

Семейство C₄-углеводородов

Углеводороды, содержащие четыре атома углерода (C₄-углеводороды), впервые привлекли серьезное внимание после разработки процессов промышленного крекинга. Когда каталитический крекинг получил широкое распространение, нефтяники столкнулись с проблемой ежедневной утилизации нескольких тысяч баррелей продукта, состоящего из бутана, бутенов и небольшого количества бутадиена. На первых порах весь этот продукт сжигали в топливной системе нефтеперерабатывающего завода. После появления установок алкилирования большую часть бутенов стали перерабатывать в алкилат — компонент бензина с высоким октановым числом.

Во время Второй мировой войны японцы перекрыли доступ США к источникам натурального каучука и тем самым обусловили стратегическую необходимость для американцев разрабатывать и расширять производство синтетического каучука. Непосредственным источником бутадиена — основного сырья для производства синтетического каучука — оказался поток C₄-углеводородов с крекинг-установок. По счастливой случайности, выработка этой группы углеводородов резко возросла в результате расширения мощностей каталитического крекинга для увеличения выпуска бензина, столь необходимого в военное время. Помимо этого, бутадиен получали дегидрированием бутана и бутена.

В 1950-е годы заводы по производству олефинов, где осуществлялся крекинг пропана и бутана, также начали производить небольшое количество C₄-углеводородов. Позднее, в 1960-е и 1970-е годы, когда олефиновые заводы стали использовать в качестве сырья нефть и газойль, они уже могли соперничать по объему производимых C₄-углеводородов с нефтеперерабатывающими заводами.

Стандартная смесь C₄-углеводородов, выходящая с установки крекинга (пиролиза) нефти или газойля, как это показано на рис. 5.4 в предыдущей главе, может иметь следующий состав:

Изобутан	5%
и-Бутан	5%
Бутадиен	42%
Изобутилен	18%
Бутен-1	18%
Бутен-2	12%

Бутен-1 и бутен-2 в нефтепереработке называют нормальными бутенами (н-бутенами). Химические названия «бутен-1» и «бутен-2» более конкретны. Если вы рассмотрите структуры в табл. 6.1, то обнаружите, что различие между этими двумя н-бутенами состоит в положении двойной связи. У бутена-1 она находится на конце молекулы, а у бутена-2 — в середине. Кроме того, (чтобы еще больше все усложнить), существует два вида бутена-2 — цис-бутен-2 и транс-бутен-2. В транс-изомере метальные группы расположены напротив друг друга, по обе стороны от «загородки», а в цис-изомере они находятся по одну сторону, одна за другой. Это различие не является чисто символическим; оно определяет и физические свойства, и химическое поведение вещества. Например, обратите внимание на то, что температуры кипения изомеров, приведенные в табл. 6.1, различаются, и это помогает разделить данные соединения. Ниже мы рассмотрим разные области применения изомеров бутена, которые являются следствием их неодинакового химического поведения.

Структурное различие между бутадиеном-1,2 и бутадиеном-1,3 вполне очевидно (см. табл. 6.1), но в большинстве случаев смесь бутадиенов содержит преимущественно бутадиен-1,3, поэтому мы не будем уделять внимание разнице между этими двумя молекулами.

Таблица 6.1. C₄-Углеводороды

Структура	Название	Температура кипения, °F (°C)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	Изобутан	10,9 (−11,7)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	Изобутилен	19,6 (−6,9)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Бутен-1	20,7 (−6,3)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	Бутадиен-1,2	51,4 (10,8)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Бутадиен-1,3	24,1 (−4,4)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	<i>n</i> -Бутан	31,1 (−0,5)
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	<i>транс</i> -Бутен-2	33,6 (0,9)
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	<i>цис</i> -Бутен-2	38,7 (3,7)

Технологическая схема

Существует примерно десяток различных вариантов дальнейшего пути смеси C₄-углеводородов на нефтехимическом заводе. Они показаны на рис. 6.1. Обычное фракционирование здесь не подходит из-за того, что температуры кипения соединений слишком близки. Как правило, первым шагом является выделение бутадиенов экстрактивной перегонкой вроде той, что описана в главе III.

