Толуол и ксилолы

Толуол

Пути получения толуола аналогичны описанным выше для бензола. Это коксование, каталитический риформинг, производство олефинов, а также выделение того небольшого количества толуола, которое содержится в сырой нефти. В настоящее время большая часть толуола, как и бензола, поступает с установки каталитического риформинга. Доля толуола, получаемого из угля, стала уменьшаться на рынке в 1950-е годы.

Процессом каталитического риформинга можно управлять с помощью двух переменных параметров — состава сырья и рабочего режима в реакторах. Что касается первого параметра, то известно, что некоторые вещества в большей степени пригодны для переработки в толуол, чем прочие. Такими предшественниками толуола являются циклогексан, метилциклогексан, этилциклопентан и диметилциклопентан. Из рис. 3.1 видно, что три из них имеют одинаковый состав (формулу C7H14), причем число атомов углерода в них равно числу атомов углерода в молекуле толуола (C7H3). В реакторе каталитического риформинга идут процессы трех различных типов — раскрытие цикла, дегидрирование (удаление водорода) и циклизация, в результате которых предшественники превращаются в толуол. Достаточно взглянуть на рис. 3.1, чтобы догадаться, что дегидрирование требуется в случае метилциклогексана. Поскольку в циклах этилциклопентана и диметилциклопентана изначально содержится несоответствующее число атомов углерода (5 атомов C), для получения толуола необходимы и раскрытие, и образование цикла, а также дегидрирование.

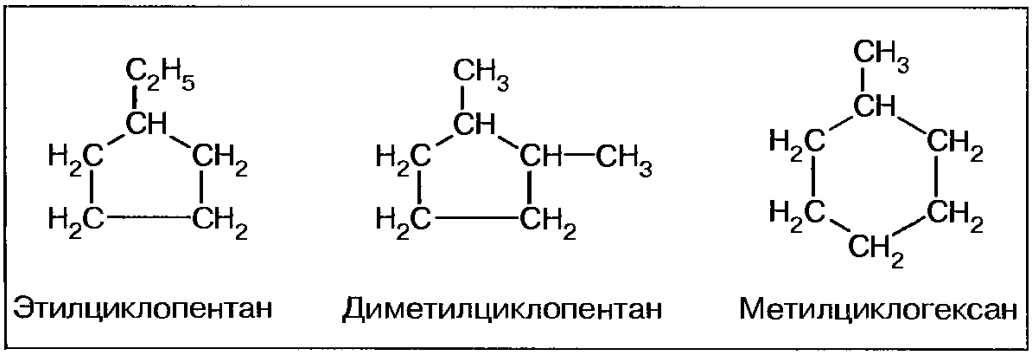

Рисунок 3.1. – Предшественники толуола

Высокий выход толуола обеспечивается, когда в реактор каталитического риформинга поступает нафта с высоким природным содержанием этих веществ. К сожалению (для поставщиков толуола), на нефтеперерабатывающих заводах уделяется мало внимания оптимизации производства толуола. Причины этого связаны со следующими особенностями процесса:

- Увеличение выработки толуола чаще всего сопряжено с уменьшением количества получаемого бензола;
- состав сырья (нафты) зависит от выбора сырой нефти, который обычно определяется не процессом риформинга, так как фракция, направляемая на риформинг, - лишь малая толика всего объема перерабатываемой нефти;
- основная часть риформата, содержащего толуол и ксилолы, в итоге оказывается на установке компаундирования бензина, и только небольшое количество толуола (около 15—20%) выделяют в индивидуальном виде. Таким образом, имеется большой потенциал для расширения применения толуола, нужно только «гайку завернуть».

Отделить толуол от остальных компонентов можно с помощью экстракции растворителями — либо вместе с бензолом, либо в виде отдельной фракции. Температуры кипения бензола и толуола достаточно сильно различаются, так что продукт, направляемый на экстракцию, можно довольно легко разделить (фракционировать) на концентрат бензола и концентрат толуола. Впрочем, концентрат ароматики можно подавать на установку экстракции целиком и уже на выходе разделять поток фракционированием на толуол и бензол. В наши дни обе схемы широко используются.

Азеотропная перегонка толуола

Альтернативный процесс выделения толуола из риформата называется азеотропной перегонкой. Азеотропную перегонку можно использовать также для отделения толуола от ДРУГИХ углеводородов, имеющих близкие температуры кипения. Она похожа на экстракцию растворителями с дополнительными «наворотами». Но если концентрация толуола достаточно высока, этот процесс может оказаться более эффективным, чем экстракция.

