 % смеси пропан-пропиленов, бутан-бутиленов и пентан-амиленов. Содержание изомерных соединений достигает 25—40 %, Это делает газы каталитического крекинга ценным сырьем для нефтехимических процессов.

Бензин имеет плотность 0,72—0,77, октановое число по исследовательскому методу от 87 до 91. По химическому составу бензин каталитического крекинга отличается от прямогонных бензинов и бензинов термических процессов. В нем содержится 8—15 % непредельных углеводородов и 20—30 % аренов. Непредельные углеводороды и арены не менее чем на две трети состоят из углеводородов изомерного строения.

Лёгкий газойль (фракция 195—350 °С) имеет плотность 0,89-0,94 и состоит на 40—80 % из аренов. Цетановое число, колеблется от 45 до 24. Легкий газойль с высоким цетановым числом используется как компонент дизельного топлива, с низким цетановым числом — как разбавитель мазута. И бензин, и легкий газойль, полученные из сернистого сырья, нуждаются в очистке серы.

Тяжелый газойль (фракции выше 350 °С)—остаточный жидкий продукт каталитического крекинга — используется как компонент топочного мазута или в качестве сырья установок коксования. Содержание серы в нем выше, чем в исходном сырье.

Высокое содержание полициклических аренов (40—60 %) делает газойли каталитического крекинга ценным источником получения индивидуальных аренов (нафталина, фенантрена); одновременно фракцию 280—420 °С применяют для выделения из нее высокоароматизированного концентрата — сырья для производства технического углерода. Для этой цели используют селективный растворитель—фурфурол, разделяя фракцию 280—420 °С на деароматизированный рафинат, направляемый в дизельное топливо, и экстракт, который и является сырьем для производства технического углерода.

Продукты пиролиза нефти

В настоящее время пиролиз углеводородов является основным источником не только производства олефинов - этилена и пропилена, но и бутадиена, бутиленов, бензола, ксилолов, циклопентадиена, циклопентена,

изопрена, стирола, нафталина, нефтеполимерных смол, сырья для производства технического углерода, растворителей, специальных масел.

В *бензиновой фракции* пиролиза присутствует до 30% (масс.) бензола, 6-7% толуола, 2-2,5 % ксилолов, около 1 % стирола. Фракция C5, содержит до 30% циклопентадиена, включая димеры, и около 10% изопрена.

Тяжелая *смола* (температура кипения $>200^{\circ}\text{C}$) имеет в своем составе нафталин и его гомологи, а также небольшое количество тетралина и конденсированных ароматических углеводородов. Кроме того, смола пиролиза содержит некоторое количество неароматических углеводородов, включая олефины и диены. пиролиз тепловой коксообразование сорбция. Получение ряда химических продуктов из смолы пиролиза успешно конкурирует с традиционными процессами их производства. Так, себестоимость бензола в 1,3 - 1,5 раза ниже, чем в каталитическом риформинге. За счет этого себестоимость этилена также снижается (на 20 - 30 %).

Продукты каталитического риформинга нефти

В процессе каталитического риформинга образуются *газы* и жидкие продукты (*риформат*). Риформат можно использовать как высокооктановый компонент автомобильных и авиационных бензинов или направлять на выделение ароматических углеводородов, а газ, образующийся при риформинге, подвергают разделению. Высвобождаемый при этом водород частично используют для пополнения потерь циркулирующего водородсодержащего газа и для гидроочистки исходного сырья, но большую же часть водорода с установки выводят. Такой водород значительно дешевле специально получаемого. Именно этим объясняется его широкое применение в процессах, потребляющих водород, особенно при гидроочистке нефтяных дистиллятов.

Кроме водородсодержащего газа из газов каталитического риформинга выделяют сухой газ (C1 – C2 или C1 – C3) и сжиженные газы (C3 – C4); в результате получают стабильный дебутанизированный бензин.

4. Синтез мономеров на основе нефтепродуктов

Мономеры - это химические соединения, используемые в качестве исходных веществ для получения полимеров в ходе реакций полимеризации или поликонденсации. Промышленное производство мономеров происходит на базе продуктов переработки нефти, природного газа и углехимического сырья. Основным источником мономеров является нефтехимический синтез, задача которого состоит в получении различных химических продуктов из нефти и газов (природных и попутных): синтетических моющих средств, растворителей, присадок, топлив, смазочных масел, аммиака, водорода и многих других. В промышленности нефтехимического синтеза используют в больших масштабах предельные, непредельные, ароматические и, в меньшей степени, нафтеновые углеводороды.