Наиболее химически активным из изомеров бутена является изобутилен. Если стоит задача выделить изобутилен из смеси C₄-углеводородов, его можно ввести в реакцию с метанолом (CH₃OH), которая дает метил - *трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), или в реакцию с водой, приводящую к образованию *трет*-бутилового спирта (ТБС), а кроме того, подвергнуть полимеризации или экстракции растворителем. После этого селективной адсорбцией или

перегонкой можно отделить бутен-1. Таким образом, остаются бутен-2, изобутан и н-бутан, которые используются без разделения как сырье для установки алкилирования.

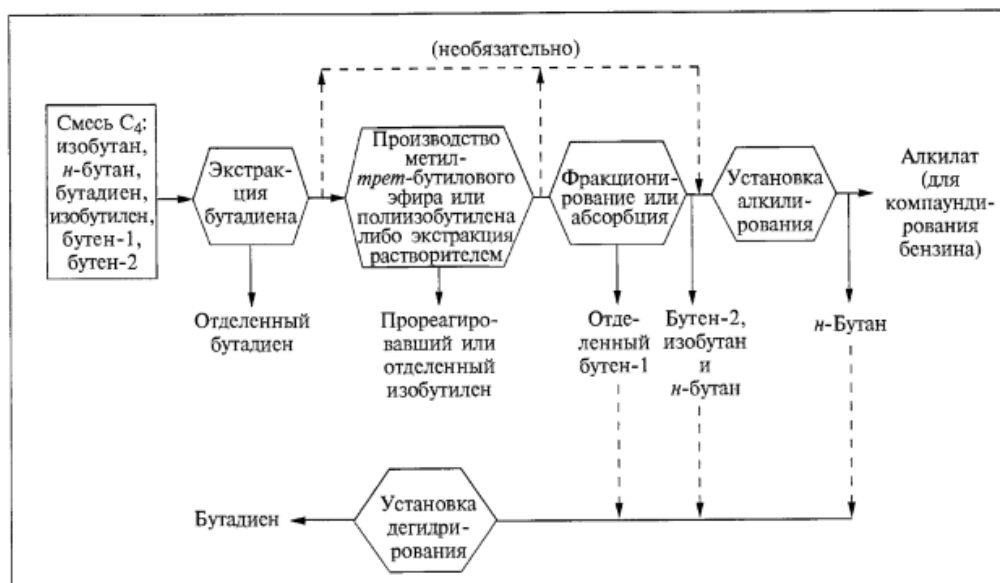


Рис. 6.1. Типичная схема переработки C₄-углеводородов

Полный комплекс установок, показанных на рис. 6.1, имеется далеко не на каждом химическом заводе. Технологические схемы заводов различаются: на одних бутены превращают в бутадиен, на других бутадиен получают иными способами. Чтобы рассортировать возможные варианты, рассмотрим все компоненты по отдельности.

Бутадиен

Бутадиен преимущественно используется как сырье для синтетического каучука, эластомеров и волокон. В настоящее время он приобрел значимость не только как базовый продукт нефтехимии, но и как товарный продукт. При комнатной температуре бутадиен представляет собой бесцветный газ; обычно он содержится под давлением или охлаждается до жидкого состояния.

Основное количество бутадиена поступает с олефиновых заводов просто потому, что бутадиен получается вместе с другими олефинами. Нет особой необходимости решать, производить его или нет: он просто образуется, хотя и в малых количествах по сравнению с этиленом и пропиленом. Крекинг этана

дает один фунт бутадиена на каждые 45 фунтов этилена; при крекинге тяжелых жидкостей, нефти и газойля, один фунт бутадиена образуется на каждые 7 фунтов этилена. Поскольку доля крекинга тяжелых жидкостей возросла, в США около 75% бутадиена производится на олефиновых заводах.

При необходимости дополнительные количества бутадиена получают специально каталитическим дегидрированием бутана или бутена.

Процессы

Процессы, разработанные для получения бутадиена как целевого продукта, — это дегидрирование бутана или бутена, а также выделение бутадиена.