При азеотропной перегонке используют растворитель, повышающий летучесть удаляемых компонентов. В этом случае из толуольного концентрата должно быть извлечено все, кроме толуола. Добавленный растворитель вместе с нежелательными компонентами поднимается в виде паров вверх по ректификационной колонне, а жидкий толуол стекает вниз и выходит из колонны.

Возможно, для понимания этого процесса полезным окажется следующий пример. Одной из проблем автомобилистов является попадание воды в бензин. Это может случиться, если теплый сырой воздух проникает в

наполовину заполненный бензобак и, охлаждаясь при понижении температуры, конденсируется с образованием воды. В результате двигатель с трудом заводится и работает с перебоями, так как вода в карбюраторе не испаряется. Средство под названием сухой газ, повсеместно используемое для борьбы с этим явлением, — не что иное, как этиловый спирт. Вода растворяется в спирте, и в смеси они ведут себя так же, как бензин, т.е. испаряются, проходя через карбюратор, при более низкой температуре, чем вода и этанол по отдельности. В этом примере этанол играет роль растворителя, бензин — это аналог экстракта (толуола), вода — рафинат.

Для выделения толуола азеотропной перегонкой в качестве растворителя чаще всего используют смесь метилэтилкетона (МЭК) и воды (10%). Растворитель и толуол смешивают, нагревают и подают в ректификационную колонну (рис. 3.2). Парафины и нафтены растворяются в смеси МЭК с водой и испаряются при температуре приблизительно на 20°F (11°C) ниже обычной. Пары поднимаются вверх по колонне, а жидкий толуол стекает вниз. Еще раз обратите внимание: это происходит несмотря на то, что температуры кипения парафинов, нафтенов и толуола близки. Результат достигается благодаря подходящему растворителю.

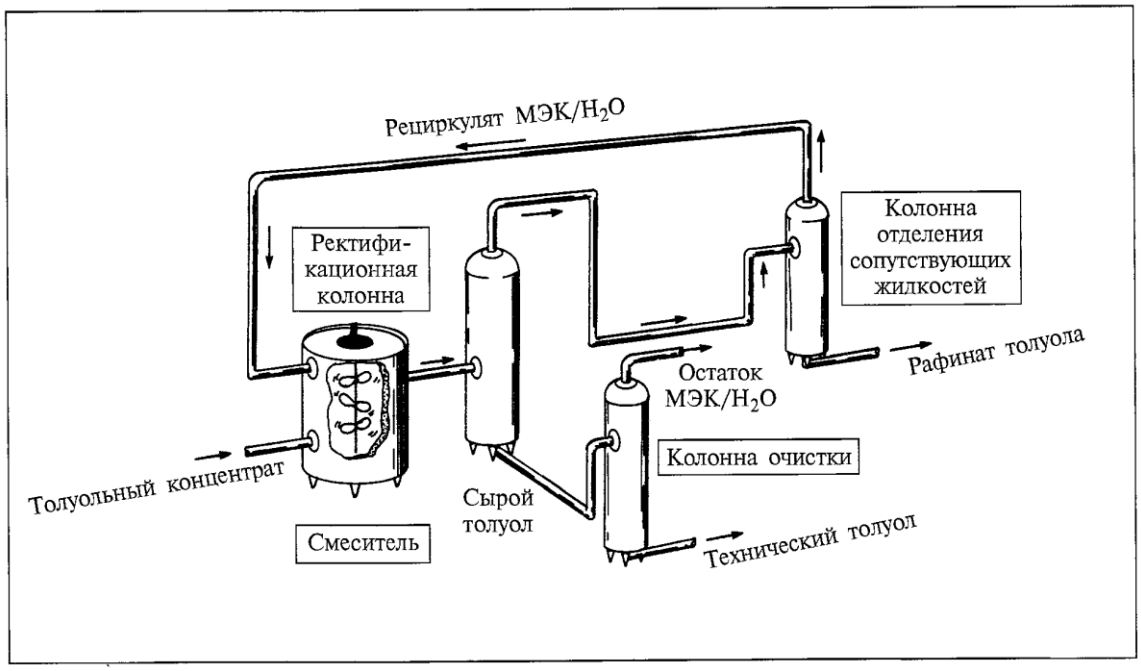

Рисунок 3.2. – Азеотропная перегонка толуола

Технические аспекты

Толуол, как и бензол, — горючая жидкость, поэтому транспортные контейнеры с толуолом должны быть маркированы красной меткой. Промышленность США выпускает две товарные марки толуола, которые обычно характеризуются интервалом кипения: технический толуол (95—98% основного вещества), кипящий в пределах двух градусов относительно

температуры кипения чистого толуола (213°F (100,6°C)), и толуол для нитрования (99% основного вещества), который кипит в пределах 213±1°F (100,6±0,5°C). Термин для нитрования остался в наследство от обозначения категории качества, требуемой для производства тринитротолуола (ТНТ). Менее чистые сорта толуола — это сырой толуол, авиационный толуол и другие специализированные марки.

