



UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică
Departamentul Chimie Industrială și
Ecologică „Academician Gheorghe Duca”

Viorica GLADCHI

TEHNOLOGIE CHIMICĂ
ORGANICĂ

Note de curs

Aprobat de
Consiliul Calității al USM

CZU: 661.7(075.8)

*Recomandat de Consiliul Facultății
de Chimie și Tehnologie Chimică și de
Departamentul Chimie Industrială și Ecologică
„Academician Gheorghe Duca”*

Recenzenți:

*Aculina ARÎCU, dr.hab.,
directorul Institutului de Chimie*

*Iurie SUBOTIN, dr., conf.univ. ,
decanul Facultății Tehnologie Alimentelor, UTM*

**Descrierea CIP a camerei naționale a Cărții
din Republica Moldova**

Gladchi, Viorica.

Tehnologie chimică organică : Note de curs / Viorica Gladchi ;
Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Chimie și
Tehnologie Chimică, Departamentul Chimie Industrială și Ecologică
"Academician Gheorghe Duca". – Chișinău : Centrul Editorial-
Poligrafic al USM, 2023. – 157 p. : scheme, tab.

Bibliogr.: p. 155-157 (47 tit.). – 50 ex.

ISBN 978-9975-62-545-6.

661.7(075.8)

G 61

ISBN 978-9975-62-545-6.

© Viorica Gladchi, 2023

© USM, 2023

Cuprins

INTRODUCERE	5
1. INTRODUCERE ÎN TEHNOLOGIE CHIMICĂ ORGANICĂ ȘI NOȚIUNILE TEORETICE DE BAZĂ	7
Tema nr. 1. Introducere în Tehnologia chimică organică	7
1.1. Obiectul Tehnologiei chimice organice: definiția, sarcinile și domeniile de aplicare.....	7
1.2. Scurt istoric.....	10
1.3. Întrebări pentru autoevaluare.....	12
Tema nr. 2. Aspecte generale și teoretice	13
2.1. Procese tehnologice și caracteristica lor. Noțiuni de bază.....	13
2.2. Etapele de bază ale procesului tehnologic.	16
2.3. Ecuatii de bilanț: bilanțul de materiale și bilanțul de energie.....	20
2.4. Întrebări pentru autoevaluare.....	23
2. SURSE DE MATERII PRIME	24
Tema nr. 3. Țițeiul și prelucrarea lui	24
3.1. Definiția și compoziția chimică a țițeiului.....	24
3.2. Proprietățile fizico-chimice ale țițeiului.....	29
3.3. Prelucrarea preliminară a țițeiului.....	35
3.4. Prelucrarea primară a petrolului.....	38
3.5. Prelucrarea secundară a produselor petroliere.....	44
3.6. Valorificarea produselor de prelucrare a petrolului.....	47
3.7. Întrebări pentru autoevaluare.....	49
Tema nr. 4. Cărbunii și prelucrarea acestora	50
4.1. Definiția, compoziția chimică și clasificarea cărbunilor.....	50
4.2. Proprietățile și caracteristicile fizico-chimice ale cărbunilor.....	53
4.3. Tehnologii de valorificare a cărbunilor.....	56
4.3.1. Pirogenarea cărbunilor.....	56
4.3.2. Gazeificarea cărbunilor.....	63
4.3.3. Hidrogenarea cărbunilor.....	66
4.4. Întrebări pentru autoevaluare.....	66
Tema nr. 5. Gazele naturale	67
5.1. Caracteristica generală și compoziția chimică a gazelor naturale.....	67
5.2. Tehnologii de prelucrare primară a gazelor naturale.....	68
5.3. Valorificarea alcanilor inferiori.....	71

5.4. Întrebări pentru autoevaluare.....	73
Tema nr. 6. Resurse de origine animală și vegetală.....	74
6.1. Generalități.....	74
6.2. Uleiurile și grăsimile. Tehnologii de prelucrare.....	75
6.3. Biomasă și valorificarea acesteia.....	79
6.4. Întrebări pentru autoevaluare.....	81
3. PRINCIPALELE PROCESE ORGANICE UNITARE (FUNDAMENTALE).....	82
Tema nr. 7. Tehnologii de obținere a hidrocarburilor.....	82
7.1. Procedeele Fischer-Tropsch ca sursă de alcani.....	82
7.2. Tehnologii de fabricare a etilenei.....	90
7.3. Tehnologii de fabricare a acetilenei și chimizarea acesteia.....	91
7.4. Tehnologii de fabricare a stirenului.....	97
7.5. Întrebări pentru autoevaluare.....	105
Tema nr. 8. Tehnologii de obținere a compușilor oxigenați.....	105
8.1. Esența procesului de oxidare, agenții de oxidare și tehnica securității.....	105
8.2. Tehnologii de oxidare a alcanilor.....	109
8.3. Procese de oxidare a etilenei.....	113
8.4. Tehnologii de oxidare a arenelor.....	115
8.5. Hidratarea legăturilor multiple.....	120
8.6. Dehidrogenarea și oxidarea alcoolilor.....	126
8.7. Procese de esterificare.....	130
8.8. Întrebări pentru autoevaluare.....	134
Tema nr. 9. Tehnologii de fabricare a compușilor halogenați.....	135
9.1. Legitățile de bază ale procesului de halogenare.....	135
9.2. Clorurarea metanului, alcanilor medii și superiori.....	138
9.3. Fabricarea freonilor.....	142
9.4. Fabricarea clorurii de vinil.....	145
9.5. Fabricarea politetrafluoretilenei (teflonului).....	152
9.6. Întrebări pentru autoevaluare.....	154
BIBLIOGRAFIE.....	155

INTRODUCERE

Tehnologia chimică organică (TCO) reprezintă o parte componentă importantă la formarea specialistului în domeniul tehnologiilor chimice. În cadrul disciplinei se studiază procedee de valorificare a surselor de materie primă – țițeiului, gazelor naturale, cărbunilor, surselor de natură animală și vegetală – ceea ce este extrem de important în cazul deficitului de resurse naturale la nivel național, regional și global.

Pentru aprofundarea cunoștințelor în domeniu, sunt studiate procesele fundamentale din cadrul TCO, așa cum sunt procesele de alchilare, oxidare, halogenare, esterificare și altele, produsele fiind utilizate în calitate de materie primă secundară pentru alte tehnologii de obținere a substanțelor necesare sau chiar unele produse finale.

Obiectivul de bază al disciplinei „Tehnologie chimică organică” cuprinde formarea viziunii clare despre etapele procesului de sinteză a produsului final, luând ca punct de plecare diferite surse de materie primă și dobândirea abilităților practice necesare acestui proces. În cadrul disciplinei analizăm diferite surse de materie primă, ținem seama de clasificarea acestora, separarea sau obținerea materiei prime pentru TCO, sinteze organice de bază, precum și valorificarea produselor obținute. Lucrările practice completează conținutul prelegerilor prin realizarea sintezelor reale, determinarea caracteristicilor fizico-chimice ale materiei prime și ale produsului, se efectuează controlul calității acestora, se calculează bilanțul de materiale în procesul tehnologic, ceea ce este necesar pentru activitatea profesională a absolventului.

Disciplina „Tehnologie chimică organică” este predată în limba română studenților anului III, ciclul I, Licență, de la specialitățile *Tehnologie chimică industrială* și *Tehnologia produselor cosmetice și medicinale*. Cunoștințele teoretice, deprinderile practice și competențele dobândite după parcurgerea acestei discipline asigură pregătirea specialiștilor competenți în domeniul Tehnologiei chimice, capabili să proiecteze, să realizeze un proces tehnologic de obținere a produsului organic, dar și să aplice diverse metode fizico-chimice de control al calității materiilor prime și a produselor obținute, ceea ce se aplică în realitate la diverse întreprinderi, laboratoare și agenții din țară și de peste hotare.

Studiul disciplinei dezvoltă abilități practice cu privire la descrierea și analiza proceselor tehnologice principale și a utilajului

specific; explicarea reacțiilor chimice și a mecanismelor de transformare a compușilor chimici în procesele tehnologice; calcularea bilanțului de materiale și energie din procesul tehnologic; selectarea metodelor adecvate pentru soluționarea problemelor teoretice și practice noi în diverse industrii (industria chimică, alimentară, farmaceutică etc.); proiectarea, realizarea și controlul calității pe parcursul sintezelor organice, dar și evidențierea surselor de poluare a mediului pe parcursul procesului și aplicarea modalităților de protecție a mediului prin diverse instalații, procedee și tehnici.

1. INTRODUCERE ÎN TEHNOLOGIA CHIMICĂ ORGANICĂ ȘI NOȚIUNILE TEORETICE DE BAZĂ

Tema nr. 1. Introducere în Tehnologia chimică organică

1.1. Obiectul Tehnologiei chimice organice: definiția, sarcinile și domeniile de aplicare

Industria chimică este o ramură a industriei care include producția de produse din hidrocarburi, minerale și alte materii prime prin prelucrarea chimică ale acestora.

Industria chimică este una dintre principalele ramuri ale economiei mondiale moderne și reprezintă un indicator important de dezvoltare economică a țării. Produsele sale, care enumeră peste 70 de mii de denumiri, sunt utilizate pe scară largă pentru producerea unei varietăți de bunuri de larg consum, precum și în alte sectoare ale economiei, cum sunt agricultura, producția, construcțiile și serviciile. Pentru diferite sinteze, industria chimică consumă mai mult de 25% din producția proprie de substanțe chimice. În afară de aceasta, printre cei mai importanți consumatori ai produselor sale se numără industria auto, textilă, confecționarea îmbrăcămintei, metalurgia, produsele de larg consum, industria militară, agrară, alimentară etc. Industria chimică este unul dintre sectoarele cu cea mai rapidă creștere din economiile țărilor dezvoltate din lume.

