

Олефиновые углеводороды как сырье для органического синтеза. Реакции олефинов. Способы производства олефинов. Теоретические основы процессов крекинга и пиролиза

Лекция 4

Лектор: доцент. каф. НХТ, к.т.н. Давыдова О.В.

Олефины

Олефины (от лат. Oleum – масло) - ненасыщенные, ациклические углеводороды, содержащие одну двойную связь C=C.

Общая формула C_nH_{2n} .

В природе вследствие своей реакционной способности встречаются редко.

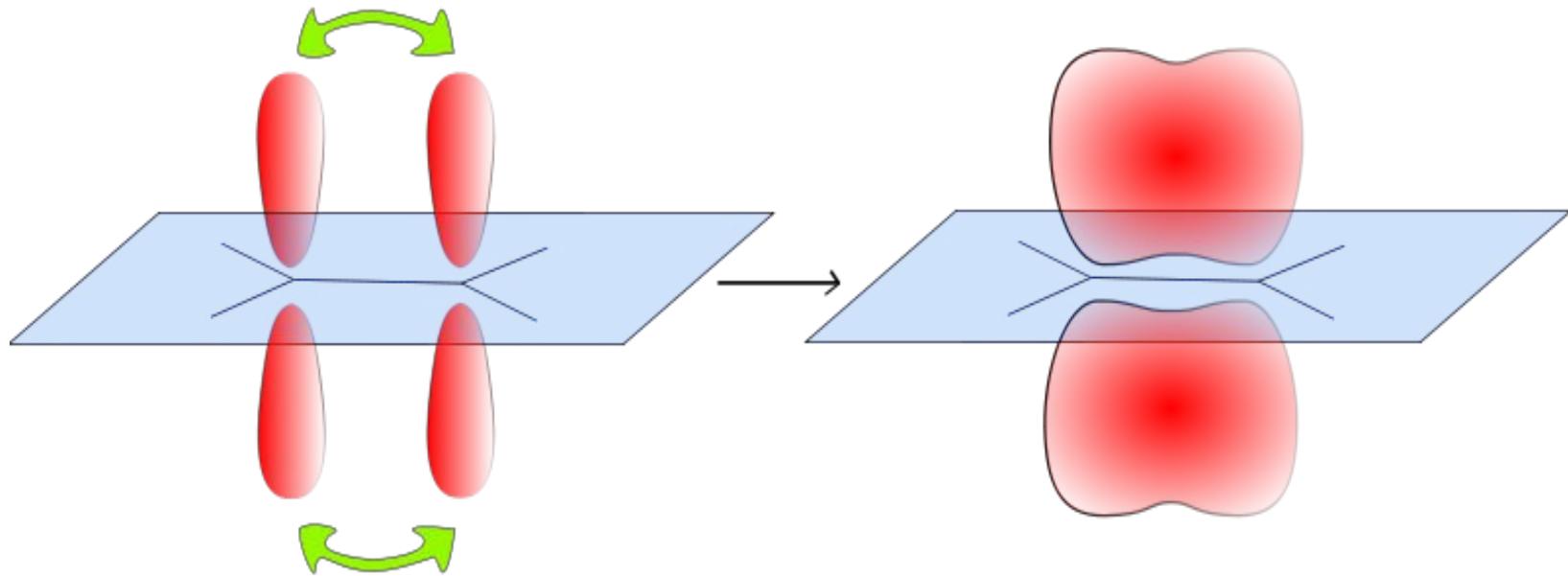


Схема образования связей в молекуле

Низшие олефины (C2-C5)

C_2-C_4 – газы, C_5H_{10} - жидкость

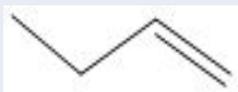
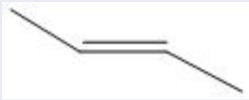
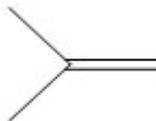
Этилен C_2H_4 сжижается при низких температурах и высоких давлениях при охлаждении аммиаком, **другие газообразные олефины** сжижаются под давлением при охлаждении водой.

Все **низшие олефины** дают с воздухом **взрывоопасные смеси**.

Токсичность близка к токсичности парафинов и вызывает наркотическое явление.

Важным отличием от парафинов является более **высокая растворимость** (в полярных жидкостях) и **способность сорбироваться** благодаря наличию ненасыщенных связей **C=C**.



Название	Формула	T конденсации	T критическая
Этилен		-103,7	9,9
Пропилен		-47,7	91,8
Бутен-1		-6,3	146,2
Цис-бутен-2		-3,7	157,0
Транс-бутен-2		+0,9	-
Изо-бутен		-7,0	144,7

Высшие олефины (C₆-C₁₈)

Жидкости, температура кипения зависит от количества углеродных атомов и строения цепи.