Области применения толуола

Во время Второй мировой войны толчок к использованию толуола дали два отнюдь не химических, а военных фактора. Благодаря хорошим октановым характеристикам (октановое число 103—106) толуол был в особенности полезен для компаундирования авиационного бензина. Условия военного времени стимулировали быстрый рост производства толуола в этот период.

Кроме того, необходимость производить военные взрывчатые вещества максимально увеличила потребность в толуоле для получения ТНТ. Интересно, что химические процессы, направленные на повышение октановых чисел, имеют мало общего с химией взрывчатых веществ.

В послевоенный период расширение гражданской авиации поддерживало рост спроса на толуол как высокооктановый компонент бензина. К 1960-м годам для большей части гражданских самолетов на смену авиационному бензину пришло реактивное топливо. Однако рост потребления автомобильного бензина и сопутствующие ему октановые войны более чем скомпенсировали эту потерю, и сегодня важнейшей областью применения толуола остается компаундирование бензина.

Кроме того, толуол по-прежнему является важнейшим строительным блоком для нефтехимии. В основном его применяют для гидродеалкилирования при производстве бензола. Более 50% всего толуола, получаемого в США, используется именно таким образом: Значение переработки толуола в пара—ксилол также возрастает.

Толуол чаще, чем прочие углеводороды группы БТК, применяют как промышленный растворитель. Растворители используют для разнообразных целей, хотя энтузиазм по поводу этих областей применения сильно ограничен в связи с заботой об окружающей среде и здоровье населения. Кроме того, толуол используется для получения толуилендиизоцианата, предшественника пенополиуретана.

Прочие производные включают фенол, бензиловый спирт и бензойную кислоту. Продолжаются исследования, направленные на использование толуола в тех областях, где сейчас применяют бензол. Есть надежда на

упразднение процесса деалкилирования толуола в бензол. Хорошие коммерческие перспективы имеют процессы производства стирола и терефталевой кислоты (материала для получения полиэфирного волокна) на основе толуола.

Ксилол

Вы, должно быть, думаете, что для завершения обсуждения группы ароматических углеводородов нам осталось рассмотреть букву К в аббревиатуре БТК, т.е. три изомера ксилола — орто—, пара— и мета-ксилолы. Однако в этой компании имеется еще один изомер — этил— бензол. Число атомов углерода и водорода в его молекуле — то же, что у ксилола (C_8H_8), но он построен как бензольное кольцо с присоединенной к нему этильной группой (—C_2H_5), а не с двумя метильными группами (—CH_3). Этилбензол будет подробно обсуждаться в главе VII, посвященной стиролу.

Ксилол получают аналогично бензолу и толуолу, а именно каталитическим риформингом, при производстве олефинов и при коксовании; кроме того, они содержатся в небольших количествах в сырой нефти. Малые количества ксилолов производят с помощью каталитического диспропорционирования, в ходе которого метильная группа отщепляется от одной молекулы толуола (превращающейся при этом в бензол) и присоединяется к другой, образуя ксилол.

Технологическая схема

Все углеводороды группы БТК поступают из двух источников, но распределяются в пределах одной промышленной схемы (рис. 3.3). В состав продукта, выходящего с установки каталитического риформинга на нефтеперерабатывающем заводе, входят в основном ароматические вещества, а также разнообразные нафтены (алициклические соединения) и парафины (алифатические соединения). Поток, поступающий с установки для производства олефинов, наряду с углеводородами группы БТК содержит примеси олефинов. На установке экстракции растворителями углеводороды БТК выделяются в виде смеси.