Lista celor mai mari companii chimice din lume, după datele anului 2021, include companii de top implicate în obținerea produselor chimice și petrochimice. La sfârșitul anului 2021, holdingul chinez *Sinochem Holdings*, înființat în martie 2021 prin fuziunea companiilor de stat *Sinochem Group* și *ChemChina*, a devenit cea mai mare companie chimică din lume. Pe locul doi s-a situat concernul german *BASF*, care, între anii 1988 și 2020, a ocupat de 23 de ori locul celor mai mari companii din industrie, conform *Societății Americane de Chimie*. Locul trei a fost ocupat de compania chineză de petrol și gaze *Sinopec*. Compania britanică *Ineos*, care a cumpărat zeci de fabrici chimice în întreaga lume de la înființarea sa în 1998, s-a clasat pe locul patru. Pe locul cinci se află grupul petrochimic taiwanez *Formosa Plastics Group*. Următoarele cinci poziții de lideri mondiali în industria chimică sunt prezentate de companiile *Dow Inc.* (SUA, locul 6), *Shenghong Holding* (China, locul 7), *SABIC* (Arabia Saudită, locul 8), *Lyondell Basell* (Marea Britania, locul 9) și *Exxon Mobil Chemicals*

(SUA, locul 10). Printre alți lideri cunoscuți se numără companiile *LG Chem* (Republica Coreea, locul 11), *Mitsubishi Chemical* (Japonia, locul 12), *Shell Chemicals* (Marea Britanie, locul 31), *DuPont* (SUA, locul 33).

Convențional, produsele industriei chimice pot fi împărțite în patru categorii: *produse chimice de bază* (reprezentând aproximativ 35-37% din producția globală a industriei), așa-numitele *produse de asigurare a vieții* (30%), *produse chimice speciale* (20-25%), și *produse de larg consum* (aproximativ 10%).

Industria chimică se bazează pe diverse tehnologii chimice. *Tehnologia chimică* studiază procesele ce decurg cu schimbarea compoziției chimice a substanțelor inițiale. În cazul când materia primă și produsele sunt substanțele anorganice, atunci procesul de prelucrare a materiei prime se studiază în cadrul *tehnologiei chimice anorganice*, iar dacă materia primă și produsele sunt de origine organică, acest proces de obținere a produsului se studiază în cadrul *tehnologiei chimice organice (TCO)*.

Tehnologia chimică anorganică include prelucrarea materiilor prime minerale (cu excepția minereurilor metalice), producția de acizi, baze alcaline și îngrășăminte minerale. Tehnologia chimică organică – prelucrarea petrolului, cărbunelui, gazelor naturale, biomasei și a altor combustibili fosili, obținând polimeri sintetici, coloranți, medicamente și alte produse.

În principiu, studiul TCO include trei componente de bază: cunoașterea surselor de materie primă; evaluarea surselor de materie primă; perfecționarea proceselor tehnologice.

Tehnologia chimică organică include șase grupe de sinteze:

1. *Sinteza organică de bază*, care include fabricarea produselor de mare tonaj și presupune obținerea alcoolilor, aldehydelor și cetonelor, acizilor și esterilor, solvenților organici și a detergenților, materiei prime pentru fabricarea polimerilor, obținerea lacurilor și vopselelor.
2. *Sinteza organică fină*, care operează cu cantități mici de materie primă, necesită condiții mai specifice și presupune cerințe speciale în ceea ce privește calitatea produselor finale. În cadrul acestei grupe de sinteze se fabrică coloranți, substanțe farmaceutice și parfumerice, pesticide, fotomateriale, reagenți chimici etc.
3. *Sinteza polimerilor*, care presupune fabricarea maselor plastice, fibrelor sintetice, cauciucurilor sintetice etc.

4. *Prelucrarea combustibilului lichid și solid* (a turbei, petrolului, cărbunilor, lemnului etc.).
5. *Obținerea produselor alimentare* (zahăr, grăsimi, proteine etc.).
6. *Sinteze biochimice* cu obținerea alcoolilor, acetonei, vinurilor, berii etc.

Ținând cont de aceea că chimia organică, în mare parte, reprezintă chimia hidrocarburilor și a derivaților lor funcționali, rezultă că materie primă pentru industria chimică organică servește orice sursă naturală de carbon (materie primă brută (primară)) – cărbunii (printre care se evidențiază huilele), țițeiurile, gazele naturale, produsele naturale de origine animală și vegetală și carbonații.

Sinteza organică contemporană nu utilizează materia primă brută, ci are nevoie de o prelucrare sau pregătire preliminară a acesteia. Cu alte cuvinte, se realizează următoarele procedee.

Sursă de materie primă (sau materia primă brută (primară)) se transformă în *materia primă secundară*, printre care se enumeră *hidrocarburile saturate sau alcanii* (metanul, etanul, propanul etc.), *hidrocarburile nesaturate* (alchene (etilena și propilena), diene (butadiena și izoprenul), alchine (acetilena)), *arenele* (benzenul, toluenul, cumenul, etilbenzenul), *gazul de sinteză*.

La baza tuturor procedeelor în cadrul tehnologiei chimice organice stau procese unitare (sau procese fundamentale), printre care se evidențiază două tipuri de procese:

1. *Procese de transformare chimică*, dintre care fac parte:

- *alchilarea* – introducerea radicalului C_nH_{2n+1} în moleculă;
- *hidrogenarea* – adiția hidrogenului;
- *hidratarea* – adiția apei;
- *oxidarea* – adiția oxigenului sau creșterea ponderii oxigenului în moleculă;
- *nitrrarea* – introducerea în moleculă a grupării *nitro* ($-NO_2$);
- *sulfonarea* – introducerea în moleculă a grupării *sulfonice* ($-SO_3H$) etc.

2. *Procese de evacuare, separare și purificare a produselor*, care includ procedee de distilare, sorbție, uscare, cristalizare și altele.

Fiecare proces fundamental include parametrii săi specifici ce oglindesc tipul și mecanismul reacției, agenții de reacție, catalizatori, aspecte termodinamice și cinetice, bilanțurile de materiale și energie, fluxurile tehnologice, utilajul folosit.

Valorificarea materiei prime pentru industria organică se realizează în trei etape principale:

1. Prelucrarea preliminară fizică (uscarea, separarea, înlăturarea particulelor mecanice etc.).
2. Obținerea materiei prime secundare, care constituie și prelucrarea primară.
3. Prelucrarea secundară – aplicarea procedeelor chimice pentru obținerea produsului final dorit.

1.2. Scurt istoric

Industria compușilor organici s-a dezvoltat în cadrul celor două perioade.

1. Perioada de dezvoltare inconștientă, când pur și simplu se realiza extracția substanțelor chimice din materia primă de origine vegetală.

2. Perioada apariției și dezvoltării industriei compușilor organici propriu-zisă.

Dezvoltarea TCO a trecut patru etape principale:

1. *Etapa industriei extractive.* În condițiile casnice sau primitive, mai rar – în farmacii, se extrăgeau substanțele medicinale sau coloranții. Pentru aceasta se aplicau procese fizice de separare. Materia primă a fost de origine vegetală.

2. *Etapa industriei fermentative.* În această perioadă se apela la fabricarea produselor alimentare (pâine, oțet, băuturile alcoolice). Materia primă utilizată a fost de origine vegetală.

3. *Etapa carbochimiei (începând cu mijlocul sec. XIX).* Ea se caracterizează prin valorificarea produselor de piroliză a cărbunilor. De la început, produsul care se valorifica la piroliza cărbunilor a fost cocsul. Primul cocs a fost obținut în Anglia, în anul 1735. Apoi chimiștii au început să studieze și alte produse ale pirolizei, inclusiv gudronul ce conține peste 450 de compuși organici, în special arene. În prima jumătate a secolului XIX, în Germania, a început studiul compoziției gudronului și căutarea modalităților de izolare din el a unor componente precum benzenul și omologii săi, naftalina etc.

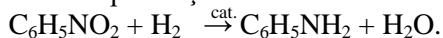
În această perioadă au fost produse mai multe descoperiri importante, care au contribuit la dezvoltarea carbochimiei. În anii 50 ai sec. XIX, chimistul german *Hoffmann* a extras din gudron benzenul. Mai târziu, din gudron au fost extrași omologii benzenului, naftalina, antracenu, fenolul etc.

La început, s-a dezvoltat producția industrială de coloranți sintetici.

În anul 1856, polonezul *Ia. Natanson* și englezul *V. Perkin* au obținut primii coloranți sintetici – fuxina și moveina. Ca rezultat, a pornit dezvoltarea producerii coloranților sintetici, mai ales, în Germania.

C. Liberman a stabilit structura alizarinei, iar *A. Baier* – a indigoului, care au fost printre primii coloranți sintetizați.

În anul 1842, *N. Zinin* a descoperit reacția de obținere a anilinei din nitrobenzen în prezența catalizatorului:



În a doua jumătate a sec. XIX, a fost începută producerea substanțelor explozive. În anul 1846 a fost obținută trinitroglicerina și în baza acesteia s-a obținut dinamita. A fost descoperită piroxilina – trinitratul celulozei și în anii 80 a fost obținut praful de pușcă fără fum.

Tot în această perioadă a fost lansată producția de substanțe medicinale, precum aspirina, salolul, fenacitina etc.