4.1. Основные понятия и классификация мономеров

Термин «мономеры» происходит от двух греческих слов: «моно» - один и «мерос» - часть. Мономеры – это низкомолекулярные органические вещества, способные к превращению в полимеры в процессе различных химических взаимодействий. В свою очередь, полимеры - высокомолекулярные вещества, макромолекулярная цепочка которых состоит из множества повторяющихся частей, являющихся его элементарными звеньями.

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

молекул мономера к активному концевому фрагменту (радикальному или ионному) растущей полимерной цепи.

Поликонденсационные процессы протекают за счет реакций химического взаимодействия функциональных групп мономеров. При поликонденсации, рост полимерной цепи осуществляется различными путями присоединения:

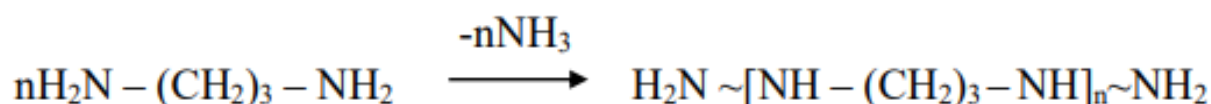
1. мономера к мономеру;
2. мономера к образовавшемуся олигомеру;
3. олигомерных молекул друг к другу.

Часто реакция поликонденсации с образованием полимера сопровождается выделением побочных низкомолекулярных продуктов – H₂O, NH₃, HCl, CH₃OH и других. Реагирующими функциональными группами мономера могут быть карбоксильные R–COOH, ангидридные R–C(O)–O–C(O)–R, хлорангидридные RC(O)Cl, изоцианатные R–N=C=O.

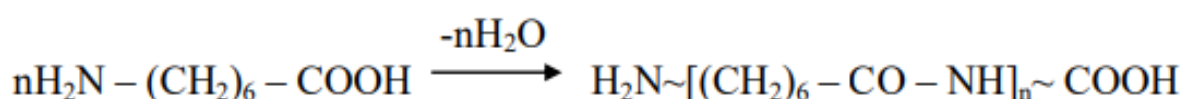
Число функциональных групп в молекуле каждого мономера должно быть не менее двух, для обеспечения роста полимерной цепи. Функциональные группы могут содержаться в молекуле одного мономера или в молекулах двух различных по природе мономеров.

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

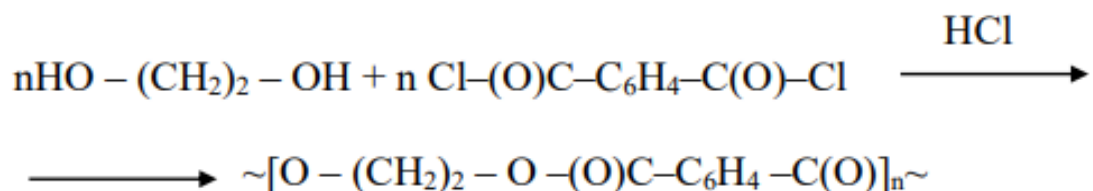
2. Две функциональные группы одинаковы; для поликонденсации может использоваться один мономер:



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



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



В приведенных выше уравнениях каждый из мономеров является «бифункциональным» - т.е. имеет две функциональные группы, вступающих в реакцию поликонденсации, что обеспечивает линейный рост макромолекулы. В других случаях мономеры могут быть «полифункциональными» - т.е. иметь несколько реакционноспособных групп (чаще всего 3 или 4). Если в условиях синтеза все группы полифункциональных мономеров участвуют одновременно, то образуется полимер, цепи которого имеют не линейное, а пространственно-сшитое строение. Такие «сшитые» полимеры нерастворимы, неплавки и не могут быть переработаны в изделия.