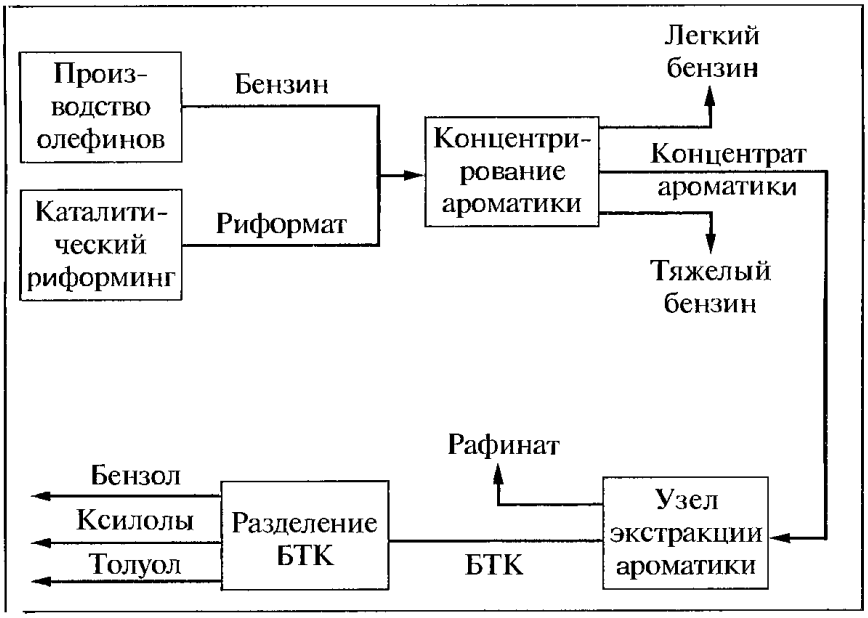

Рисунок 3.3. – Схема переработки ароматических углеводородов

Температуры кипения бензола, толуола, этилбензола и орто-ксилола достаточно далеки друг от друга, так что они могут быть разделены простой фракционной перегонкой. В случае мета- и пара-ксилолов такой вариант не сработает, однако взгляните на их температуры замерзания, приведенные ниже.

	Температура кипения, °F (°C)	Температура замерзания, °F (°C)
Бензол	176,2 (80,1)	41,9 (5,5)
Толуол	231,4 (110,8)	−138,9 (−94,9)
орто-Ксилол	292,0 (144,4)	−13,0 (−25,0)
мета-Ксилол	282,4 (139,1)	−54,2 (−47,9)
пара-Ксилол	281,0 (138,3)	55,9 (13,3)
Этилбензол	277,1 (136,1)	−138,0 (−94,4)

орто-Ксилол может быть отделен от остальных компонентов перегонкой. Температуры кипения этилбензола и пара-ксилола различаются всего на 3,9°F (2,2°C), но при использовании очень высоких, многотарелочных ректификационных колонн (200 футов высотой, 300 тарелок) удается достаточно полно разделить и эту пару. Однако разделение мета- и пара-ксилолов, температуры кипения которых различаются только на 1,4°F (0,8°C), потребовало бы более дорогих колонн, чем могут себе позволить химические компании, поэтому был разработан другой способ разделения, основанный на криогенной кристаллизации и адсорбции с использованием молекулярных сит.

Криогенная кристаллизация

Несмотря на то, что температуры кипения мета- и пара-ксилолов близки, их температуры замерзания (т.е. температуры, при которых жидкость начинает превращаться в кристаллы) неодинаковы мета-Ксилол кристаллизуется при -54,2 °F (-47,9 °C), а пара-ксилол — при 55,9 °F (13,3 °C).

На рис. 3.4 показано, как орто—ксилол и этилбензол отделяются в ректификационных колоннах. Затем со смесью пара- и мета-ксилолов поступают таким образом, будто хотят получить хороший соус для жаркого. Хозяйки знают, что при наличии времени, для того чтобы отделить жир от соуса, стоит поставить жидкость, стекшую с мяса при его приготовлении, в холодильник на час или два. Весь жир затвердеет и всплывет наверх, так что его можно выловить ложкой и выбросить. Точно так же смесь пара— и мета-ксилолов охлаждают в холодильной установке до —90°Р (—-68°С). При этой температуре образуются и растут кристаллы пара-ксилола и получается смесь твердых кристаллов и жидкости, похожая на талый снег. Ключевым моментом для отделения жидкости от твердого вещества является размер кристаллов: чем крупнее кристаллы, тем более полным будет разделение, что станет ясным, когда мы рассмотрим следующую стадию.

