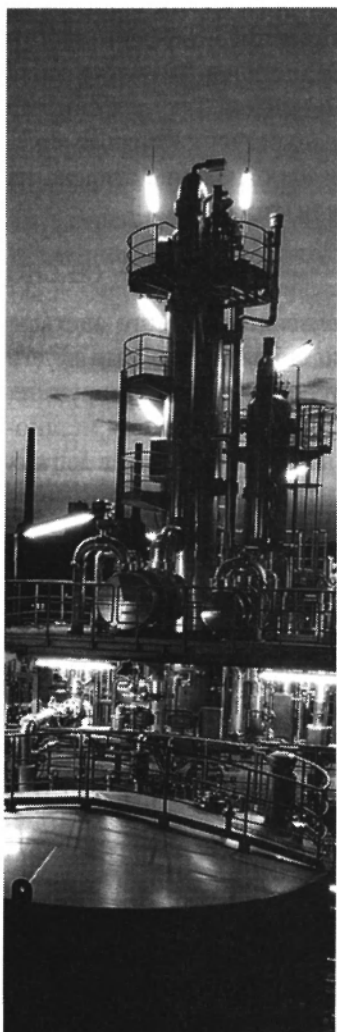


Д. М. Жилин
МИОО

СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ

химической промышленности

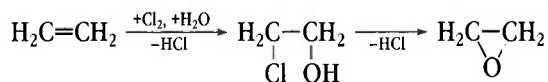


Последние десятилетия химические технологии неуклонно развиваются. Однако это развитие до сих пор не нашло отражения в школьных учебниках: излагаемые в них представления о химической технологии безнадежно устарели.

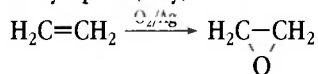
Рассмотрим современные тенденции развития химической промышленности, используя в первую очередь материалы XIX Менделеевского съезда, прошедшего в Волгограде в прошлом году.

ПУТИ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

В качестве основных тенденций развития химических технологий можно отметить движение в «зелёном» направлении. Это движение задаётся принципами «экономии атомов» и эффективного использования энергии. Принцип «экономии атомов» гласит, что в химических реакциях, протекающих в технологическом процессе, не должны быть задействованы атомы, не входящие в целевой продукт. Например, хлорная технология получения окиси этилена (сырья для производства многих пластмасс)



не соответствует этому принципу, а каталитическая технология



соответствует. В «зелёных» процессах также не приветствуется использование растворителей. По этому критерию хлорная

технология получения окиси этилена тоже не «зелёная»: процесс проходит в воде, которая загрязняется.

Что касается использования энергии, то в современных технологиях стараются использовать процессы, энергетический эффект которых близок к нулю. Именно поэтому из технологических цепочек последовательно исключают ацетилен: на его производство затрачивается много энергии. Это было бы полбеды, но при его реакциях выделяется много энергии, что сильно ограничивает размеры, а значит, и производительность реакторов: охлаждать большие реакторы невозможно. Приходится использовать много малых реакторов, что дорого. Кроме того, поддерживать одинаковый режим в большом числе реакторов тяжело, поэтому свойства продуктов (в первую очередь за счёт примесей) оказываются нестабильными.

Если приблизить энергетический эффект реакции к нулю всё же не удаётся, то химические предприятия проектируют так, чтобы энергия, выделяющаяся в одних процессах, расходовалась на проведение других. В обоих случаях большое количество энергии тратится на запуск процессов.

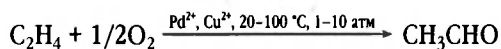
Данное направление задаёт следующие технологические новшества (естественно, по сравнению с тем, что описано в учебниках, реально они внедряются уже десятилетиями):

- использование эффективных и селективных катализаторов (в первую очередь металлокомплексных);
- подбор «зелёных» реакций, не требующих катализаторов, и условий их проведения.

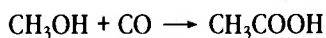
Кроме того, значительное число синтезов переместилось из химических реакторов в биореакторы. В них синтезируют метанол, молочную кислоту, акриловую кислоту и многие другие вещества.

СТРУКТУРА ПРОМЫШЛЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

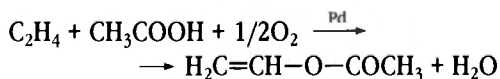
Основным сырьём химической промышленности (по крайней мере, органического синтеза) по-прежнему остаются нефть, природный газ и уголь. Однако если в 1960 г. половину сырья составлял уголь (из которого получали ацетилен), то сейчас он составляет от силы 5% (притом, что его общее потребление снизилось в 3 раза). Остальное — нефть и, самое главное, природный газ. Соответственно, воистину тектонические сдвиги произошли во всей структуре промышленности органического синтеза. Как уже упоминалось, из технологических цепочек по причине энергетической неэффективности практически ушёл ацетилен. Его место занял главным образом этилен. Так, для синтеза ацетальдегида вместо реакции Кучерова стали использовать прямое окисление этилена на палладиевом катализаторе:



При этом производство самого ацетальдегида неуклонно сокращается. Раньше его окисляли до уксусной кислоты, которую теперь получают карбонилированием метанола на специальных катализаторах в мягких условиях:

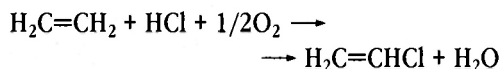


Винилацетат (сырьё для производства поливинилацетата, 5 млн. тонн в год) получают из этилена и уксусной кислоты на палладиевых катализаторах:

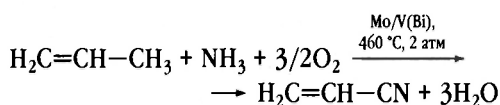


Для получения винилхлорида (40 млн. тонн в год) ацетилен тоже перестали использовать. Старый процесс проходил в две стадии: присоединение хлороводорода (с выделением огромного количества теплоты) и энергозатратное разложение получившегося 1,1-дихлорэтана.

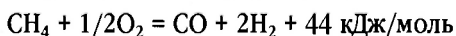
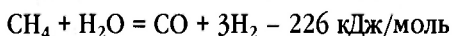
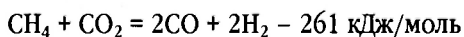
Процесс противоречит как принципу нулевого энергетического эффекта, так и принципу «экономии атомов». Сейчас всё проще — этилен, хлороводород, окисление:



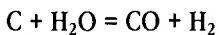
Акрилонитрил (сырьё для производства синтетических волокон, 6 млн. тонн в год) раньше получали присоединением циановодорода к ацетилену, а теперь производят окислительным соединением, только на сей раз из пропилена:



Этилен и пропилен, в свою очередь, получают окислением метана: на специальных катализаторах его окисляют до этана или (что гораздо ценнее) этилена. Из него же получают важнейший промежуточный продукт современного органического синтеза — синтез-газ — смесь оксида углерода(II) с водородом в разных соотношениях, которая может быть получена в целом ряде реакций и их комбинаций:



Также синтез-газ получают газификацией угля:

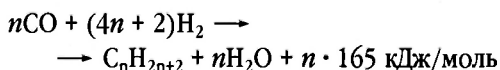


Несмотря на то что синтез-газ получают уже более ста лет, масштабы его производства настолько огромны, что даже небольшое увеличение его эффективности даёт гигантскую экономию, поэтому его до сих пор совершенствуют. Основная проблема — энергетический баланс процесса. Как видно из уравнений реакций, классические процессы требуют больших затрат энергии, что противоречит принципу нулевого энергетического баланса.

Поэтому приходится так подбирать компоненты реакционной смеси, чтобы свести энергетический баланс к нулю. Например, в смесь для получения синтез-газа добавляют кислород, который увеличивает долю CO в смеси, но при этом снижает затраты внешнего тепла.

Данные процессы (особенно те, в которых задействован кислород) требуют селективных катализаторов (иначе вместо синтез-газа получится смесь CO₂ и воды). Катализаторы постоянно совершенствуют. Например, разработана мембрана, в порах которой содержится катализатор колоссальной эффективности — до 250 000 м³ синтез-газа на 1 дм³ мембраны, которая позволяет превращать в синтез-газ даже продукты неполного сгорания топлива.

Из синтез-газа (35 млн. тонн в год) получают метанол, который идёт на разнообразные синтезы, в первую очередь на получение метил-*трет*-бутилового эфира — присадки к топливу, значительно повышающей его октановое число. По процессу Фишера-Тропша из синтез-газа также получают углеводороды, которые используют как моторное топливо:



Из него же получают формальдегид — сырьё для производства фенолоформальдегидных смол и для органического синтеза.

ХИМИЯ В РЕШЕНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Энергетическая проблема уже давно стоит перед цивилизацией, и на её решение выделяются огромные ресурсы. Поскольку энергетика и химическая промышленность пользуются одним и тем же сырьём, решение проблем энергетики часто оказывается и решением проблем органического синтеза. Работы ведутся по целому ряду направлений:

- химическое превращение малоценного сырья в более ценное (например, мазута в бензин);

- использование возобновляемых источников сырья (биотопливо и солнечная энергия);

- сжигание топлива с непосредственным превращением выделяющейся энергии в электрическую (в топливных элементах);

- использование эффективных накопителей электричества;

- повышение эффективности использования энергии, выделяющейся при традиционной сжигании топлив.

Казалось бы, сырья для традиционной энергетики пока в достатке, однако структура сырьевой базы совершенно не соответствует структуре потребления топлива. Добывается много угля, метана (в виде природного газа) и тяжёлой нефти (содержащей большие количества высококипящих фракций типа мазута и гудрона). Между тем энергетика требует моторных топлив (лёгкие фракции нефти и вещества, повышающие октановое число бензина), этилена, пропилена и других реакционно-способных органических веществ. Соответственно, приходится разрабатывать методы конверсии природного сырья. При этом необходимо особенно следить за КПД процесса (отношением энергозатрат на конверсию к количеству энергии, которая может быть получена при сжигании моторного топлива), глубиной переработки, количеством отходов (в первую очередь смол) и многими другими параметрам. На этом пути достигнуты серьёзные успехи, например разработаны:

- процессы получения этилена и пропилена из природного газа в кипящем слое цеолитов (выход каждого продукта достигает 40–45%);

- метод конверсии газообразных углеводородов (в том числе попутного газа, крекинга-газа и т. п.) в моторное топливо под действи-

ем ускоренных электронов (как в электронно-лучевых трубках телевизоров) с КПД > 75%.