Дегидрирование. Бутадиен получают из бутана и бутена, пропуская сырье над катализатором при 1200°F (650°C) и пониженном давлении. В зависимости от используемого сырья, бутена (C₄H₈) или бутана (C₄H₁₀), для того чтобы образовалась молекула бутадиена должны отщепиться два или четыре атома водорода.

В качестве катализаторов дегидрирования применяют оксиды или фосфаты металлов: оксид железа(III), оксид хрома(III) или фосфат кальция и никеля. После одного прохода через реактор эфлюент обычно направляют на экстрактивную перегонку.

Выделение. Растворитель, используемый в процессе экстрактивной перегонки для отделения бутадиена от смеси C₄-углеводородов, подбирают так, чтобы он предпочтительно растворял бутадиен. Поток C₄-углеводородов поступает в центральную часть колонны фракционирования, а высококипящий растворитель подается сверху и при движении сверху вниз вбирает в себя бутадиен из паров C₄-углеводородов, которые поднимаются по колонне вверх. Растворитель вместе с бутадиеном выходит снизу колонны, и они могут быть легко разделены во второй колонне. В качестве высококипящих растворителей чаще всего используют N-метилпирролидон (N-МП) и диметилформамид (ДМФА).

Области применения бутадиена

Благодаря наличию двух двойных связей в молекуле, бутадиен очень реакционноспособен. Он легко образует полимеры. При полимеризации индивидуального бутадиена получается полибутадиен. Если его использовать в смеси с другим мономером, то можно получить бутадиенстирольный каучук (БСК), полихлоропреновый и нитрильный каучуки. Все это виды синтетического каучука, и на долю их производства приходится 70% от общего объема потребляемого бутадиена. Каучуки в основном используются в производстве автомобилей — это шины для легковых машин и грузовиков, шланги, сальники, изолирующие прокладки.

«Не резиновые» области применения бутадиена включают получение адипонитрила и гексаметилендиамина — материалов для производства нейлона-66 (который используется главным образом для изготовления ковров). Кроме того, это бутадиенстирольные латексы для покрытия бумаги и изготовления основы ковров, а также акрилонитрил-бутадиен-стирольные (АБС) смолы для пластиковых труб, деталей автомобилей и различных бытовых приборов.

Изобутилен

Изобутилен, находящийся в смеси C₄-углеводородов, может быть направлен на установку для производства МТБЭ, на полимеризацию, на экстракцию или на установку алкилирования нефтеперерабатывающего завода. При первых способах нацелены на извлечение изобутилена из смеси C₄-углеводородов; четвертый же осуществляется "по умолчанию". Изобутилен так же, как нормальные бутены, используется в производстве товарного бензина.

Получение МТБЭ. Основная область применения изобутилена как

отдельного нефтехимического продукта — это получение МТБЭ — компонента бензина, обладающего двумя ценными свойствами. Во-первых, он имеет высокое октановое число, а во-вторых, в его молекуле содержится атом кислорода. Уже первого свойства было бы достаточно, чтобы начать производство МТБЭ, а привлекательность второго свойства постоянно возрастает в связи с проблемами защиты окружающей среды. Присутствие кислорода в молекуле содействует безозоновому сгоранию бензина в двигателе автомобиля, что исключает появление веществ, загрязняющих атмосферу.

Процесс получения МТБЭ привлекателен также по той причине, что на установку может быть направлен весь поток C_4 -углеводородов, при этом изобутилен избирательно вступает в реакцию.

Полимеризация. В процессе полимеризации изобутилен также селективно извлекается из потока C_4 -углеводородов. Полиизобутилены обычно используют как присадки, улучшающие индекс вязкости смазочных масел, и как изолирующие и герметизирующие вещества. Некоторые полиизобутилены с низкой молекулярной массой пригодны для применения в строительстве, так как они не затвердевают. Эти вещества остаются вязкими жидкостями и при смешении в нужных пропорциях с наполнителями типа глины становятся клейкими материалами, которые могут использоваться в качестве замазки.