Однако, в процессе поликонденсации можно создать условия, когда в реакцию вступают лишь две функциональные группы, образуя линейную макромолекулу. При этом другие группы останутся свободными заместителями в боковой цепи полимера. Это позволяет провести их конденсацию на второй стадии синтеза, непосредственно в изделии с использованием специального отвердителя. При этом увеличивается теплостойкость, прочность, химическая устойчивость материала

Понятие функциональности относится не только к поликонденсационным, но и к полимеризационным мономерам. При реакциях полимеризации и поликонденсации большое значение имеет чистота мономеров. В случаях полимеризации, содержащиеся в них примеси могут ингибировать реакцию, обрывать рост цепи макромолекулы, отравлять катализатор. При поликонденсации примеси могут приводить к побочным реакциям, нарушают эквимолярность соотношения двух мономеров, что снижает молекулярную массу полимеров и их технические характеристики. Поэтому к качеству мономеров предъявляются очень высокие требования.

Концентрация примесей в некоторых случаях не должна превышать 0,01%. Обычно содержание основного вещества в торговых марках мономера составляет 99,8-99,9%.

В соответствии с химической структурой мономеров и типом реакции, используемой для синтеза полимеров на их основе, принято подразделять мономеры на две большие группы – полимеризационные и поликонденсационные. Производство основных, наиболее важных мономеров каждой из этих групп рассмотрено далее соответственно в главах 4 и 5. Кроме того, имеются мономеры, способные образовывать полимерные молекулы в реакциях как полимеризации, так и поликонденсации. Типичными представителями таких мономеров являются формальдегид, окиси олефинов и эпоксида.

4.2. Синтез мономеров для полимеризации

К полимеризационным мономерам относятся, в первую очередь, низшие олефины – этилен, пропилен, бутены и изобутилен. Путем их полимеризации получают соответствующие полимерные продукты, которые находят самый широкий спрос в производстве различных синтетических материалов. Кроме того, они служат исходными полупродуктами в последующих процессах нефтехимического синтеза других, более сложных мономеров и многих органических веществ. Алкены более сложного строения (высшие) также находят свое применение в качестве мономеров, хотя объем их производства несравненно меньше. В настоящее время основным сырьем для синтеза полимеризационных мономеров, как уже было отмечено ранее, служат главным образом газовые фракции первичной и вторичной перегонки нефти, а также газы термического крекинга, пиролиза и риформинга нефти.

Олефины

Низшие непредельные углеводороды (олефины) состава C_2-C_4 являются полимеризационными мономерами. На их основе получают

большой класс полимерных пластиков, которые находят самое широкое применение в качестве разнообразных материалов, применяемых в различных отраслях народного хозяйства. К низшим олефинам относятся этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, пропилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ и бутены.

Диеновые мономеры

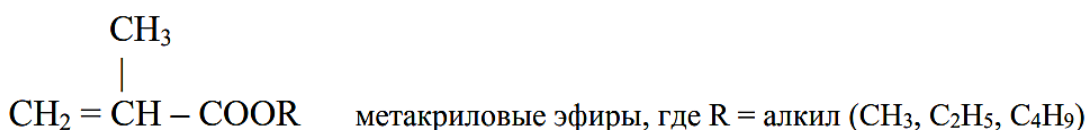
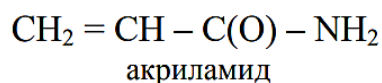
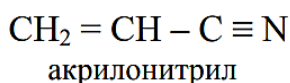
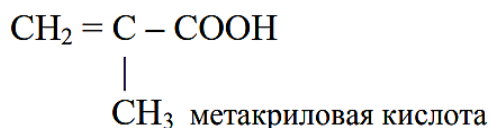
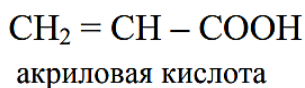
Среди диеновых мономеров важнейшими являются бутадиен, изопрен и хлорпрен. Все они используются как мономеры для получения синтетических каучуков общего и специального назначения. В свою очередь каучуки (эластомеры) – это исходный материал для резинотехнических изделий и, в первую очередь, для производства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

4.2.1. Виниловые мономеры

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

4.2.2. Акриловые мономеры

К акриловым мономерам относятся акриловая, метакриловая кислоты и их производные: сложные эфиры, амиды и нитрилы.



Полимеры акриловых кислот и их амидов – водорастворимые вещества. Их применяют обычно в виде водных растворов в качестве полимерных реагентов (флокулянты, диспергаторы, загустители, аппреты и др.). Акрилонитрил и акриламиды, напротив, образуют при полимеризации твердые прочные полимерные продукты, используемые в качестве пластмасс, волокон, органических стекол, которые широко используются в технике, так и в повседневной жизни людей.