În această perioadă, o amprentă importantă în dezvoltarea carbochimiei a avut dinastia Nobel, cel mai cunoscut reprezentant fiind Alfred Nobel (1833-1896), inginer și chimist din Suedia. A făcut parte din familia de inventatori și ingineri, care mult timp au locuit și în Rusia. Immanuel Nobel (1801-1872), tatăl lui Alfred, inginer de profesie, a inventat minele acvatice și a fondat în St. Petersburg uzina mecanică. Alfred Nobel a lucrat în Rusia în firma tatălui său care se ocupa de aprovizionarea armatei ruse cu armament. El a inventat dinamita, care a fost patentată în Suedia, Marea Britanie, SUA. Tot el a inventat compoziția prafului de pușcă fără fum. Alfred Nobel a brevetat peste 355 de invenții, printre care cauciucul sintetic, pielea artificială și mătasea sintetică. El a creat fundația cu numele său și a lăsat testament de cca 33 mil. crone suedeze pentru a premia savanții pentru succese în domeniul fizicii, chimiei, fiziologiei, medicinei (din 1901), literaturii, economiei (din 1969).

4. *Etapa petrochimiei* a apărut și se dezvoltă din anii 30 ai sec. XX. Prioritatea perioadei constă în aceea că în afară de arene au devenit disponibili și alcanii, cicloalcanii, și alchenele care constituie o parte componentă a petrolului și a produselor petroliere.

Sarcina principală a petrochimiei constă în studiul și dezvoltarea metodelor de procesare a componentelor petrolului și gazelor naturale, în principal hidrocarburi, în produse organice de mare tonaj, utilizate ca materii prime pentru sinteze ulterioare sau ca produse finale comerciale cu anumite proprietăți de consum (diferiți combustibili, uleiuri

lubrifiante, monomeri, solvenți etc.). Pentru a atinge acest scop, petrochimia studiază proprietățile hidrocarburilor petroliere, investighează compoziția, structura și transformările amestecurilor de hidrocarburi conținute în petrol, precum și a celor formate în timpul prelucrării petrolului și a gazelor naturale.

Prima uzină petrochimică industrială este considerată o fabrică de producție a alcoolului izopropilic din materie primă din petrol (anul 1920, compania *Union Carbide*, SUA). În anul 1925, aceeași companie a lansat prima fabrică de etilenă, în anul 1929 a fost lansată o unitate pentru producția de acetonă din materii prime petroliere (până atunci acetona se fabrica prin fermentarea produselor agricole).

La începutul anilor 1930, din alcool etilic a început să fie produs cauciucul sintetic. În anii 50 ai secolului XX companiile de petrol și gaze de top din SUA au început să dezvolte industria petrochimică într-un ritm accelerat. Dezvoltarea petrochimiei în Japonia și în țările Europei de Vest se încadrează în anii 1960-1970. În anii 1980-1990 a avut loc o dezvoltare fără precedent a petrochimiei în Coreea de Sud, Singapore, Malaysia, Iran, Brazilia, Argentina, Mexic, Arabia Saudită etc.

Producția petrochimică începe cu obținerea produselor petroliere, parțial furnizate prin rafinarea petrolului, de exemplu, benzină directă, benzine foarte aromate rezultate din reformare catalitică și piroliză, fracțiuni inferioare, parafine și olefine, kerosen, motorină, păcură și lichide etc. Pe bază de produse petrochimice primare (în principal, hidrocarburi nesaturate și aromatice) se produc produse secundare, reprezentate de diferite clase de compuși organici (alcooli, aldehide, acizi carboxilici, amine, nitrili etc.). La fel, hidrocarburi lichide, solide sau gazoase din petrolul și gazele naturale sunt materii prime pentru sinteza microbiologică a produselor furajere.

Starea și dezvoltarea producției petrochimice au o influență decisivă asupra producției de materiale sintetice, vopselelor și lacurilor, produselor din cauciuc, substanțelor furajere etc.

1.3. Întrebări pentru autoevaluare

1. Care sunt obiectivele și sarcinile tehnologiei chimice organice?
2. Enumerați etapele de dezvoltare a industriei chimice organice.
3. Evidențiați specificul fiecărei etape de dezvoltare a TCO.

Tema nr. 2. Aspecte generale și teoretice

2.1. Procese tehnologice și caracteristica lor. Noțiuni de bază

Procesul tehnologic reprezintă o totalitate de operații mecanice, fizice, chimice, care prin acțiune simultană sau succesivă transformă materiile prime în produse finale sau în bunuri. El include toate operațiile necesare pentru fabricarea produsului, începând cu intrarea materiei prime în sistem și finalizând cu evacuarea produsului final.

Procesele tehnologice se clasifică după următoarele principii de bază.

- a) În funcție de parametrii tehnologici, acestea pot fi cele care se desfășoară:
 - la temperaturi înalte sau joase;
 - sub presiune sau în vid.
- b) Principiul de evaluare a timpului presupune divizarea proceselor tehnologice în:
 - proces discontinuu;
 - proces continuu.
- c) În funcție de reglare a regimului termic, procesele tehnologice pot fi divizate în:
 - procese izotermice, în care valorile temperaturii nu se schimbă și sunt constante;
 - procese adiabatice, atunci când nu se realizează schimbul de căldură dintre sistem și mediul înconjurător;
 - procese politropice, atunci când regimul termic este programat;
 - procese autotermice – cele în care regimul termic se menține datorită energiei procesului.
- d) După starea de agregare a reactanților, procesele tehnologice pot fi:
 - omogene (toți reagenții să fie în aceeași stare de agregare);
 - eterogene (atunci când reagenții sunt în diferite stări de agregare).

Deseori, procesul tehnologic poate fi realizat prin aplicarea tehnologiilor diferite, care presupun schimbările de formă, de structură și de compoziție chimică a materiilor prime.

Procesul tehnologic se realizează prin aplicarea mai multor *operații tehnologice*, fiecare dintre care reprezintă o etapă de transformare a materiei prime.

Operațiile tehnologice se clasifică în patru grupuri mari:

1. Operații *mecanice* – care schimbă dimensiunea și forma materiilor prime. Printre acestea se enumeră operațiile de mărunțire, amestecare, sfărâmare etc.
2. Operații *fizice* – care schimbă proprietățile fizice ale materiilor prime. Cel mai des ele se realizează prin transfer de căldură (încălzire, racire, fierbere, congelare), transfer de masă (diluția sau concentrarea), transfer de fază (prin extracție, evaporare, distilare, rectificare).
3. Operații *chimice* – duc la schimbarea compoziției chimice a materiilor prime prin reacții de hidroliză, schimb, oxidoreducere, descompunere, neutralizare, esterificare etc.
4. Operații *biochimice* – cele care implică în transformarea materiilor prime activitatea organismelor vii. Printre acestea pot fi enumerate operații de fermentare, reacții enzimactice etc.

Sucesiunea tuturor etapelor de transformare a materiei prime în produs final constituie *fluxul tehnologic* al procesului. Fluxul tehnologic se reprezintă prin *scheme de operații*, care conțin succesiunea în timp a operațiilor, prezentate prin denumiri înscrise în dreptunghiuri și scheme de utilaje (*scheme tehnologice*), care reprezintă succesiunea utilajelor (notate convențional prin simboluri) corespunzătoare operațiilor prin intermediul cărora se realizează procesul tehnologic. Uneori, schema tehnologică reprezintă îmbinarea tuturor operațiilor, ordonate în timp cu indicarea utilajului corespunzător fiecărei etape.

Regimul tehnologic – reprezintă o totalitate de parametri la care se realizează procesul tehnologic.

La rândul său, *parametrii tehnologici* sunt mărimile ce caracterizează starea sau modul de operare în puncte sau etape diferite ale sistemului tehnologic. Printre acestea se enumeră temperatura, presiunea, volumul, densitatea, concentrația și altele.

Parametrii tehnologici pot fi *extensivi* și *intensivi*. Parametrii extensivi depind de cantitatea de substanțe în sistemul de reacție, pe când cei intensivi nu depind de cantitatea de substanțe în mediul reactant.

Totalitatea mijloacelor tehnice, proceselor mecanice, fizice și chimice, ce asigură realizarea procesului tehnologic, se numește *sistemul tehnologic*.

Sistemul tehnologic include mijloace tehnice, prezentate prin utilaje și instalații; operații mecanice, fizice și chimice; sistemul de control

care prevede verificarea respectării condițiilor de desfășurare a procesului; procedee de dirijare și optimizare a procedeelelor.

Așadar, considerând cele expuse, se poate de afirmat că pentru desfășurarea procesului tehnologic sunt necesare trei resurse de bază: materii prime, resurse de energie și utilaj corespunzător.

Materiile prime sunt produse naturale extrase dintr-o anumită resursă. În raport cu produsul obținut, materiile prime pot fi considerate de bază și atunci se regăsesc în produsul principal, sau auxiliare, formând produsele secundare ale procesului tehnologic. În funcție de proveniența lor, materiile prime pot fi naturale, obținute prin exploatarea unor resurse naturale sau industriale, care rezultă în urma unui proces de fabricație.

Procesele tehnologice se desfășoară în *instalații*, alcătuite din utilaje specifice fiecărei operații din fluxul tehnologic, mașini și aparate. Prin mașină înțelegem un sistem tehnic care servește la transformarea unei forme de energie în altă formă de energie. Acestea se clasifică în *mașini de forță* (generatoare de energie și motoare – consumatoare de energie) și *mașini de lucru*, care cedează energie prin efectuare de lucru mecanic, folosit direct la prelucrarea materiilor prime sau transport.

Aparatele sunt dispozitive care produc o transformare între două forme de energie, diferită de cea mecanică (cazanele de abur, acumulatele electrice etc.). În tehnologia chimică acestea se numesc *reactoare*.

Sistemele tehnice care servesc la măsurarea unei mărimi se numesc instrumente *de măsurat*. Ele se divizează în instrumente acustice, electrice, mecanice, magnetice, optice și termice. Instrumentele pot fi indicatoare: (termometrul), înregistratoare (instrumente care înscriu variația mărimii măsurate în timp) și integratoare, care însumează, pe o perioadă de timp anumită, valorile mărimii măsurate.

