

НОВОЕ
В ЖИЗНИ, НАУКЕ,
ТЕХНИКЕ

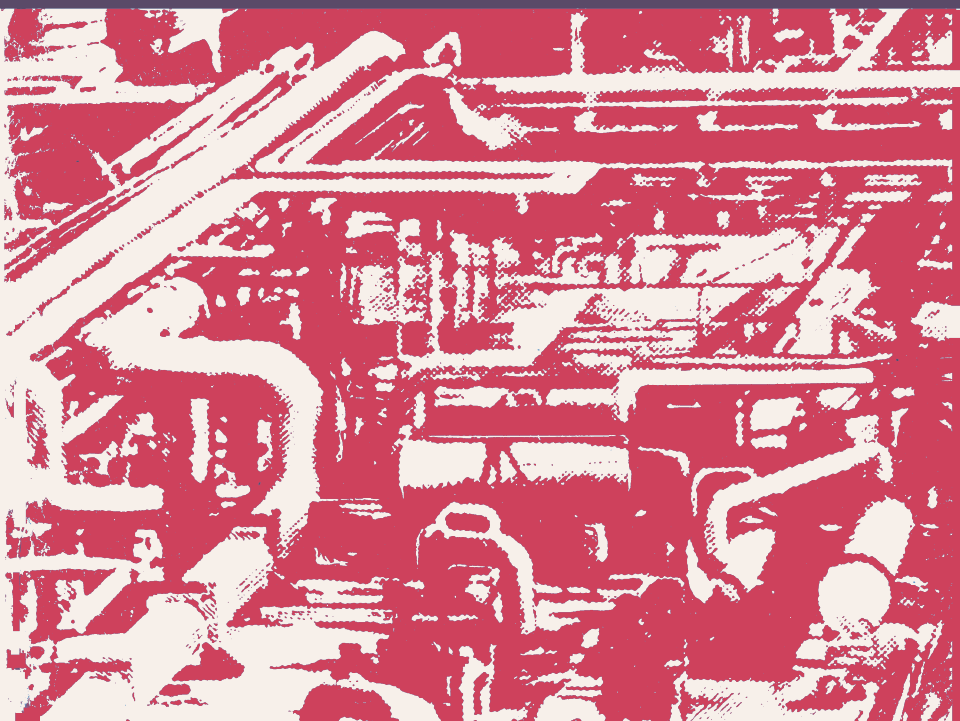
ЗНАНИЕ

5/1975

СЕРИЯ
ХИМИЯ

Ю.П. Ямпольский

НЕФТЕХИМИЯ В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ



Ю. П. Ямпольский,

кандидат химических наук

НЕФТЕХИМИЯ В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»
Москва 1975**

Ямпольский Ю. П.

Я57 Нефтехимия в современном мире. М., «Знание», 1975.

64 с. (Новое в жизни, науке, технике. Серия «Химия», 5. Издается ежемесячно с 1964 г.)

Нефтехимия изучает и разрабатывает процессы получения мономеров и продуктов органического синтеза из углеводородного (в частности, нефтяного) сырья. Химизация промышленности и сельского хозяйства, широкое и все возрастающее применение полимеров невозможны без развития нефтехимии (науки и промышленности). В брошюре рассматриваются основные направления современной нефтехимии и обсуждаются пути ее будущего развития. Рассчитана брошюра на самый широкий круг читателей.

20 504

547

ПРЕДИСЛОВИЕ

Существуют разделы науки, развитие которых на определенных этапах ускоряет прогресс в ряде смежных областей науки и техники. Если к тому же речь идет о разделе, тесно связанном с практикой, то без его успешного развития невозможен научно-технический прогресс многих ключевых отраслей всего народного хозяйства. Именно такая роль выпала на долю нефтехимии, возникшей в ее современном виде в середине XX в. Толчком для ее развития явилась необходимость быстрой химизации промышленности и сельского хозяйства и в особенности успешного роста промышленности высокополимерных материалов, которые так сильно изменили облик окружающего нас мира за последние 15—20 лет.

Если в первой половине XX в. промышленность органического синтеза и полимерных материалов базировалась в основном на растительном сырье и продуктах переработки угля, то сейчас преобладающим видом сырья являются углеводороды нефти и газа. Производственные мощности за короткие сроки выросли в десятки раз, появилось множество новых процессов, крупнотоннажных продуктов и материалов. Все это было бы невозможно, если бы не возник и не развивался еще более быстрыми темпами раздел химии, который должен был заложить научные основы химической (а не топливной) переработки нефти.

Нефтехимия возникла на стыке более старых разделов науки, таких, как химия нефти (а в более широком смысле — органическая химия), химия высокомолекулярных соединений, химическая кинетика и катализ, химическая технология. И как часто бывает со «стыковыми» науками, имело место широкое взаимное обогащение идеями и методами, обусловившее быстрый прогресс. Другим источником

высоких темпов развития явилась большая практическая направленность новой области, наличие тесной «обратной связи» между производством и лабораторией.

В предлагаемой вниманию читателя брошюре кандидат химических наук Ю. П. Ямпольской поставил себе целью в живой и популярной форме рассказать об основных чертах нефтехимической науки и промышленности сегодня, а также рассмотреть место нефтехимии в современном мире, роль, которую она играет в решении некоторых проблем, стоящих перед человечеством в целом, что нашло отражение в названии книги. С задачей этой автор, по нашему мнению, успешно справился. Несколько необычна, но интересна форма изложения. Не имея возможности подробно остановиться на всех проблемах нефтехимии, автор счел целесообразным выделить некоторые наиболее интересные, по его мнению, вопросы, посвятив каждому отдельный очерк или главу. Изложение ведется не по классам полупродуктов или продуктов нефтехимии (парафины, олефины, ароматические соединения и т. д.), что было бы более уместно в учебнике, а по типу химической реакции, по месту, которое занимает тот или иной процесс в структуре нефтехимии. Темы некоторых из глав, строго говоря, выходят за рамки нефтехимии. Однако разделы, в которых идет речь о развитии нефтехимии в будущем при наличии сокращающихся ресурсов сырья и энергии, о возможностях сохранения окружающей среды в условиях все возрастающей роли продуктов переработки нефти в жизни человека, удачно дополняют разделы, посвященные традиционным вопросам нефтехимии, которым в книге уделено центральное место.

Н. С. НАМЕТКИН,
член-корреспондент АН СССР

ВВЕДЕНИЕ

Трудно переоценить роль, которую нефть играла в жизни человечества за последние 100 лет. Связано это было прежде всего с тем исключительно важным значением, которое она имела для мировой энергетики. Но начиная с 40—50-х годов нашего века все большее значение приобретает использование нефти и газа для целей химического синтеза. XX век часто называют веком атома, космическим веком. Однако на облик мира, в котором живет наш современник, нефтехимия повлияла не меньше, чем исследования космоса или ядерная энергетика. Одежда, обувь, новые строительные и конструкционные материалы, продукты бытовой химии — все это несет на себе отпечаток быстрого развития нефтехимии. Особенностью нефтехимической промышленности является производство массовой и дешевой продукции широкого потребления, продуктов высокого качества, иногда даже превосходящих по своим свойствам природные. Между валовым национальным продуктом на душу населения и уровнем развития нефтехимии в разных странах существует отчетливая корреляция. Без широкого развития нефтехимии нельзя поднять жизненный уровень населения.

Дать строгое определение нефтехимии как раздела современной химии затруднительно. Это связано, с одной стороны, с тем, что нефтехимия, молодая область науки, сложившаяся в своем современном виде 20—30 лет назад, уходит корнями в более старые разделы химии — органическую химию и химию нефти, а с другой — с тем, что нефтехимия, быстро развиваясь, все более соприкасается с другими разделами химической науки и прежде всего с химией и физической химией полимеров. Наконец, имея связь с промышленностью, более тесную и глубокую,

чем у других областей химии, нефтехимия сама очень чутко реагирует на запросы практики, на изменения технологии или экономики тех или иных нефтехимических производств и потому включает в себя такой раздел, как создание научных основ технологии нефтехимических процессов. Иногда нефтехимию определяют как раздел органической и технической химии, имеющий своим предметом изучение и разработку процессов превращения нефти и газа в продукты высшей химической ценности. Здесь подчеркивается, что задачей нефтехимии является получение из нефти не топлив и масел, а химических полупродуктов, стоимость которых во много раз выше. Высокая стоимость продукции нефтехимии является, в частности, причиной большой рентабельности нефтехимических производств: они окупаются за 2—3 года, тогда как заводы нефтепереработки — за 10—12 лет. В то же время само понятие «высшей химической ценности» требует пояснения и может пониматься по-разному. Так, например, оказывается оправданным или даже желательным получение на основе полупродуктов нефтехимии высококачественных топлив или синтетических смазок.

Поэтому возможно и несколько иное и более широкое определение нефтехимии как раздела химии, ставящего своей задачей изучение и разработку процессов получения продуктов органического синтеза и мономеров на основе углеводородного сырья. Нефть и газ вытеснили уголь в качестве основного исходного сырья промышленности органического синтеза прежде всего по экономическим причинам: они в 10—20 раз дешевле угля, легко транспортируются, поэтому процессы на их основе оказались значительно рентабельнее. В современном нефтехимическом синтезе, как правило, используются не фракции нефти и газа, а индивидуальные химические вещества, часто высокой степени чистоты. Сырье же для получения исходных веществ нефтехимического синтеза может быть различным: например, в США этилен и пропилен получают в основном из природных и попутных газов, в Западной Европе — из прямогонного бензина, в СССР используются оба вида сырья. Такая гибкость нефтехимии, являющаяся ее важной особенностью, не исключает возможности использования в будущем и других видов сырья, в том числе твердых горючих ископаемых, если это будет экономически оправданным.

Возникновению современной нефтехимии предшествовало углубленное изучение состава, строения и свойств

углеводородов и гетероатомных компонентов нефти. Исследования эти, составившие предмет химии нефти, имеют длительную историю и в нашей стране связаны с именами Ф. Ф. Бейльштейна, Д. И. Менделеева, В. В. Марковникова, а в советское время — Н. Д. Зелинского, С. С. Наметкина, Б. А. Казанского, А. В. Топчиева. Эти исследования явились логическим и необходимым этапом развития нефтехимии — ведь без знания химического состава углеводородов различных нефтей, без разработки методов разделения и анализа компонентов нефти и газа невозможно создание научных основ процессов химической переработки нефти. Естественно, возникает вопрос: каковы же основное содержание и конечная цель собственно нефтехимии, что является главными конечными продуктами нефтехимической промышленности? Вопрос можно поставить и шире: какую роль играет и будет играть в ближайшие десятилетия нефтехимия в современном мире, с какими важными проблемами, стоящими перед человечеством, она соприкасается? Именно этим вопросам и посвящена данная брошюра.

Предметом нефтехимии являются взаимопревращения углеводородов различных классов и процессы получения из углеводородного сырья полупродуктов и конечных химических продуктов, а также материалов. Под химическими продуктами здесь подразумеваются функциональные производные углеводородов — кислородные производные (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты), галоидопроизводные, нитросоединения и др., а также неорганические продукты (прежде всего аммиак). Материалы — это полимеры: пластики, каучуки и волокна. Структура нефтехимии отражает этапы химических превращений, необходимые для получения из сырья — нефти и природного газа — функциональных производных углеводородов, мономеров и полимеров.

Особенностью нефти как объекта промышленной переработки является исключительная сложность ее химического состава. Число индивидуальных химических соединений, входящих в состав нефти, очень велико, поэтому содержание отдельных составляющих обычно не превышает долей процента. Углеводороды нефти принадлежат к различным классам и отличаются по размеру молекул. Поэтому первым этапом химической переработки нефти является подготовка сырья, т. е. выделение углеводородов определенного интервала молекулярных весов (нефтеперегонка)

или определенных классов (например, выделение парафинов нормального строения с помощью карбамида или селективной адсорбции). Нефть состоит из насыщенных (парафиновых и циклопарафиновых) и (в меньшей степени) ароматических углеводородов — сравнительно устойчивых, стабильных соединений. Поэтому следующим этапом химической переработки нефти является превращение углеводородов в более активные соединения, способные вступать в различные химические реакции. Наиболее важным классом таких соединений являются олефины. Многие из их реакций имеют большое практическое значение: полимеризация, присоединение кислорода, галоида и др. Процессы получения олефинов пиролизом углеводородного сырья — наиболее крупнотоннажные процессы нефтехимии, однако мощность процессов нефтепереработки, таких, как гидрообессеривание, каталистические риформинг и крекинг, существенно выше. При пиролизе наряду с низшими олефинами — этиленом и пропиленом — образуются ароматические углеводороды, но основным источником бензола, толуола, этилбензола и других ароматических углеводородов, потребляемых в значительных количествах в нефтехимической промышленности, является каталитический риформинг.

Парафины, олефины, диены и ароматические углеводороды являются основными видами сырья для нефтехимического синтеза. Процессы превращения их в функциональные производные и полимерные материалы весьма многочисленны и разнообразны. Большинство их осуществляется в присутствии катализаторов.

Особенно резким толчком для развития нефтехимии за последние два десятилетия явился бурный рост применений в народном хозяйстве полимеров, так как промышленность синтеза полимеров является основным потребителем крупнотоннажных продуктов нефтехимии. В 1970 г. во всем мире в сфере нефтехимической промышленности было израсходовано 46 млн. т нефти и около 40 млн. т газа. В то же время в этом году было произведено 38 млн. т полимеров. Так как путь от сырой нефти к готовому полимерному материалу включает ряд последовательных стадий, а выход на каждой стадии составляет, скажем, от 70 до 95 %, то, вероятно, мы не ошибемся, считая, что от $\frac{2}{3}$ до $\frac{3}{4}$ нефти и газа, используемых в нефтехимии, послужили сырьем для производства полимеров. Именно высокие темпы развития промышленности синтеза полимеров и оп-

ределили опережающие темпы роста нефтехимии по сравнению с другими отраслями химической технологии и в том числе по сравнению с нефтепереработкой.

Для современной нефтехимии характерна многовариантность путей синтеза. Одни и те же продукты могут быть получены из различного сырья или разными методами¹. Это обстоятельство, а также тесная связь, существующая между нефтехимической наукой и промышленностью, объясняют ту решающую роль, которую играют технико-экономические факторы при выборе наилучших путей синтеза тех или иных продуктов нефтехимии. Многие процессы нефтехимии, протекающие с достаточно высокими выходами на активных и селективных катализаторах, сейчас не осуществляются в промышленности, так как существуют процессы, еще лучшие или с использованием более дешевого сырья. Выбор путей нефтехимического синтеза часто зависит от чистоты получаемых продуктов нефтехимии, потому что стоимость установок разделения и очистки составляет, как правило, значительную часть общей стоимости производства. Поэтому химические и технико-экономические аспекты здесь тесно переплетены и, говоря о современной нефтехимии, нельзя упускать ни один из них. Главные полупродукты нефтехимии находятся в состоянии непрерывной и всеобъемлющей конкуренции. Так, пропилен вытесняет ацетилен в производстве акрилонитрила, этилен фактически вытеснил ацетилен в производстве ацетальдегида, винилхлорида. В то же время делаются попытки использовать еще более дешевое сырье для получения винилхлорида — этан.