4.2.3. Карбонильные и циклические мономеры

К этой группе мономеров принадлежат, в частности, формальдегид, оксиды этилена и пропилена, капролактамы, эпоксисоединения. Все они используются в больших количествах в производстве полимеров различных классов. Формальдегид можно отнести как к полимеризационным, так и к поликонденсационным мономерам, поскольку он способен к образованию полимеров в обеих этих реакциях. Так, в реакции ионной полимеризации из формальдегида получают полиоксиметилен – жесткий термопластичный полимер, обладающий высокой ударной и абразивной прочностью и малой усадкой при переработке в изделия литьем. В то же время формальдегид участвует в известных реакциях поликонденсации с фенолом, карбамидом или меламином с образованием полимеров, имеющих широкий спектр применения. Тем не менее мы можем с полным основанием рассмотреть формальдегид именно в данном разделе, как полимеризационный мономер.

Капролактамы – это мономер для гидролитической полимеризации в промышленном синтезе всем известного «капрона», который производится в больших объемах для переработки в волокно. И хотя этот полимер относится к классу полиамидов, получаемых в реакции поликонденсации, в случае капролактама протекает полимеризация. Поэтому капролактамы, также как и формальдегид, относят в группу полимеризационных мономеров.

Эпоксидные соединения, как и капролактамы, относятся к циклическим мономерам. Они содержат трехчленный оксирановый цикл, который легко

раскрывается, обеспечивая рост полимерной цепи в реакциях и поликонденсации, и полимеризации.

4.3. Синтез мономеров для поликонденсации

В мономерах для поликонденсации в качестве реакционных центров выступают функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом. При всем разнообразии процессов поликонденсации и химической природы исходных мономеров, их можно все же объединить в несколько групп по принципу общности химической структуры их функциональных заместителей, участвующих в реакции поликонденсации.

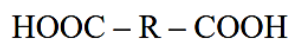
В соответствии с такой классификацией можно выделить прежде всего группу ди- и поликарбоновых кислот. Они способны к поликонденсации с мономерами, содержащими в молекуле две или более гидроксильные группы. При этом получают полимеры, основные цепи которых образованы сложноэфирными связями (полиэфиры).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

При получении этих полимеров в реакции поликонденсации используют часто не сами карбоновые кислоты, а их производные: ангидриды, хлорангидриды, эфиры низших спиртов и др., которые отличаются большей активностью. Таким образом карбоновые кислоты и их производные составляют первую обширную группу поликонденсационных мономеров. Гетероцепные и гетероциклические полимеры на их основе (полиэфиры, полиамиды, полиимиды) играют важнейшую роль в создании полимерных материалов инженерно-технического назначения, характеризующихся повышенными физико-механическими и теплофизическими показателями. Сомономеры ди- и поликарбоновых кислот, используемые в реакциях поликонденсации, представляют собой

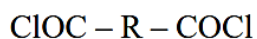
также самостоятельные группы мономеров. К ним относятся уже упомянутые выше гидроксипроизводные, содержащие в молекуле не менее двух -ОН групп: гликоли, глицерин, бисфенолы. Первичные диамины алифатического и ароматического ряда составляют группу азотсодержащих мономеров; к ней с полным правом можно отнести также карбамид (мочевину) и меламин, -NH₂ группы которых участвуют в реакциях поликонденсации с формальдегидом. Мономеры с функциональными группами -ОН и -NH₂ участвуют также и в получении других классов поликонденсационных полимеров, таких как полиуретаны, полимочевины, полиэпоксиды и другие. Обозначенные выше группы мономеров далеко не исчерпывают всего многообразия соединений, применяемых в реакциях поликонденсации. Однако именно на них приходится значительная удельная доля в общем объеме производства мономеров.