De starea tehnică a mijloacelor de muncă, de gradul de uzură fizică și morală a utilajelor folosite, depinde în mare măsură realizarea performanțelor cantitative și calitative ale procesului tehnologic.

Trebuie de ținut cont de aceea că în timp utilajele se uzează atât moral cât și fizic. Uzura determină scăderea capacității de producție și creșterea riscului de accident.

Uzura morală reprezintă învechirea unui utilaj în raport cu un altul similar, dar de concepție mai nouă și care are indicatori tehnico-economici superiori. În ultimul timp, fenomenul uzurii morale a devenit tot mai frecvent. Se estimează că în numeroase ramuri industriale,

utilaje mai vechi de cinci ani împiedică înregistrarea unor performanțe competitive.

Uzura fizică apare, de regulă, ca urmare a nerespectării condițiilor de lucru (degradare termică, frecare abrazivă, coroziune etc.). Efectele uzurii fizice se pot atenua prin operații de mentenanță.

Mentenanța este ansamblul tuturor acțiunilor tehnico-organizatorice efectuate în scopul menținerii (restabilirii caracteristicilor) unui produs (utilaj) în starea necesară îndeplinirii anumitor funcții. Mentenanța poate fi preventivă (întreținerea utilajelor) sau curativă (repararea utilajelor). Mentenanța curativă este o acțiune planificată și include controlul planificat pentru remedierea unor defecțiuni, reparații curente, înlocuirea unor piese uzate, reparații capitale. Pentru fiecare etapă se stabilesc perioade de execuție, timpul necesar de oprire a instalațiilor, cheltuielile aferente. În toate cazurile, repornirea instalației este precedată de probe tehnologice.

2.2. Etapele de bază ale procesului tehnologic

Printre etapele de bază ale unui proces tehnologic se consideră pregătirea materiei prime, utilizarea reactoarelor adecvate, separarea produselor.

Materia primă

Materia primă, care se folosește în procesul tehnologic necesită o pregătire prealabilă, care include operațiile de purificare sau concentrare, depozitare, transportare la locul încărcării în instalațiile de sinteză și condiționarea termică la temperaturile prealabile necesare.

Purificarea și concentrarea materiilor prime presupune înlăturarea impurităților prin diferite procedee fizice, care nu afectează și nu modifică compoziția chimică și structura materiilor prime. Acest lucru este necesar pentru a spori conversia, a împiedica coroziunea instalațiilor, dezactivarea catalizatorilor și diminuarea posibilităților de desfășurare a reacțiilor secundare. Deseori la condiționarea materiei prime din ea se exclude apa, compuși ai sulfului, care au un efect coroziv. La condiționarea cărbunilor, din ei se înlătură pirita, care se regăsește în zăcăminte. La condiționarea țițeiului, din el se elimină gazele lichefiante, nisipul și apa etc.

Depozitarea materiei prime presupune păstrarea acesteia în anumite recipiente în condiții corespunzătoare. În acest sens, se poate de evidențiat depozitarea materiei prime gazoase, lichide și solide.

Materiile prime gazoase pot fi depozitate fie în rezervoare cu presiune constantă și volum variabil (gazometre umede), fie în rezervoare cu volum constant și presiunea variabilă (gazometre uscate). Transportarea gazelor, de regulă, se face în starea comprimată sau gazoasă.

Lichidele, de obicei, se depozitează în cantități mici, în volume necesare sintezelor timp de o singură zi. O alternativă la păstrarea lichidelor sivesc rezervoarele cu volum mare. Acestea se folosesc în cazul când toxicitatea lichidului este mică și acesta nu prezintă un pericol la păstrare. Transportarea lichidelor se face prin curgere sub influența forțelor gravitaționale sau prin extragerea forțată din rezervor cu ajutorul pompelor.

Materiile prime solide în cantități mari se depozitează în silozuri, iar în cantități mici – în buncăre. Aceste rezervoare în partea superioară sunt înzestrate cu un sistem de alimentare, iar în partea inferioară – cu un sistem de dozare. Transportarea solidelor se face cu ajutorul bandei rulante, a transportatorului sau utilizând forțele gravitaționale.

Aducerea materiei prime la temperatura necesară, sau cât mai apropiată de temperatura pentru realizarea procesului tehnologic, se realizează sau prin încălzire prealabilă (preîncălzire), sau prin răcire prealabilă. Cel mai des se apelează la primul procedeu, deoarece foarte multe procese tehnologice decurg la temperaturi avansate. Acest procedeu se realizează pentru a mări conversia procesului, a obține un efect economic mai pronunțat și, uneori, pentru facilitarea procesului.

Reactoare

Reactoarele reprezintă sisteme tehnologice în care au loc reacțiile chimice. Viteza transformărilor chimice depinde foarte mult de construcția reactorului și de regimul de funcționare al acestuia. Având în vedere marea varietate a reactoarelor chimice, este necesară o clasificare a acestora pe baza unor criterii practice. Cele mai frecvente criterii se referă la: schimbul de masă dintre reactor (sistem) și mediu, regimul de temperatură, comportarea volumului ocupat de amestecul reactant, numărul de faze implicate în transformările chimice.

În funcție de schimbul de masă cu mediul, reactoarele chimice pot funcționa în regim discontinuu sau în regim continuu.

Etapile de lucru al reactorului discontinuu constă în operația de introducere și amestecare a reactanților, după care urmează desfășurarea reacției chimice. Când procesul chimic încetează, sau când ajunge la o conversie convenabilă, reactorul este golit și pregătit pentru

o utilizare ulterioară. În acest tip de reactor, în timpul desfășurării procesului chimic, nu are loc un transfer de masă între reactor și mediul exterior (sistemul este închis).

Reactoarele continue sau reactoarele în curgere continuă presupun un schimb permanent de masă între reactor și mediu. Ele sunt numite reactoare cu alimentare și evacuare continuă. Alimentarea se face de cele mai multe ori numai cu reactanți proaspeți, iar la ieșirea din reactor se obține un amestec de reactanți nereacționați și produși. Aceste reactoare sunt utilizate cel mai frecvent în procesele industriale în care se pune frecvent și problema recirculării reactanților netransformați. Cele mai utilizate tipuri de reactoare continuă sunt reactoare tubulare și reactoare cu amestecare perfectă.

Din punctul de vedere al regimului termic, reactoarele chimice pot fi clasificate în patru tipuri:

- reactoare care funcționează în regim *izoterm*, cu menținerea temperaturii constante. În aceste cazuri, trebuie asigurat un schimb eficient de căldură prin termostatare și agitare;
- reactoare care funcționează în regim *autoterm*, când reactorul ajunge la o temperatură constantă, care se stabilește ca urmare a compensării căldurii de reacție cu căldura schimbată cu mediul exterior;
- reactoare cu regim *adiabatic*, când reactorul este foarte bine izolat din punct de vedere termic, iar procesul are loc suficient de rapid pentru a se neglija transferul de căldură. Multe reacții rapide (cum ar fi de exemplu exploziile) au loc în regim cvasiadiabatic;
- reactoare cu regim termic *programat*, când temperatura reactorului crește sau scade după o lege impusă din exterior.

După comportarea volumului ocupat de amestecul reactant, reactoarele pot funcționa în *regim de volum constant* sau în *regim de volum variabil*. Cele mai multe reactoare funcționează în regim de volum constant.

După numărul de faze implicate în transformările chimice, reactoarele pot conține sisteme *omogene* (gaze sau lichide) sau sisteme *eterogene*, cu două sau mai multe faze. Transformările chimice pot să se producă în una sau în mai multe faze, sau la suprafața de separație interfazică.

Separarea produselor

Produsele finale în procesul tehnologic pot prezenta sisteme omogene sau sisteme eterogene.

Pentru separarea sistemelor omogene, se aplică diverse metode de separare, în funcție de starea de fază a sistemului omogen.

La amestecul de substanțe solide se aplică procedee de cristalizare, sublimare sau încălzire zonală. Separarea gazelor din amestecul gazos se realizează prin condensare parțială, rectificare, absorbție, adsorbție și difuzia prin membrane. Operații de cristalizare, distilare, rectificare, absorbție, adsorbție și difuzia prin membrane se aplică în cazul separării lichidelor.

Cristalizarea este una din cele mai folosite tehnici de separare și purificare a substanțelor solide. Metoda se bazează pe proprietatea celor mai multe substanțe de a fi mai solubile la cald decât la rece. Se face o soluție saturată la cald cu produsul de purificat, se filtrează la cald (fierbinte) pentru a îndepărta impuritățile solide, lăsând apoi să se răcească, cristalizează substanța, de regulă, într-o formă mai pură. Operația se poate repeta de mai multe ori până se obține o constantă a proprietăților fizice.

Sublimarea este un fenomen endotermic (cu absorbție de căldură) de transfer/trecere din stare solidă în stare gazoasă. Transferul se face direct, de la solid la gaz, fără a mai trece prin starea lichidă.

Distilarea este procesul de separare care presupune trecerea unui amestec lichid în stare de vapori prin fierbere, urmată de condensarea vaporilor obținuți. Distilarea este un procedeu fizic de purificare, care se produce în două etape: trecerea din stare lichidă în stare gazoasă și apoi trecerea din stare gazoasă în stare lichidă. Distilarea este folosită în special pentru a separa un component lichid dintr-un amestec de lichide, solubile unul cu celălalt, cu puncte de fierbere diferite.

Rectificarea – este procesul de separare a amestecurilor binare sau multicomponente datorită transferului de masă în contracurent între vapori și lichid. Procesul constă în separarea amestecurilor lichide în componente practic pure, care diferă în punctele de fierbere, prin evaporarea repetată a lichidului și condensarea vaporilor.

