

Бензол

Почему мы начинаем именно с бензола? Ответ очевиден: потому что бензол является одним из основных строительных блоков нефтехимической промышленности наряду с этиленом, пропиленом и некоторыми другими веществами. Вторая, правда менее значимая, причина состоит в том, что бензол может быть получен из большего числа источников, чем любое другое вещество, — например, в процессах коксования угля при производстве стали, переработки нефти, производства олефинов. По этой причине «сеть» бензола, т.е. цепочки получения и применения, гораздо сложнее, чем у любого другого вещества.

После небольшой исторической зарисовки в этой главе будет описана технология производства бензола (включая оборудование), рассмотрены некоторые его свойства, важные с точки зрения химика, а также основные области применения.

Краткий экскурс в историю

Бензол был впервые получен и идентифицирован Майклом Фарадеем в 1825 г. во время его успешных научных исследований в Лондонском королевском институте. Однако на протяжении более ста лет бензол все равно оставался загадкой для химиков. Дело в том, что правила валентности для углерода и водорода требуют, чтобы в углеродном цикле молекулы C_6H_6 простые (одинарные) и двойные связи чередовались. Однако молекула бензола ведет себя не так, как другие молекулы с двойными связями. В химических реакциях связи углерод—углерод бензольного кольца иногда проявляют себя как нечто среднее между одинарными и двойными. Поэтому в 1865 г. немецкий ученый Август Кекуле предложил очень интересную теорию. Он предположил, что простые и двойные связи последовательно меняются местами друг с другом, осциллируют или резонируют. А в начале 1930-х годов знаменитый Лайнус Полинг представил убедительное доказательство теории Кекуле, основанное на квантовой механике. Некоторые нюансы до сих пор остаются спорными, но хорошей альтернативной теории пока никто не выдвинул.

В XIX в. коммерческая ценность бензола была ограниченной. Он применялся в первую очередь как растворитель. В XX столетии производители бензина обнаружили у бензола ряд свойств, позволяющих использовать его в качестве компонента автомобильного топлива (высокое октановое число). Как следствие, возник экономический стимул для более полного выделения бензола, который образуется как побочный продукт при коксовании в производстве стали (см. ниже). С началом Второй мировой

войны обнаружили и другие — химические — области применения бензола, в основном в производстве взрывчатых веществ. В результате в середине XX в. не только бензол коксования стал направляться в химическую промышленность, а не использоваться как компонент бензина, но и сама нефтеперерабатывающая промышленность начала производить огромное количество бензола для обеспечения потребностей химической индустрии, а не для применения в компаундировании бензина. Забавно, что крупнейший потребитель бензола — нефтяная индустрия — в конце концов стал его главным производителем.

Постоянно возрастающие потребности нефтехимической промышленности в бензоле привели к появлению новых усовершенствованных процессов его производства — каталитического риформинга и деалкилирования толуола, т.е. превращения толуола в бензол. Эти процессы то входят в моду, то про них забывают — в зависимости от того, куда дует «экономический ветер». Случайный вклад в развитие отрасли был сделан в 1970-е годы, когда заводы по производству олефинов начали использовать тяжелый газойль как сырье и получать бензол в качестве побочного продукта.

Бензол из угля

Важным сырьем, задействованным в производстве стали, является кокс, т.е. почти чистый уголь. Чтобы обеспечить себя коксом, сталевары разработали процесс сухой перегонки каменного угля.

По химическому составу уголь представляет собой в основном смесь полиядерных ароматических соединений с очень высокой молекулярной массой. Высокая молекулярная масса объясняется большим количеством атомов, в данном случае углерода и водорода, в молекуле. К примеру, этан (C_2H_6) имеет низкую молекулярную массу, а углеводород состава $C_{30}H_{30}$ — высокую. В молекулах полиядерных ароматических углеводородов преобладают шестичленные углеродные циклы (C_6), как это видно из рис. 2.1.