Олефин		Т. кипения, °С
Гексен	C ₆ H ₁₂	63,5
Гептен	C ₇ H ₁₄	93,8
Октен	C ₈ H ₁₆	121
Декан	C ₁₀ H ₂₀	170 -175
Додекан	C ₁₂ H ₂₄	213 – 218

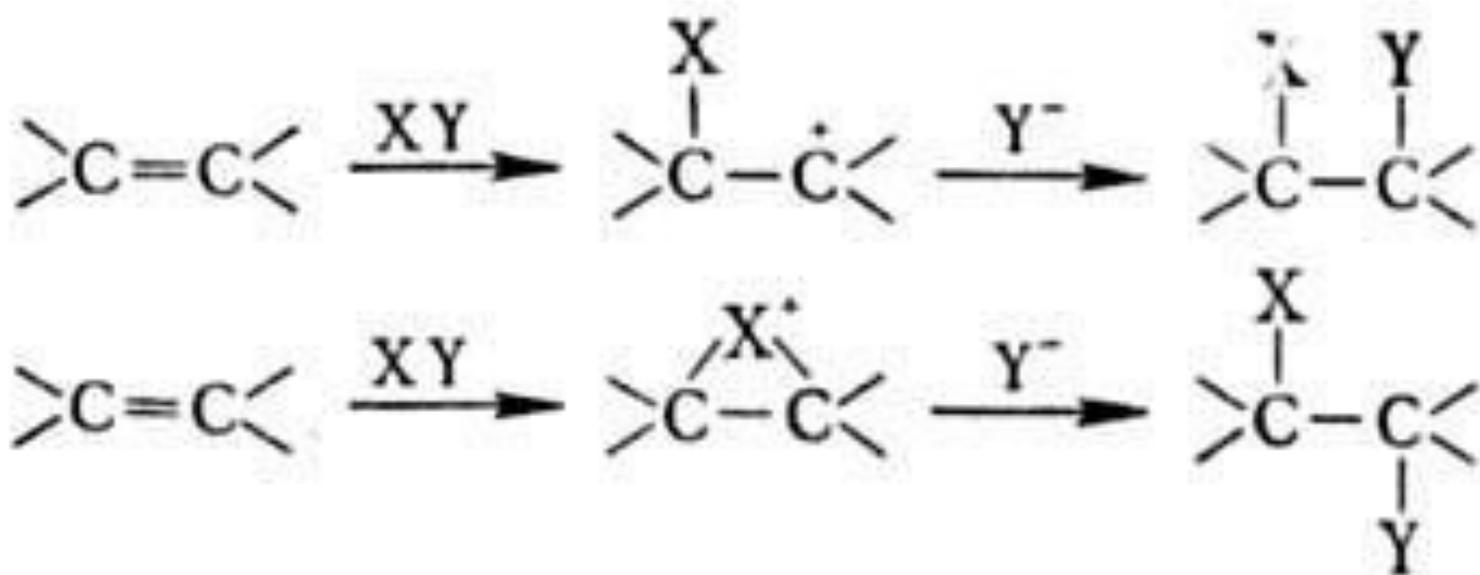


Из олефинов по масштабам потребления:
Этилен > пропилен > бутилен





Олефины – высоко реакционноспособные соединения. Наиболее характерны для них реакции **электрофильного присоединения по двойной связи**, протекающие, как правило, по бимолекулярному механизму через стадию образования карбокатиона или мостикового иона:

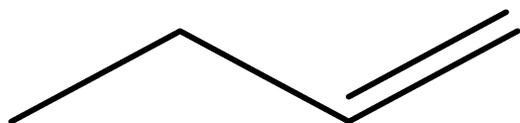


Присоединение электрофилов подчиняется **правилу Марковникова**. Наличие алкильных заместителей, стабилизирующих карбокатион, увеличивает реакционную способность олефинов.

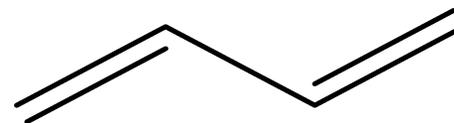


Гидрирование - присоединение H_2 к олефинам на гетерогенных катализаторах (металлические мелкодисперсные Ni, Pt, Pd), приводит к соответствующим алканам.

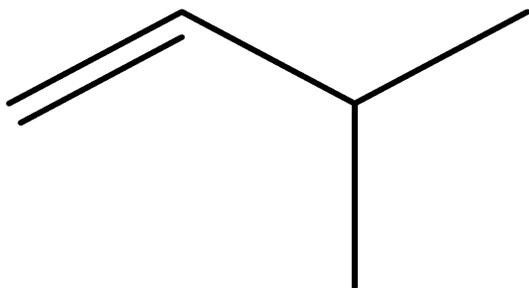
Дегидрирование – отщепление H_2 также протекает на гетерогенных катализаторах.



