

Глава IV

Циклогексан

В нефтехимическом бизнесе есть много парадоксов. В самом деле, одни компании используют циклогексан для производства бензола, а другие применяют бензол для производства циклогексана. Эта глава посвящена второму случаю.

Интерес к Циклогексану возник в 1938 г. в связи с разработкой нейлона фирмой DuPont, которая предложила использовать циклогексан как предпочтительное сырье. После Второй мировой войны производство нейлона некоторое время возрастало на 100% в год, так что циклогексана, содержащегося в сырой нефти, вскоре стало недостаточно. Стандартная сырая нефть, которая поступала в то время на нефтеперерабатывающие заводы в США, содержала <1% циклогексана. Более того, поскольку в результате перегонки сырой нефти циклогексан оказывался в нефти, его отправляли на каталитический риформинг, где перерабатывали в бензол. И впоследствии, при том что множество других веществ также превращалось в бензол в результате каталитического риформинга, бензол стал хорошим источником циклогексана.

Форма молекулы бензола как раз подходит для превращения его в циклогексан (рис. 4.1), но атомов водорода у него слишком мало. Таким образом, установка по производству циклогексана — это фактически реактор, в котором молекулы бензола гидрируются (присоединяют водород) в присутствии катализатора. В наши дни этот процесс дает около 90% всего циклогексана.

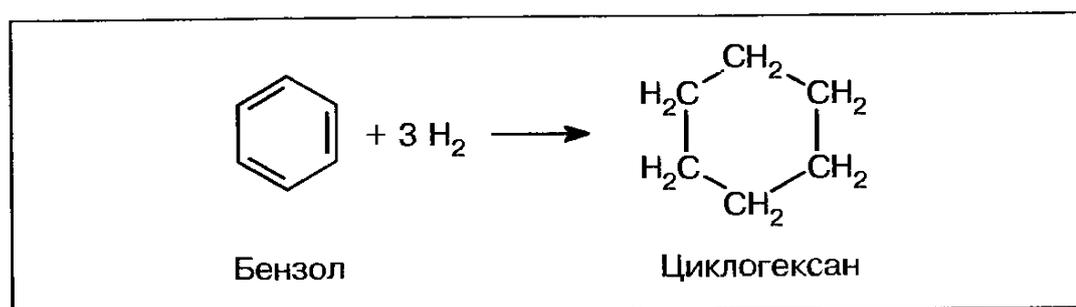


Рисунок 4.1. – Гидрирование бензола в циклогексан

Вспомните, что двойные связи в молекуле бензола чередуются, поэтому прибавление одного атома водорода к любому из атомов углерода немедленно «распространится» по всему бензольному кольцу, так что каждый атом углерода получит атом водорода. Гидрирование не идет просто при повышенном давлении и нагревании, необходимо присутствие катализатора. К счастью, для этой цели пригодны некоторые металлы — платина, палладий,

никель и хром. Первые два обладают высокой активностью, в их присутствии гидрирование проходит при комнатной температуре и при давлении всего 15-20 psi (1,05-1,45 атм). Но, увы, платина и палладий — металлы дорогостоящие, поэтому в большинстве промышленных процессов используют никель или хром. При их применении требуются более высокие температуры и давления, что увеличивает энергозатраты, но сами катализаторы обходятся дешевле.

Сера и монооксид углерода являются убийцами (буквально) по отношению к катализаторам гидрирования. Они отравляют катализаторы, т.е. делают их полностью неэффективными. При этом небольшое количество серы часто содержится в бензоле, направляемом на гидрирование, а оксид углерода присутствует в подаваемом в реактор водороде. Для защиты катализатора нужно либо обрабатывать сырье и/или водород перед процессом, либо использовать в качестве катализатора металл, устойчивый к воздействию серы, например, олово, титан или молибден.

С экономической точки зрения это означает либо затраты на установку дополнительного узла очистки с учетом расходов на его эксплуатацию, либо затраты на катализатор с учетом его стоимости, активности и частоты замены. Обычно выбирают второй вариант.

Технологическая схема

Установка гидрирования бензола показана на рис. 4.2. Основная часть установки включает ряд из трех или четырех реакторов и узел разделения, который располагается после них. Реакторы представляют собой сосуды, заполненные катализатором в виде таблеток из древесного угля или оксида алюминия, покрытых одним из вышеперечисленных металлов. Катализатор размещается достаточно свободно — так, чтобы сырье могло проходить через него сверху вниз.

В непрерывный процесс, проиллюстрированный на рис. 4.2, поступает смесь бензола, циклогексана и водорода, нагретая до 400°F (около 200°C) под давлением 400 psi (28 атм); она подается в первый реактор. Соотношение компонентов сырья зависит от используемого катализатора. При прохождении первого реактора около 95% бензола превращается в циклогексан.

Большая часть реакций гидрирования, в том числе и эта, являются экзотермическими, т.е. протекают с выделением тепла. Чтобы свести к минимуму количество побочных продуктов, которые могут при этом получиться, необходим жесткий температурный контроль. Когда сырье проходит через реактор, температура повышается на 50°F (28°C). Поэтому поток из реактора снова охлаждается до 400°F (около 200°C) в

теплообменнике. Следующий шаг – добавление дополнительного количества бензола, хотя его доля во втором реакторе (и далее во всех последующих) уменьшается. Идет такой же процесс гидрирования, сопровождающийся экзотермическим эффектом; и поток, выходящий из второго реактора, необходимо снова охладить в теплообменнике до исходной температуры, прежде чем отправить его в очередной реактор.