Среди возобновляемых источников энергии (которые также можно использовать как сырьё для химической промышленности) хорошие перспективы имеет биоэтанол (этиловый спирт, получаемый в результате брожения растительных остатков) и биодизель (длинноцепочечные углеводороды, получаемые из жира после его гидролиза и декарбокислирования образующихся жирных кислот). Однако выращивание растительного сырья для биотоплива требует огромных площадей. Так, для удовлетворения 50% спроса на дизельное топливо в США нужно засадить кукурузой всю их территорию. (А сколько для этого потребуются минеральных удобрений?!)

Поэтому очень важно решить следующие проблемы:

- повысить эффективность извлечения биотоплива (в том числе наладить переработку на топливо глицерина: если этого не сделать, промышленность биотоплива утопит в нём весь мир);

- задействовать растительные отходы (в первую очередь лигнин — бросовое сырьё целлюлозно-бумажной промышленности);

- подбирать культуры, дающие максимальную биомассу с единицы площади поверхности (например, можно использовать водоросли).

Российские учёные не остаются в стороне от решения этих проблем. Уже разработаны методы переработки лигнина на метан и ароматические соединения, глицерина на горючие кетали. Подобран алюмоплатиновый катализатор, позволяющий превращать рапсовое масло нагреванием до 460 °С сразу в смесь алканов C_4 – C_{22} с преобладанием C_{17} – C_{18} — важнейших компонентов дизельного топлива, разработана мембрана, в порах которой содержится катализатор.

Помимо биоуглеводородов, активно внедряются и другие возобновляемые источни-

ки энергии. На пути внедрения каждого из них имеются серьёзные трудности, над преодолением которых работают коллективы учёных.

Один из источников — солнечная энергия. Основная проблема при её использовании — малый КПД солнечных элементов и их дороговизна. Несмотря на это, с 2000 г. суммарная мощность солнечных электростанций возросла в 10 раз за пять лет. Разрабатывается и внедряется огромное количество принципиально разных материалов. Если такая тенденция сохранится, то через 15–20 лет мощности солнечной энергетики перекроют мощности традиционных источников.

Кроме того, десятки институтов работают над топливными элементами — устройствами, позволяющими проводить традиционное сжигание топлива, но при этом сразу превращать выделившуюся энергию в электрическую. Тем самым резко повышается КПД всей энергетической системы. Существуют топливные элементы для сжигания водорода, однако водорода в природе нет. Что касается природного газа, а тем более соединений со связями углерод-углерод, то здесь работы непочтатый край. Основная проблема кроется в разработке подходящих электродов, катали-

зирующих разрыв соответствующих связей, устойчивых к кислороду и толерантных к загрязнению. К сожалению, большинство катализаторов включают платину, родий и другие редкие металлы. Их содержание приходится снижать, в частности тщательно (в идеале — в один слой атомов) распределяя по поверхности электрода, для чего на поверхностях создаются специальные наноструктуры.

Для накопления электричества наиболее перспективны литий-ионные аккумуляторы, в которых ионы лития переходят между кристаллическими структурами двух твёрдых электродов.

К сожалению, внедрение новых разработок требует довольно большого времени, поэтому нельзя сбрасывать со счетов традиционное сжигание топлива, у которого тоже есть большие резервы эффективности. Например, разработана система сжигания угля в слое катализатора (котельные по этой технологии уже строятся), которая позволит использовать 93% выделяющегося тепла (против 45–60% у традиционных котельных), при этом себестоимость энергии снизится в 3,5 раза. И это в энергетике с её масштабами, где снижение стоимости на единицы процентов приводит к огромным экономическим эффектам! ■

Ключевые слова: химическая промышленность, химические технологии, органический синтез, проблемы энергетики.
Key words: chemical industry, chemical technologies, organic synthesis, energetic problems.

РАССКАЖИТЕ УЧАЩИМСЯ

Индикатор из гелиотропа

В 1640 г. ботаники описали растение *Heliotropium Turnesole*, из которого выделили красящее вещество. Вскоре краситель, полученный из гелиотропа — садового душистого растения с тёмно-лиловыми цветками, стал широко применяться химиками в качестве индикатора.

В 1704 г. немецкий учёный М. Валентин назвал эту краску лакмусом. Это слово осталось во всех европейских языках, кроме французского. На французском «лакмус» — *tourne-sol*,

что дословно означает «поворачивающийся за солнцем». Так же французы называют подсолнечник, а по-гречески «подсолнечник» — гелиотроп.

И хотя сейчас лакмус используется в химических лабораториях редко, это название закрепилось в современном русском языке и используется в выражениях типа «его поступок, как лакмусовая бумажка, показывает характер этого человека».

В. В. Шишина
СШ № 1250, Москва