Бутен



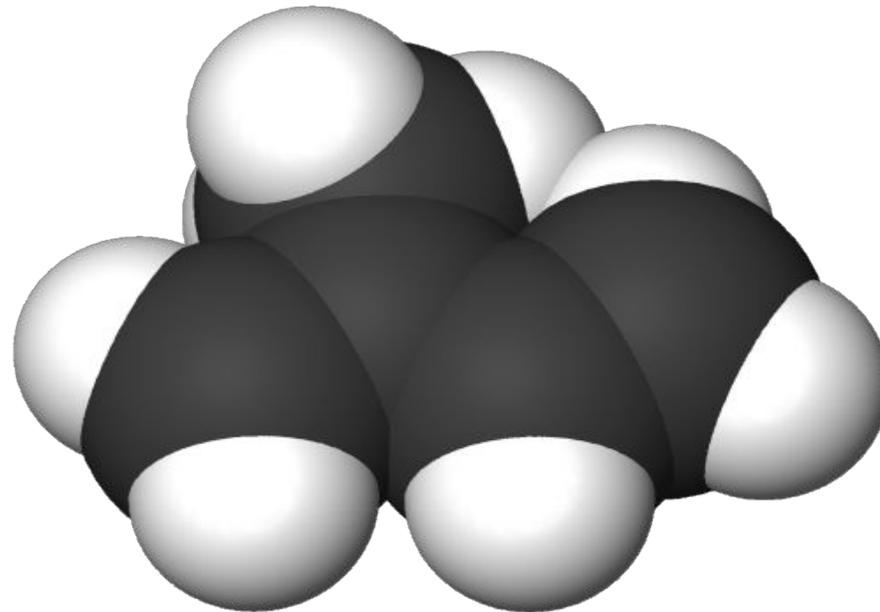
Бутадиен



Изопрен

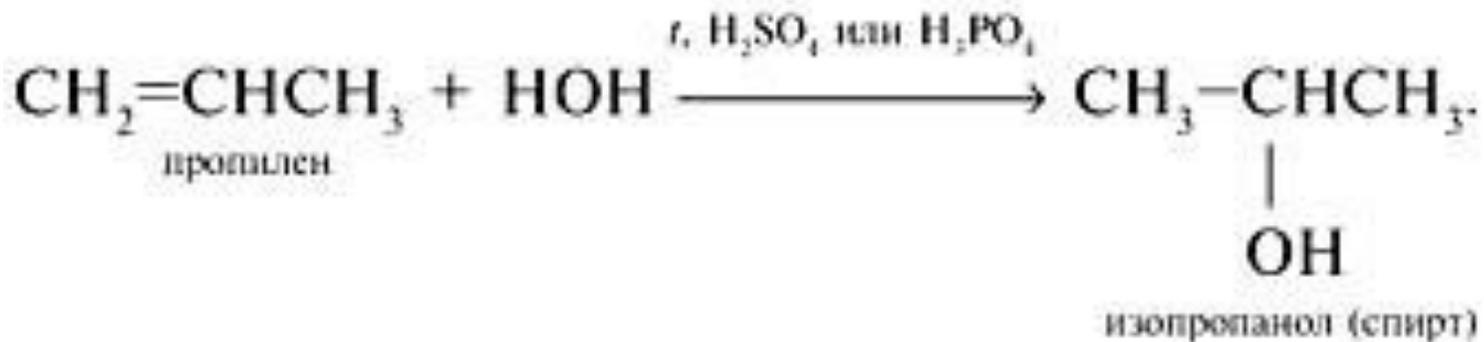


Изопрен наиболее часто встречающийся углеводород находящийся в теле человека. Оценочная скорость производства изопрена в теле человека 0.15 мк моль/кг/ч, эквивалентно приблизительно 17 мг для человека весом 70 кг. Изопрен так же встречается в низких концентрациях во многих видах пищи.



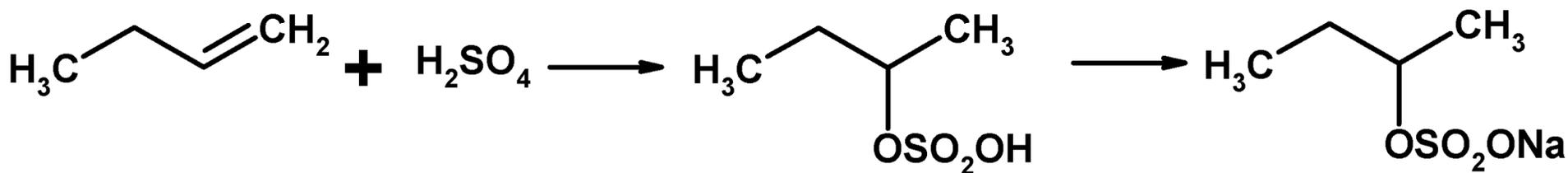
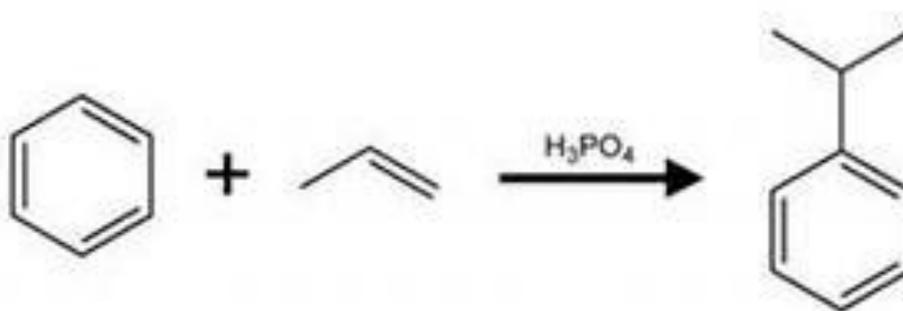
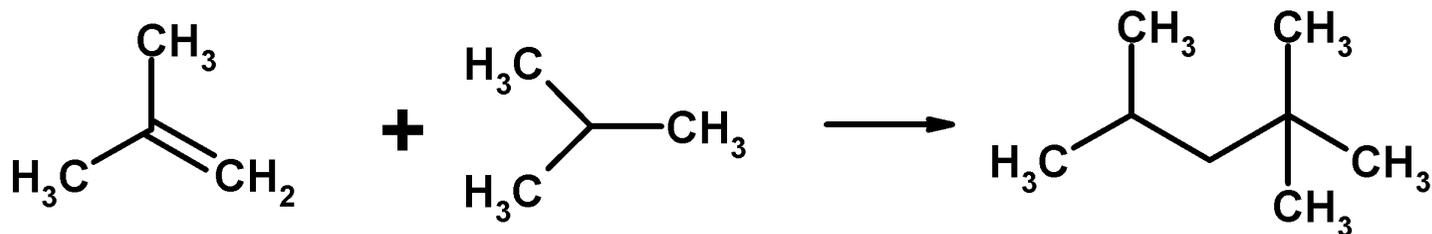