Нефтехимическая промышленность наряду с энергетикой, металлургией и машиностроением обеспечивает технический прогресс многих других отраслей техники, позволяет интенсифицировать сельское хозяйство. Именно поэтому Директивами XXIV съезда КПСС предусмотрено, что нефтехимическая промышленность должна развиваться опережающими темпами.

Здесь речь пойдет лишь о некоторых вопросах современной нефтехимии. Автор не ставил своей целью подробно и в деталях рассказать о всех основных реакциях, техноло-

¹ Статистика показывает, что на одну внедренную технологическую схему приходится от 20 до 80 (!) теоретических схем, прошедших лабораторную проверку. Удивительно, что это оказывается целесообразным и экономически выгодным.

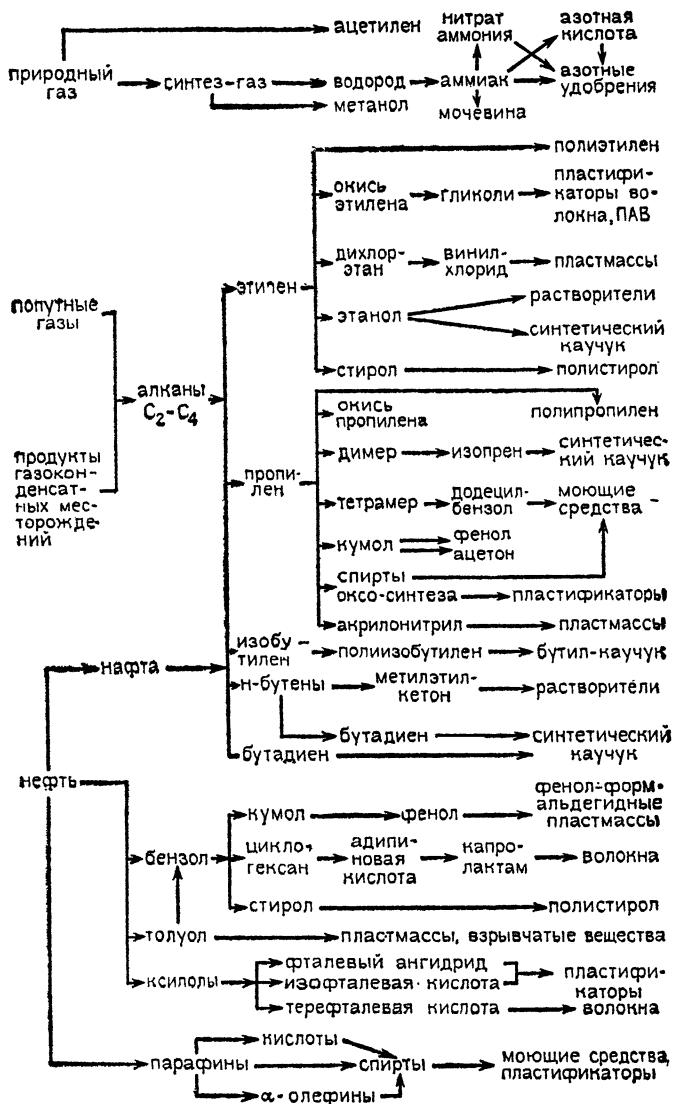


Рис. 1. Структура нефтехимической промышленности.

гических процессах и продуктах нефтехимии — это было бы невозможно, учитывая небольшой объем брошюры. Схема (рис. 1) приведена для восполнения некоторых пробелов изложения и иллюстрирует основные направления химической переработки углеводородов нефти и газа. Кроме того, заинтересованный читатель может найти ответы на возникшие у него вопросы в учебниках и монографиях, которые приведены в списке литературы.

Нам казалось важным обратить внимание читателя на «горячие точки» нефтехимии и остановиться на том, как проблемы нефтехимической науки и промышленности соприкасаются с такими проблемами, как ограниченность энергетических и сырьевых ресурсов, экологической проблемой и некоторыми другими.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕХИМИИ

Если попытаться представить не только качественную (как это сделано на рис. 1), но и количественную схему структуры нефтехимической промышленности, то при переходе от исходных веществ — нефтяных фракций, природных и попутных газов — к конечным продуктам, мощность отдельных производств непрерывно уменьшается, но зато число их, разнообразие существующих между ними взаимосвязей резко возрастают. К некоторым полупродуктам ведут несколько путей. Возникают разветвления и переплетения, отражающие возможности взаимопревращений органических веществ. В целом же вся структура нефтехимии основывается на нескольких главных полупродуктах, исходя из которых в результате синтезов и получается все разнообразие продуктов нефтехимии. Это низшие олефины — этилен и пропилен, диены — бутадиен и изопрен, ароматические углеводороды — бензол и ксилол. Они производятся в огромных количествах, в противном случае не были бы обеспечены сырьем многочисленные производства ограниченного синтеза и синтеза полимеров. Столь большие мощности получения этилена и пропилена, наиболее крупнотоннажных полупродуктов нефтехимии, могли быть достигнуты только благодаря развитию процессов пиролиза.

Термические процессы являются наиболее старыми процессами переработки нефти. Резкое возрастание потребности в бензине в начале XX в. явилось причиной возникновения и широкого развития термического крекинга нефти, проводимого при температурах около 500°C. Повышение температуры до 700°C и выше с одновременным увеличением времени реакции позволило получать ароматические углеводороды. Этот процесс получил в технике название пиролиза. Термин «пиролиз» имеет и другое зна-

чение. В более широком смысле пиролизом называют любую реакцию термического распада. Все возрастающая потребность в низших олефинах за последние десятилетия привела к тому, что основными целевыми продуктами пиролиза стали этилен и пропилен. Это определило черты современных процессов пиролиза: повышение температуры до 800—850°C, снижение времени реакции до 0,3—0,5 сек, снижение парциального давления углеводорода в зоне реакции, т. е. разбавление их паром и (или) снижение общего давления.

Сырьем для получения низших олефинов в процессах пиролиза могут служить как газообразные углеводороды $C_2—C_4$, компоненты природных и попутных газов, так и нефтяные фракции от бензиновых до газойлевых. В промышленно развитых странах получили распространение два типа сырьевой базы. В США из-за огромного развития автомобильного транспорта очень велика потребность в бензине. Это исключает возможность использования бензиновых фракций в качестве сырья для получения этилена. Поэтому основным сырьем пиролиза в США являются этан и пропан. В европейских странах и в Японии, где потребность в бензинах не столь велика и отсутствуют доступные источники сжиженного природного газа, промышленность синтеза низших олефинов в основном базируется на прямогонных бензинах.

Пиролиз углеводородов нефти и газа — сильно эндотермический процесс. Образование этилена из этана сопровождается поглощением 32 ккал/моль, распад бутана — примерно 35 ккал/моль. Кроме того, много тепла необходимо подвести к сырью, чтобы нагреть его до температур пиролиза. По способу подвода тепла технические процессы пиролиза можно разделить на два типа. При пиролизе в трубчатке тепло дымовых газов подводится через стенку. Внутренний подвод может осуществляться при контакте с нагретым твердым теплоносителем (термоконтактные процессы) или с перегретым паром (гомогенный пиролиз). Смешение сырья с продуктами сгорания части того же сырья или какого-либо топлива (окислительный пиролиз) применяется преимущественно для получения ацетилена.

Наибольшее распространение в промышленности получили трубчатые печи. Трубы, внутри которых с большой скоростью пропускается сырье, изготовлены из жаропрочных сталей. Основной недостаток работы трубчатых печей — необходимость периодических остановок для выжигания

кокса. Пиролиз в трубчатке лимитируется теплопередачей через стенку. Для того чтобы температура внутренней стенки поддерживалась на определенном уровне (T_{in}), обеспечивающем необходимую температуру газа и скорость его нагрева, температура внешней поверхности (T_{out}) трубчатки должна быть выше на $\Delta T = T_{out} - T_{in}$ градусов. При отложении на стенке слоя кокса, обладающего сравнительно низкой теплопроводностью, перепады температур ΔT и T_{out} возрастают (если T_{in} поддерживают постоянной). Однако существует некоторый предел для возрастания T_{out} — это предел текучести материала трубчатки — хромоникелевой стали (обычно до 1150°C). Выше этой температуры сталь начинает изменять свои механические свойства. Поэтому дальнейшее повышение T_{out} невозможно, а значит, T_{in} , а вместе с ней степень превращения и выход этилена снижаются при значительных отложениях кокса. Именно поэтому в трубчатых печах можно подвергать пиролизу только сравнительно легкое сырье. Один из методов, разрабатываемый сейчас для решения проблемы коксоотложения, состоит в том, что стенки трубчатого реактора орошаются жидким металлом. При этом устраняется возможность отложения кокса и тем самым резко возрастают экономические показатели процесса.

Этилен — основной продукт пиролиза — производится сейчас в огромных масштабах, причем рост его производства и использования в нефтехимии продолжается, несмотря на наличие крупных мощностей во всех промышленно развитых странах мира. Рост производства этилена опережает все прогнозы. Так, потребление этилена в США в 1966 г. оказалось на 44 % выше прогноза на этот год, сделанного в 1960 г. За десятилетие 1960—1970 гг. производство этилена в капиталистических странах увеличилось с 3,4 до 17 млн. т и по прогнозу к 1980 г. возрастет до 49—50 млн. т. В СССР за 1966—1970 гг. производство этилена увеличилось на 35 %, а в текущем пятилетии возрастет в 2,5 раза.

Быстрый рост производства этилена сопровождается, а точнее, является следствием изменения структуры его потребления. В основном растет доля полимерных материалов. Если в 1955 г. на производство полимеров пошло 35 % производимого во всем мире этилена, то к 1980 г. эта доля составит 75 %. Важную роль сыграла замена этиленом других видов сырья, в частности ацетилена, в производстве винилхлорида, ацетальдегида и винилацетата.

Пропилен по значению и объему производства занимает второе место. Его мировое производство с 1960 по 1970 г. выросло с 1,8 до 9,3 млн. т и к 1980 г. достигнет 24 млн. т. В текущей пятилетке производство пропилена в СССР увеличится в 8 раз. Структура производства пропилена различается в разных странах: в Европе и Японии более 90 % пропилена получают на установках пиролиза. В противоположность этому в США пропилен является в основном продуктом нефтепереработки и лишь 20 % пропилена в 1970 г было произведено пиролизом.

Отмеченный выше огромный рост производства этилена и пропилена за последнее десятилетие в значительной степени был обусловлен ростом единичных мощностей установок пиролиза. Если в 1960 г. типичная мощность установки пиролиза составляла 40—100 тыс. т в год, то подавляющее большинство пущенных за последовавшее десятилетие установок имеет мощность от 300 до 500 тыс. т в год. При увеличении мощности со 100 до 300 тыс. т этилена в год стоимость производства этилена уменьшается почти в 1,5 раза. Экстраполяция тенденции укрупнения установок пиролиза предсказывала, что мощность в конце 70-х годов достигнет 1 млн. т этилена в год. Фактически, однако, столь мощных установок сейчас не строится. Вероятно, существует некоторая оптимальная с точки зрения экономических показателей мощность.

В процессе пиролиза наряду с целевыми продуктами — этиленом и пропиленом — образуются разнообразные побочные продукты: ацетилен, бутены, бутadiены и др. Их суммарный выход достигает 20—30 %. Обычно их присутствие в газе пиролиза является нежелательным, так как требования высокой чистоты этилена и пропилена, предъявляемые во многих процессах, в которых они служат сырьем, заставляют производить тщательную и дорогостоящую очистку. Однако с ростом мощности установок пиролиза значительная часть побочных продуктов начинает играть важную роль в структуре производства этих соединений. Так, 90 % бутadiена в Западной Европе получается при пиролизе и только 10 % — дегидрированием. Дальнейший рост производства этилена должен достичь таких размеров, что потребность нефтехимии во многих углеводородах, присутствующих в виде малых примесей в пирогазе, будет полностью удовлетворена.

При техническом осуществлении любого химического процесса необходимым этапом его разработки является

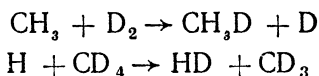
определение оптимальных показателей: максимального выхода, минимального расхода энергии и сырья и др. Выбор оптимального режима пиролиза должен быть основан на знании истинного количественного механизма основных протекающих при пиролизе реакций, т. е. последовательности образования и превращения основных продуктов реакции и совокупности характеризующих эти реакции констант скорости и энергий активации. Попытки заменить истинные кинетические модели процесса эмпирическими часто оказываются неудовлетворительными: хорошо описывая данные экспериментов, на которых они основаны, они не могут предсказывать, как изменится кинетика при значительном изменении условий процесса (состава сырья, температурного профиля и т. п.). Поэтому исследования кинетики и механизма термических превращений углеводородов имеют не только большое общенаучное значение в связи с решением одной из основных проблем химии — проблемы связи строения и реакционной способности, но и важное прикладное значение. Современные представления о кинетике и механизме пиролиза (крекинга) основываются на разработанной О. Ф. Райсом еще в 1930-х годах теории крекинга, главные положения которой сводятся к следующему:

1. Крекинг является радикально-цепным процессом.
2. Инициирование реакции осуществляется при разрыве наиболее слабой связи в молекуле. Так как энергии диссоциации С—Н связей в алканах лежат в пределах 90—98 ккал/моль, а энергии диссоциации С—С связей — 75—88 ккал/моль, стадией инициирования обычно является разрыв С—С связи, сопровождающийся образованием двух алкильных радикалов.
3. Продолжение (развитие) цепи осуществляется при чередовании мономолекулярных стадий распада радикалов и бимолекулярных стадий взаимодействия радикалов с молекулами сырья.

4. Обрыв цепей протекает при рекомбинации радикалов, присутствующих в наибольших концентрациях.

Радикально-цепной механизм объясняет все основные особенности пиролиза низших алканов — распределение продуктов, его изменение с температурой и давлением, влияние ингибиторов и инициаторов — и позволяет предсказывать скорости образования продуктов по известным константам скорости элементарных стадий, а также стационарные концентрации радикалов, участвующих в про-

цессе. Наоборот, зная стационарные концентрации радикалов, можно определять константы скорости элементарных реакций и исследовать механизм пиролиза. Концентрации радикалов, вообще говоря, могут быть измерены прямым методом — методом электронного парамагнитного резонанса, что, однако, связано с большими экспериментальными трудностями особенно при высоких температурах. Поэтому важны косвенные методы определения концентраций, в частности кинетический метод. Для определения радикалов с помощью этого метода служат реакции данного радикала с каким-либо соединением, например с дейтерием или дейтерометаном:



Измеряя скорость образования CH_3D и HD , можно, зная соответствующую константу скорости, определить концентрации CH_3 и H . Определение концентраций радикалов при пиролизе низших алканов показало, что в важном в практическом отношении интервале температур 750—850°C пиролиз, как и при более низких температурах, протекает по радикально-цепному механизму, хотя длина цепи сокращается до ~ 10 звеньев.