4.3.1. Карбоновые кислоты и их производные

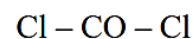
В качестве мономеров для поликонденсации часто используются органические кислоты, содержащие в молекуле две или более карбоксильные группы. Наряду с ними применяются также их производные: эфиры и хлорангидриды, образующиеся при замене ОН – группы карбоксила на радикал (в эфирах), или атом хлора (в хлорангидридах).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



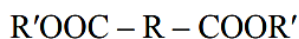
дикарбоновая
кислота



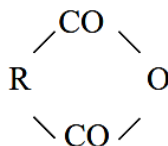
дихлорангидрид
дикарбоновой кислоты



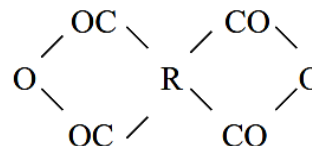
дихлорангидрид
угольной кислоты



дикарбоксилат (диэфир)
дикарбоновой кислоты



ангидрид дикарбоновой
кислоты



диангидрид тетракарбоновой
кислоты

Карбоновые кислоты подразделяются на алифатические, непредельные и ароматические. Первые из них используют в реакции поликонденсации в паре с алифатическими диаминами для получения полиамидов марки «найлон». Две другие группы применяют при синтезе полиэфиров.

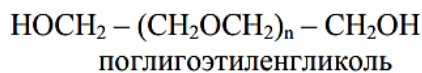
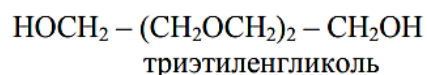
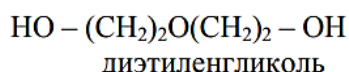
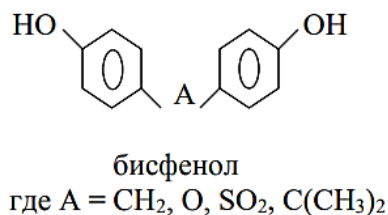
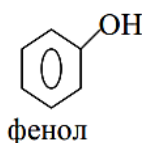
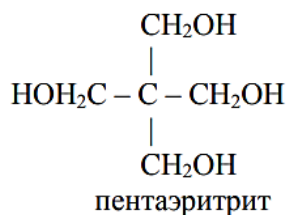
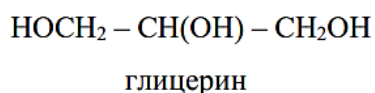
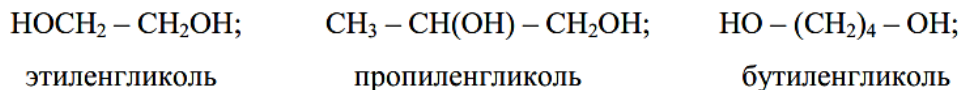
Для получения подавляющего большинства мономеров с карбоксильными группами используют реакцию окисления углеводородного сырья. Окислительные процессы при этом проводят чаще всего в гомогенных условиях в жидкой фазе. Окисление может протекать либо как чисто термический радикальный процесс, либо как каталитический,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

Окисление – сложный многоступенчатый процесс, сопровождающийся образованием различных промежуточных продуктов: перекисей, гидроперекисей, спиртов, альдегидов, кетонов и целевых карбоновых кислот. Поэтому образующийся в результате оксидат требует тщательного разделения и очистки. В качестве окисляющих агентов в промышленном синтезе обычно применяют воздух, технический кислород или азотную кислоту в виде разбавленных 40-60%-ных растворов (для подавления побочных процессов нитрования). Гораздо реже как окислители используют перекисные соединения. Окислительные процессы относятся к числу самых экзотермических, поэтому требуется эффективный теплоотвод из зоны реакции для регулирования глубины, скорости окисления и достижения

оптимального выхода целевого продукта, с последующей утилизацией реакционного тепла.

4.3.2. Гидроксисодержащие мономеры

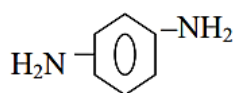
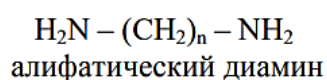
Наиболее важными мономерами с функциональными группами –ОН в молекуле являются ди- и полифункциональные гидроксипроизводные: гликоли, глицерин, пентаэритрит, фенолы и бисфенолы. Они участвуют во многих реакциях поликонденсации: с дикарбоновыми кислотами (и их производными) они образуют большую группу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



4.3.3. Мономеры с NH₂-группами

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

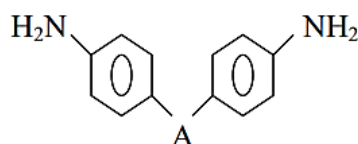
Химическая структура указанных мономеров соответствует формулам:



изомеры фенилендиамина

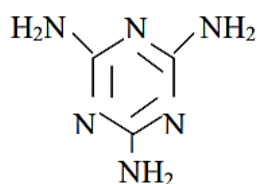


м-ксилилендиамин

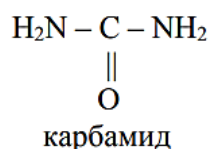


дифенилендиамина

где А = связь, О, СН₂,
С = О, С(СН₃)₂, SO₂ и др.