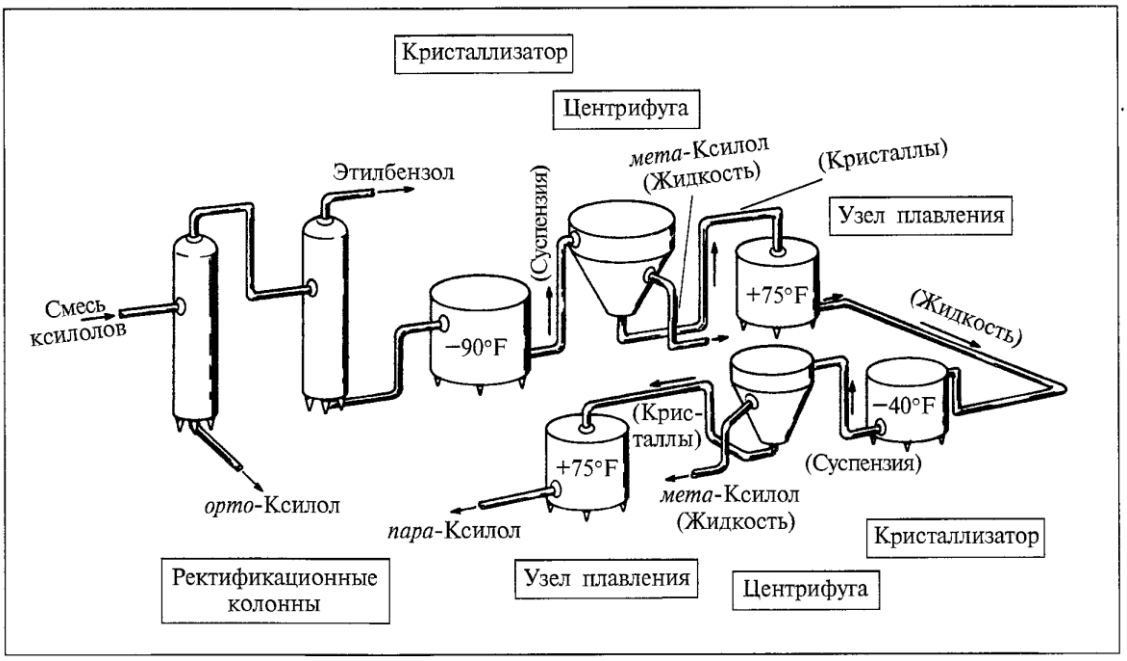

Рисунок 3.4. – Разделение ксилолов и криогенная кристаллизация пара-ксилолов

Когда кристаллы вырастают до достаточно больших размеров, «талый снег» помещают в центрифугу. При вращении пара-ксилол отделяется от маточного раствора (который так называется, потому что кристаллы зародились в жидкости). На этой стадии кристаллы пара—ксилола (остающиеся на фильтре в виде лепешки) имеют чистоту от 80 до 90%, так как их поверхность покрыта маточным раствором (именно поэтому требуется

выращивать крупные кристаллы — в таком случае площадь поверхности, покрытой маточным раствором, меньше).

Чтобы очистить полученный пара-ксилол, кристаллы опять плавят и замораживают — на этот раз при охлаждении до -40°F (—40°C), и снова кристаллизуют. Теперь центрифугирование приводит к пара-ксилолу с чистотой 99%.

Чистота мета—ксилола, полученного и на одной, и на другой центрифуге, равна 85%.

Адсорбция

Этот промышленный процесс был впервые применен для разделения мета- и пара—ксилолов в 1970—е годы. В качестве адсорбционного материала (адсорбента) использовали так называемые молекулярные сита.

Молекулярные сита — это гранулы небольшого размера (как мраморные шарики), имеющие миллионы пор такого диаметра, что молекула пара-ксилола в них удерживается, а молекула мета-ксилола — нет. Диаметр пор настолько мал, что измеряется в ангстремах (1 А равен 10^{-8} см, т.е. 0,00000001 см). Молекулярные сита с различными размерами пор находят применение и для многих других целей.

В процессе адсорбции молекулы вещества накапливаются на поверхности адсорбента и удерживаются там электростатическими силами. В этом ее отличие от абсорбции, при которой молекулы концентрируются внутри материала. Отсюда и редкая приставка ад—. В случае, когда адсорбентом являются молекулярные сита, может возникнуть путаница в терминологии, так как вещество концентрируется на поверхности пор, и это выглядит скорее абсорбцией, нежели адсорбцией, хотя и не является таковой.