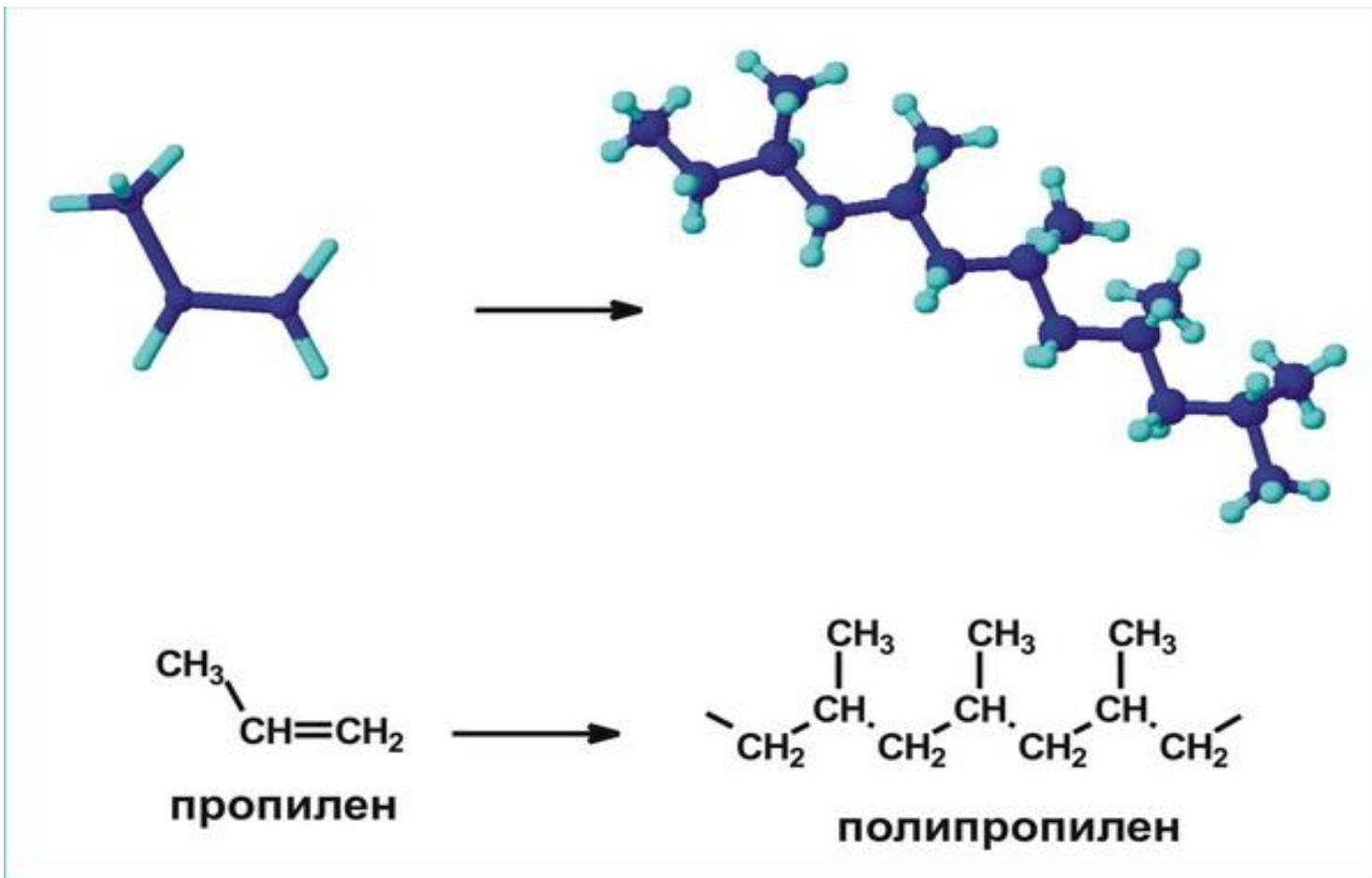
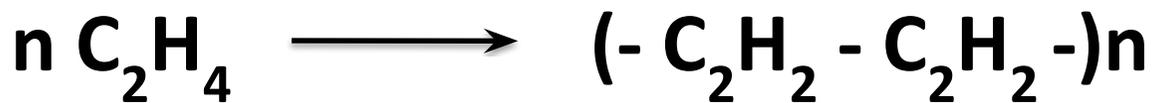
Гидратация - идет в присутствии кислотных катализаторов, например, H_2SO_4 . Так, в промышленности из **этилена** и **пропилена** получают **этиловый** и **изопропиловый спирты**.