меламина



карбамина

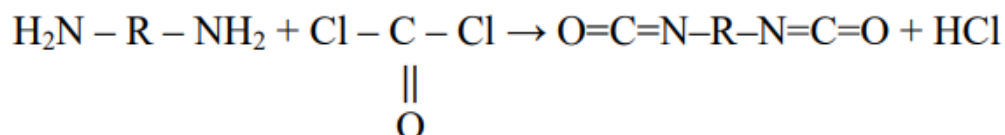
4.3.4. Диизоцианаты



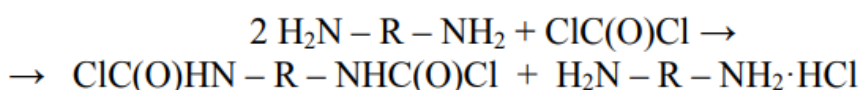
где R – алифатический или ароматический радикал. Диизоцианаты являются мономерами в реакции поликонденсации с ди- или полигидрокси-производными, или с диаминами при получении полиуретанов и полимочевин соответственно. Эти крупнотоннажные полимеры применяются для изготовления широкого спектра полимерных материалов. На основе

полиуретанов производят каучуки и термоэластопласты, лаки и эмали, пенопласты («поролон»), клеи и герметики, искусственную кожу и волокна. Полимочевины дают высококачественные антикоррозионные электро- и гидроизоляционные покрытия, лаки, листовой материал, трубы и пр.

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



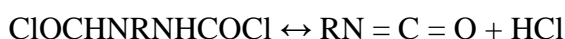
Однако, эта реакция протекает сложнее: в две стадии и сопровождается побочной реакцией. На первой стадии, которая проводится в растворе органического растворителя (толуол, хлор- или дихлорбензолы) при низкой температуре (0°C) образуется карбаминоилхлорид:



При этом нежелательная побочная реакция - образование производных карбамида при взаимодействии аминной и карбаминоилхлоридной групп:



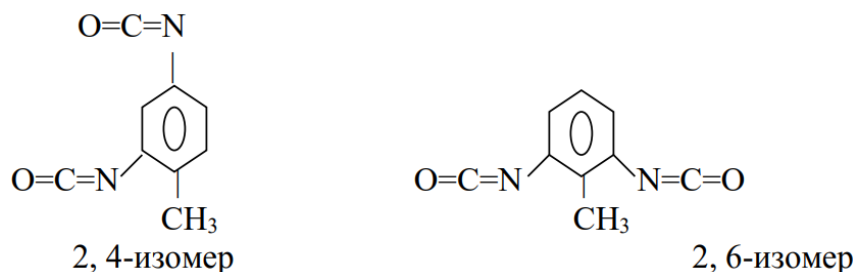
Чтобы избежать протекания побочной реакции сначала добавляют к раствору амина только половину необходимого фосгена. В этом случае нет осложнения побочной реакцией. При этом образующийся карбаминохлорид находится в растворе, а хлористоводородная соль – в суспензии. Во второй стадии полученную суспензию нагревают до 150-200°C и пропускают через нее остальное количество фосгена с некоторым его избытком, необходимым для полного растворения гидрохлорида амина. При повышенной температуре гидрохлорид амина диссоциирует, фосген реагирует с высвобождающимся амином, а образующийся карбаминоилхлорид отщепляет HCl, давая изоцианат: $\sim \text{RNH}_2 \cdot \text{HCl} \leftrightarrow \text{RNH}_2 + \text{HCl}$, $\text{ClCOCl} + \sim \text{RNH}_2 \rightarrow \sim \text{RNHCOCl} + \text{HCl}$,



Из изоцианатов наибольшее практическое значение имеют гексаметилендиизоцианат, толуилендиизоцианаты и дифенилметанизоцианат