Для количественного описания пиролиза алканов, как нормального, так и изостроения, необходимы данные об энергиях диссоциации различных типов связей в молекулах и радикалах и о константах скорости реакций радикалов с различными $\text{C}-\text{H}$ связями. Эти величины можно измерить, применяя современные методы высокотемпературной кинетики: метод ударных волн, адиабатического сжатия, изотопные методы. Сырье пиролиза содержит значительные количества нафтенных и ароматических соединений (особенно при рециркуляции жидких продуктов пиролиза). О механизме высокотемпературных превращений этих классов углеводородов полные данные отсутствуют. Если разрыв связи в линейной молекуле алкана приводит к образованию пары алкильных радикалов, то при разрыве $\text{C}-\text{C}$ связи в нафтенном кольце возникают бирадикалы, о реакциях которых известно очень мало. Можно ожидать, что для реакций нафтенных и ароматических углеводородов более характерны молекулярные реакции дегидрирования.

Важную роль при пиролизе играют вторичные реакции уплотнения и полимеризации, в которых участвуют ненасыщенные молекулы и радикалы. Эти реакции, с одной

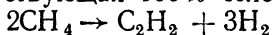
стороны, приводят к снижению выхода целевых продуктов, с другой — они являются источником полициклических ароматических соединений, ответственных за образование кокса.

Следует отметить, что термическая стабильность и реакционная способность индивидуальных углеводородов и их смесей могут различаться. В большинстве случаев такое инициирование, или ингибирование, совместных термических превращений углеводородов связано с изменением стационарных концентраций радикалов или с заменой наиболее активных радикалов (H , CH_3) на менее активные.

Анализируя развитие нефтехимии, можно отметить две встречные тенденции. С одной стороны, все большее внимание привлекают способы и методы селективного осуществления химических процессов в мягких условиях; при низких температурах кинетические факторы, в частности небольшие различия энергии активации процессов, тонкие особенности пространственного строения реагирующих молекул, полностью определяют направление реакции. С другой стороны, образование многих простых соединений, являющихся важными продуктами нефтехимии, при низких температурах термодинамически затруднено. Все шире используются процессы с экстремальными параметрами режима: температуры, скорости, времени контакта. Упомянувшееся выше увеличение жесткости режима пиролиза является примером проявления такой тенденции. В еще большей степени осуществление процессов в экстремальных условиях — при температурах 10^3 — $1,5 \cdot 10^4$ град, временах контакта от 10^{-5} до 10^{-2} сек, давлениях от долей миллиметра ртутного столба до сотен атмосфер — характерно для плазмохимии. Низкотемпературная плазма с частичной или полной ионизацией молекул представляет широкие возможности для ее использования в химии особенно при осуществлении процессов, для которых равновесные концентрации целевых продуктов значительны только при высоких температурах. С повышением температуры резко возрастают скорости и высокие выходы этих продуктов достигаются в существенно неравновесных условиях. Для эффективного осуществления таких квазиравновесных процессов исключительно важную роль играет «закалка» продуктов химических реакций.

Большинство плазмохимических процессов одностадийны, хорошо моделируются и управляются, сравнительно слабо чувствительны к характеру сырья. Наиболее важ-

ный плазмохимический процесс — получение ацетилена из природного газа — уже осуществлен в промышленности. Превращение метана составляет 90—95 %, при конверсии в ацетилен — около 80 %. Максимальная концентрация ацетилена в продуктах пиролиза метана (без разбавителя) составляет 17 % и достигается за время 10^{-3} — 10^{-4} сек. Отметим, что теоретическая максимальная концентрация ацетилена, соответствующая 100 % селективности распада



составляет 25 %. Расчеты и эксперименты показали, что закалку ацетилена следует начинать через 10^{-3} сек, так как с этого времени начинается интенсивное экзотермическое разложение его. Расход энергии при этом составляет 9 кВт·ч на 1 кг ацетилена.

Плазменный пиролиз углеводородных фракций C_6 — C_4 бензина, газойля и даже сырой нефти при температурах 1400—1650°K позволяет получать смеси ацетилена и этилена, причем соотношение их в пирогазе зависит от режима пиролиза и потому может гибко регулироваться в зависимости от спроса на эти продукты. Кроме того, смеси ацетилена и этилена можно эффективно использовать для синтеза винилхлорида. Технический водород, потребность в котором все возрастает, также является продуктом плазмохимических процессов. При проведении пиролиза углеводородов в плазменной струе азота возможно получение синильной кислоты совместно с ацетиленом. Такая смесь может быть использована для производства акрилонитрила.

Несмотря на все отмеченные выше достоинства плазмохимических процессов, сейчас они играют в нефтехимии довольно скромную роль по сравнению с обычными процессами пиролиза углеводородного сырья с целью получения этилена и пропилена. Причина этого кроется в экономических соображениях, именно они в конечном счете и дают «путевку в жизнь» тому или иному процессу. Несмотря на то что многие синтезы на основе ацетилена хорошо разработаны и «доведены» на практике, за последние 10—15 лет этилен серьезно потеснил ацетилен. Это связано с существенно более низкой стоимостью этилена (в начале 1970-х годов этилен стоил примерно в 8 раз дешевле ацетилена), с использованием в трубчатых печах природного газа или жидкого топлива. По той же причине большее распространение в промышленности получили процессы производства ацетилена окислительным пиролизом. Хотя в

плазмохимических процессах непосредственно на химическую реакцию расходуется 45 % всей подводимой энергии (против 30—35 % при окислительном пиролизе метана), однако для осуществления плазмохимического процесса нужна электроэнергия, более дефицитная и дорогая, чем энергия сжигания природного газа или жидкого топлива.

Но именно это обстоятельство обещает большое будущее плазмохимическим методам в нефтехимии. По многочисленным прогнозам в ближайшие десятилетия должен произойти значительный рост доли ядерной энергетики в мировом энергетическом балансе. Так, предполагается, что к 2000 г. вклад атомных электростанций достигнет 25 % от всей производимой на земле энергии, что должно привести к значительному снижению стоимости электроэнергии. Ограниченность ресурсов нефти и природного газа, которая стала особенно очевидна, заставляет по-новому взглянуть на ценность различных источников энергии: то, что прежде казалось дешевым, почти бросовым топливом, в будущем станет ценнейшим химическим сырьем, неоправданные потери которого недопустимы. Действие этих двух факторов должно привести к тому, что роль плазмохимических процессов и роль нефтехимических синтезов на основе ацетилена в будущем должна возрасти. Специалисты говорят даже о будущих комплексах «энергетическая ядерная установка — химический завод». Создание таких комплексов избавило бы от необходимости транспорта электроэнергии на большие расстояния к таким крупным потребителям, каковыми являются мощные плазмохимические установки. А мощность их может быть огромной: так, установки плазмохимического получения ацетилена на заводе в Хюльсе (ФРГ) потребляют 2 % всей производимой в ФРГ электроэнергии.

Кроме того, экологические проблемы размещения атомных электростанций и химических комбинатов аналогичны: и те и другие должны строиться в удаленных от населенных районов местах.

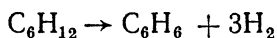
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕХИМИИ

Чтобы превратить исходные вещества нефтехимии — углеводороды нефти и газа — в конечные продукты и материалы используется широкий набор процессов. Их значительная часть, а именно больше $\frac{2}{3}$, представляет собой процессы каталитические. Почти все элементы периодической таблицы находят применение в качестве компонентов гетерогенных и гомогенных катализаторов, промоторов, носителей, сокатализаторов. Учитывая огромное разнообразие каталитических реакций нефтехимии, не представляется возможным подробно остановиться не только на всех существующих процессах, но даже на способах синтеза всех основных продуктов нефтехимии. Поэтому речь пойдет только о некоторых процессах, лежащих в основе наиболее крупнотоннажных производств, используемых для синтеза полупродуктов, о процессах, занимающих ключевое место в структуре нефтехимии или имеющих, как полагают, большое будущее.

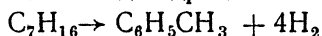
Каталитические реакции нефтехимии можно разделить на две большие группы: к первой относятся реакции взаимопревращений углеводородов и в том числе реакции синтеза углеводородных мономеров, ко второй — реакции введения функциональных групп. И те и другие могут осуществляться как по гетерогенному, так и по гомогенному механизму.

Гетерогенно-каталитические реакции. Рассмотрение гетерогенно-каталитических процессов нефтехимии по ряду причин целесообразно начать с каталитического риформинга. Процесс этот наряду с пиролизом является важнейшим источником сырья для нефтехимического синтеза, источником ароматических углеводородов и водорода. Сырьем его являются нефтяные фракции, а продукты имеют значение как для нефтехимии, так и для нефтепереработки (высоко-

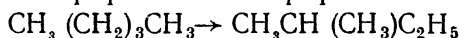
октановый бензин). Риформинг — крупнотоннажный процесс нефтехимии. Через установки риформинга проходит заметная часть перерабатываемой нефти: суммарная мощность установок риформинга в СССР в 1970 г. составляла 7,2% от мощности прямой перегонки нефти, а в 1975 г. должна составить 10,3% главным образом за счет пуска установок большой мощности (600—1000 тыс. т/г). Катализаторы риформинга бифункциональны, т. е. они включают металл, катализирующий реакции гидрирования — дегидрирования, и кислотный, или амфотерный носитель, обладающий активностью в реакциях изомеризации и крекинга углеводородов. В качестве металлического компонента катализатора служит чаще всего Pt, хотя возможно применение Ni, Pd и других металлов. Подложками являются окись алюминия, цеолиты или аморфные алюмосиликаты. Основные реакции, протекающие при риформинге нафтовых и алифатических углеводородов, включают ароматизацию



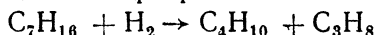
дегидроизомеризацию и дегидроциклизацию



образование изопарафинов из n-парафинов



и, наконец, процессы гидрокрекинга

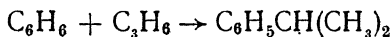
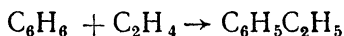


Конверсия метилциклопентана в бензол включает вначале дегидрирование в метилциклопентен на металлических центрах, а затем изомеризацию в циклогексен на кислотных центрах. Образование бензола протекает вновь на металлических центрах. Таким образом, бифункциональная активность катализатора может быть снижена, если подавлена активность любого из двух типов центров.

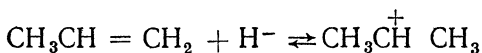
В зависимости от применяемого катализатора и общих технологических условий существует много разновидностей процесса: платформинг (Pt на окиси алюминия, активированной соединениями фтора и хлора), гидроформинг (10% окиси молибдена на окиси алюминия) и др. Особенно перспективным считается процесс рениформинга, в котором используется биметаллический катализатор на основе Pt и Re. Он позволяет, проводя процесс при низких давлениях водорода (14 атм по сравнению с 30 атм при платформинге), получать большие выходы ароматических углеводородов.

При проведении риформинга с целью получения ароматических углеводородов в качестве сырья используют более узкие фракции, чем при производстве высококачественных бензинов, желательны с максимальным содержанием нафтеновых и ароматических углеводородов.

Количества этилбензолов и изопропилбензола, получаемых риформингом и пиролизом, не удовлетворяют потребности в них нефтехимии. Первый служит сырьем для производства стирола и полимеров, получаемых на его основе (полистирола, бутадиен-стирольного каучука), второй — для производства фенола и ацетона. Эти ароматические углеводороды получают в значительных количествах с помощью реакции алкилирования бензола олефинами:



Катализаторами алкилирования могут являться различные вещества, однако все они проявляют кислотные свойства. Это сильные кислоты: серная, фосфорная, безводный фтористый водород; это синтетические и природные алюмосиликаты, галогениды металлов: хлористый и бромистый алюминий, четыреххлористый титан и др. Механизм алкилирования включает присоединение протона к олефину с образованием карбониевого иона



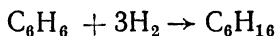
присоединение которого к бензольному ядру с последующим отщеплением протона дает алкилбензол. В присутствии хлористого алюминия, обладающего свойствами апротонной кислоты, карбониевый ион связан в комплекс

$\text{CH}_3\overset{+}{\text{CH}}\text{CH}_3 \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{AlCl}_3$. Реакции алкилирования обратимы. Это означает, что можно проводить и обратные реакции деалкилирования полиалкилбензолов в моноалкилбензолы.

Способность ускорять как прямые, так и обратные реакции присуща всем катализаторам. Свойство это является следствием того, что в присутствии катализаторов увеличивается скорость приближения системы к состоянию равновесия, само же положение этого равновесия сдвигаться не может. Возможность проведения реакций гидрирования и дегидрирования на одном и том же катализаторе легла в основу нового принципа осуществления химических

реакций на палладиевом мембранном катализаторе¹. Согласно этому принципу по одну сторону палладиевой мембраны протекает дегидрирование, а образующийся водород диффундирует через палладий и потребляется на другой стороне мембраны в реакции гидрирования.

Примером практически важной реакции гетерогенно-каталитического гидрирования является процесс получения циклогексана



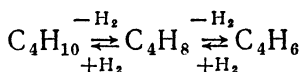
Реакция эта, как и всякий процесс гидрирования, экзотермична и протекает с уменьшением объема. Следовательно, равновесие сдвигается вправо при увеличении давления и понижении температуры. Но снижение температуры всегда сопряжено с уменьшением скорости реакции, именно поэтому реакцию необходимо проводить в присутствии катализатора. В качестве катализаторов гидрирования бензола могут служить металлы (Ni, Pt) на носителях или сульфиды. Первые более активны и позволяют проводить процесс при давлениях до 50 атм и температурах 150—200°C. Основное применение циклогексана — получение полиамидных волокон: нейлона и капрона.

Каталитическое гидрирование ацетиленовых углеводородов представляет интерес как метод очистки олефинов и диенов, получаемых при пиролизе. Используемый при производстве полиэтилена этилен не должен содержать более чем 0,002 % ацетилена, тогда как в газе пиролиза ацетилен обычно присутствует в количествах 0,1—1 %. Удаление ацетилена достигается каталитическим гидрированием в присутствии высокоселективных катализаторов Ni на кизельгуре, Pd на активированном угле, Pt на окиси алюминия.

Реакции дегидрирования являются наиболее распространенным методом получения мономеров синтетических каучуков, прежде всего бутадиена, а также изопрена, стирола и изобутилена. Реакции дегидрирования обратны процессам гидрирования, поэтому термодинамически выгодные условия для их проведения — высокие температуры и пониженные давления. Однако при достаточно высоких температурах (выше 700°C) заметно начинают протекать реакции термического распада, в результате чего сни-

¹ Подробнее об этом см. В. И. Г р я з н о в, В. С. С м и р н о в. Две реакции в одном реакторе. М., «Знание», 1971.

жается селективность дегидрирования. Поэтому процесс проводят в присутствии окисных катализаторов при сравнительно небольших степенях превращения сырья (35—50%). Получение бутадиена



можно осуществлять путем двухстадийного или одностадийного дегидрирования бутана.