В присутствии AlCl_3 , BF_3 , HF и др. кислотных катализаторов олефины способны алкилировать насыщенные углеводороды и бензол.





Главным методом получения олефинов в промышленности являются **процессы расщепления** нефтяных фракций или углеводородных газов.

Эти процессы можно разделить на две группы:

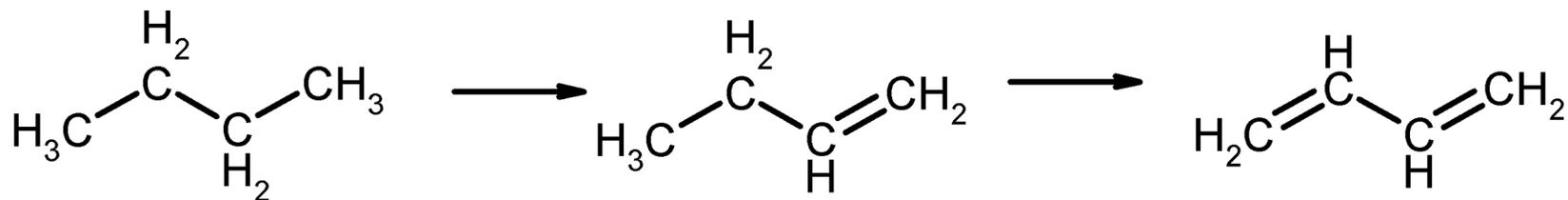
- ❖ **термические** (пиролиз и термический крекинг парафинов)
- ❖ **каталитические** (каталитический крекинг).

Первые осуществляют для целевого получения **олефинов**, а вторые – для производства **бензина**, а олефины получают как побочный продукт.

Кроме того, часть олефинов получают **дегидрированием соответствующих парафинов**, а некоторые олефины **реакциями их взаимного превращения** (олигомеризация и диспропорционирование).



Каталитическое дегидрирование парафинов



Кислотная полимеризация олефинов

А.М. Бутлеров впервые осуществил на H_2SO_4 , далее использовали HF , AlCl_3 , алюмосиликатные катализаторы.



Состав продукта регулируется степенью конверсии исходного олефина. Так при целевом получении тетрамера, димер и тример возвращают на повторную полимеризацию.

Для оценки возможных превращений углеводородов при переработке важную роль играет их **термодинамическая стабильность**.

Термодинамическая стабильность углеводородов разных классов при одинаковом числе углеродных атомов в молекуле понижается:

Парафины > нафтены > олефины > ароматика

Но с ростом температуры порядок изменяется на обратный:

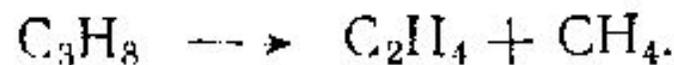
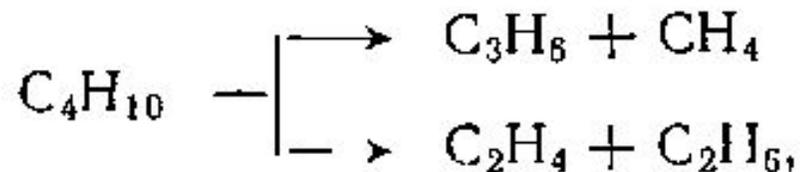
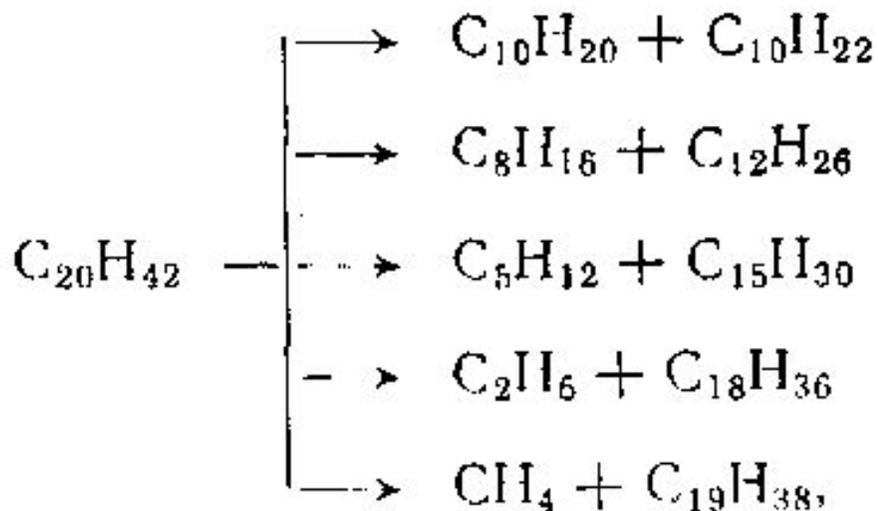
Ароматика > олефины > нафтены > парафины

Следовательно, при термическом воздействии на нефтепродукты следует ожидать изменения группового состава углеводородов.