На установке получения пара-ксилола используют колонну или слой молекулярных сит. Смесь пара— и метаксилолов пропускают сквозь этот слой. На первых порах поток, выходящий из слоя (называемый эфлюент), содержит очень мало молекул пара-ксилола, так как они в основном оседают на ситах. Постепенно поры молекулярных сит заполняются, и молекулы пара-ксилола проскальзывают мимо них. поэтому содержание пара-ксилола в эфлюенте возрастает. В какой-то момент процесс останавливают, и через слой в обратном направлении пропускают жидкость для удаления молекул пара-ксилола. Процесс очистки молекулярных сит от пара-ксилола называется десорбцией, а жидкость, смывающая пара-ксилол, — десорбентом. Десорбент подбирают таким образом, чтобы его можно было легко отделить от пара-ксилола в ректификационной колонне.

После десорбции слой молекулярных сит нагревают, чтобы удалить весь десорбент и оставшийся пара-ксилол, и система готова к повторению цикла. По этой технологии пара-ксилол получается с чистотой около 99,5%. В настоящее время процесс адсорбции имеет некоторое экономическое преимущество по сравнению с криогенной кристаллизацией, что связано в основном с затратами на топливо и эксплуатацию установки.

Области применения ксилолов

Состав смеси ксилолов зависит от режима каталитического риформинга на нефтеперерабатывающем заводе и от использованного сорта сырой нефти и нафты. Как правило, выход смеси ксилолов и этилбензола выше, чем суммарный выход бензола и толуола. Стандартное соотношение таково:

Этилбензол 10—15 %

пара—Ксилол 17—20%

мета—Ксилол 46—52%

орто-Ксилол 18—24%

Промышленность выпускает смесь ксилолов для нитрования с температурами кипения в пределах от ±3 до

±10°F (от ±1,5 до ±5,5°C) в зависимости от заданного углеводородного состава. Чистота орто-, мета- и пара-ксилолов — часто всего лишь предмет договоренности между покупателем и продавцом. Индивидуальный этилбензол, как правило, не выпускается как товарный продукт. Его основная роль в нефтехимии сводится к тому, что он является промежуточным продуктом в производстве стирола из бензола и этилена.

Смесь ксилолов используется для повышения октановых чисел бензина, в качестве растворителя для промышленных нужд, особенно в процессах очистки. Намного больший интерес промышленность проявляет к индивидуальным изомерам ксилола. пара—Ксилол, наиболее важный из изомеров, используется преимущественно для производства терефталевой кислоты и диметилтерефталата, которые, в свою очередь, превращают в полиэфирные пластмассы и волокна (лавсан, дакрон, пленки типа милар, а также в такую готовую продукцию, как пластиковые бутылки). Орто-Ксилол используется для получения фталевого ангидрида, который применяется в производстве полиэфирных и алкидных полимеров, а также пластификаторов для поливинилхлорида. мета—Ксилол используют в ограниченных

количествах для производства изофгалевой кислоты — мономера, необходимого для получения теплостойкого полиимида, полиэфира и алкидных смол. мета—Ксилол обычно получается в больших количествах, чем требуется, поэтому часть его поступает на установки изомеризации для переработки в орто— и пара—ксилолы.

Ксилолы горючи, и при их транспортировке следует соблюдать те же правила, что и в случае бензола и толуола (цистерны, автоцистерны, баржи, танкеры). Транспортирование по трубопроводам ограничено, поскольку токсикологические проблемы предписывают транспортировку в закрытых системах, так же как для бензола и толуола.

Резюме

Толуол ($C_6H_5CH_3$) и ксилолы ($C_6H_4(CH_3)_2$) представляют собой бензольные кольца, в которых один или два атома водорода заменены на метильные группы ($-CH_3$). (в молекуле толуола содержится одна метильная группа, а в молекулах ксилола —— две.) Источники всех трех углеводородов группы БТК одинаковы: это сырая нефть, каталитический риформинг, крекинг тяжелых жидкостей в процессе производства олефинов и (в меньшей степени) производство кокса на сталеплавильных заводах.

Соединения группы БТК выделяют на установке экстракции. Толуол и ксилолы разделяют уникальными методами. Толуол обычно отделяют азеотропной перегонкой с использованием сорастворителей. Отделение пара—ксилола чаще всего достигается с помощью адсорбции с использованием молекулярных сит или криогенной кристаллизацией.

Все углеводороды группы БТК представляют собой высокооктановые компоненты бензина. Толуол используется и нефтехимии как сырье для производства полиуретана; пара-ксилол и орто-ксилол применяются в производстве полиэфирных волокон и пластмасс, алкидных смол и пластификаторов.