При двухстадийном способе вначале получают смесь бутенов (бутена-1, цис-бутена-2 и транс-бутена-2). Эту стадию проводят в присутствии алюмохромового катализатора, который получают нанесением окиси хрома (Cr_2O_3) в количестве 20—40 % на окись алюминия. Катализатор обычно содержит промоторы: окислы калия, магния, циркония и других металлов. Он обладает высокой активностью и селективностью, которые, однако, снижаются при отложении кокса. Катализатор регенерируют, выжигая кокс. Поскольку катализатор чувствителен к следам воды, которая образуется в процессе регенерации, необходима десорбция воды и следов кислорода, а также восстановление образовавшейся CrO_3 до Cr_2O_3 . Вторую стадию процесса — дегидрирование бутенов — необходимо проводить при пониженном парциальном давлении углеводородов. Снижение парциального давления бутенов при разбавлении газами (азотом, метаном) нежелательно, так как при этом увеличивается объем подлежащего разделению газа и резко возрастает стоимость производства. Поэтому в качестве разбавителя используют водяной пар, который легко отделяется при конденсации. В то же время присутствие пара исключает возможность использования алюмохромовых катализаторов. При дегидрировании бутенов применяют катализаторы, содержащие окислы железа, меди, магния, хрома, цинка и калия, а также хромкальцийникельфосфатный катализатор. Температура реакции варьируется в широких пределах 570—670°C в зависимости от типа используемого катализатора. Выход бутадиена на введенные в реакцию бутены составляет 20—30 % при селективности 70—90 %.

Более эффективным, т. е. экономически выгодным, считается одностадийное дегидрирование бутана в бутадие, при котором выход бутадиена в расчете на израсходованный бутан составляет 50 %. Так как снижение парциального

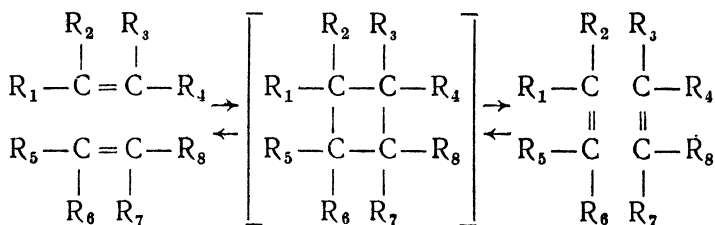
давления бутана резко увеличивает его равновесное превращение в бутадиен (при 600°C и атмосферном давлении оно составляет 6 % и 27,5 % при 0,17 атм), а разбавление паром из-за свойств алюмохромового катализатора исключено, одностадийное дегидрирование проводят при пониженном давлении (около 130 мм рт. ст.) и температуре 590—600°C.

Процесс получения изопрена дегидрированием изопентана и изопентенов имеет много общего с получением бутадиена. На практике получило распространение только двухстадийное дегидрирование.

Реакции дегидрирования алкилбензолов — этилбензола и изопропилбензола — позволяют получать стирол и α -метилстирол, ценные мономеры.

Связывая образующийся при дегидрировании водород, можно сдвигать равновесие в сторону ненасыщенных продуктов. Для этой цели предлагалось использовать различные акцепторы водорода — кислород, иод, бром, хлор, серу. В качестве катализаторов окислительного дегидрирования служат окислы и соли металлов переменной валентности — молибдена, ванадия, висмута, сурьмы и др.

Заканчивая рассмотрение реакций взаимопревращения углеводородов, следует сказать несколько слов о диспропорционировании олефинов. Диспропорционированием называются реакции обмена однотипными группами (атомами), в результате которого, например, из двух одинаковых молекул образуются молекулы большего и меньшего размера. Реакции диспропорционирования олефинов



открытые в начале 1960-х годов, быстро привлекли к себе внимание исследователей. Они протекают с большей скоростью и селективностью в мягких условиях, часто при комнатных температурах. На реакции диспропорционирования основан промышленный процесс получения этилена и бутенов из пропилена, который в некоторых странах имеется в избытке как побочный продукт пиролиза. Реакцию про-

водят на окисных кобальт-молибденовых или вольфрамовых катализаторах. Селективность диспропорционирования пропилена достигает 97 %. В реакцию диспропорционирования вступают олефины различного строения и в том числе циклоолефины, ацетиленовые углеводороды.

Различные олефины, образующиеся в многочисленных процессах нефтехимии и нефтепереработки в качестве побочных или сопутствующих продуктов, могут быть путем диспропорционирования превращены в более ценные соединения этого класса. Наряду с упоминавшимся получением этилена из пропилена можно отметить способы получения изопентенов из бутенов, высших *n*-олефинов, используемых для производства моющих средств, из пропилена и бутенов.

Исследуется возможность «диспропорционирования» парафинов. Эту реакцию проводят в присутствии катализатора, обладающего также активностью по отношению к реакциям дегидрирования и гидрирования, причем олефины являются промежуточными продуктами. В присутствии полифункционального катализатора, обладающего изомеризирующей активностью ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ или WO_3/SiO_2), удается превратить смесь *n*-гексана и бутана в изо — пентан.

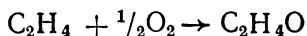
Сочетанием реакций диспропорционирования и алкилирования предложено получать ценные компоненты бензинов (в том числе диизопропил).

Очень заманчивым представляется вовлечение в реакцию диспропорционирования функциональных производных, что открыло бы много новых неожиданных путей нефтехимического синтеза.

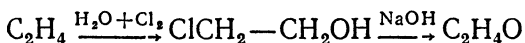
Число основных углеводородных мономеров и полупродуктов нефтехимического синтеза сравнительно невелико, гораздо больше их функциональных производных. Соответственно очень разнообразны и пути их получения. Наибольшее значение среди функциональных производных имеют кислородсодержащие соединения. На них приходится 50 % (по весу) общего количества продуктов органического синтеза. К ним относятся спирты, альдегиды, кетоны, окиси олефинов, кислоты, простые и сложные эфиры. Нефтехимия владеет большим арсеналом методов введения кислородсодержащих функциональных групп в молекулы углеводородов. Рассмотрим некоторые из них.

Каталитическим окислением олефинов получают окиси олефинов, альдегиды, кетоны и ряд других соединений. Окись этилена получают прямым окислением этилена

(эпоксидированием) в присутствии серебряного катализатора на носителе (силикагеле, окиси алюминия):

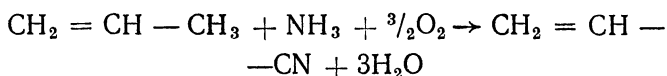


Этот процесс сейчас вытесняет более старый хлоргидринный метод



Окисление проводят в интервале температур 200—300°C при повышенном давлении воздухом или кислородом. Реакция протекает по ионному механизму. Основная трудность при реализации процесса — осуществление эффективного отвода тепла.

Говоря об азотсодержащих продуктах нефтехимии, нельзя не отметить, что промышленность синтеза аммиака, лежащего в основе производства как неорганических, так и органических соединений, содержащих азот, сейчас тесно связана с нефтехимией, так как водород, необходимый для синтеза аммиака, получают паровой конверсией природного газа и каталитическим риформингом нефтяных фракций. Среди процессов введения азотсодержащих групп в молекулу углеводорода рассмотрим реакцию получения акрилонитрила, называемую окислительным аммонолизом пропилена



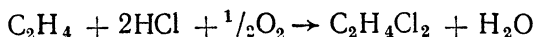
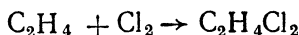
Промежуточным продуктом этой реакции является акролеин, альдегидная группа которого —CHO превращается в нитрильную группу —CN. Благодаря своим достоинствам (одностадийности, дешевизне и доступности сырья, низком расходе энергии) окислительный аммонолиз пропилена вытеснил более старые методы получения акрилонитрила из ацетилена и окиси этилена.

Хлорпроизводные углеводов используются в качестве растворителей и промежуточных соединений в нефтехимическом синтезе. Так, CH_3Cl служит сырьем для получения силиконовых каучуков, 1,2-дихлорэтан применяют при производстве винилхлорида. Хлор—активный элемент, поэтому получение многих хлорпроизводных углеводов не требует активации катализаторами, а протекает гомогенно в газовой и жидкой фазе. В то же время ряд реакций осуществляют в присутствии катализаторов.

Наиболее важным хлорпроизводным является винилхлорид. Традиционный метод его синтеза — гидрохлорирование ацетилена



Реакцию проводят в газовой фазе при 120—130°C над активированным углем, пропитанным раствором сулемы, или в жидкой фазе, пропуская ацетилен и хлористый водород через раствор катализатора $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ в разбавленной соляной кислоте. Из-за сравнительно высокой стоимости ацетилена процесс этот в значительной степени вытеснен двухстадийным синтезом винилхлорида исходя из этилена. На первой стадии газофазным хлорированием или оксихлорированием этилена



получают 1,2-дихлорэтан, при дегидрохлорировании последнего в растворе или над активированным углем, пемзой и другими пористыми материалами при 400—500°C образуется винилхлорид



Рентабельность производства винилхлорида оксихлорированием этилена основана на том, что продукт второй стадии (HCl) утилизируется в первой стадии. Однако не прекращаются поиски еще более дешевых видов сырья. Так, разработан процесс получения винилхлорида из этана и хлора в присутствии катализаторов, представляющих собой расплавы солей.

Гомогенно-каталитические реакции. Активные центры катализаторов часто можно рассматривать как металлоорганические координационные соединения на поверхности. Это навело на мысль, что комплексные соединения переходных металлов в растворе могут катализировать те же реакции, что и гетерогенные катализаторы. В то же время успехи химии координационных соединений сделали возможным синтез соединений с определенными каталитическими свойствами. Изучение гомогенных систем, аналогичных гетерогенным, в общем случае дает информацию о характере участия каталитического центра на основе переходного металла в химическом процессе безотносительно

от того, протекает ли он в гомогенной системе. Но достижения в области гомогенного катализа в нефтехимии как в теоретическом, так и в практическом отношении не исчерпываются тем, что гомогенные катализаторы моделируют гетерогенные. То внимание, которое уделяется сейчас гомогенно-каталитическим реакциям в нефтехимии, вызвано прежде всего тем, что с помощью гомогенных катализаторов удалось осуществить ряд новых весьма эффективных промышленных процессов. Своими быстрыми успехами исследования в области гомогенного катализа обязаны тем, что проводились они в пограничной области таких разделов, как химия координационных соединений, синтетическая химия металлоорганических соединений и нефтехимия, с применением современных методов кинетики и катализа.

Термин и явление гомогенного катализа, т. е. осуществление реакции в единой фазе, включающей как реагенты и продукты, так и катализатор, не новы. В современном понимании под гомогенным катализом подразумевается прежде всего осуществление реакции в координационной сфере переходного металла. При этом некоторые реакции могут, строго говоря, и не являться гомогенными: один из реагентов может быть газом, возможно образование осадков, в том числе обладающих каталитическими свойствами, и т. д.

Комплексные катализаторы способны активировать соединения разных классов: олефины, диены, ацетиленовые углеводороды, водород, CO , CO_2 , насыщенные углеводороды. Это открывает широкие возможности для создания новых гомогенно-каталитических реакций. Поскольку существует близкая аналогия элементарного химического механизма многих гомогенно- и гетерогенно-каталитических реакций, возникает вопрос: каковы сравнительные достоинства и недостатки этих систем с точки зрения их практического использования в нефтехимической промышленности, современной или будущей?

А к т и в н о с т ь . В гетерогенных системах реакция может протекать только на поверхности, тогда как в растворе каждый атом металла можно рассматривать как потенциальный активный центр. Это является причиной высокой активности гомогенных систем в расчете на один атом металла и объясняет, почему в присутствии гомогенных катализаторов реакции удастся проводить в очень мягких условиях.

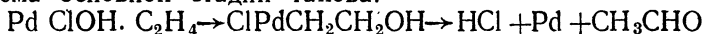
Воспроизводимость. Гомогенные катализаторы представляют собой индивидуальные химические вещества с определенной стехиометрией и структурой. Теоретически это создает предпосылки для большей по сравнению с гетерогенными катализаторами воспроизводимости их свойств. На практике, однако, пока во многих случаях природа истинной активной частицы, возникающей в гомогенной системе, не известна, и воспроизводимость свойств гомогенного катализатора хуже, чем хотелось бы, и зависит, в частности, от таких факторов, как порядок смешения и чистота реагентов.

Селективность. На реакционную способность, т. е. на активность и селективность гомогенных катализаторов, можно направленно влиять, меняя лиганды. Избирательность действия гомогенных катализаторов позволяет в ряде случаев осуществлять реакцию стереоселективно, получая продукты определенного пространственного строения, что особенно важно для синтеза мономеров и полимеров. Указанные свойства взаимообусловлены: возможность работы в мягких условиях является следствием высокой активности, а селективность достигается потому, что в мягких условиях не происходит изомеризации реагентов и продуктов.

Серьезным недостатком гомогенных катализаторов является то, что их значительно труднее, чем катализаторы гетерогенные, отделить от продуктов реакций. Несмотря на их сравнительно высокую стоимость, в некоторых случаях оказывается выгоднее смириться с потерями катализатора, присутствующего в реакционной смеси в малых концентрациях. Перспективное направление, в котором используются достоинства гомогенно- и гетерогенно-каталитических систем, состоит в связывании (иначе иммобилизации) гомогенного катализатора на полимерной основе (смолах, волокнах, пленках и т. д.). В использовании таких иммобилизованных гомогенных катализаторов сейчас делаются только первые шаги, однако имеются указания на то, что они сохраняют высокую активность и селективность, свойственную для гомогенных систем, и будут так же, как гетерогенные катализаторы, удобны для практического использования.

Реакции нуклеофильного замещения при двойной связи представляют наиболее яркий пример гомогенно-каталитических процессов, за короткий срок с момента их открытия достигших стадии промышленной реализации в круп-

ном масштабе. Реакции замещения не характерны для олефинов, которые с большей легкостью вступают в реакции электрофильного присоединения по двойной связи. Для получения винильных производных этилена (например, винилхлорида, винилацетата или ацетальдегида, являющегося изомером винилового спирта) необходимо каталитическое модифицирование двойной связи. Еще с 1831 г. известно комплексное соединение платины — соль Цейзе $K [Pt (C_2H_4)Cl_3]$. Ее использовали в аналитической химии как реагент на этилен: на воздухе координационно связанный этилен легко превращался в ацетальдегид. Удивительно, что до середины XX в. не делалось попыток использовать эту реакцию (или аналогичную реакцию палладиевого комплекса) для промышленного производства ацетальдегида, который получали гидратацией ацетилена. Этой реакцией заинтересовались, когда начались поиски промышленных методов получения ацетальдегида из более дешевого по сравнению с ацетиленом нефтехимического сырья — этилена. Окисление этилена в ацетальдегид осуществляют в водной среде в присутствии ионов $[PdCl_4]^{2-}$. Схема основной стадии такова:



Реакцию необходимо проводить в присутствии солей меди (сокатализатора), вновь окисляющих нуль-валентный палладий до Pd (II). Тот факт, что в качестве промежуточного продукта реакции образуется виниловый спирт, позволил предположить: при проведении реакции не в водной, а в уксуснокислой среде можно получать винилацетат. Действительно, такой процесс реализован в промышленности.