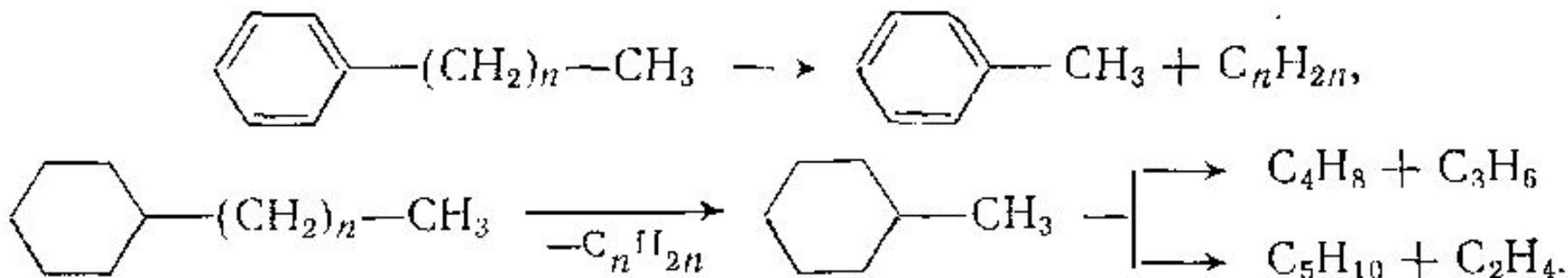
Процесс расщепления (крекинг) парафина может происходить с образованием молекул олефина и парафина с более короткой цепью, причем обратный процесс представляет собой алкилирование парафина олефином.

- Парафины $T < 330 \text{ }^{\circ}\text{C}$ расщепление термодинамически невозможно, может происходить лишь алкилирование.
 $T = 530 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше расщепление практически необратимо.
Высшие парафины более склонны к расщеплению, чем низшие.
- Олефины Расщепление при $T = 470-520 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Нафтенны Расщепление с образованием углеводородов с открытой цепью при $T = 380-430 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

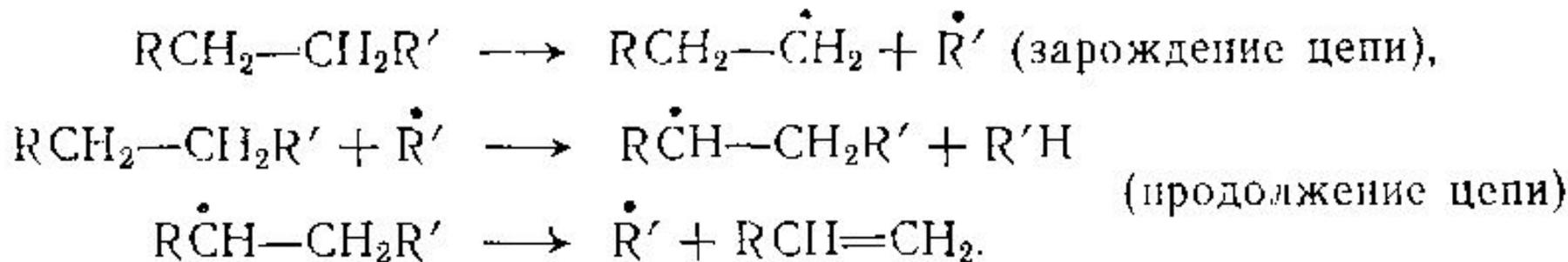
Наиболее важная реакция - расщепление по углеродным связям. В результате образуется смесь газообразных и жидких насыщенных и ненасыщенных углеводородов:



Циклические углеводороды, присутствующие в нефтепродуктах, при тех же условиях отщепляют боковые цепи, а нафтеновые кольца, кроме того, раскрываются с образованием олефинов:



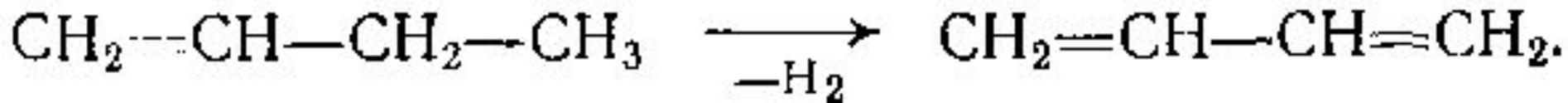
Все перечисленные реакции в отсутствие катализаторов протекают через образование свободных радикалов и имеют цепной характер :