Из-за значительного размера этих молекул и наличия множества циклов отношение числа атомов углерода к числу атомов водорода в молекулах полиядерных ароматических соединений велико по сравнению с другими углеводородами, которые мы рассматривали выше. В этане соотношение C: H равно 1:3, а в соединении, изображенном на рис. 2.1, — приблизительно 2: 1. В процессе сухой перегонки уголь нагревают в вакууме до 2300—2700°F (1250—1500°C). При таких температурах большие молекулы начинают разрушаться, образуя, с одной стороны, более мелкие молекулы органических

соединений, многие из которых при комнатной температуре являются газами, а с другой стороны — чистый углерод, т.е. кокс для сталеплавильных печей.

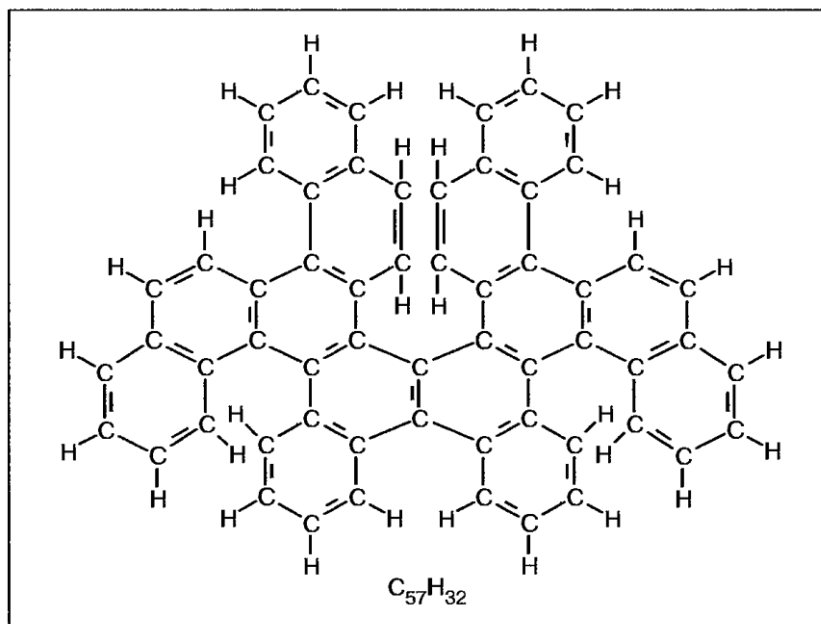


Рисунок 2.1. – Полиядерное ароматическое соединение

Благодаря высокому отношению С: Н, из 1 т угля можно получить около 1500 фунтов кокса и около 500 фунтов каменноугольного газа, каменноугольного масла и каменноугольной смолы. До появления электричества каменноугольный газ был основным источником городского освещения, и в 1900 г. на улицах многих больших городов можно было увидеть газовые фонари. Каменноугольная смола при комнатной температуре представляет собой твердое вещество, она используется как материал для крыш и дорожного покрытия.

Наконец, каменноугольное масло — это смесь бензола (63%), толуола (14%) и ксилолов (7%), получающихся непосредственно из бензола, сохранившегося в процессе крекинга. По этой причине сталелитейные компании стали крупными поставщиками бензола, толуола и ксилола (называемых углеводородами группы БТК). Следует отметить, что эти компании не стремились внедриться в химический бизнес, просто они нашли применение ценному побочному продукту.

Получение бензола из угля начало терять актуальность в 1950-е годы, так как в связи с быстро возрастающим спросом на бензол значительно увеличились его поставки из нефтепереработки. Доля использования каменноугольного бензола упала от почти 100% в 1955 г. и 50% в 1960—х годах до менее чем 5% в 1970-е и 1980-е годы.

Бензол в процессах переработки нефти

Стремительный рост потребности в бензоле продемонстрировал все преимущества и недостатки нефти как его источника. Нефтяники всегда были заинтересованы в выделении более ценных продуктов, а система, полностью состоящая из жидкостей, заведомо технологичнее системы, требующей механической обработки угля. Многие химические компании стали пользоваться поставками нефтепереработчиков. Однако количество чистого бензола, которое можно получить непосредственно из нефти, ограничено. Сначала производство бензола росло в связи с развитием прогрессивных технологий в нефтеперерабатывающей промышленности, направленных на производство бензина. В дальнейшем появились новые технологические схемы, позволяющие получать бензол из других веществ, также присутствующих в сырой нефти.