Гидроформилирование, или оксосинтез, является примером сравнительно старого гомогенно-каталитического процесса, осуществленного в промышленности еще в 1940-х годах. Сырьем в нем являются смеси α -олефинов со сравнительно узким распределением по длине углеродной цепи. Реакция протекает по суммарному уравнению $2RCH=CH_2 + 2CO + 2H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO + RCH(CH_3)CHO$. Причем образующиеся альдегиды могут частично гидрироваться в процессе реакции. Получаемые спирты находят важное применение в промышленности моющих средств и пластификаторов. Процесс может катализироваться комплексами разных металлов, но наибольшее значение приобрели кобальтовые катализаторы. Каталитически активной частицей, образующейся в ходе реакции, является гидрокарбонил кобальта $HCo(CO)_3$. Механизм реакции включает

координирование олефина, его внедрение по связи $\text{Co}-\text{H}$ с последующим присоединением молекул CO и H_2 .

Одним из перспективных способов получения сырья для оксосинтеза является димеризация олефинов C_3 и C_4 , образующихся при пиролизе. Этим, конечно, не исчерпывается значение димеризации и содимеризации олефинов и диенов — реакции представляют интерес в связи с получением ценных мономеров, сырья для процессов алкилирования. В отличие от полимеризации при димеризации катализатор должен активировать мономер, но не взаимодействовать с димером. Если катализатор не обладает таким свойством, приходится искусственно останавливать реакцию полимеризации. Так, в одном из вариантов гомогенно-каталитической димеризации олефинов C_3 и C_4 (процесс Димерсол) комплексный катализатор на основе Ni и алюмоорганических соединений вводится в поток реагентов, а затем в определенной зоне реактора мгновенно разлагается при добавлении к реакционной смеси водного раствора аммиака. Тем самым реакция останавливается на определенной стадии.

Димеризация олефинов может протекать как по ионному механизму в присутствии основных и кислотных катализаторов, так и по координационному механизму под действием соединений металлов VIII группы (Fe , Co , Ni , Rh , Pd) и титана. Важным осуществленным в промышленном масштабе процессом является димеризация пропилена в 2-метилпентен-1, являющаяся первой стадией синтеза изопрена. Реакция протекает по карбанионному механизму в присутствии триизобутилалюминия при $150-250^\circ\text{C}$ и $200-300$ атм или в присутствии титано- и алюмоорганических соединений и характеризуется высокой селективностью.

Пожалуй, наиболее изученным классом гомогенно-каталитических реакций является гидрирование непредельных соединений. Хотя процессы гомогенного гидрирования пока еще не получили широкого промышленного развития, последние достижения в этой области позволили создать высокоспецифичные и очень активные катализаторы, которые уже используются в препаративной химии. Наиболее важные гомогенные катализаторы гидрирования — цианидные комплексы кобальта, комплексы Rh , Ir и некоторых других металлов с трифенилфосфиновыми лигандами, биметаллические комплексы ($\text{Pt}-\text{Sn}$). Большое внимание исследователей привлекает гомогенное гидрирование диенов до моноолефинов. Развитие этого метода позволит получать

некоторые ценные мономеры, синтез которых другими методами затруднен. К ним относится, в частности, циклопентен, полимеризация которого является источником нового обладающего ценными свойствами каучука — полипентеномера. Циклопентен может быть получен селективным гидрированием цикlopентадиена под действием комплекса $\text{LiCo}(\text{CN})_5$. Делаются попытки и гомогенного гидрирования ароматических углеводородов до циклоолефинов. Разработаны комплексные катализаторы на основе Ti , Mn , Cu , Cr , позволяющие гидрировать ароматические углеводороды до циклопарафинов, тогда как соответствующие гетерогенные катализаторы не известны. Другое ценное свойство катализаторов селективного гидрирования заключается в том, что с их помощью в принципе можно направлять реакцию в сторону образования определенных стереоизомеров (например, oleфинов, имеющих только цис- или транс-конфигурацию). Удовлетворительные результаты в этом направлении удалось пока получить только с использованием карбонильных комплексов хрома. Особенный интерес для нефтехимии представили бы каталистические системы, позволяющие избирательно гидрировать двойные связи, не затрагивая функциональных групп, или наоборот.

Гомогенно-каталитическими процессами являются и реакции жидкофазного окисления углеводородов. Многие из этих реакций достигли промышленной реализации раньше, чем другие гомогенные процессы. Так, получение синтетических жирных кислот (СЖК) окислением нормальных парафиновых углеводородов C_{20} — C_{40} (твердого парафина) осуществлено в СССР в крупном масштабе еще в 1950-х годах. Окисление углеводородов — радикально-цепная реакция, имеющая характер вырожденно-разветвленного, или автокаталитического, процесса. Это означает, что по ходу реакции образуются вещества, менее стабильные, чем исходные реагенты. Эти промежуточные продукты являются источниками радикалов и способны ускорять реакцию окисления. Поэтому роль катализаторов в процессах окисления несколько иная, чем в других каталитических реакциях — они, по сути дела, выступают в роли инициаторов, обуславливающих начальное ускорение процесса, который затем протекает как самоподдерживающаяся реакция. Таким образом они не всегда являются истинными катализаторами — они могут разлагаться в процессе реакции, как, например, соли марганца, применяемые при получении СЖК. В качестве инициаторов может служить и смесь продуктов

окисления (оксидат), полученная в данном процессе. Содержащиеся в ней альдегиды, кетоны и другие соединения под воздействием кислорода легко генерируют свободные радикалы, т. е. гомогенным катализатором являются сами продукты реакции. В ряде случаев катализаторы окисления не являются гомогенными в строгом смысле — в процессе реакции они могут находиться частично в растворе, частично в твердой фазе, также проявляющей каталитические свойства. Перечислим кратко основные гомогенно-каталитические процессы окисления углеводов.

Жидкофазным окислением *n*-бутана при 150—170°C и 50—80 атм в присутствии солей переходных металлов (Mn, Co) получают уксусную кислоту. Смесь низших кислот (уксусной, муравьиной, пропионовой) можно получать окислением фракций C₅—C₈ прямогонного бензина. Высшие жирные спирты C₁₀—C₂₀ синтезируют методом направленного окисления соответствующих парафинов. Чтобы остановить процесс окисления на стадии образования спирта, реакцию проводят в присутствии борной кислоты, которая блокирует гидроксильные группы спиртов. Предполагается, что борная кислота оказывает также и каталитическое действие. Окисляя парафины C₁₄—C₂₀ при 140—180° C и 6—40 атм в присутствии нафтената марганца, можно получить дикарбоновые кислоты C₄—C₁₀. Окисление парафинов большего молекулярного веса (C₂₀—C₄₀) в присутствии MnO₂, KMnO₄ и других соединений марганца является, как уже упоминалось, промышленным источником СЖК, заменивших природные растительные масла, широко применявшиеся прежде для производства мыла, олифы и т. п. В промышленном масштабе осуществлены такие процессы, как окисление циклогексана в адипиновую кислоту в присутствии солей Co (II), окисление *n*-ксилола в терефталевую кислоту и толуола в бензойную кислоту, а также перспективный процесс гомогенно-каталитического эпексидирования олефинов.

НЕФТЕХИМИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Часто приходится слышать такие высказывания: «Мы живем в эпоху небывалого научного и технического расцвета — 90% живших когда-либо ученых работают в настоящее время, большая часть наших знаний получена за последние 30 лет, за последнюю четверть века человечество произвело больше энергии, чем за всю свою предыдущую историю, и т. п.». Однако такая характеристика не является особенностью нашего времени, поскольку то же самое или нечто похожее могли бы сказать о своей эпохе современники Лавуазье и Менделеева. Причина этого заключается в экспоненциальном законе развития науки и техники. В соответствии с этим законом каждые 10 лет удваивается число научных работников, каждые 5—7 лет — ассигнования на науку. По такому же закону растут и мощности промышленности — в одной отрасли быстрее, в другой несколько медленнее. И тем не менее существует принципиальная особенность, отличающая условия развития науки и техники во второй половине XX в. от существовавших ранее. Техническая деятельность человека достигла такого небывалого уровня, что ее воздействие на окружающий мир стало подчас угрожающим существованию самой жизни на Земле. Ресурсы сырья, воды, некоторых видов энергии все более быстрыми темпами приближаются к истощению.

Человеческое общество вплотную столкнулось с задачами планомерной охраны окружающей среды и бережного расходования ресурсов, к которым также можно отнести чистую воду и незагрязненную атмосферу. Остановимся коротко на тех специфических проблемах, которые возникают в связи с явлениями загрязнения акватории и атмосферы нефтью и продуктами нефтепереработки и нефтехимии.

В начале 1960-х годов во многих странах стали появляться тревожные сообщения: поверхность природных водоемов покрыта хлопьями пены, резко увеличилась гибель рыбы, система канализации забита пеной. Что произошло? Синтетические моющие средства (детергенты), являющиеся крупнотоннажными продуктами нефтехимии и широко используемые текстильной и другими отраслями промышленности, сбрасываются после использования вместе со сточными водами в реки и озера. Основную массу детергентов, производившихся до 1960-х годов, составляли додецилбензосульфونات, которые получали алкилированием бензола тетрамером пропилена. Сбрасываемые со сточными водами детергенты и другие органические вещества разлагаются благодаря жизнедеятельности некоторых видов микроорганизмов. Это явление, обычно называемое биоразложением, имеет место в естественных условиях, но оно же используется в очистных сооружениях химических и нефтеперерабатывающих заводов. Механизм биоразложения до сих пор не совсем ясен, однако есть основания полагать, что за расщепление — своеобразное «поедание» — длинных алкильных групп, входящих в состав молекул детергентов, ответственны бактериальные ферменты. Оказалось, что ферментативная система бактерий лучше всего приспособлена для переработки алкильных групп нормального строения. Если же в качестве заместителя в бензосульфонатах выступают разветвленные алкильные группы, содержащие третичные углеродные атомы, то скорость бактериального усвоения таких веществ резко снижается. Пока количество ежегодно сбрасываемых додецилбензосульфонов было сравнительно невелико, микроорганизмы справлялись с их переработкой и накопления детергента не происходило. Когда же количество сбрасываемого детергента превысило некоторый уровень, равновесие, а точнее, стационарность режима в водоемах нарушилась и начали наблюдаться описанные выше явления.

С этой проблемой нефтехимии, работая в содружестве с микробиологами, справились сравнительно успешно. Выяснилось, что загрязнений водоемов детергентами можно избежать, с одной стороны, производя моющие средства, способные быстро разлагаться под действием микроорганизмов, а с другой, повысив эффективность биоразложения специальных очистных сооружений. В связи с этим во многих странах были приняты законопроекты, запрещающие выпуск детергентов, не способных к быстрому биоразло-

жению. Примерно к 1965 г. промышленность синтеза моющих средств во всех технически развитых странах была переведена на синтез биоразложимых — в основном линейных — алкилбензосульфонов (ЛАС). Для получения ЛАС бензол алкилируют алифатическими соединениями нормального строения, например, α -олефинами. Принятые меры оказались результативными, и сообщения о загрязнении детергентами рек и озер перестали появляться. При разработке же новых процессов синтеза детергентов принимаются во внимание не только их моющее действие и растворимость, но и биоразлагаемость. Высокая степень биоразлагаемости в сочетании с хорошими моющими свойствами характерна для нормальных сульфопарафинов, процесс синтеза которых из n -парафинов, иницированный гамма-излучением, недавно разработан. Важную роль в производстве биоразложимых моющих средств играют процессы получения первичных жирных спиртов и неионногенных поверхностно-активных соединений.

Таким образом, проблему создания биоразложимых детергентов нефтехимии удалось решить за несколько лет, хотя и со значительными материальными затратами — потребовалась перестройка целого крупнотоннажного производства. Значит ли это, что переход к ЛАС исключает повторение описанных явлений в будущем? Вероятно, нет. Ведь мощности, а вместе с ними количество отходов быстро нарастают с каждым годом. В то же время скорость катализируемого ферментами разложения ЛАС хотя и велика, но ограничена. Не исключено, что при некотором, более высоком, чем существующий, уровне сброса биологическое равновесие вновь нарушится и потребуются какие-то иные пути решения этой проблемы.

Увеличение добычи нефти, тоннажа нефтеналивных судов, длины нефтепроводов, рост промышленности нефтепереработки и нефтехимии — все это неизбежно приводит к возрастанию уровня загрязненности окружающей среды нефтью и продуктами ее переработки. Происходить это может как в результате несчастных случаев, подобных катастрофе с танкером «Терри Кэньон» у берегов Англии, так и в результате сравнительно небольшого, но постоянного сброса нефтепродуктов в акваторию. Каким же образом можно воспрепятствовать дальнейшему загрязнению окружающей среды или хотя бы увеличению его темпов?

По-видимому, в основном меры, с помощью которых следует вести борьбу с загрязнениями, должны носить преду-

предительный характер. Сюда относится строительство очистных сооружений, более полное использование отходов, создание специально расположенных вдали от населенных участков побережья портов для разгрузки танкеров. Современные нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия имеют достаточно сложные установки для очистки сточных вод. Сейчас они обычно включают пруды анаэробного и аэробного разложения органических веществ. В первых бактерии, существующие без доступа воздуха, превращают сложные органические вещества в простые, во вторых происходит их биоокисление в присутствии воздуха. Следует отметить, что некоторые компоненты сточных вод (например, фенол) не могут быть уничтожены микроорганизмами, так как обладают бактерицидными свойствами. Эти вещества должны быть предварительно удалены физическими методами, например фракционированием. Изучается возможность окисления или каталитического окисления фенола под действием ультразвука.

Важную роль в борьбе с загрязнениями должен играть контроль за уровнем и источником загрязнения. Здесь особенно эффективным оказывается наиболее чувствительный метод анализа углеводов и гетероатомных соединений нефти — хроматография. Испытания нефти, взятой с поверхности моря, а также разнообразных нефтепродуктов показали, что вид хроматограммы может служить как бы «визитной карточкой» или «отпечатком пальца», характерным для данной нефти. С развитием хроматографических методов идентификации отходов нефтепродуктов на местности органы контроля смогут уверенно устанавливать, когда и какой нефтью загрязнен данный участок моря. Тем самым безнаказанному загрязнению акватории будет положен конец. В США сообщалось о крупных штрафах, которым были подвергнуты нефтяные компании, признанные виновными в загрязнении отходами нефти тихоокеанского побережья. Основанием для обвинения послужили данные хроматографического анализа.