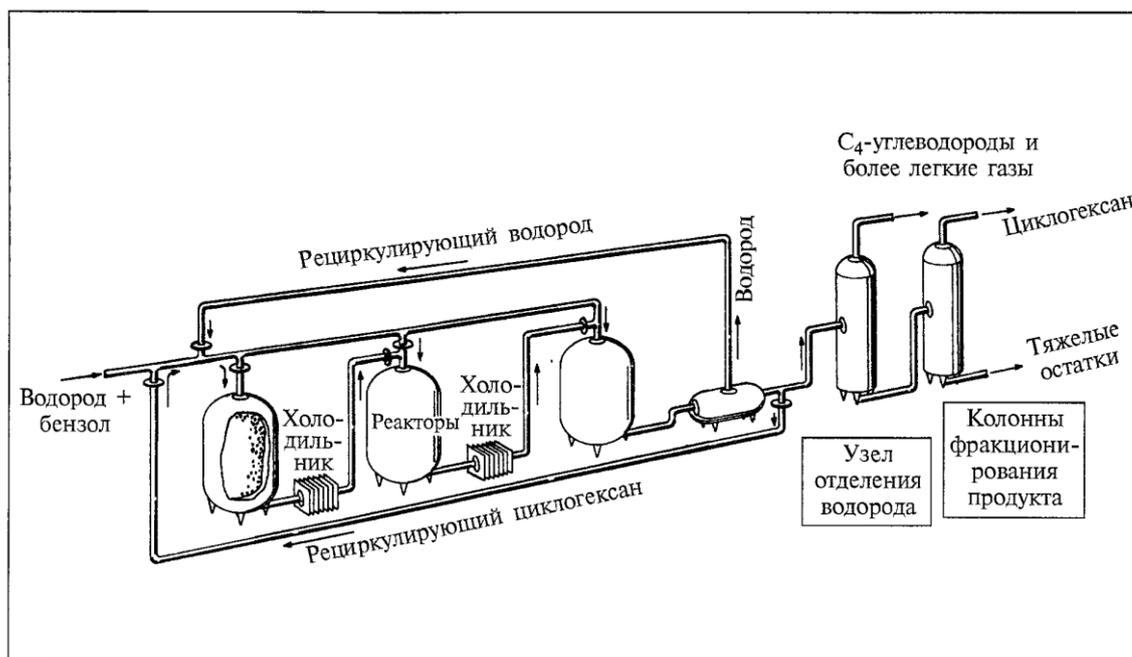


Рисунок 4.2. – Установка для производства циклогексана

Общая степень превращения бензола в Циклогексан составляет почти 100%, однако поток, выходящий из последнего реактора, все еще содержит много водорода. Чтобы облегчить реакцию гидрирования, обычно используют избыток водорода. Поток попадает в испарительный барабан, где водород отделяют от смеси при пониженном давлении и возвращают в процесс. В качестве последней стадии очистки циклогексана поток фракционируют (так как условия реакции невозможно контролировать идеально, в продукт попадает некоторое количество бензольного сырья, и примеси, изначально присутствующие в бензоле, превращаются в различные побочные продукты, чаще всего в бутан и более легкие газы, которые должны быть отделены в процессе перегонки).

Поток циклогексана также возвращается в процесс, где играет важную роль. Он работает как теплоотвод (или как губка), смягчая экзотермический эффект реакции гидрирования и снижая температуру. При температурах выше 450°F (230°C) скорость разложения бензола на вышеупомянутые легкие фракции быстро возрастает.

Материальный баланс	
Сырье	Масса, фунты
Бензол	944
Водород	65
Катализатор	—
Продукт	
Циклогексан	1000
Легкие фракции	9

В общем, ключевыми переменными параметрами этого процесса являются температурный режим, избыток водорода и активность катализатора. Степень превращения составляет 99,5%.

Технические аспекты

Циклогексан — бесцветная нерастворимая в воде и некоррозионная жидкость, имеющая острый запах. Он горюч, как и любой другой продукт, получаемый из нефти; его транспортируют в цистернах, автоцистернах, баржах и металлических бочках, на которых должна быть красная метка, принятая для горючих жидкостей. Промышленность выпускает циклогексан марки технический (чистота 95% или 99%) и циклогексан—растворитель (чистота не менее 85%).

Свойства циклогексана

Температура замерзания 43,7°F (6,5°C)

Температура кипения 177,3°F (80,7°C)

Относительная плотность 0,7786 (легче воды)

Удельный вес 6,54 фунт/гал

Области применения циклогексана

В сущности, весь циклогексан используется для производства трех промежуточных продуктов: капролактама, адипиновой кислоты и гексаметилендиамина — сырья для получения синтетических волокон нейлон—6 и нейлон—66, а также смол. Рынок нейлоновых волокон включает хорошо знакомые всем вещи — чулочные изделия, обивочные материалы, ковры и корды шин. Нейлоновые смолы — это технические пластмассы, широко используемые в производстве шестеренок, шайб и других подобных деталей, где важны экономические показатели, прочность и наличие поверхности с минимальной силой трения. Другие области применения

циклогексана — промышленные процессы, требующие участия растворителя, такие как растворение жиров, масел, резины. Кроме того, он используется для удаления краски.

Резюме

Циклогексан (C_6H_{12}) — это цикл из шести атомов углерода, у каждого из которых находится по два атома водорода. Он схож с бензолом, но в нем нет двойных связей. Бензол служит сырьем для производства циклогексана, которое основывается на процессе гидрирования (присоединения водорода).

При комнатной температуре циклогексан представляет собой бесцветную жидкость. Он используется в основном как сырье для получения нейлона—6 и нейлона-66.