Экстракция растворителями. Чистый изобутилен, полученный в результате экстракции растворителем, используется на месте или становится товарным реагентом. Помимо только что упомянутого процесса полимеризации в полиизобутилен, изобутилен может быть направлен на получение бутилового каучука, алкилированной ароматики, оксоспиртов, трет-бутилового спирта, ди- и триизо-бутиленов, а также метилметакрилата.

Процессы

На установке для производства МТБЭ изобутилен избирательно реагирует с метанолом над катализатором с образованием метил-трет-бутилового эфира, как показано на рис. 6.2.

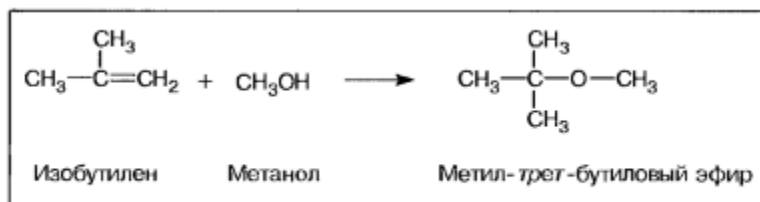


Рис. 6.2. Получение МТБЭ

Процесс проводят в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Реакция является экзотермической, поэтому охлаждающие змеевики должны непрерывно отводить тепло из реактора. Реакционная смесь, содержащая непрореагировавшее сырье и МТБЭ, разделяется на рециркулят и продукт.

Полимеризация — это низкотемпературная каталитическая реакция. Тип получающегося полимера сильно зависит от температуры реакции. При низких температурах образуются полимеры с небольшой молекулярной массой — те, что используются в производстве изолирующих материалов и как «индексные» присадки, повышающие индекс вязкости моторных масел.

Экстракция холодной серной кислотой дает возможность получить изобутилен высокой степени чистоты. Здесь существует одна проблема: если в потоке остался бутадиен, то в присутствии серной кислоты он будет полимеризоваться. Если же бутадиен был сначала отделен, но можно получить изобутилен с чистотой 99% и выше.

Бутен-1

Спрос на бутен-1 высокой степени чистоты (чистый для полимеризации) быстро возрос в 1970-е годы. Ранее бутен-1 широко применялся как сомономер в паре с этиленом для производства полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Однако быстрый рост производства линейного

полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) в 1970-е годы привел к тому, что спрос на бутен-1 повысился за 15 лет с 10 млн до 500 млн фунтов в год.

Другие, менее важные, области применения бутена-1. — получение вторичного бутилового спирта, малеинового ангидрида (МА), полибутилена для использования в трубопроводах, а также бутиленоксида.

Из-за близости температур кипения бутадиена-1, 3, изобутилена и бутена-1 невозможно получить бутен-1 высокой степени чистоты без предварительного отделения двух других компонентов описанными выше методами (но не перегонкой). После этого бутен-1 необходимо отделить от других оставшихся в смеси C_4 -углеводородов, но теперь это уже можно сделать фракционированием. Тем не менее это довольно дорогое мероприятие, так как температуры кипения изобутана, н-бутана и бутена-2 не так уж сильно различаются. Более эффективным способом представляется адсорбция молекулярными ситами.

Процессы

Области применения бутена-1 обычно требуют, чтобы содержание изобутилена и бутадиена в нем было очень низким. Иногда установка для производства МТБЭ имеет дополнительный реактор, в котором содержание изобутилена снижается с обычных 2,0 до 0,2%. Небольшие количества бутадиена удаляют обработкой смеси водородом над катализатором; при этом бутадиен превращается в бутен-2 и, возможно, в небольшое количество бутана.

Перегонка. Отделение бутена-1 перегонкой — сложный процесс. Для этого необходима колонна с более чем 100 тарелками, работающими с коэффициентом орошения, равным 150: 1 (это термин инженеров-химиков, служащий для обозначения очень высокой ректификационной колонны с многократной рециркуляцией, очень энергоемкой).