Нефтехимики ведут работу и по созданию средств, с помощью которых можно было бы ликвидировать последствия нефтяных загрязнений или уменьшить приносимый ими ущерб. Нужно иметь в виду, что задача удаления нефтепродуктов с поверхности воды технически очень сложна и дорогостояща. По данным нефтяных фирм США, обеззараживание акватории, загрязненной 1 м^3 нефти, стоит 1700 долларов, тогда как стоимость этого объема сырой нефти состав-

ляет всего 22 доллара. Ликвидация только девяти крупных утечек, происшедших в 1969—1973 гг., обошлась в 60 млн. долларов. При этом около 80% пролитой нефти осталось несобранной.

Нефть склонна растекаться по поверхности тонкими пленками, покрывая огромные площади: чтобы покрыть микронной пленкой 1 км², требуется всего 10 л нефти. Использование нетоксичных и биоразлагаемых поверхностно-активных веществ, которые располагаются вдоль границы пятна загрязнения, позволяет уменьшить загрязненную поверхность, что облегчает удаление нефти другими средствами; например, с помощью диспергаторов, которые также должны быть нетоксичными и биоразлагаемыми. Вещества, способные растекаться по поверхности воды и образовывать мономолекулярные пленки, могут использоваться для ограничения распространения нефтяных загрязнений на водной поверхности и их изоляции. Благодаря ничтожной толщине монослойных пленок очень малые количества этих веществ позволяют обрабатывать большие поверхности. С точки зрения эффективности их использования наиболее важны такие свойства монослоев, как скорость распространения и устойчивость. Наилучшие результаты получены при использовании первичных спиртов — додеканола-1 и олеилового спирта (9-октадецен-1-ола). Используемые поверхностно-активные вещества должны обладать низкой растворимостью в масляной фазе.

Другой простой и сравнительно дешевый метод удаления нефтяных загрязнений с водной поверхности состоит в том, что пятно посыпают различными порошкообразными материалами (песком, мелом), предварительно олеофилизированными. В результате олеофилизации материал приобретает способность хорошо смачиваться нефтью и прилипать к ней, поэтому при посыпании загрязненной водной поверхности нефть вместе с порошком увлекается на дно.

Еще более серьезные проблемы для человечества создает выброс вредных веществ в атмосферу благодаря работе промышленных энергетических установок, автомобильного транспорта, металлургических, нефтеперерабатывающих, химических и нефтехимических заводов. По данным ООН, на 1970 г. ежегодно в атмосферу сбрасывается 700 млн. т вредных веществ (окиси углерода, двуокиси серы, окислов азота, канцерогенных веществ и аэрозолей). Говоря о борьбе за сохранение чистоты атмосферы, следует различать проблемы глобального и местного, регионального характера.

К глобальным относится все возрастающий выброс углекислого газа.

Сейчас гораздо более актуальна для человечества проблема борьбы с вредными выбросами в атмосферу, носящими локальный характер, и прежде всего потому, что SO_2 , CO , NO_x сильно токсичны для человека и оказывают воздействие на растительный и животный мир уже в очень малых концентрациях.

Быстрое увеличение мощностей промышленных установок, тенденция к их концентрированию, приводит к тому, что на обширных и густонаселенных территориях устойчиво обнаруживаются повышенные концентрации этих вредных веществ. Большая часть добываемой нефти используется в виде топлива — автомобильного и авиационного бензина, котельного топлива, сжигаемого на тепловых электростанциях, и т. п. При сгорании сернистых соединений нефти образуется сернистый ангидрид. Сейчас во всем мире выбрасывается $1,5 \cdot 10^8$ т SO_2 в год.

При выбросе SO_2 часто образуются кислотный туман, обусловленный его превращением в серную кислоту, сульфиты и сульфаты аммония. Туман этот в сухом воздухе остается устойчивым в течение 2—4 недель и приводит к повышению кислотности почв и водоемов. Так, в Швеции рН озерной воды за 5 лет снизился на 10—20 %. Выброс SO_2 в атмосферу регламентируется во многих странах, причем имеется тенденция к понижению предельно доступных концентраций.

Существуют две возможности решения проблемы сокращения выбросов SO_2 — предварительное обессеривание нефти или очистка дымовых газов. Гидрообессеривание (или иначе гидроочистка) — это процесс селективного гидрирования нефтяных фракций для удаления из них сернистых, азотистых и некоторых других типов соединений. В процессе гидроочистки разрываются связи в углеродной цепи или в кольце по месту вхождения гетероатома, в результате чего образуются гидриды (H_2S , NH_3 , H_2O). Фракционный состав и содержание ароматических углеводородов при этом не изменяются. Наиболее распространенный катализатор гидроочистки — окись молибдена на окиси алюминия, возможно применение окислов и сульфидов других элементов — вольфрама, хрома, никеля, кобальта. Гидроочистку можно проводить в широком диапазоне давлений от 4 до 70 атм при температурах 300—425°C. Не исключено, что в будущем традиционные процессы сероочистки, тре-

бующие повышенных температур и высоких давлений водорода, будут заменены новыми, протекающими в более мягких условиях. Так, недавно была установлена возможность одностадийной очистки бензинов термического крекинга и пиролиза как от серусодержащих соединений, так и от диолефинов с одновременным повышением детонационной стойкости бензинов с помощью П-комплексов железа. Сырьем для их получения являются побочные продукты пиролиза — алифатические (пиперилен) и циклические (циклопентадиен) диены, ароматические углеводороды.

Следует добавить, что побочным результатом сероочистки нефти и нефтепродуктов является то, что при этом получают элементарную серу — сырье для производства серной кислоты и минеральных удобрений. На очереди стоит вопрос о прямом использовании серусодержащих соединений нефти без их предварительного разложения. Многие из них являются ценным сырьем для получения экстрагентов, флотореагентов, стимуляторов роста растений и т. д.

До сих пор быстрое расширение сферы и масштабов использования нефти человеком приводило к загрязнению поверхности Земли и ее атмосферы. Но неверно было бы не замечать и противоположных явлений, роль которых будет все возрастать по мере увеличения доли химического, а не топливного использования нефти. Это, с одной стороны, замена природных материалов синтетическими. В частности, производство синтетической бумаги позволит в будущем сократить уничтожение лесов, вырубаемых сейчас в огромных количествах. С другой стороны, производство азотистых удобрений (аммиака, аммонийных солей, карбамида), базирующееся сейчас на нефтехимическом водороде, должно положить конец истощению почв, поднять уровень сельского хозяйства.

Быстрый рост мощностей промышленности, в том числе нефтехимической, приведет к еще большему загрязнению биосферы, если вопросам борьбы с загрязнениями не будет уделено больше внимания, чем прежде. В 1972 г. Верховный Совет СССР рассмотрел проблему сохранения окружающей среды и принял постановление «О мерах по дальнейшему улучшению охраны природы и рациональному использованию ресурсов». В соответствии с этим решением в декабре 1972 г. ЦК КПСС и Совет Министров СССР определили конкретные меры по усилению охраны природы и улучшению использования природных ресурсов. Многие уже сде-

лано. Так, меры по очистке Каспийского моря уже снизили уровень загрязнения в 3 раза. Намеченные на предприятиях Москвы меры по усовершенствованию очистки воздуха позволят снизить в ближайшем будущем количество выбросов СО на 40 %, а углеводородов на 50 % по сравнению с уровнем 1970 г.

В программу 9-го Международного нефтяного конгресса, который должен состояться в Японии в 1975 г., включены четыре симпозиума, темы которых отражают различные аспекты проблемы борьбы за сохранение окружающей среды. Это показывает большой интерес мировой общественности, ученых и инженеров к этой проблеме. Нет сомнения в том, что современная наука и техника и, в частности, нефтепереработка и нефтехимия в состоянии справиться с задачей охранения среды обитания человека.

НЕФТЕХИМИЯ БЕЗ НЕФТИ

Споры об ограниченности запасов нефтяного сырья ведутся уже давно, то затихая, то вновь разгораясь. Сейчас, когда капиталистический мир вновь потряс энергетический кризис, споры эти вспыхнули с новой силой. Что же говорят спорящие стороны?

П е с с и м и с т. «Современные надежные мировые запасы нефти составляют 90—120 млрд. т. Вот как возрастало ежегодное потребление нефти во всем мире (в млрд. т):

1953 г.	1963 г.	1973 г.	2000 г.	(прогноз)
0,65	1,3	2,8	7,5—8,0	

Как видим, до сих пор удвоение расхода нефти происходило каждые 10 лет. В дальнейшем скорость роста потребления несколько снизится, однако даже при сегодняшнем темпе потребления нефти ее хватит всего на 30 лет. А с учетом роста потребления — еще на меньший срок. Особенно наглядно ограниченность ресурсов нефти иллюстрируется на рис. 2, где пунктирная кривая 1 показывает величину ежегодного потребления нефти. Если исходить из приведенной выше величины надежных запасов нефти (а общее количество нефти, добытое к началу 1970-х годов за всю историю человечества, — 41 млрд. т), то это количество нефти будет израсходовано, уже к началу 1990-х годов (кривая 2). Кривая 3 показывает, сколько нефти будет израсходовано, начиная с 1971 г., при темпах ее ежегодного потребления, характеризующихся кривой 1. Наконец, чтобы запасы нефти и ежегодное ее потребление в каждый момент времени относились как 35 : 1, т. е. чтобы запасов этих хватало при постоянном темпе потребления на 35 лет вперед, они должны возрастать по кривой 4. Но эти данные относятся к миру в целом. Для

отдельных же районов положение еще более угрожающее. Так, в США, на долю которых в 1971 г. приходилось около 19 % мировой добычи нефти, по мнению американских специалистов, нефтяные запасы будут исчерпаны в основном через 10—12 лет. Как говорится, комментарии излишни!»

О п т и м и с т. «Пророчества о близком моменте полного исчерпания нефтяных ресурсов произносились и в 1930-х и в 50-х годах. Однако, как мы знаем, этого до сих пор не произошло. Экстраполируя в будущее тенденцию роста потребления нефти, необходимо экстраполировать также и прирост разведанных запасов. А он до сих пор обгонял прирост потребления: так, за период с 1930 г. по 1966 г. добыча нефти в капиталистических странах увеличилась почти в 8 раз, а разведанные запасы—в 15 раз. Соответственно степень обеспеченности текущей добычи разведанными запасами нефти возросла с 20 до 36 лет».

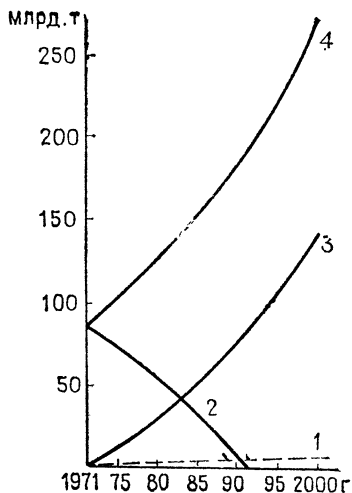


Рис. 2. Ресурсы и потребление нефти.

П е с с и м и с т. «Это верно. Но такие опережающие темпы роста разведанных залежей нефти возможны только до тех пор, пока количество добытой нефти мало по сравнению с тем, что еще осталось в недрах. Чем больше добыто нефти, чем меньше «белых пятен» на нефтяной карте мира, тем скорее темпы роста разведанных запасов нефти будут сокращаться. А темпы роста потребления не могут быть резко сокращены, если учесть популяционный взрыв во второй половине XX в. и необходимость более справедливого распределения материальных благ, а значит, прежде всего энергии на душу населения как в промышленно развитых, так и в развивающихся странах».

О п т и м и с т. «Но вы упускаете из виду такой важнейший фактор, как научно-технический прогресс. Приведу лишь один пример. Степень извлечения нефти из каждой скважины еще далека до 100 %, а иногда составляет всего 40 %. Закачивание в скважину поверхностно-активных ве-

ществ (ПАВ) позволяет резко повысить производительность (иногда вдвое), а это очень много». (Заметим в скобках, что то, о чем шла речь, хорошо иллюстрирует также, как новые виды использования продуктов нефтехимической промышленности способствуют обеспечению сырьевой базы нефтехимии и нефтепереработки. Хотя применяемые для этой цели неионногенные ПАВ сравнительно дороги, однако повышение нефтедобычи окупает затраты во много раз.)

Пессимист. «Положим даже, что за счет тех или иных усовершенствований методов нефтедобычи она возрастет в 2 раза. Это огромная величина. Но вспомним, что потребление удваивалось до сих пор каждые 10 лет. Это значит, что даже столь решительные успехи технологии позволят отдалить роковую дату в лучшем случае на 10—20 лет».

Оптимист. «Не нужно забывать, что наши знания о геологическом строении Земли очень неполны. Большая часть (около 80 %) добытой до сих пор нефти получена из скважин с глубиной не более 2 км. Бурение на глубину 5—7 км носит экспериментальный характер, а по мнению крупнейшего советского геолога акад. Д. И. Щербакова, «уже на глубине 10 км начинается область, относительно которой существуют только догадки», т. е. область, не учитываемая никакими прогнозами».

Пессимист. «Возможно, на большой глубине тоже будет найдена нефть. Но ведь это только предположения. А можно ли строить на столь зыбком основании планы дальнейшего развития индустриального общества, развития, сегодня невозможного без нефти? Не лучше ли, если наши оценки будут более осторожными и, исходя из них, мы будем относиться к нефти не на словах, а на деле как к «черному золоту», используя ее только там, где без нее не обойтись (например, для производства автомобильного топлива и в качестве химического сырья), а в других областях заменяя ее другими видами полезных ископаемых».

Оптимист. «Если речь идет о других видах сырья, то во многих случаях нефть может быть заменена природным газом, запасы которого очень велики. Особенно богат природным газом Советский Союз, которому принадлежит $\frac{1}{3}$ всех мировых запасов».

Пессимист. «Хотя запасы газа и велики (они сравнимы с запасами нефти), очень велики и современные темпы

его потребления. В США содержится 23 % промышленных запасов газа, а хватит их всего на 12 лет».

О п т и м и с т. «Но не нужно забывать, что океанский шельф, да и дно морей и океанов...»

Не будем дожидаться конца этого спора. Время (и, вероятно, не очень отдаленное) все рассудит. Нам должно быть ясно следующее. Во-первых, запасы нефти, хотя и велики, но несомненно ограничены и будут исчерпаны, ве-

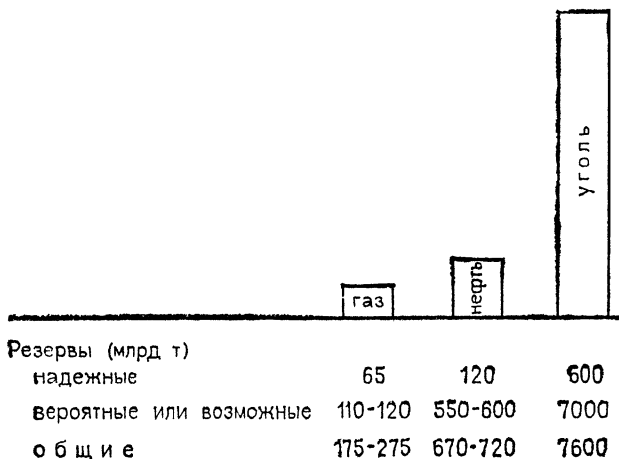


Рис. 3. Мировые запасы газа, нефти и угля.