Содержание бензола в сырой (выходящей из земли) нефти составляет обычно не более 0,5—1,0%. В общем-то этого недостаточно для того, чтобы оправдать затраты на оборудование, необходимое для выделения бензола из сырой нефти. Гораздо более важным и коммерчески выгодным источником получения бензола является процесс каталитического риформинга, на долю которого сейчас приходится около 50% от общего объема производства бензола в США. Основной целью этого процесса первоначально было и до сих пор остается получение высококачественных компонентов бензина из низкооктановой нефти с помощью химических превращений с использованием катализаторов. Более точно, материалом для печи риформинга является смесь парафинов и циклических соединений состава C₆—C₉. Эта смесь называется нефтя (или лигроин). В ходе каталитического риформинга состав нефти меняется следующим образом (рис. 2.2):

- парафины превращаются в изопарафины;
- парафины превращаются в нафтены;
- нафтены превращаются в ароматические углеводороды, включая бензол.

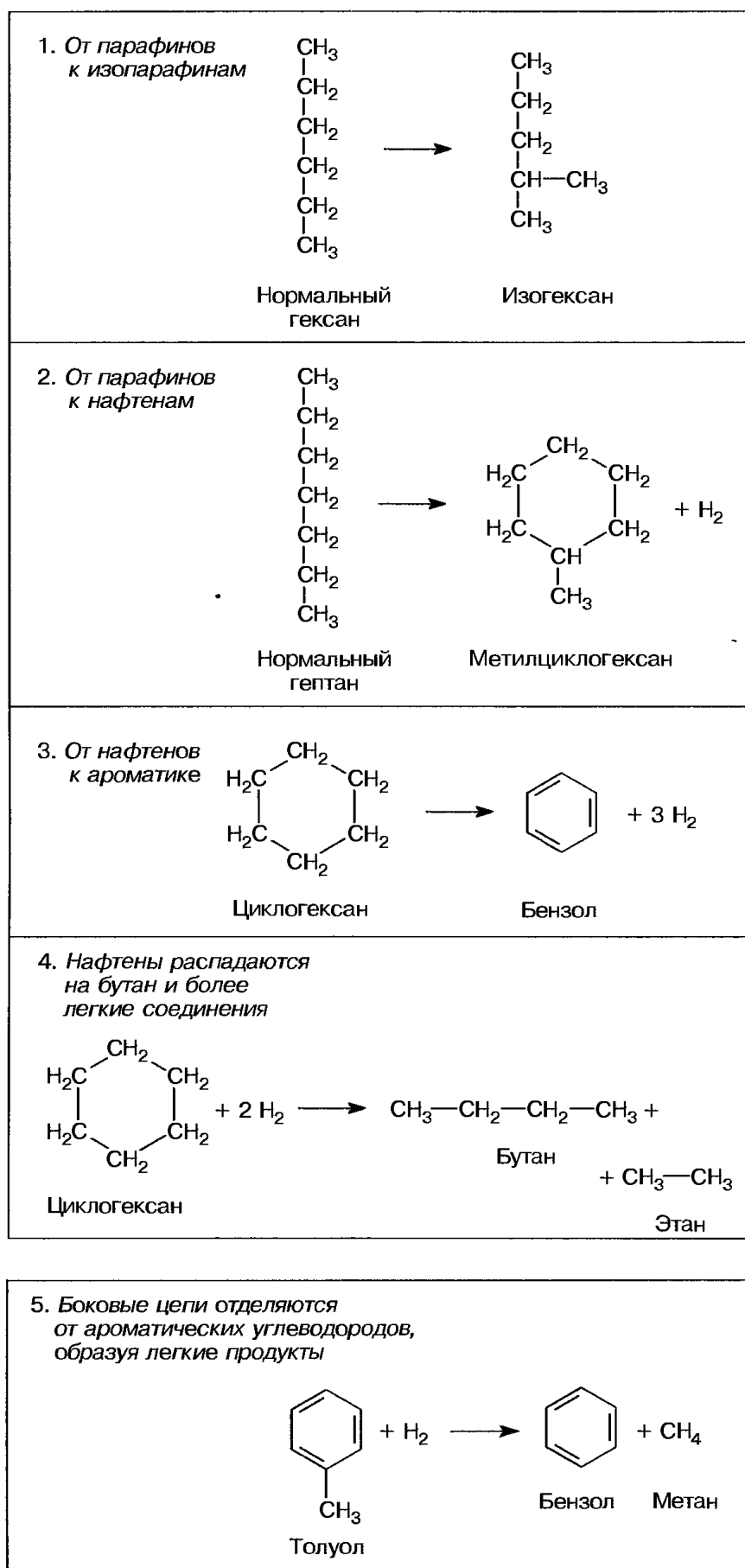


Рисунок 2.2. – Реакции каталитического риформинга

Все это — полезные процессы, так как и изопарафины, и нафтенy, и ароматические соединения имеют более высокие октановые числа, нежели те вещества, из которых они образовались. Остальные превращения, происходящие во время каталитического риформинга, уже не столь полезны:

- парафины и нафтенy могут распадаться с образованием бутана и более легких газов;
- некоторые боковые звенья (чаще всего метильные группы) молекул ароматических соединений и нафтенов могут отщепляться и также давать бутан и более легкие газы.

Оба процесса приводят к понижению октанового числа и экономических показателей. Типичное изменение состава нефти после того, как она проследовала через реактор риформинга, показано в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Изменение состава нефти в ходе риформинга

	Доля, об. %	
	Сырье	Продукт
Парафины	50	35
Нафтенy	40	10
Ароматика	10	55

Технологическая схема

Все эти реакции проводятся в специальных реакторах (рис. 2.3). Нефть подается непрерывно при высокой температуре, 850—900°Р (450—480°С), и высоком давлении, 200-300 psi (14—21 атм). Но даже в таких суровых условиях ничего само по себе не происходит — ключевым фактором является присутствие катализатора. Каждый реактор заполнен шариками из алюминия или кварца, покрытыми платиной, которая и служит катализатором. Как только нефть входит в контакт с платиной, происходят различные превращения, зависящие от температуры и давления в этом конкретном реакторе. Как правило, имеется несколько реакторов, так что есть возможность поддерживать различные рабочие условия.