Адсорбция. Другая технология — избирательная адсорбция. Использование молекулярных сит было рассмотрено в главе III. Молекулярные сита — это, как вы, конечно, помните, материал с миллионами пор одного размера и формы. В данном случае используют сита, в порах которых помещаются только молекулы бутена-1.

Этот процесс организован циклично. Сначала поток C_4 -углеводородов поступает в реактор, набитый молекулярными ситами. Молекулы бутена-1 начинают заполнять поры. Через некоторое время, когда поры заполнены, подачу сырья прекращают. Через реактор в обратном направлении пропускают другую жидкость — десорбент, и бутен-1 вымывается из пор. Десорбент подбирают таким образом, чтобы после того, как он заберет бутен-1 с молекулярных сит, его можно было легко отделить от бутена-1 фракционированием. Таким образом, ключевым фактором является температура кипения десорбента, которая должна сильно отличаться от температуры кипения бутена-1. Пригодны любые обычные углеводороды, удовлетворяющие этому критерию.

Бутен-2

В конце пути, когда все ценные продукты, которые кому-либо были нужны, уже отделены, стоит установка алкилирования. Именно туда поступает большая часть бутена-2, так как химических способов применения этого соединения известно немного. Единственное положительное свойство бутена-2 — это то, что он образует более ценный (более высокооктановый) алкилат, чем бутен-1.

Алкилирование. Термин алкилирование обычно относится к присоединению олефина к углеводороду с разветвленной цепью. На установке алкилирования нефтеперерабатывающего завода роль разветвленного углеводорода играет изобутан, а в качестве олефинов выступают пропилен и бутены. В итоге образуется разветвленный C_7 - или C_8 -углеводород с

хорошими свойствами компонента бензина, который называется алкилат. Алкилирование изобутана изобутиленом дает изооктан, имеющий октановое число, равное 100. Это не простое совпадение, так как именно чистый изооктан изначально использовался для установления шкалы октановых чисел.

Процесс

Смешанный поток C_4 - или C_3 -углеводородов поступает в реактор одновременно с избытком изобутана (взятым в соотношении приблизительно 12 : 1). В реакторах находится холодная серная или плавиковая кислота, которая играет роль катализатора. Энергичное перемешивание в сочетании с длительным пребыванием в реакторе (15— 20 мин) приводит к взаимодействию олефинов с изобутаном. Пропан и *n*-бутан, которые обычно присутствуют в смесях C_3 - и C_4 -углеводородов, остаются без изменения и просто проходят сквозь реактор. На выходе алкилат состава C_7 или C_8 легко отделяется перегонкой от пропана, *n*-бутана и непрореагировавшего изобутана, который возвращается в реактор. С точки зрения качества (октанового числа), алкилат, получаемый из бутенов, предпочтительнее, чем тот, который получают из пропилена.

Резюме

Семейство C_4 -углеводородов включает *n*-бутан и изобутан (C_4H_{10}), в молекулах которых имеются только простые связи $C—C$; *n*-бутены и изобутилен (C_4H_8), в молекулах которых есть одна двойная связь $C=C$, а также бутadiен (C_4H_6), содержащий две двойные связи. Химическая активность и разнообразие превращений этих трех групп соединений определяются именно количеством двойных связей.

Источники этих соединений различны. Бутаны содержатся в сырой

нефти и природном газе. Кроме того, они, как и олефины, образуются в различных процессах нефтепереработки и производства олефинов. Они могут быть разделены фракционированием, за исключением бутадиена, который обычно выделяют с помощью экстракции. При комнатной температуре все эти соединения представляют собой газы, поэтому их хранят и транспортируют в закрытых системах под давлением.

Бутаны используются как компоненты бензина. н-Бутан иногда служит сырьем для производства олефинов. Изобутан вместе с пропиленом и бутеном является сырьем для процесса алкилирования, в котором образуется алкилат, высокооктановый компонент бензина.

Бутен-1, нормальный бутен с двойной связью между концевым и вторым атомом углерода, используется как один из двух мономеров при производстве полиэтилена. Полибутилен и полиизобутилен — это полимеры. Бутадиен применяется для получения сложных полимеров, включая синтетические каучуки