роятно, в ближайшие 30—150 лет. Процесс образования нефти в недрах Земли, разумеется, продолжается и сейчас, однако скорость его на 3—4 порядка меньше скорости потребления нефти человечеством. Во-вторых, к моменту, когда основная масса нефти и газа исчезнет из недр Земли, мировые запасы угля будут израсходованы лишь в незначительной степени (рис. 3).

К концу века, когда нефть и газ, по мнению многих экспертов, будут почти полностью израсходованы, расход угля составит всего 2 % от существующих запасов (не вероятных или возможных, а надежных!). При современном уровне потребления этого хватило бы на 1400 лет; больше половины мировых запасов угля сосредоточено в СССР, можно ожидать что здесь угля хватило бы на долгие годы. В США угля несколько меньше — 19 % всех мировых запасов, но и этого, по-видимому, хватит при современном

уровне добычи на 1000 лет. Таким образом, угроза существованию индустриального общества, которую несет с собой истощение ресурсов нефти и газа, могла бы быть устранена, если бы с помощью угля удалось заменить нефть и природный газ во всех основных сферах их применения — топливных и химических.

Развитие энергетики в середине XX в. характеризовалось заметным снижением в общем балансе угля за счет более экономичных видов топлива — нефти и газа: в 1950 г. уголь обеспечивал 56 % общей энергетики в нашей стране, в 1970 г. — 32 %. Одновременно энергетическое использование нефти возросло с 17 до 37 %, газа — с 2,3 до 17 %. Еще резче изменилась сырьевая база производства продуктов тяжелого органического синтеза.

Приведем изменение в источниках сырья продуктов органического синтеза в США:

Вид сырья	Потребление, %				
	1920 г.	1948 г.	1957 г.	1963 г.	1970 г.
Нефть	—	40	66	80	83
Газ	2	11	15	15	15
Уголь	67	35	19	5	2
Растительное сырье (в том числе целлюлоза)	31	14	—	—	—

В первую треть XX в. основу сырьевой базы промышленности органического синтеза составляла углехимия — химическая переработка коксового газа и каменноугольной смолы. В дальнейшем, однако, производство исходных веществ органического синтеза оказалось экономичнее строить исходя из нефти и газа в качестве основных видов сырья. А углехимия сохранила свое значение только для государств, которые должны были развивать химическую и топливную промышленность, не имея доступа к месторождениям нефти и газа. В таком положении оказалась Германия в первую, но, главным образом, во вторую мировую войну. Особенно остро там испытывалась необходимость в топливе для автомобильных и авиационных двигателей. Для синтеза моторных топлив и органических полупродуктов на основе угля и тяжелых нефтяных остатков наибольшее значение имели процессы деструктивной гидрогенизации, а также процессы газификации твердых топлив с

использованием образующегося синтез-газа (смеси СО и H_2) в качестве химического сырья. Эти процессы интенсивно развивались в Германии между мировыми войнами.

Начало развитию процессов деструктивной гидрогенизации было положено в 1913 г., когда немецкий инженер Ф. Бергнус взял патент на способ получения бензина из угля. Измельченный уголь, смешанный с молибденовым катализатором, в атмосфере водорода под давлением 250—300 атм нагревали до 450°C , получая при этом смесь жидких углеводородов, из которых могут быть выделены бензин, дизельные топлива, мазут. В дальнейшем по мере развития техники высоких давлений оказалось возможно повысить давление водорода до 700 атм, что способствовало увеличению выхода бензина, который при переработке бурых и каменных углей составляет 50—55 % от органической массы угля. Деструктивная гидрогенизация твердых горючих ископаемых имеет много общего с процессами гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций, проводимыми при более низких давлениях водорода. На катализаторе происходит диссоциация молекулярного водорода, и процесс крекинга инициируется реакциями атомарного водорода с углеводородным сырьем. Образующиеся сильно ненасыщенные углеводородные фрагменты подвергаются гидрированию в процессе реакции, в результате чего весовое содержание водорода возрастает от 5—6 % в угле до 15 % в бензине.

Первоначальный вариант процесса был одностадийным, в дальнейшем распространение получили многостадийные процессы: после начальной подготовки сырья (получения угольной пасты, ее смешения с катализатором) в первой ступени получают широкую углеводородную фракцию с концом кипения выше 320°C , на второй стадии ее подвергают гидрокрекингу, получая низкооктановый бензин, а затем его ароматизируют с помощью каталитического риформинга. Процессы деструктивной гидрогенизации на 90 % обеспечивали Германию во время второй мировой войны синтетическим бензином, хотя стоил он много дороже нефтяного.

Газификация твердых топлив — это процесс превращения твердого топлива в горючий газ путем окисления его воздухом, кислородом, водяным паром или углекислым газом при высокой температуре. Газификация твердых топлив имеет более долгую историю. С самого начала промышленной эры большая часть технических газов, приме-

няемых в промышленности и для отопления, получалась путем газификации в газогенераторах. Тип генераторного газа зависит от того, какой газообразный окислитель используется в процессе. При применении перегретого пара получается водяной газ, имеющий наибольшее значение в качестве сырья для химической промышленности. Он представляет собой смесь CO , H_2 и CO_2 .

На применении генераторных газов и прежде всего водяного газа основан другой исключительно важный процесс получения синтетического жидкого топлива. Речь идет о процессе Фишера — Тропша, не требующем столь высоких давлений и потому значительно более простом. При пропускании водяного газа с соотношением компонентов $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ над кобальтовым катализатором при температуре $170\text{—}200^\circ\text{C}$ и давлении $1\text{—}10$ атм (или над железным при $250\text{—}320^\circ\text{C}$ и $20\text{—}30$ атм) получается смесь углеводородов различного молекулярного веса. В зависимости от условий и типа катализатора продукты реакции — газообразные жидкие или твердые углероды. Получаемая в процессе Фишера — Тропша смесь жидких углеводородов была названа синтином. Он может применяться в качестве моторного топлива. Производство синтина во время второй мировой войны в странах, лишенных собственной нефти, достигало масштаба миллионов тонн. Оптимальные условия получения синтина зависят от природы используемой каталитической системы: так, на кобальт-торий-магниевом катализаторе на кизельгуре процесс проводят при $170\text{—}200^\circ\text{C}$ и давлениях $1\text{—}10$ атм, на плавленных железных катализаторах с промоторами (K , Ca) — при $20\text{—}25$ атм и $200\text{—}320^\circ\text{C}$. Наиболее интересной особенностью каталитического синтеза на основе CO и H_2 является то, что, варьируя температуру, давление, состав газа и тип катализатора можно получать самые разнообразные продукты: при синтезе под атмосферным давлением получают смесь насыщенных и непредельных углеводородов, при синтезе под повышенным давлением — кислородсодержащие соединения: спирты, кетоны, кислоты. После войны процессы получения синтетических жидких топлив потеряли свое значение.

До последнего времени считалось, что, хотя процессы производства синтетического жидкого топлива и позволяют получать продукты, по качеству близкие продуктам химической переработки нефти и газа, в экономическом отношении они недостаточно эффективны. Однако все более

отчетливое осознание того факта, что ресурсы нефти и газа значительно уступают по величине ресурсам твердого топлива — угля, сланца и др., вызвало резкое увеличение интереса к этим процессам, почти не развивавшимся за последние 25 лет.

Имеется еще одна возможность обеспечить сырьем промышленность органического синтеза и синтеза полимеров при сокращении запасов нефти — это развитие химии ацетилена. Ацетилен уже почти 100 лет в крупных масштабах получают из карбида кальция, производимого из угля. Лишь в последние десятилетия более широкое развитие получили процессы получения ацетилена из природного газа и углеводородов нефти. По мере истощения запасов нефти и газа процессы синтеза на основе карбидного ацетилена могут стать основными способами получения многих полупродуктов органического синтеза, пластмасс, синтетических каучуков (рис. 4).

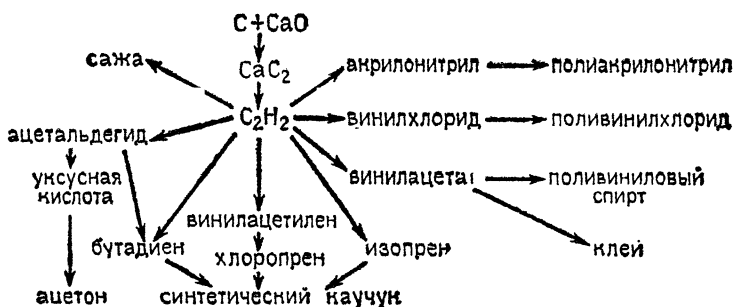


Рис. 4. Химические синтезы на основе ацетилена.

Таким образом, уже сейчас существует не только принципиальная, но и практическая возможность обеспечить всю современную нефтехимическую промышленность, промышленность органического синтеза и синтеза полимеров на основе твердых горючих ископаемых. Схему структуры этой нефтехимии (или углехимии) будущего сейчас представить трудно, да это, пожалуй, было бы преждевременно, так как она, так же как и современная структура, определяется экономическими факторами, далекий прогноз которых затруднителен. Вполне вероятно, что к моменту, когда ресурсы нефти заметно иссякнут, появятся новые, не существующие сейчас процессы переработки твердых ископаемых, например, плазмохимические.

Как же будет расходоваться нефть в течение последней четверти XX в? Несмотря на быстрый рост доли химического использования нефти, преобладающее ее количество (90—95%) будет расходоваться в сфере энергетики. Если экстраполировать современную тенденцию использования различных источников энергии, то вплоть до 2000 г. нефть будет занимать главенствующее положение в структуре энергетического сырья. По мере возрастания дефицита на нефть области ее использования будут перемещаться в сферу тех отраслей промышленности, где ее замена экономически менее выгодна. Вероятно, нефтехимическая промышленность является наиболее важной отраслью такого рода. Другая и более емкая область использования нефти — получение моторного топлива. Однако даже здесь возможны неожиданные решения. Сейчас всерьез обсуждается возможность замены бензина метанолом. Метанол, так же как и его гомолог этанол, имеет высокое октановое число — свыше 100, т. е. лучше, чем у изооктана. Метанол легко и в больших количествах получается из природного газа и угля (газификация и синтез из CO и H₂). Транспортабельность его (например, танкерами) выше, чем у природного газа. Его стоимость в расчете на единицу энергии — как у лучших сортов бензина. При его сжигании в двигателях не образуется отложений углерода, а в выхлопе CO и углеводороды содержатся в количествах, в 10 раз меньших, чем при сжигании бензина.

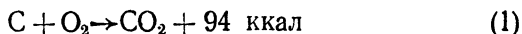
Как уже отмечалось, запасов твердых горючих ископаемых даже с учетом все убыстряющегося темпа их использования должно хватать на несколько сотен лет. Однако и их ресурсы ограничены. Что же будет, когда и они исчерпаются? Чтобы ответить на этот вопрос, обратимся к данным:

	Атмосфера	Океан	Горючие ископае- мые	Живое вещество	Извест- няки
Запасы угле- рода, т	$2 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{14}$	$1,8 \cdot 10^{12}$	10^{14}	$3 \cdot 10^{16}$

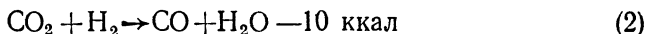
Земля является изолированной системой. Полное исчерпание горючих ископаемых (как при топливном, так и при химическом их использовании) означает, что за короткий в геологическом смысле срок несколько тысяч миллиардов тонн углерода перейдет в атмосферу и в океан в виде CO₂. Однако общее количество углерода на нашей планете;

естественно, останется неизменным. После этого природные соединения углерода полностью потеряют свое энергетическое значение, но они, как и прежде, смогут служить источником сырья для химии.

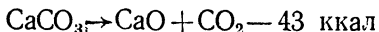
Как и всякий химический процесс, реакция



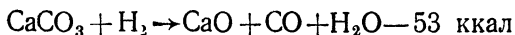
обратима. Однако распад CO_2 на элементы становится термодинамически выгодным лишь при очень высоких температурах. Чем ниже температура, тем больше равновесие (1) сдвинуто направо. Почему же необходимо нагреть углерод или органическое соединение, чтобы началась реакция окисления? Здесь вступают в силу кинетические факторы: при низкой температуре слишком мала скорость окисления, хотя термодинамически процесс окисления выгоден. Вероятно, распад CO_2 на элементы не имеет смысла использовать для получения углерода и органических соединений. Гораздо легче протекает взаимодействие CO_2 с восстановителями. Из школьного учебника известна реакция горения магния в углекислом газе. Однако Mg слишком дорог. Наиболее дешевым восстановителем является водород. Реакция



играет роль в процессе газификации твердых горючих ископаемых. Равновесие сдвинуто вправо при температуре выше 1000°C . Что же будет являться источником CO_2 ? В атмосфере и океане содержатся огромные количества углерода в виде CO_2 , однако в довольно низкой концентрации. В воздухе содержание CO_2 около 0,03 %, в одном объеме воды растворен примерно 1 объем CO_2 , но для полного его выделения воду надо нагреть до кипения, т. е. требуется очень много энергии. Как видно из данных, приведенных на стр. 52, особенно внушительны запасы углерода в виде минералов — известняков: собственно в них сосредоточено свыше 90 % углерода на нашей планете. Известняк — карбонат кальция — при нагревании образует углекислый газ:



Возможен также его распад в присутствии водорода непосредственно с образованием CO :



Этой реакции также благоприятствует повышение температуры. Таким образом, существует целый ряд возможностей превращения свободной и связанной углекислоты в СО. А о том, что на основе СО можно получать жидкие и газообразные углеводороды и, таким образом, обеспечить сырьем промышленность органического синтеза будущего, речь уже шла выше.

Какой же из перечисленных выше реакций будет отдано предпочтение? Ответ на этот вопрос, возможно, дадут не химики, а инженеры-энергетики. Все рассматриваемые процессы являются эндотермическими и весьма энергоемкими. Это и понятно: ведь речь идет о реакциях, обратных процессам окисления и горения, являющимся основными энергетическими источниками. Поэтому вопрос будет ставиться примерно так: если удастся газоразделением получить 1 моль углекислого газа из атмосферы, затратив при этом менее 43 ккал, то процессы разложения известняков развивать будет не выгодно.

Конечно, не следует забывать, что речь идет о процессах отдаленного будущего. Весьма заманчивой представляется разработка стабильных, селективных и активных катализаторов превращения CO_2 непосредственно в кислородсодержащие органические вещества, минуя стадию образования СО. Проблема эта, проблема «фиксации» углекислого газа, сформулирована совсем недавно. Сделаны только первые шаги. Решение ее, быть может, во многом определит облик нефтехимии будущего, нефтехимии без нефти и угля.