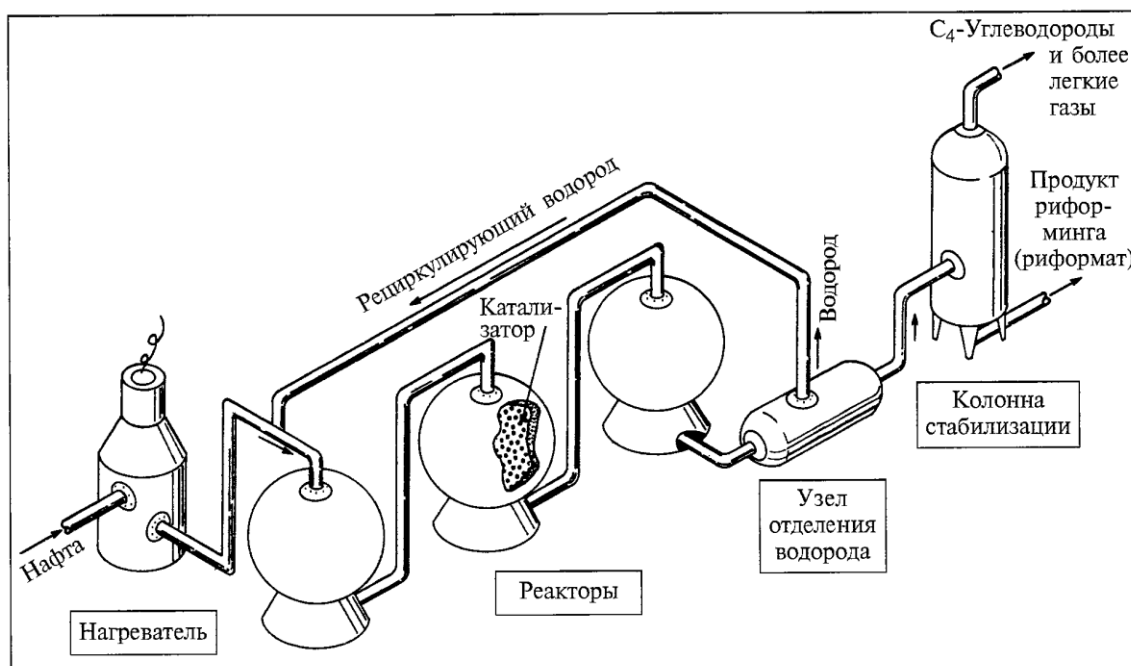


Рисунок 2.3. – Установка каталитического риформинга

В каждом из реакторов проходит одна из требуемых реакций, перечисленных выше. Платиновый катализатор, кстати, не принимает участия в химических реакциях, он только помогает их осуществлять. Образно говоря, катализаторы — как некоторые десятилетние дети: сами они никогда не попадают в неприятности, но где бы они ни оказались, там обязательно что-нибудь случается.

Из химических уравнений, приведенных на рис. 2.2, видно, что в некоторых реакциях выделяется водород, а в ряде других превращений он участвует как реагент. Поэтому, когда на последней стадии продукты риформинга выходят с установки, водород отделяют и направляют на рециркуляцию (смешивают с исходным сырьем). Это обеспечивает достаточное для протекания реакций количество водорода, а также предотвращает образование небольшого количества кокса в процессе крекинга. Кокс осаждается на катализаторе, выводя его из строя. В присутствии избытка водорода кокс реагирует с ним, образуя легкие парафины (в основном метан и этан).

Конечно, с течением времени катализатор все равно дезактивируется, и в этот момент реактор должен быть остановлен для регенерации. Иначе степень превращения исходных веществ в желаемые продукты будет быстро падать. Регенерацию чаще всего проводят, пропуская через реактор очень горячий воздух. Кислород воздуха реагирует с углеродом, осажденным на катализаторе, образуя диоксид углерода, который просто улетает в атмосферу. В конечном счете, после многократной дезактивации и регенерации катализатор разрушается или загрязняется другими элементами, и тогда его

нужно заменить. Отработанный катализатор содержит всю исходную платину, поэтому представляет немалую ценность для утилизации.

Количество бензола, производимое на установке риформинга, зависит от состава сырья. Нафта различных сырых нефтей различается по содержанию парафинов, нафтенов и ароматики (так называемые углеводороды группы ПНА). Это важный показатель, который следует учитывать для товарной нефти. Высокое содержание нафтенов и ароматических веществ — признак хорошего сырья для риформинга, а высокое содержание парафинов означает, что это сырье лучше использовать для промышленного получения олефинов.

Объем производимого бензола зависит также от режима работы реактора риформинга. Например, попытка получить максимальное количество бензола повлечет за собой резкое увеличение производства легких фракций — бутанов и более легких газов. Это не страшно, если вас не беспокоит потеря остальных компонентов, нужных для производства бензина. Если же вы стараетесь увеличить производство бензина, то помните, что в результате может снизиться выход бензола.

Таким образом, выходы продуктов риформинга зависят от состава сырья и от условий проведения процесса, которые, в свою очередь, определяются экономическими стимулами.