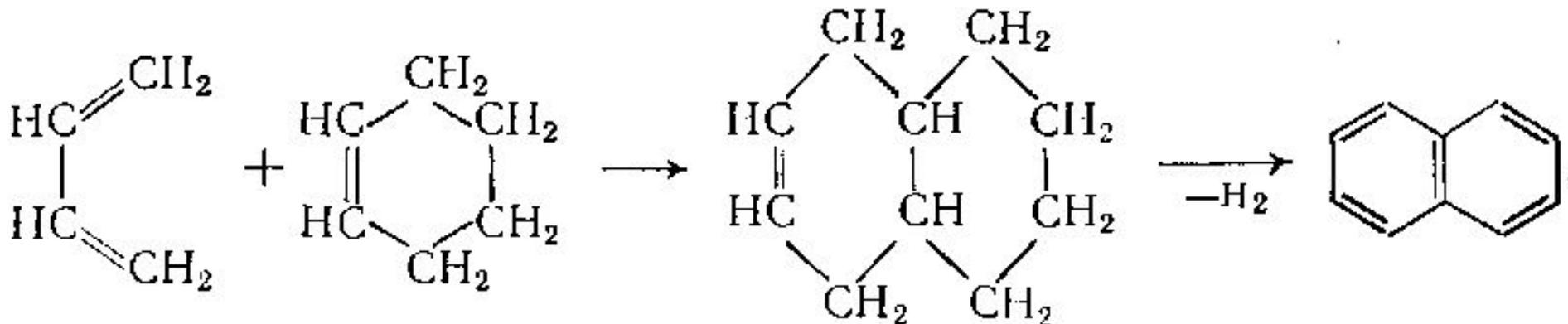
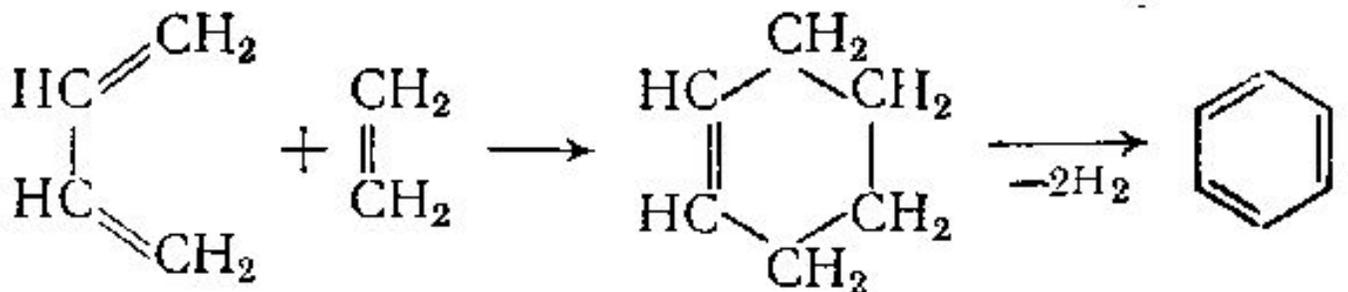
С повышением температуры расщепление идет более глубоко, но дополняется реакциями дегидрирования и циклизации. Дегидрирование также протекает как радикально-цепной процесс :



В результате дегидрирования при 600—650°С начинают появляться очень реакционно-способные диены, например бутадиен-1.3



При взаимодействии диенов с олефинами (диеновый синтез) происходят циклизация углеводородов с прямой цепью и ароматизация образующихся циклоолефинов, а из диенов и циклоолефинов таким путем получают конденсированные ароматические углеводороды :



Химические реакции, протекающие при термическом крекинге и пиролизе

Кроме газообразных и жидких веществ при всех высокотемпературных процессах переработки нефтепродуктов и углеводородных газов получают также твердые вещества — углерод (сажа) или кокс. Образование сажи объясняется распадом углеводородов до свободного углерода:



Кокс получается при глубокой конденсации ароматических соединений, идущей с отщеплением водорода (дегидроконденсация):



В результате образуются высококонденсированные нелетучие и нерастворимые вещества, из которых и состоит кокс.

Относительный выход жидких продуктов (бензин и крекинг-остаток или смола пиролиза), газа (крекинг-газ или газ пиролиза) и твердого остатка (кокс или сажа) зависят от

- 1) вида сырья,**
- 2) температуры,**
- 3) времени контакта.**

Очевидно что легкое сырье (углеводородные газы и бензин) дает больше газа и мало кокса, и наоборот из тяжелых нефтепродуктов, особенно ароматики, получится мало газа и много кокса.

При росте температуры увеличиваются газ и кокс, а жидкость уменьшается. Поэтому если цель - жидкое моторное топливо, то температура примерно равна 500°C . Для газов - температура $700\text{--}850^{\circ}\text{C}$.

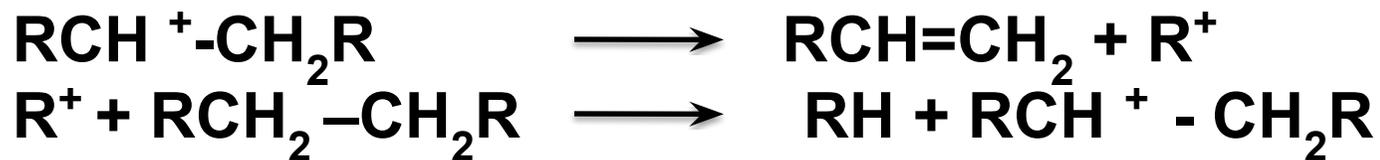
Большое влияние оказывает также время контакта и давление. При их увеличении уменьшается выход олефинов и возрастает количество других продуктов: водорода, метана, ароматики, кокса и полимеров.

Каталитический крекинг приобрел преимущество перед термическим для производства моторных топлив. Причина – более высокие октановые числа, возможность переработки более разнообразного сырья и высокая производительность установки.

Катализаторы – алюмосиликаты – типичные катализаторы **ионных реакций**. В их присутствии расщепление идет не по свободнорадикальному механизму, как при термическом крекинге, а по ионному, через промежуточную стадию образования положительно заряженных карбониевых ионов, которые получаются из олефинов, образующихся при распаде сырья, и протонов, генерируемых кислотным катализатором.