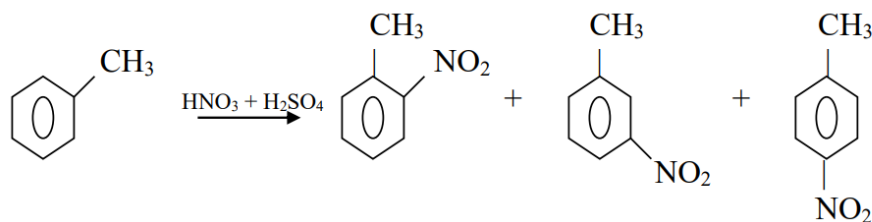
4.3.5. Толуилендиизоцианаты

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



Их промышленный синтез основан на использовании в качестве сырья толуола, который сначала подвергают нитрованию смесью азотной и серной кислот и получают смесь трех мононитротолуолов в соотношении:

орто-: мета-: пара- = 59:4:37



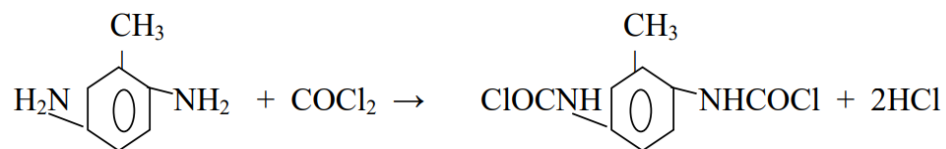
Полученную смесь без разделения нитруют на второй стадии в более жестких условиях, получая при этом смесь шести изомеров динитротолуола, в которой преимущественно содержатся 2, 4- (~ 80%) и 2, 6- (~ 20%) динитротолуолы.

Далее, проводят восстановление динитротолуолов в диаминотолуолы. Реакция проводится в среде метанола за счет водорода в качестве восстановителя и катализатора – скелетного никеля, находящийся реакционной смеси в виде суспензии.

Процесс осуществляют в каскаде реакторов с мешалками при температуре около 180°C и парциальном давлении водорода 8,5 МПа. Селективность по диамину составляет при этом 99%. На следующей стадии

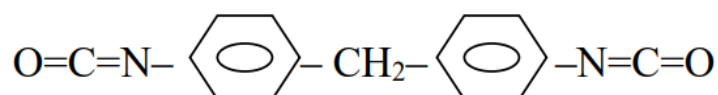
полученные толуилендиамины подвергают фосгенированию в двухстадийном процессе, как уже было описано выше.

На первой стадии при низкой температуре (0-30°C) образуется дикарбаминоилхлоридтолуол:

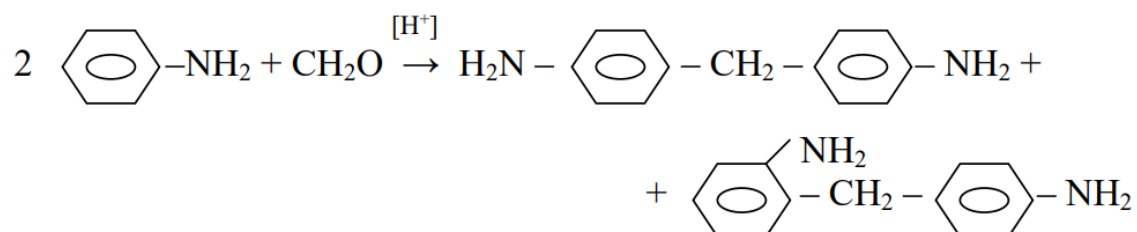


На второй стадии этот полупродукт превращается в диизоцианат при 170°C и продолжительность реакции 2-3 ч. Диизоцианат образуется с выходом 80%.

4.3.6. Дифенилметандиизоцианат

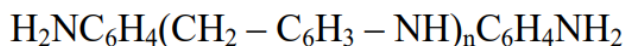


Этот мономер широко используется для производства эластичного волокна, полужестких пенополиуретанов и каучуков, способных к переработке литьем под давлением, подобно термопластам. Его мировое производство достигает 500 тыс. тонн в год. В промышленности дифенилметандиизоцианаты получают на основе анилина. Его сначала подвергают конденсации с формальдегидом, которая приводит к образованию в основном 4, 4'-изомера, а также небольшого количества 2, 4'-изомера диаминодифенилметана



Реакция катализируется кислотами. Селективность образования 2,4'-диаминодифенилметана возрастает с повышением температуры и

увеличением избытка анилина. При недостатке анилина катализируется реакция образования олигоаминов общей формулы:



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

4.3.7. Гексаметилендиизоцианат



Используют для получения уретановых эластомеров и уретановых лаков. На его основе можно получать также полимочевины, полиимиды и другие полимеры. Его производят путем фосгенирования гексаметилендиамина. В промышленности раствор гексаметилендиамина в одихлорбензоле сначала насыщают сухим CO_2 при 40-70°C. В результате реакции образуется N-(6-аминогексил) карбаминовая кислота, которая существует в виде биполярного иона. Полученный полупродукт фосгенируют вначале на холоде, а затем при 70-150°C.