После реакторов и узла отделения водорода продукты поступают в одну или несколько ректификационных колонн, где их делят на несколько порций. Если отделены только бутаны и легкие газы, оставшаяся порция называется риформатом. На тех нефтеперерабатывающих заводах, где получают бензол и/или прочую ароматику, из риформата выделяют «центральную» фракцию, кипящую в узком интервале температур, в которой сконцентрирован весь бензол. Иногда ее вполне обоснованно называют концентратом бензола (или ароматики). Такой концентрат состоит на 50% из бензола, и кроме того, он содержит другие углеводороды (C_4 , C_5 или C_6), температура кипения которых близка к 80°C , т.е. к температуре кипения бензола. Поскольку бензол и остальные углеводороды в концентрате кипят при близких температурах, фракционирование не может быть эффективным способом отделения бензола, и поэтому бензол извлекают растворителями на специальной установке, которая называется установкой экстракции бензола, или установкой выделения ароматики.

Извлечение бензола растворителями

Существуют вещества, обладающие замечательным свойством избирательно растворять некоторые соединения и в то же время не растворять

другие. В качестве простого и наглядного примера возьмите полную ложку соли и положите ее в стакан, наполовину заполненный разбавителем для краски. Соль будет лежать на дне стакана. Можете ее перемешивать, встряхивать, но она все равно останется на дне стакана, так как не растворяется в разбавителе для краски. Наблюдая за этим, не так легко понять, что соль полностью отделена от разбавителя.

Теперь добавьте полстакана воды и все это размешайте. Соль исчезнет, так как она растворяется в воде. Отделите разбавитель от воды, аккуратно слив верхний слой (разбавитель), оставьте воду на пару дней, и вы увидите почти всю свою соль на дне стакана.

На языке нефтехимиков в этом примере разбавитель, в который загружена соль, — это концентрат, вода — растворитель, а соль — полученный экстракт.

Экстракция бензола растворителями происходит таким же образом. Но вместо воды используют другие растворители, чаще всего сульфолан, жидкий 502, диэтиленгликоль и П-метилпирролидон. Процесс разбавитель/вода/соль, описанный выше, можно назвать периодическим процессом экстракции, поскольку он состоит из последовательных стадий, которые можно повторить шаг за шагом.

Именно так до сих пор осуществляют некоторые промышленные процессы экстракции. Партию бензольного концентрата смешивают с растворителем, в котором бензол растворяется, затем полученный раствор отделяют от нерастворенных углеводородов, а растворитель с бензолом фракционируют (эту стадию проводить несложно, потому что обычно выбирают такой растворитель, температура кипения которого сильно отличается от температуры кипения бензола). Продукты фракционирования — это растворитель и бензол.

Зная, как выглядит периодический процесс, вы легко поймете, как организован непрерывный процесс. Концентрат бензола поступает в нижнюю часть реактора, внутри которого расположена система перемешивания (рис. 2.4). Иногда для достижения большей эффективности в системе имеются движущиеся части. Смеситель с вращающимися дисками также изображен на рис. 2.4. Растворитель поступает сверху и движется вниз, а концентрат подают снизу-вверх. Когда эти два потока проходят один сквозь другой, бензол извлекается из концентрата и переходит в растворитель.

С растворителем, содержащим извлеченный бензол, далее поступают, как в периодическом процессе: фракционированием отделяют бензол от растворителя и возвращают растворитель в реактор смешения.

Оставшиеся углеводороды, выходящие из верхней части реактора смешения, часто называют рафинатом бензола. Такое название может ввести в заблуждение — ведь рафинат бензола не содержит бензола, это остаток от концентрата после извлечения из него всех практически ценных веществ. Но все равно рафинат можно использовать как компонент бензина.