Absorbția – este operația prin care unul sau mai mulți componenți ai unui amestec gazos se separă prin dizolvarea într-un lichid cu proprietăți selective.

Adsorbția – este un procedeu de reținere a unui component fluid în faza gazoasă sau lichidă la suprafața unui solid cu suprafața internă mare. În calitate de astfel de solizi servesc cărbunele activ, silicagelul, alumosilicații naturali etc.

2.3. Ecuații de bilanț. Bilanțul de materiale și bilanțul de energie

Bilanțul de materiale

Bilanțul de materiale este raportul dintre cantitățile de materii prime, produsul finit obținut, deșeurile de producție și pierderile de materiale. Bilanțul de material stă la baza programării producției, face posibilă evaluarea corectitudinii organizării procesului tehnologic, compararea eficienței implementării acestuia în diferite industrii și poate fi exprimat printr-o ecuație, diagramă sau sub forma unui tabel.

Bilanțul de material se bazează pe legea conservării masei, conform căreia cantitățile intrate într-un proces sunt egale cu cele rezultate, dacă ținem seama și de pierderile ce apar în timpul desfășurării procesului tehnologic.

Ecuația bilanțului de materiale are următoarea formă:

$$G_1 = G_2 + G_3 + G_4 + G_5,$$

unde: G_1 este masa materiilor prime; G_2 – masa produsului finit; G_3 – masa produselor secundare; G_4 – masa deșeurilor; G_5 – pierderi de materiale.

În absența deșeurilor de producție, ecuația bilanțului material va lua o formă mai simplă:

$$G_1 = G_2 + G_5.$$

Cantitățile introduse în ecuațiile bilanțului de materiale se exprimă în unități de masă (g, kg, t) sau masă raportat la timp (kg/h, t/an etc.).

Pentru calcularea bilanțurilor de material, este necesar să se cunoască date referitoare la compoziția materiilor prime și a produselor și să se indice timpul de raportare.

Bilanțurile de materiale pot fi:

1) *totale* (generale, globale) – dacă se referă la întreaga instalație sau se socot toate materialele, care se includ în proces;

2) *parțiale*, dacă se referă numai la unele componente, la o parte din instalație sau la o anumită fază. Bilanțurile parțiale pot să se refere atât la toate materialele, cât și la un singur material.

În general, suma bilanțurilor de materiale parțiale este egală cu bilanțul de materiale total.

Bilanțul de materiale poate fi calculat atât în raport cu întregul proces tehnologic, cât și în raport cu fiecare etapă sau operațiune.

Bilanțul de materiale pentru operații discontinue

Operații discontinue se numesc procesele când materialele corespunzătoare șarjei sunt introduse în instalație la începutul prelucrării șarjei și evacuate după terminarea procesului.

În cazul proceselor discontinue, bilanțul de materiale se calculează pentru o șarjă.

Atunci, pentru bilanțul total, se va lua în considerație relația:

$$\sum_i G_i = \sum_{i'} G_{i'}$$

unde: G_i – cantitatea de materiale i introduse, kg; $G_{i'}$ – cantitatea de materiale i' evacuate, kg.

Formula bilanțului parțial pentru componentul k poate fi întocmit pentru sisteme fără reacții chimice și cu reacții chimice.

a) Pentru sisteme fără reacții chimice, se va respecta reacția:

$$\sum_i G_i C_{k_i} = \sum_{i'} C_{i'} C_{k_{ev}}$$

unde: C_{k_i} – concentrația componentului k în materialul i introdus, în kg/kg; $C_{k_{ev}}$ – concentrația componentului k în materialul i evacuat, în kg/kg.

b) În sisteme cu reacții chimice relația respectată va avea următorul aspect:

$$\sum_i G_i C_{k_i} = \sum G_{i'} C_{k_{ev}} + G_k$$

unde: G_k – cantitatea de component k format într-o reacție chimică.

Dacă componentul k se consumă, atunci valoarea respectivă are semnul negativ.

Bilanțul de materiale pentru operații continue

Procesul *continuu* – este procesul în care toate materialele sunt introduse în mod continuu în instalație, iar toate produsele sunt evacuate, de asemenea, în mod continuu.

În cazul proceselor continue, în care instalațiile funcționează neîntrerupt, se întocmesc bilanțuri orare, iar cantitățile de materiale se exprimă sub forma debitelor gravimetrice (kg/h, t/h).

Pentru procesele continue în regim *nestaționar*, bilanțul de materiale poate fi prezentat sub formă de relație:

$$\sum_i G_i = \sum_{i'} G_{i'} + \frac{dm}{d\sigma}$$

unde: G_i – debitul de materiale i introdus, kg/s; $G_{i'}$ – debitul de materiale i' evacuat, kg/s; m – masa materialelor aflate în sistem, kg;

$d\sigma$ – intervalul de timp infinit mic, s; $dm/d\sigma$ – viteza de schimbare a masei, kg/s.

Bilanțul de materiale oferă posibilitate de a calcula mai mulți parametri ai procesului tehnologic, așa cum sunt:

a) Conversie utilă (C_u) și conversie totală (C_t).

Conversia utilă (C_u) reprezintă raportul dintre cantitatea de reactiv (moli, kg, $N \cdot m^3$ etc.) transformată în produs util și cantitatea de reactiv introdusă în proces. Noțiunea de produs util se referă la acel produs principal, pentru care a fost elaborată tehnologia respectivă; de obicei, produsul majoritar al procesului.

Conversia totală (C_t) este raportul dintre cantitatea de reactiv (moli, kg, $N \cdot m^3$ etc.) transformată în produs principal sau în produși secundari, și cantitatea de reactant introdusă în proces.

b) Randamentul (η). *Randamentul* reprezintă raportul dintre conversia utilă și cea totală. Pentru o succesiune de etape, randamentul global este produsul randamentelor parțiale. Deseori randamentul se exprimă în procente.

c) Consumul tehnologic (ϵ). *Consumul tehnologic* reprezintă raportul dintre masa pierderilor și masa materialelor inițiale. Consumul tehnologic poate fi exprimat și în procente.

În cazul când unele deșeuri ale procesului vor fi prelucrate în continuare, ele nu se consideră deșeuri.

d) Coeficientul de consum (K_c). *Coeficientul de consum* reprezintă raportul dintre masa materiei prime și masa produsului final. O altă modalitate de a calcula coeficientul de consum prevede raportarea randamentului la masa produsului final.

Bilanțul energetic (sau bilanțul de energie)

Eficiența utilizării energiei în procesul chimico-tehnologic se stabilește folosind bilanțul de energie. Într-un astfel de bilanț, cantitățile de energie furnizate sistemului și primite ca urmare a transformărilor (*aportul de căldură*) trebuie să fie egale cu cantitățile care sunt cheltuite pentru realizarea etapelor individuale ale procesului, convertite în alte tipuri de energie și îndepărtate din sistem prin fluxurile de materiale și, de asemenea, pierdute în mediu (*consum de căldură*).

Pentru alcătuirea bilanțului energetic, este necesar să se cunoască capacitățile calorice ale substanțelor implicate în proces, efectele termice ale reacțiilor chimice (din calcule termochimice) și căldura transformărilor de fază. În general, bilanțul energetic se calculează în

funcție de datele bilanțului material, ținând cont de efectele termice (exoterme și endoterme) ale reacțiilor chimice și transformărilor fizice (evaporare, condensare etc.) care apar în aparat, ținând cont de furnizarea de căldură din exterior și îndepărtarea acesteia cu producția de reacție, precum și prin pereții aparatului.

2.4. Întrebări pentru autoevaluare

1. Definiți procesul tehnologic.
2. Ce este fluxul tehnologic și schema tehnologică?
3. Ce factori influențează desfășurarea proceselor tehnologice?
4. Clasificați produsele rezultate în urma desfășurării proceselor tehnologice.
5. Enumerați criteriile de clasificare a proceselor tehnologice.
6. Evidențiați elementele caracteristice proceselor tehnologice discontinue și continue.
7. Caracterizați procedeele de pregătire a materiilor prime.
8. Cum se clasifică reactoarele unui proces tehnologic?
9. Care sunt operațiile de separare a produselor procesului tehnologic?
10. Ce reprezintă bilanțul de materiale și bilanțul energetic?
11. Cum se calculează un bilanț de materiale?
12. Cum se definește și cum se exprimă consumul specific?
13. Ce reprezintă randamentul în produs?

2. SURSE DE MATERII PRIME

Tema nr. 3. Țițeiul și prelucrarea lui

3.1. Definiția și compoziția chimică a țițeiului

Țițeiul (sau petrolul brut) este un produs natural, în condiții obișnuite este un lichid uleios, de culoare verde-măslinie, brună sau neagră, cu fluorescență verde, inflamabil, fiind constituit în proporție predominantă dintr-un amestec de hidrocarburi gazoase, lichide și solide. În afară de hidrocarburi, țițeiul mai conține, în proporții mai reduse, compuși oxigenați, cu sulf, azot, urme de metale etc. Țițeiul dezvoltă o putere calorică de la 5.500-11.000 kcal/kg, este ușor de exploatat și transportat, iar prin prelucrare dă o mulțime de produse folosite în activitățile curente. După 1930, petrolul s-a situat pe primul loc între resursele energetice, ajungând în prezent să reprezinte peste 45% din bilanțul energetic mondial. Petrolul se utilizează în aproape toate domeniile, pentru că, cu siguranță, este cea mai importantă resursă energetică naturală a Terrei.