Каковы бы ни были химические реакции превращения CO_2 , СО и H_2 в сложные органические вещества, в полимеры, реакции, на которых будет основана химия будущего, их практическое осуществление потребует невиданного расхода энергии. Вероятно, обеспечить такую потребность в энергии сможет только термоядерный синтез. Таким образом, решение проблемы органического сырья в конечном счете связано с проблемой энергетических ресурсов человечества и определяется ею.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Почти сто лет потребовалось, чтобы оценить в полной мере глубину замечания Д. И. Менделеева о том, что сжигание нефти можно уподобить разве что сжиганию ассигнаций. За последнюю четверть века мы будем свидетелями, с одной стороны, все большего использования нефти и газа не в сфере энергетики, а в качестве химического сырья, а с другой — бурного расширения областей применения продуктов нефтехимии. Устойчиво опережающие темпы роста нефтехимии, развитие без спадов характерны для всех стран. В дальнейшем эти темпы роста несколько снизятся, но все еще останутся на высоком уровне: так, по данным зарубежных специалистов, в 2000 г. прирост в США и Японии должен составить 5—6 %, в СССР и странах Восточной Европы — 8—10 %. По темпам роста нефтехимия существенно обгоняет нефтепереработку (10—15 % годового прироста по сравнению с 4—5 %). Если в 1970 г. только 2 % мировой добычи нефти и 4 % газа послужили в качестве сырья для химической промышленности, то к 2000 г. доля химического использования нефти и газа составит по различным оценкам от 12,5 до 20 %. Суммарная мощность (в т/год) нефтехимической промышленности в 2000 г. должна составить 70 % от современной мощности нефтепереработки, или стать в 35 раз выше мощности современной нефтехимии. Возрастет доля нефтехимии и по отношению химической промышленности в целом: на долю продуктов нефтехимии будет приходиться 25 % общей стоимости продукции химической промышленности.

Приведем еще несколько цифр, характеризующих ожидаемое развитие нефтехимии и химии полимеров до конца века. В начале 1980-х годов производство пластмасс достигнет (по объему) уровня производства стали. К 2000 г. доля пластмасс в общем потреблении всех материалов соста-

вит 78 % (сейчас около 22 %, однако это уже больше, чем общий объем производимых цветных металлов). В начале XXI в. мощность производства полимеров (по весу) обгонит производство стали. Футурологи говорят, что после 2000 г. век железа в истории человечества сменится веком полимеров и других продуктов нефтехимии. Сейчас только в самых общих чертах можно охарактеризовать сферы применения этих основных материалов будущего:

волокна, нетканые материалы, негорючие и светостабильные;

новые строительные материалы, легкие, звуконепроницаемые, негорючие, пористые; гибкие подземные и подводные трубопроводы;

конструкционные материалы, детали машин и механизмов;

пленки для разделения и очистки газов и жидкостей; новые упаковочные материалы;

материалы для регистрации, хранения и передачи информации;

совместимые с биологическими средами конструкционные материалы для протезов и искусственных кровеносных сосудов и т.п.;

полимеры с определенными электрическими и оптическими свойствами;

материалы, работающие в экстремальных условиях: при высоких и низких температурах, в агрессивных средах и т. д.

Все это будет достигнуто благодаря деятельности огромной армии научных работников и инженеров. Ведь не менее 35—40 % всех связанных с химической наукой и промышленностью специалистов заняты проблемами химии полимеров и нефтехимии. Для нефтехимии характерно очень быстрое обновление технологии процессов. Сейчас от $\frac{1}{2}$ до $\frac{2}{3}$ продуктов нефтехимии выпускается на основе технологии, разработанной только за последние 20 лет. Даже если в дальнейшем обновление и не будет происходить столь быстро, все же вероятно, что в 2000 г. основными будут процессы нефтехимии, контуры которых сейчас только вырисовываются.

Несомненно, что основными продуктами нефтехимии 2000 г. будут те же, что и сейчас: этилен, пропилен, бутadiен, бензол, ксилолы, ацетилен, окись этилена и некото-

рые другие. Наряду с ними появятся и новые мономеры, в том числе высшие олефины, циклические олефины и диены. По-видимому, наибольшие усилия исследователей в ближайшие годы будут направлены на получение более чистых продуктов, из более дешевого сырья и по более простым, коротким, гибким и экономичным схемам.

От успешного развития нефтехимии зависит решение ряда проблем, стоящих перед человечеством в целом. Об одной из них — создании новых, дешевых и массовых синтетических материалов — речь уже шла. Более удивительным представляется, что развитие нефтехимии, по-видимому, будет играть в дальнейшем важную роль в решении проблемы питания. По данным ООН, уже сегодня около 50 % населения не получают достаточного питания или лишено некоторых необходимых его компонентов. К 2000 г. население земного шара составит около 7 млрд. человек, что соответствует среднегодовому приросту 3—4 %. Между тем продуктивность сельского хозяйства при его современном развитии в среднем во всем мире с трудом поспевает за такими темпами роста. Чтобы справиться с популяционным взрывом, необходима отрасль, темпы развития которой могли бы обеспечить необходимый прирост производства продуктов питания. Такой отраслью является нефтехимия.

Но каким же образом нефтехимия может помочь прокормить все возрастающее население Земли? Для этого существует ряд возможностей. Прежде всего без развития нефтехимии невозможна химизация сельского хозяйства. Основой всех азотистых удобрений является аммиак, 75 % которого в 1970 г. производилось на базе нефтехимического сырья.

Большинство инсектицидов, фунгицидов, стимуляторов роста растений получают на основе полупродуктов нефтехимии.

Замена синтетическими материалами природных высвобождает последние для производства растительных и животных продуктов питания. Наконец, большие надежды связывают с микробиологическим синтезом белково-витаминных препаратов из сырой нефти и нефтяных фракций. Производимый продукт, если и не будет сразу использован в качестве искусственной пищи, является ценным кормом для скота, а также источником некоторых аминокислот (лизин), отсутствующих во многих видах растительной пищи.

Таким образом, знаменитое высказывание М. В. Ломоносова о том, как «широко простирает химия руки свои в дела человеческие», можно смело отнести к современной нефтехимии.

В настоящее время в нашей стране завершается выполнение девятого пятилетнего плана. Главная задача девятой пятилетки — обеспечение значительного подъема материального и культурного уровня жизни народа. Важная роль в ее выполнении принадлежит нефтехимии. Выпуск химической и нефтехимической продукции за пятилетку намечено увеличить в 1,7 раза, в том числе минеральных удобрений — в 1,6 раза, пластмасс — в 2 раза, химических волокон — в 1,7 раза, изделий из синтетического каучука — в 1,5 раза. Более 91 % прироста валовой продукции нефтехимической промышленности предусмотрено достигнуть за счет повышения производительности труда, которая должна возрасти на нефтехимических предприятиях на 50 %. Значительно увеличится за 1971—1975 гг. производство важнейших мономеров: этилена и пропилена (в 1,9 раза), ацетилена (в 1,6 раза), бутадиена (в 1,3 раза), изопрена и стирола (в 3,1 раза), винилхлорида (в 2,7 раза). Эти результаты должны быть достигнуты за счет увеличения единичных мощностей и введения более эффективных, в частности одностадийных, технологических схем. Аналогичные темпы развития характерны и для промышленности синтеза полимеров. Эти планы успешно осуществляются.

Оценивая общие тенденции в развитии производительных сил, можно высказать предположение, что в десятой пятилетке темпы развития химической и нефтехимической индустрии должны опережать общий рост промышленного производства по крайней мере в 1,7—1,8 раза. При этом в недалеком будущем удельный вес ее в общем объеме промышленности достигнет 9%¹. Рост производства химической продукции должен быть обеспечен без увеличения числа занятых в этой отрасли, следовательно, на основе техники и технологии, неизвестных сегодня и превосходящих те, которые сейчас считаются современными и передовыми. Другая задача, которая требует решения уже сейчас, это — тщательный и обоснованный выбор сырья, выбор наиболее эффективных путей его использования и рациональных методов производства, определение оптимальной, экономиче-

¹ См. В. М. Бушув. Химическая индустрия в свете решений XXIV съезда КПСС. М., 1973. с. 242.

ски обоснованной структуры производства всех продуктов нефтехимии.

Успешное решение задач, стоящих перед нефтехимической наукой и промышленностью, позволит осуществить химизацию важнейших отраслей народного хозяйства и тем самым значительно повысить эффективность общественного производства.

ЛИТЕРАТУРА

- В. С. Ф е д о р о в. Развитие нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР в 1966—1970 гг. М., 1965.
- В. М. Б у ш у е в. Химическая индустрия в свете решений XXIV съезда КПСС. М., 1973.
- Х. Б а й н х а у э р, Э. Ш м а к к е. Мир в 2000 году М., «Прогресс», 1973.
- П. И. Л у к ь я н о в, А. Г. Б а с и с т о в. Пиролиз нефтяного сырья. М., Гостоптехиздат, 1962.
- Ф. А з и н г е р. Введение в нефтехимию. М., Гостоптехиздат, 1961.
- Я. М. П а у ш к и н, С. В. А д е л ь с о н, Т. П. В и ш н я к о в а. Технология нефтехимического синтеза. М., «Химия», 1973.
- Н. Н. Л е б е д е в. Химия и технология основного органического синтеза. М., «Химия», 1971.
- А. Ф. П л а т э. Нефть и газ — сырье для химической промышленности. М., «Знание», 1970.
-

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Термические процессы нефтехимии	12
Каталитические процессы нефтехимии	21
Нефтехимия и охрана окружающей среды	36
Нефтехимия без нефти	44
Заключение	55
Литература	60

Юрий Павлович ЯМПОЛЬСКИЙ
НЕФТЕХИМИЯ В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ
(Проблемы нефтехимии)

Редактор В. Поздышев
Обложка Н. Ерыкалов
Худож. редактор В. Конюхов
Техн. редактор А. Красавина
Корректор В. Калинина

А08446. Индекс заказа 54105 Сдано в набор 1/III 1975 г.
Подписано к печати 21/IV 1975 г. Формат бумаги 84×108¹/₃₂
Бумага типографская № 3 Бум. л. 1 Печ., л. 2 Усл.-печ. л. 3,36
Уч.-изд. л. 3,08 Тираж 49 060 экз.
Издательство «Знание» 101835, Москва, Центр, проезд Серова,
д. 34 Заказ 470 Цена 11 коп.

Чеховский полиграфический комбинат Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Чехов Московской области

В брошюрах рассказывается о новейших достижениях и наиболее актуальных проблемах в области химии, использовании достижений химии в промышленности и сельском хозяйстве нашей страны.

Рассчитана серия на инженерно-технических и научных работников химической науки и производства, преподавателей и студентов химических факультетов, на тех, кто интересуется достижениями современной химии.

В 1976 году подписчики получают 12 номеров. Среди них:

О р м о н т Б. Ф., профессор, доктор химических наук.

Создание управляющих микроприборов химическими методами.

Существует мнение, что основы теории свойств полупроводников и даже теории синтеза полупроводников с заданными свойствами формулируются физикой, химии же принадлежит хотя и почетная, но вспомогательная роль поставщика материалов достаточной чистоты.

Не отрицая огромной роли физики, автор брошюры настаивает на самостоятельном значении физической химии (и кристаллохимии) в создании полупроводниковой электроники, а также и других отраслей радиоэлектроники.

Химия на новых рубежах.

Развившаяся в довольно крупную отрасль народного хозяйства, химическая промышленность становится все расширяющимся источником получения искусственным путем новых материалов, новых видов сырья либо дополняющих, либо заменяющих природное сырье и материалы. С другой стороны, создание химическим методом предметов труда является одним из важных элементов современной технической революции, и степенью химизации любой отрасли народного хозяйства в общем можно характеризовать технический уровень или технический прогресс данной отрасли. Обо всех этих интереснейших проблемах и рассказывается в настоящей брошюре.

Брошюра написана популярным языком и рассчитана на самые широкие круги читателей, интересующихся химией и экономикой химической науки.

Философские вопросы современной химии.

Союз химии и философии имел место на протяжении всей их истории. Будучи составной частью в истории формирования общей естественнонаучной картины мира, история познания химических свойств вещества, история практического овладения ими тесно переплелась с историей развития отношений человека с окружающим миром, с историей познания материальной и духовной стороны этих отношений. История химии убедительно свидетельствует о том, что многие крупные представители этой науки отличались высокой философской, гносеологической культурой и в той или иной мере всегда проявляли интерес к мировоззренческой, методологической и социальной стороне развития химии, а характер и уровень их философской позиции всегда отражался в направлениях, методах и результатах их исследований.

Вопросы общего мировоззренческого характера и вопросы, касающиеся законов познания, особенно тесно вплетены в повседнев-

ную деятельность химика. Некоторые из них и будут предметом рассмотрения в данной брошюре.

Н е с м е я н о в А. Н., член-корреспондент АН СССР.

Химия горячих атомов.

В брошюре систематизирован обширный материал по химическим реакциям молекул, меченных радиоактивными изотопами. Это сравнительно новая область химии, существенно расширяющая ее аналитические возможности.

П ч е л и н В. А., профессор, доктор химических наук.

Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах.

Гидрофобные взаимодействия («гидрофобные связи», «неполярные связи») сравнительно новое и еще малораспространенное понятие о силах, действующих между неполярными (гидрофобными) молекулами или неполярными группами дифильных молекул в водной среде. Гидрофобные взаимодействия по своей энергии сравнимы с энергией водородных связей. Однако условия возникновения гидрофобных взаимодействий и водородных связей существенно различны. Принципиально новым является также непосредственная связь гидрофобных взаимодействий со структурой воды.

Брошюра является первой попыткой распространения современных представлений о гидрофобных взаимодействиях на область физико-химии дисперсных систем и поверхностных явлений, т. е. на область коллоидной химии.

Предназначена брошюра для студентов старших курсов, аспирантов и научных работников, работающих по коллоидной химии и физико-химической биологии.

М у р з а к а е в Ф. Г., доктор медицинских наук.

Соединения серы и окружающая среда.

Брошюра представляет собой обобщение имеющихся материалов об источниках и путях поступления серусодержащих соединений в окружающую среду, о влиянии их на санитарное состояние атмосферного воздуха, водоемов и почвы. Анализ приводимых в работе материалов позволит наметить основные направления технологических, санитарно-технических и организационных мероприятий по сокращению и регулированию производственных выбросов серусодержащих соединений в окружающую человека среду.

Д е в я т ы х Г. Г., академик; **Ч у р б а н о в М. Ф.**, кандидат химических наук.

Методы получения веществ особой чистоты.

Брошюра представляет собой краткое изложение сущности нескольких наиболее распространенных методов глубокой очистки веществ. При выяснении ценности того или иного метода разделений смесей сделан вывод, что каждый метод одновременно универсален и ограничен. Универсальность заключается в том, что можно добиться определенного эффекта при выделении того или иного вещества из множества известных веществ, применяя почти любой из рассмотренных методов разделения смесей. Ограниченность же состоит в конечности предельной глубины очистки, достигаемой данным методом.

Брошюра будет полезна всем, кто интересуется проблемами аналитической химии.

**ЧИТАЙТЕ И ВЫПИСЫВАЙТЕ БРОШЮРЫ
НАШЕЙ СЕРИИ!**

11 коп.

Индекс 70074