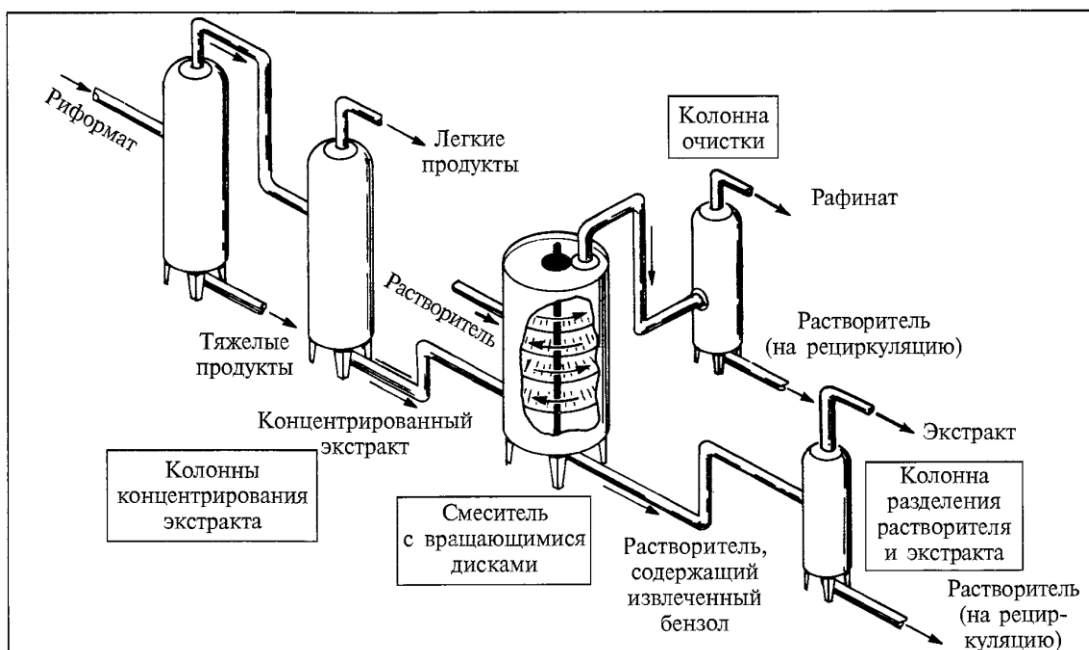


Рисунок 2.4. – Экстракция бензола растворителями

Бензол, поступающий с заводов по производству олефинов

В главе IV вы найдете полное описание процесса производства этилена и пропилена путем крекинга нефти или газойля. Одним из побочных продуктов крекинга этого сырья является бензол. Но термин «побочный продукт» уже не соответствует истине, так как в настоящее время почти 20% всего бензола в США поступает с установок для производства олефинов.

Все виды нефти и газойля состоят из веществ, в молекулах которых содержится от 5 до 20 и более атомов углерода. Олефины получают нагреванием этих веществ до температуры их крекинга, в результате чего, помимо других продуктов, образуются требуемые этилен (C_2H_4) и пропилен (C_3H_6). Вещества, в молекулах которых имеется 10 и более атомов углерода, часто содержат многочисленные бензольные кольца, и этим они схожи по строению с углем, описанным выше. В ходе крекинга бензольные кольца могут отщепляться целыми и невредимыми, образуя бензол и другие ароматические углеводороды. Этот процесс похож на сухую перегонку угля на стадии, когда уголь превращается в бензол.

Бензол выходит с установки по производству олефины в виде смеси с другими компонентами бензина. Его выделяют на специальной установке, как описано выше.

Бензол как продукт гидродеалкилирования толуола

Поскольку толуол — это всего лишь бензол, в котором один из атомов водорода замещен метильной группой, превращение одного в другой не сопряжено с большими трудностями. Бензол, толуол и — для полноты картины — ксилолы одновременно образуются в описанных выше процессах производства кокса, риформинга и получения олефинов. Однако соотношение указанных продуктов редко соответствует потребности в этих трех веществах как в химическом сырье.

Один из методов установления баланса между спросом и предложением — это гидродеалкилирование (ГДА) толуола. Таким способом в США производится приблизительно 30% всего бензола, и он является хорошим примером того, что можно предпринять, если количество одного или нескольких побочных продуктов непропорционально запросам рынка.

Слово гидродеалкилирование на самом деле не такое непонятное, каким кажется. Алканы — синоним парафинов; алкилирование означает добавление парафиновой группы (например, метильной или этильной) к какому-либо соединению. А деалкилирование — не что иное, как удаление такой группы. Приставка гидро- означает, что на ее место становится атом водорода.