Asupra formării țițeiului există două ipoteze: ipoteza formării „minerale” și ipoteza formării „organice”. În prezent, majoritatea cercetătorilor consideră că țițeiul s-a format, potrivit ipotezei organice, din cantitățile uriașe de microorganisme, plante și alge, existente cca 300 mil. de ani în urmă. În absența oxigenului, noroirile provenite din aceste resturi de animale și plante nu s-au putut descompune complet. Schimbările climatice care au urmat au condus la înglobarea unora dintre zonele cu apă cu zone de uscat; resturile de plante și animale acoperite de argilă și de nisip au fost supuse apoi, timp de milioane de ani, unei presiuni crescânde și temperaturii Pământului. Grăsimile, hidrații de carbon și albuminele resturilor de animale și plante au fost supuse astfel unor condiții care au permis realizarea unor transformări chimice importante. Pe lângă presiune și temperatură, asupra compoziției chimice a țițeiurilor au influențat, în mare măsură, catalizatorii, fermenții și, în special, bacteriile.

Zăcămintele se găsesc în terenuri sedimentare, sub straturi protectoare impermeabile. Dacă este complet, un zăcământ de țiței conține în partea superioară un strat ocupat de gaze, apoi o zonă ocupată de petrol, iar în partea inferioară o masă de apă sărată.

Pentru identificarea zăcămintelor de țiței, se apelează la diverse metode de prospectare geologică, geografică și geochemică. Acestea sunt completate cu fotografii speciale din sateliți precum și prin simularea pe calculator a diagraamelor tridimensionale. Interpretarea acestor informații conduce la stabilirea prezenței țițeiului și conturarea formațiunii favorabile acumulării de țiței.

Actualmente, posibilitățile de recuperare a țițeiului din zăcământ prin tehnologiile cunoscute reprezintă în medie 25-32% din cantitatea disponibilă în strat. Grosimea zăcământului este în general mică, rar de ordinul a câtorva zeci de metri. Folosind diferite tehnologii de recuperare, se pot ridica până la 42-50% din țițeiul existent în zăcăminte.

Rezervele potențiale de țiței ale lumii alcătuiesc 150-440 mld. tone. Bazine de extracție a țițeiului există aproape peste tot pe Terra. Printre cele mai mari bazine de țiței se evidențiază Golful Persic (țările din regiune sunt cele mai mari exportatoare de țiței din lume), Alaska, Marea Nordului (platformele Norvegiei), Marea Neagră, Marea Ohotsk etc. Dar cel mai bogat dintre ele este, cu siguranță, Golful Persic. De-a lungul ultimelor decenii, țările din regiune au deținut și dețin monopolul în ceea ce privește exporturile de țiței. De altfel, întreaga economie a acestor țări se bazează pe extracție de țiței. Cele mai mari exportatoare de țiței din lume au fondat o organizație denumită OPEC (Organizația țărilor exportatoare de petrol) care are ca domeniu de activitate politica petrolieră. Țările-membre OPEC sunt: Algeria, Angola, Arabia Saudită, Emiratele Arabe Unite, Gabon, Guineea Ecuatorială, Iran, Irak, Kuwait, Libia, Nigeria, Republica Congo și Venezuela. Sediul central al OPEC (din 1965) este situat în Viena, Austria.

Principalele zone marine în care se concentrează rezervele mondiale de țiței sunt: Golful Persic, Marea Caspică, Marea Egee, Marea Adriatică, Golful Mexic, Marea Mediterană, Marea Roșie, Marea Nordului, Golful Guinea, Marea Neagră, Marea Japoniei, Marea Galbenă, Platforma continentală a Australiei, Platforma continentală a Americii de Sud și Platforma continentală a Americii de Nord. Pentru exploatarea zăcămintelor de țiței se folosesc platformele de foraj de diferite feluri. Anual se extrag în jur de 1,3 mld. tone de țiței în peste 60 de țări. De pe șelful maritim a 30 de țări se extrag 25% din petrol.

Pe arena mondială cantitățile de țiței ce se extrag din zăcăminte se măsoară în barili. Barilul reprezintă unitatea de măsură a petrolului, dar se mai folosește și la bere. Un baril este egal cu 42 galoni sau cu 159 litri.

Dacă ne referim la statele lumii care au cele mai mari zăcăminte de țiței, atunci topul primelor 10 state este următorul.

Locul 1 – Venezuela – 303,8 mld. de barili. Rezervele sale reprezintă 17,5% din totalul rezervelor de petrol de pe Glob. În ciuda bogăției naturale, nivelul de trai din Venezuela rămâne foarte scăzut, peste 76% din populație trăind în sărăcie extremă (cu mai puțin de 1,9 dolari pe zi), potrivit unui studiu din anul 2021 citat de Reuters. Printre cauzele sărăciei extreme din această țară se numără corupția extrem de răspândită și controlul resurselor de către armată. Deși țara este pe locul 1 în lume la rezervele de petrol dovedite, ea se află abia pe locul 25 într-un top al celor mai mari producători de petrol din lume. În anul 2021 ea a produs doar 595.000 de barili pe petrol pe zi. Pentru comparație, statul Oman, care are rezerve de peste 50 de ori mai mici, a produs o cantitate aproape dublă de petrol.

Locul 2 – Arabia Saudită – 297,5 mld. de barili. Rezervele sale reprezintă 17,2% din totalul de pe Glob. Spre deosebire de Venezuela, nivelul de trai din Arabia Saudită este destul de ridicat, în ciuda problemelor legate de respectarea drepturilor omului.

Locul 3 – Canada – 168,1 mld. de barili, ceea ce reprezintă 9,7% din rezervele mondiale.

Locul 4 – Iran – 157,8 mld. de barili. Rezervele sale de petrol reprezintă 9,1% din rezervele globale.

Locul 5 – Irak – 145 mld. de barili. Rezervele sale reprezintă 8,4% din rezervele mondiale de petrol.

Locul 6 – Federația Rusă – 107,8 mld. de barili, ceea ce reprezintă 6,2% din rezervele mondiale de petrol. (în 2021 FR a produs peste 10 mil. de barili de petrol pe zi).

Locul 7 – Kuwait – 101,5 mld. de barili. Rezervele sale reprezintă 5,9% din rezervele totale de pe Terra.

Locul 8 – Emiratele Arabe Unite – 97,8 mld. de barili, ceea ce constituie 5,6% din rezervele mondiale de petrol.

Locul 9 – SUA – 68,8 mld. de barili. SUA au rezerve dovedite de petrol egale cu 4% din rezervele mondiale. Deși se află abia pe locul 9 în acest top cu țările cu cele mai mari rezerve de petrol din lume, SUA este cel mai mare producător de petrol din lume, cu peste 11 mil. de barili de petrol pe zi (date pentru anul 2021).

Locul 10 – Libia – 48,4 mld. de barili. Libia deține 2,8% din cantitatea de petrol din lume.

În Republica Moldova, lângă satul Văleni (zona Vulcănești) se află trei straturi purtătoare de țiței; unul dintre ele în timpul cercetărilor a curs sub formă de havuz timp de 24 ore, acumulându-se o cantitate de combustibil de 2-3 tone. În prezent, aici au loc lucrări de foraj.

Începutul cercetărilor geologice pentru hidrocarburi în Republica Moldova poate fi considerat anul 1940, când au fost organizate două echipe geologice (Ismail și Cahul), care aveau ca sarcină evaluarea perspectivei zăcămintelor de carbune și petrol în sudul Moldovei și ariile aferente ale Ucrainei. Lucrări de amploare au derulat însă începând cu anul 1945. Într-o perioadă scurtă (1945-1955) a fost efecuat un ciclu strălucit de lucrări: cercetări geologice, geofizice (gravimetrie, magnetometrie, seismometrie, electrice); au fost forate 245 de sonde, inclusiv sonde de referință de mare adâncime (Vișnevsca, Sălcuța). În anul 1953 a fost conturat prin foraje zăcămintul de gaze *Berești*; cele câteva sonde săpate s-au exploatat ulterior pentru necesități locale. În anul 1957 a fost descoperit zăcămintul de petrol *Văleni*. În anul 1961 au intrat în foraj perimetrele Ferapontievca și Moscovei, structurile Gotești, Andruș, Caet și altele, unde au fost întâlnite rezerve de hidrocarburi în Sarmațian, Juristic și Paleozoic. În 1963 a fost descoperită acumularea de gaze *Victorovca*.

Cu mici întreruperi, lucrările pe diferite sectoare au continuat până în anul 1972, fără a se obține însă alte rezultate notabile. Până la jumătatea anului 1966, pe întregul teritoriu al Republicii Moldova fuseseră săpate 793 de sonde cu un metraj total de 482 km. În anul 1972, odată cu descoperirea rezervelor enorme de petrol și gaze în Siberia, explorările și forajul sondelor pentru hidrocarburi în teritoriul R. Moldova au fost sistate. Ulterior, unele lucrări episodice, pe sectoare mici, au fost efectuate de companiile REDECO, SUA și Valiexchimp, Moldova. În prezent pe teritoriul Republicii Moldova este cunoscut un zăcămint de petrol lângă s. Valeni (r-nul Cahul), care este localizat în câteva orizonturi, situate la adâncimi de 400-500 m, grosimea fiecărui orizont fiind de 2-4 m. Rezervele zăcămintului constituie circa 1 mil. tone, rezervele extractive – circa 300 mii tone.

Amestecul complex de hidrocarburi care constituie petrolul brut (țițeiul), din punct de vedere elemental, conține aproximativ 85% de carbon, 12-14% de hidrogen și cantități mici de oxigen (până la 6%), sulf (până la 6%) și azot (până la 1,2%).