Заключение

В данном пособии рассмотрены основные процессы переработки всех нефти как сырья для дальнейшего синтеза мономеров. Производство мономеров занимает одно из важнейших мест в процессах нефтехимического синтеза, оно обеспечивает сырьем промышленность пластических масс, синтетического каучука, синтетических лаков, клеев, пленочных материалов, волокон и т. д. В настоящее время производство полимеров является динамично развивающейся отраслью, рост которой невозможно без стабильной сырьевой базы. Несмотря на то, что основные продукты органической природы производят в основном из ископаемых ресурсов, растительное сырье не теряет своего значения, т. к. является порой незаменимым источником ряда важнейших веществ (целлюлозы, крахмала, сахарозы, натурального каучука и ряда других веществ, производство которых из ископаемого сырья нецелесообразно). Современное производство органических веществ, в том числе и мономеров, основано на продуктах переработки ископаемого сырья: угля, газа и нефти. Очевидно, что производство химических продуктов из углеводородов нефти и газа намного рентабельнее, чем из угля, так как эти виды сырья стоят в 10 и, соответственно, 20 раз дешевле, чем уголь, а выход газа и жидких продуктов при коксовании сравнительно невелик. Но с истощением запасов нефти и газа, значение продуктов коксохимических производств будет все возрастать. Дефицит сырьевых и энергетических ресурсов и пристальное внимание к проблемам сохранения окружающей среды придают важность и актуальность комплексной переработке углеводородного сырья.

Библиографический список

1. Агабеков В.Е. Нефть и газ. Технологии и продукты переработки [Электронный ресурс]: монография / В.Е. Агабеков, В.К. Косяков. — Электрон. текстовые данные. — Минск: Белорусская наука, 2011. — 459 с. — 978-985-08-1359-6. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/10108.html>

1. Алиев В.С. Термоконтактный пиролиз нефтяного сырья. Баку, Азнефтеиздат, 1962

2. Артеменко А.И. Органическая химия. М.: Высшая школа 2007. 430с

3. Ахмедьянова Р.А. Химическая технология переработки газового сырья. Производство мономеров из газового сырья [Электронный ресурс] : учебное пособие / Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович. — Электрон. текстовые данные. — Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2015. — 181 с. — 978-5-7882-1704-8. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/63544.html>

4. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. -М.:Химия, 2017.-784 с.

5. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения. В 2 частях. Часть 1. Учебник / В.В. Киреев. - М.: Юрайт, 2016. - 366 с.

6. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения. Учебник / В.В. Киреев. - М.: Юрайт, 2015. - 602 с.

7. Онгарбаев Е.К. Переработка тяжелых нефтей, нефтяных остатков и отходов [Электронный ресурс] / Е.К. Онгарбаев, Е.О. Досжанов, З.А. Мансуров. — Электрон. текстовые данные. — Алматы: Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 2011. — 256 с. — 978-601-247-355-1. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/57564.html>

8. Платэ Н.А., Сливинский Е.В.. Основы химии и технологии мономеров. Учеб. пособие М: Наука, 2002, 696с

9. Потехин В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки [Электронный ресурс] : учебник для вузов / В.М. Потехин, В.В. Потехин. — Электрон. текстовые данные. — СПб. : ХИМИЗДАТ, 2017. — 943 с. — 978-5-93808-287-8. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/67346.html>

10. David A. Bell, Brian F. Towler, Maohong Fan. Coal Gasification and Its Application. Elsevier Inc., 2011, 399 p.

11. Sadeghebeigi R. Fluid Catalytic Cracking Handbook. Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities. Butterworth-Heinemann. 2000, 384 p.

12. The Global Chemical Industry: US, China and Global Status and Opportunities, 2015. American Chemical Society, 2005