В процессе ГДА (рис. 2.5) толуол смешивают с потоком водорода, нагревают и подают в реактор. Этот сосуд, такой же, как и для каталитического риформинга, содержит платиновый катализатор и работает при высоких температурах и давлениях. Метильная группа отщепляется именно в тот момент, когда толуол проходит через слой катализатора. Водород заполняет свободную валентность, появившуюся у одного из атомов углерода в молекуле, и получается бензол.

Поток, выходящий из реактора, делят с помощью нескольких аппаратов фракционирования на водород, метан (и другие легкие газы) и бензол. Водород возвращают в процесс, а легкие газы обычно отправляют в систему отопления. Бензол можно обработать глиной для удаления случайно попавших в него олефинов, что дает чистый бензол, пригодный, например, для нитрования.

Выход бензола на установке ГДА толуола достигает 96—98%.

Материальный баланс

Сырье	Масса, фунты
Толуол	1200
Водород	27
Продукты	
Бензол	1000
Метан и прочие газы	227

Технические аспекты

Бензол — это прозрачная, бесцветная, горючая жидкость с отчетливым сладковатым запахом. При сгорании он образует коптящее пламя, так же, как и другие углеводороды с высоким содержанием ароматики (поэтому керосин с большим содержанием ароматических углеводородов не является хорошим реактивным топливом или топливным керосином — он дает слишком много черного дыма). Бензол очень мало растворим в воде.

Свойства бензола

Температура замерзания 41,9°F (5,5°C)

Температура кипения 176,2°F (80,1°C)

Относительная плотность 0,879 (легче воды)

Удельный вес 7,32 фунт/гал

В США выпускается бензол следующих марок: бензол для двигателей и для промышленности, чистый для промышленности (интервал кипения 2°F (1°C)) и бензол для нитрования (интервал кипения 1°F (0,5°C)). Интервал кипения характеризует степень загрязненности бензола другими углеводородами: чем больше этот интервал, тем выше содержание примесей. В промышленном бензоле содержится около 0,5% примесей, а в бензоле для нитрования даже меньше, так как его очищают с помощью глиняного фильтра для удаления более реакционноспособных веществ, таких как тиофен (плохо пахнущее гетероциклическое соединение, содержащее серу). Бензол для двигателей добавляют в бензин, так что его интервал кипения может достигать 7°F (4°C).

Бензол перевозят в железнодорожных цистернах и автоцистернах, на баржах и в металлических бочках. Перекачивание из одного сосуда в другой происходит в закрытой системе, так как бензол — это ядовитое вещество с сильным токсическим эффектом. Если вы будете вдыхать пары бензола в

большой концентрации, он убьет вас за 5-10 мин. Транспортные контейнеры должны иметь красную маркировку, соответствующую горючей жидкости.

Области применения бензола

Большая часть используемого в химии бензола идет на производство стирола (см. главу VIII), кумола (см. главу VII) и циклогексана (см. главу IV). Из стирола получают полимеры и разные виды пластмасс. Кумол — предшественник фенола, на основе которого изготавливают смолы и клей, чаще всего для склеивания фанеры. Производство фенола и стирола потребляет около 70% всего выпускаемого бензола. Следующим крупным потребителем бензола является производство циклогексана, который используют для получения нейлона-6 и нейлона-66.

Другие, меньшие по объему, но важные области применения бензола — это производство малеинового ангидрида (для получения смол), нитробензола (для синтеза взрывчатых веществ), анилина (для получения красителей) и додецилбензола (для производства моющих средств).

Резюме

Молекула бензола (C_6H_6) представляет собой цикл из атомов углерода, соединенных чередующимися простыми и двойными связями. К каждому атому углерода присоединен один атом водорода. Бензол содержится как натуральный компонент в сырой нефти; он образуется в процессе каталитического риформинга нефти, направленного на получение высокооктановых компонентов бензина; он также образуется в процессах термического крекинга, например, при производстве олефинов, в результате расщепления сложных молекул, содержащих бензольные кольца. Чистый бензол извлекают растворителями в специальных аппаратах. Бензол используется в производстве многочисленных веществ, включая стирол, кумол, циклогексан и малеиновый ангидрид.