În componența țițeiului au fost identificate următoarele substanțe principale:

1. *Parafinele* (sau hidrocarburile saturate, sau alcanii, cu formula generală C_nH_{2n+2}), care conțin până la 100 de atomi de carbon în moleculă, dar dintre care domină fracțiunea C_5-C_7 . De regulă, conținutul parafinelor în țiței constituie până la 25%.
2. *Olefinele* neramificate (sau alchenele, cu formula generală C_nH_{2n}) cu ponderea mică.
3. *Naftenele*, sau hidrocarburile ciclice saturate, cu *penta* și *hexa* atomi de carbon, care conțin sau nu conțin catena laterală. Conținutul naftenelor variază între 30-60%.
4. *Arenele*, majoritatea conținând 6-7 atomi de carbon și cantitatea cărora este mică (sub 1%).
5. *Acizii naftenici*, care reprezintă acizii organici saturați cu structura ciclică sau aciclică. Acestea sunt însoțite de cantitățile mici (0,01-0,1%) de fenoli. Acizii naftenici pot fi extrași din țiței în mediu bazic sub formă de naftenați care apoi se utilizează în calitate de emulgatori.
6. *Compușii asfaltici, sau asfaltenele*, care reprezintă heterocompuși policiclici – rășini, asfaltene, acizii asfaltici, din componența cărora 80-90% constituie scheletul hidrocarbonat. Asfaltenele mai conțin sulfurul și masa moleculară ale acestora este foarte mare și variază între 1500 și 3000 u.a.m. În țițeiurile ușoare asfaltene se conțin în limitele 4-5%, iar în țițeiurile cu densitatea mare conținutul acestora crește până la 50%.
7. *Compușii sulfurați*. Compușii ce conțin sulfurul sunt prezentați de sulfurul elementar, sulfurul în componența substanțelor minerale și a celor organice. Printre compușii minerali ce conțin sulfurul se evidențiază hidrogenul sulfurat, care atribuie țițeiului o parte din mirosul specific. Compușii sulfurați organici sunt prezenți sub formă de mercaptani C_1-C_8 (sau tioli, conțin gruparea -SH), sulfuri (conțin gruparea -S-), disulfuri (conțin gruparea -S-S-). Prezența în țiței a compușilor ce conțin sulf are un efect negativ asupra calității țițeiului, deoarece contribuie la creșterea densității și viscozității țițeiului și prin aceasta diminuează calitatea lui. În afară de aceasta, compușii sulfurului în proporții mai mari de 0,5% posedă proprietăți corozive și contribuie la defectarea mai rapidă a utilajului pe parcursul decurgerii procesului tehnologic. La fel, compuși ai sulfurului pot să contribuie la dezactivarea catalizatorilor.

8. *Compușii azotați* sunt prezenți preponderent sub forma de substanțe organice de natură bazică (piridine, chinoline etc.) și neutru (pirol, indol, carbazol etc.). Compușii azotului se caracterizează prin stabilitate avansată, dar și prin efectele negative asupra catalizatorilor la temperaturi înalte pe parcursul cracării și reformingului, de aceea trebuie înlăturate din țiței.

Clasificarea țițeiurilor

În clasificarea țițeiului există mai multe principii de bază. Din toate se pot evidenția trei sisteme principale de clasificare a țițeiului.

1. Primul sistem de clasificare se bazează pe proprietățile țițeiului sau ale unora dintre fracțiunile sale.
2. Cel de-al doilea sistem are la bază conținutul în diferite fracțiuni comerciale sau posibilitățile de prelucrare.
3. Cel de-al treilea sistem clasifică țițeiul în diverse tipuri rezultând din compoziția chimică a lui.

3.2. Proprietățile fizico-chimice ale țițeiului

Cunoașterea proprietăților fizico-chimice ale petrolului este necesară din următoarele considerente:

1. Proprietățile fizice ale amestecurilor depind de natura chimică și de proporția componentelor sale. Variația compoziției determină o variație a constantelor fizice. Proprietățile fizice pot servi la caracterizarea țițeiului și a fracțiunilor sale.
2. Proiectarea și operarea instalațiilor de prelucrare fizică și chimică a țițeiului, cât și a fracțiunilor sale, impune cunoașterea valorilor proprietăților fizico-chimice ale produselor inițiale, intermediare și finale, la diferite temperaturi și presiuni.
3. Caracteristicile fizico-chimice și tehnice ale țițeiurilor se determină cu ajutorul metodelor convenționale standardizate pentru a se obține rezultate reproductibile.

Printre cele mai importante proprietăți fizico-chimice ale petrolului se enumeră următoarele:

1. Densitatea – este mijlocul experimental cel mai simplu care furnizează informații asupra naturii chimice a țițeiului sau a fracțiunilor sale.

Densitatea unui corp este masa unității sale de volum determinată în vid și exprimată în kg/m^3 .

Densitatea se măsoară cu aerometrul sau picnometrul și poate fi exprimată în mai multe moduri: *densitatea absolută*, *densitatea relativă*, *densitatea în unități API*.

Densitatea absolută (sau masă specifică ρ) – este un parametru dependent de temperatură (mai puțin de presiune) și se definește cu masa unității de volum:

$$\rho = \frac{m}{v}; [\rho]=\text{kg}/\text{m}^3.$$

Densitatea relativă (masa volumică relativă d_4^{20}) este o mărime adimensională definită prin raportul dintre densitatea absolută a substanței de examinat și a unei substanțe de referință (ρ_0):

$$d = \frac{\rho}{\rho_0}.$$

Ca de obicei, se consideră că substanța de referință este apa distilată la temperatura de 4°C. În acest caz, densitatea relativă a substanței la temperatura t (ca de obicei, $t = 20^\circ\text{C}$):

$$d_4^{20} = \frac{\rho^{20}}{\rho_{H_2O}^t}.$$

Dacă măsurile s-au efectuat la temperatura t , diferită de 20°C, se aplică pentru corecție relația:

$$d_4^{20} = d_4^t + c(t-20),$$

unde: t – temperatura la care s-a făcut determinarea; c – corecția de temperatură citită din tabelul de mai jos.

*Valorile coeficientului de corecție a densității relative (c)
cu temperatura*

<i>Densitatea (d_4^{20})</i>	<i>$c \cdot 10^4$ (la variația temperaturii cu 1°C)</i>	<i>Densitatea (d_4^{20})</i>	<i>$c \cdot 10^4$ (la variația temperaturii cu 1°C)</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,70	9,10	0,85	6,99
0,71	8,84	0,86	6,85
0,72	8,70	0,87	6,73
0,73	8,57	0,88	6,60
0,74	8,44	0,89	6,47
0,75	8,31	0,90	6,33
0,76	8,18	0,91	6,20
0,77	8,05	0,92	6,07
0,78	7,92	0,93	5,94
0,79	7,78	0,94	5,81

0,80	7,65	0,95	5,67
0,81	7,52	0,96	5,54
0,82	7,38	0,97	5,41
0,83	7,12	0,98	5,28
0,84	7,055		

Densitatea în grade de API (American Petroleum Institute).

Se calculează după relația:

$$API = \frac{141,5}{d_{15,56}} - 131,3,$$

unde: $d_{15,56}$ – densitatea relativă la 15,56°C (sau 60°F).

Densitatea variază invers proporțional cu temperatura conform ecuației:

$$\rho_t = \rho_0 + at + bt^2 + ct^3$$

unde: ρ_0 – densitatea la $t = 20^\circ\text{C}$.

Densitatea țiteiului, ca amestec complex de hidrocarburi, este în funcție de structura componentelor sale și de proporția acestora. Pentru aceeași masă moleculară, densitatea hidrocarburilor crește în ordinea: parafine, olefine, naftene, aromatice. Pentru parafine și naftene monociclice, se constată o creștere continuă a densității lor cu creșterea masei moleculare.

Majoritatea țiteiurilor au densități între 0,750-1,000g/cm³, frecvent în limitele 0,820-0,880g/cm³. Țiteiul cu conținut mare de benzină și compuși volatili are densități sub 0,830 g/cm³, în timp ce țiteiul cu multe asfaltene are densități peste 0,900g/cm³.

Limitele aproximative între care se pot găsi densitățile principalelor produse petroliere sunt:

benzinele – 0,650-0,780 g/cm³;

white-spirit – 0,780-0,805 g/cm³;

petrolul – 0,810-0,850 g/cm³;

motorina – 0,850-0,905 mg/cm³;

uleiurile și păcurile – 0,850-0,950 g/cm³.

Densitatea produsului petrolier depinde de structura componentelor sale și de proporția acestora. Densitatea produsului se caracterizează prin următoarele legități:

1. Pentru aceeași masă moleculară, densitatea hidrocarburilor crește de la parafine la olefine, naftene, hidrocarburi aromatice.
2. Cu cât este mai mare masa molară a parafinelor sau a naftenelor monociclice, cu atât densitatea devine mai mare.

3. Cu creșterea numărului de cicluri la naftene și hidrocarburile aromatice policiclice, densitatea devine mai mare.

Petrolurile cu un conținut mare de parafine au densitatea cuprinsă între 0,800 și 0,820 g/cm³.

Dacă produsul conține multe substanțe ciclice, așa cum sunt substanțele aromatice și naftenice, atunci densitatea devine mai mare și este cuprinsă între valorile de 0,880 și 0,890 g/cm³.

Produsul ce conține o cantitate mare de benzine are densitate mai mică de 0,830 g/cm³, iar cel care conține o cantitate mare de substanțe asfaltice – peste 0,900 g/cm³.

Cu creșterea temperaturii, densitatea produsului petrolier scade.

Pentru determinarea densității produselor petroliere, se folosesc următoarele metode:

- metoda cu aerometrul, pentru toate produsele lichide, cu excepția eterului de petrol și a gazolinei;
- metoda picnometrului, pentru toate produsele;
- metoda cu balanța Mohr-Westphal, pentru toate produsele lichide, cu excepția eterului de petrol și a gazolinei.