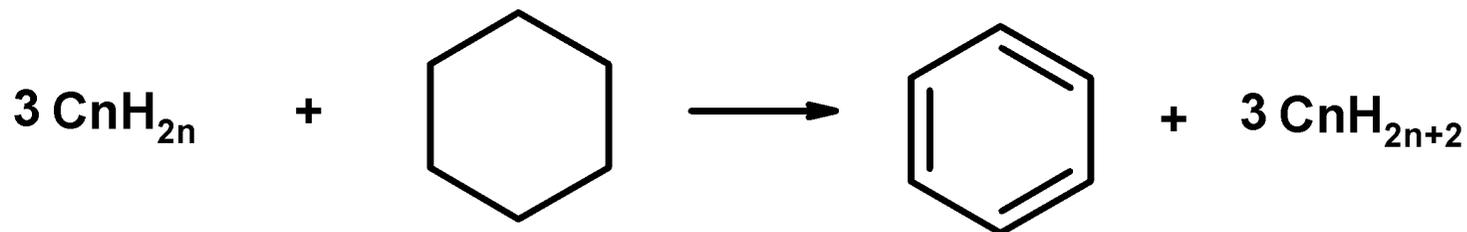


Карбокатионы распадаются на олефин и карбокатион с более короткой цепью. Кроме того, они могут отнимать водород от других нейтральных молекул:



В отличие от свободных радикалов ионы карбония легко изомеризуются. Вследствие этого бензин каталитического крекинга содержит много **изопарафинов**, имеющих высокое октановое число.

Этот эффект еще усиливается из-за повышенного содержания ароматики, которая образуется за счет каталитического перераспределения водорода между молекулами олефина и нафтена:



Состав газов каталитического крекинга также различен.

Так как карбокатионы CH_3^+ и C_2H_5^+ малоустойчивы, в газах преобладают C_3 и C_4 углеводороды.

Выход газа составляет 10-15%.

Процесс термического пиролиза углеводородного сырья остаётся основным способом получения **низших олефинов — этилена и пропилена**.

Существующие мощности установок пиролиза составляют **113,0 млн.т/год по этилену** или почти **100 % мирового производства** и **38,6 млн.т/год по пропилену** или **более 67 % мирового производства** (остальное — 30% производства пропилена приходится на каталитический крекинг, около 3% мирового производства пропилена вырабатывается из нефтезаводских газов НПЗ, а именно из газов процессов замедленного коксования и висбрекинга). При этом, среднегодовой прирост потребления этилена и пропилена в мире составляет более 4%.

Наряду с производством этилена и пропилена, процесс пиролиза является основным источником **дивинила**, выделяемой из сопутствующей **пиролизной С4 фракции и бензола**, получаемого из жидких продуктов пиролиза. Около **80 %** мирового производства **дивинила** и **39 % бензола** приходится на пиролиз углеводородов.

В промышленных условиях пиролиз углеводородов осуществляют при температурах **800—900°C** и **давлениях, близких к атмосферному**.

Условно все реакции при пиролизе можно разделить на **первичные и вторичные**.

Первичные реакции протекают с увеличением объёма реакционной массы. Это, в основном, **реакции расщепления** парафинов и нафтеновых углеводородов с образованием углеводородов с **меньшей молекулярной массой**.

Вторичные реакции протекают, преимущественно, на поздних стадиях пиролиза с уменьшением объёма реакционной массы. Это, в основном, **реакции образования ароматических, полиядерных ароматических углеводородов** в результате реакции **конденсации/поликонденсации** термически стабильных ароматических углеводородов и в результате реакций типа Дильса-Альдера.

Также к вторичным реакциям можно отнести реакции образования различных **твёрдых углеродистых соединений**, которые в промышленности принято называть **коксом**.

Для **снижения скоростей вторичных реакций** пиролиза используют **разбавление** сырья пиролиза водяным паром. В результате **парциальное давление углеводородов снижается**, что согласно принципу Ле-Шателье способствует протеканию реакций, идущих с **увеличением объёма**, то есть — первичных.

Для этана, бутана, прямогонного бензина соотношение пара к сырью обычно составляет **0,3 : 1,0, 0,4 : 1,0, 0,5 : 1,0** соответственно.

Современная мировая структура сырья пиролиза:

- ◆ **этан** — 27,6 % масс.,
- ◆ **сжиженные газы** (пропан, бутан) — 14,0 % масс.,
- ◆ **прямогонный бензин (нафта)** — 53,1 % масс.,
- ◆ **гидроочищенные керосино-газойлевые фракции** — 5,3 % масс.

- В России** структура сырья пиролиза в 2004 г. имела следующую картину:
- ◆ **этан** — 8,0 % масс,
 - ◆ **сжиженные газы (пропан, бутан)** — 24,0 % масс,
 - ◆ **ШФЛУ** — 6,7 % масс,
 - ◆ **прямогонный бензин** — 61,3 % масс.

По сравнению со структурой сырья пиролиза СССР 1990 г. увеличилась доля **газового сырья на 20 % масс.**

Данный факт объясняется тем, что в период 1990—1998 гг. в Российской Федерации резко упали объёмы добычи и переработки нефти. Однако, в связи с увеличением в России объёмов добычи нефти с 301 млн т. в 1998 г. до 458,8 млн т. в 2004 г., российская структура сырья пиролиза претерпела определённые изменения в сторону увеличения доли жидкого углеводородного сырья.