2. Viscositatea. Viscositatea este proprietatea fluidelor de a opune rezistență la curgere, ca rezultat al interacțiunii mecanice dintre particulele lor constituente. Aceasta prezintă interes practic pentru caracterizarea și controlul producției lubrifianților, combustibililor, biturilor, maselor plastice, elastomerilor, lacurilor, vopselelor, cernelurilor, produselor alimentare etc.

În energetică, se utilizează frecvent viscositatea convențională Engler, care reprezintă raportul dintre timpul necesar scurgerii a 200 cm³ de fluid studiat la temperatură de 20°C și a 200 cm³ apă distilată la temperatura de 20°C în viscosimetrul Engler (E). Pentru o pulverizare bună, combustibilul lichid trebuie să aibă o viscositate cuprinsă între 2-4E.

Dependența viscosității de temperatură are o importanță deosebită în controlul și asigurarea bunei funcționări a mașinilor și utilajelor. Din acest motiv, în tehnica universală se utilizează pentru lubrifianți indici care caracterizează dependența viscosității de temperatură. Astfel de indici sunt: constanta viscositate-densitate, coeficientul de viscositate-temperatură, indicele Dean-Devis, modulii de viscositate cinematică etc. Trebuie de ținut cont de faptul că viscositatea scade cu temperatura. Viscositatea poate fi *dinamică* și *cinematică*.

3. Punctul (temperatura) de inflamabilitate. Este temperatura cea mai joasă la care un produs, într-un aparat în condiții standard, dă naștere la o cantitate suficientă de vapori, care împreună cu aerul formează un amestec combustibil, ce se aprinde în contact cu o flacără.

Cunoașterea punctului de inflamabilitate oferă date asupra comportării produsului petrolier în timpul utilizării, asupra volatilității și pericolului de aprindere.

Punctul de inflamabilitate se determină cu următoarele aparate:

a) *Aparatul Abel-Pensky* – utilizat pentru determinarea punctului de inflamabilitate al produselor petroliere aflat sub 50°C (petroluri);

b) *Aparatul Pensky-Mertens* – utilizat pentru produse petroliere cu punct de inflamabilitate cuprins între 50-75°C (motorină);

c) *Aparatul Marcusson* – se utilizează pentru păcură, uleiuri și produse semisolide care au punct de inflamabilitate peste 80°C (păcură).

Punctele de inflamabilitate ale fracțiunilor petroliere se află în următoarele intervale: benzinele <10°C; petrolurile 30-40°C; motorinele 55-65°C; păcurile 90-150°C; uleiurile 170-250°C.

4. Punctul de anilină (P.A.) este o temperatură minimă la care un volum de probă este complet miscibil cu același volum de anilină. Punctul de anilină depinde de compoziția produsului cercetat, iar în cadrul aceleași clase de hidrocarburi crește cu masa moleculară. Valorile P.A. depind de structura chimică a hidrocarburilor cercetate. De exemplu, pentru alcani valoarea P.A. se află în limitele 69-84°C, cicloalcani – 18-54°C, arene – mai mic de 20°C. Acest indice este un parametru ce ajută la calcularea indicelui Diesel și a cifrei cetanice.

5. Indicele Diesel (I.D.). Combustibilul folosit în motoarele Diesel care funcționează cu aprindere prin compresie trebuie să aibă temperatura de autoaprindere cât mai mică. Comportarea la autoaprindere depinde de natura hidrocarburilor componente din combustibil și se apreciază prin valoarea indicelui Diesel și a cifrei cetanice. Cu cât aceste valori sunt mai ridicate, cu atât comportarea la autoaprindere a motorinei este mai bună, respectiv, ea se aprinde la o temperatură mai joasă. Indicele Diesel poate fi determinat cu ajutorul unei nomograme care include densitatea produsului, măsurată la 15,56°C (60 F) și punctul de anilină determinat în grade Celsius.

6. Cifra cetanică. Se determină prin referire la un combustibil etalon, care este un amestec de două hidrocarburi pure: cetan normal

(*n*-hexadecan), cu stabilitate minimă la autoaprindere și α -metilnaftalină cu stabilitate maximă la autoaprindere. În mod convențional, se consideră cifra cetanică a cetanului egală cu 100, iar a α -metilnaftalinei, egală cu zero. Dacă combustibilul este compus preponderent din alcani cu structura normală, atunci valorile cifrei cetanice sunt cuprinse în limitele 56-103, dacă compoziția lui este caracterizată de prezența alchenelor, valorile cifrei cetanice sunt cuprinse în limitele 40-90, iar pentru arene valorile cifrei cetanice se încadrează în intervalul 5-30. Valorile optime ale cifrei cetanice pentru funcționarea motoarelor Diesel constituie 45-60.

7. Cifra octanică (C.O.) reprezintă un parametru important la aprecierea calității benzinelor. Cifra octanică a unei benzine reprezintă rezistența la autoaprindere a combustibilului, adică rezistența la *detonație*. Cifra octanică se definește prin compararea comportării benzinei cu cea a unui amestec etalon, format din hidrocarburi cu proprietăți antidetonante opuse. Drept hidrocarbură care detonează ușor, adică are rezistență la autoaprindere mică, se folosește normal heptanul (C_7H_{16}), căruia i se atribuie, în mod convențional cifra octanică C.O. = 0. Drept hidrocarbură care detonează greu, adică are rezistență la autoaprindere mare, se folosește izooctanul (2,2,4-trimetilpentan) (C_8H_{18}), căruia i se atribuie, în mod conventional, cifra octanică C.O. = 100. Cifra octanică este definită de procentul de izooctan în volumul amestecului etalon.

Definirea cifrei octanice a fost făcută în jurul anului 1926 de chimistul Russell Marker de la Ethyl Corporation. Alegerea *n*-heptanului s-a datorat posibilității de a se obține substanța foarte pură, fără urme de alți izomeri ai heptanului sau octanului, prin distilarea rășinii de pin Jeffrey. Obținerea heptanului din alte surse, de exemplu din țiței nu se poate face la puritatea necesară unei substanțe etalon.

Comparația dintre comportarea benzinei a cărei cifră octanică se determină și a amestecului etalon se face pe un motor special, CFR, al Comitetului Cooperativ pentru Cercetarea Combustibililor (*Cooperative Fuel Research Committee*), care permite realizarea unui raport de comprimare variabil, în condiții standard, stabilite de Asociația Americană de Încercări și Materiale (*American Society for Testing and Materials, ASTM*), respectiv permite realizarea unui nivel de detonație determinat. Cifrele octanice a benzinei, respective, a amestecului etalon se consideră egale, dacă în condițiile de încercare standard produc aceeași intensitate a detonației.

O benzină cu C.O. mai mare permite realizarea unor rapoarte de comprimare mai mari, deci motoare cu randament indicat mai mare și, la aceeași cilindre, cu puteri mai mari. La un motor cu raport de comprimare dat, folosirea unei benzine cu C.O. mai mică decât cea prevăzută prin proiect deformează diagrama indicată, micșorând randamentul indicat, și determină apariția detonației, distrugând motorul. Folosirea unei benzine cu C.O. mai mare decât cea prevăzută prin proiect deformează și ea diagrama indicată, micșorând de asemenea randamentul indicat, ducând la o risipă inutilă.

Cifra octanică nu este legată de cantitatea de căldură degajată prin ardere, adică de puterea calorică a combustibilului, deci o benzină cu o C.O. mai mare nu e „mai bună” în acest sens.

Din definiția cifrei octanice nu trebuie înțeles că o benzină este formată dintr-un amestec de *n*-heptan și izooctan în proporția respectivă. De asemenea, valoarea C.O.=100 nu este limitativă, există combustibili cu rezistență la detonație mai mare decât izooctanul, adică cu C.O. mai mare ca 100. Exemple de astfel de combustibili sunt benzina de curse, benzina de aviație (de ex., AvGas), gazul petrolier lichefiat (GPL) sau alcoolul (de ex., etanolul are C.O.=129).

Creșterea cifrei octanice se poate face și prin aditivare cu diferite substanțe, dintre care cele mai cunoscute sunt tetraetilul de plumb (TEP), Metil-terț-butil-eterul (MTBE) și toluenul. TEP, folosit în „benzina cu plumb” se descompune ușor în radicali care reacționează cu combustibilul și oxigenul în primele faze ale aprinderii, încetinind aprinderea, cu un efect de ridicare a cifrei octanice. Din păcate, TEP este toxic, iar utilizarea sa a fost limitată după 1970. Mai este folosit la benzinele de aviație.

3.3. Prelucrarea preliminară a țițeiului

Pentru a valorifica țițeiul, în principiu, se apelează la trei etape de bază de extragere din zăcământ și prelucrare preliminară a acestuia:

1. *Zăcămintele de petrol sunt puse în evidență.* Aceasta se realizează prin diverse metode – metoda seismică (cea mai efektivă), metoda gravimetrică sau metoda magnetometrică.

2. *Forarea sondelor de exploatare,* pentru a stabili prezența în ele a țițeiului și productivitatea straturilor, grosimea straturilor, densitatea, duritatea, compoziția lor etc.

3. *Exploatarea zăcămintului* pentru necesitățile economice. Stratul de țiței se ridică la suprafață prin diferite metode, principalele fiind cele de foraj și de pompare.

Etapale de bază de prelucrare a țițeiului

În general, prelucrarea țițeiului include trei etape principale:

1. *Prelucrarea preliminară*, care presupune eliminarea din țițeiului extras din sonde a apei, sărurilor, gazelor, nisipului etc.
2. *Prelucrarea primară*, care presupune distilarea la presiune atmosferică și distilarea păcurii sub vid.
3. *Prelucrarea secundară*, care include procedeele termice și catalitice (piroliza unor fracțiuni, cracarea termică și catalitică etc.).

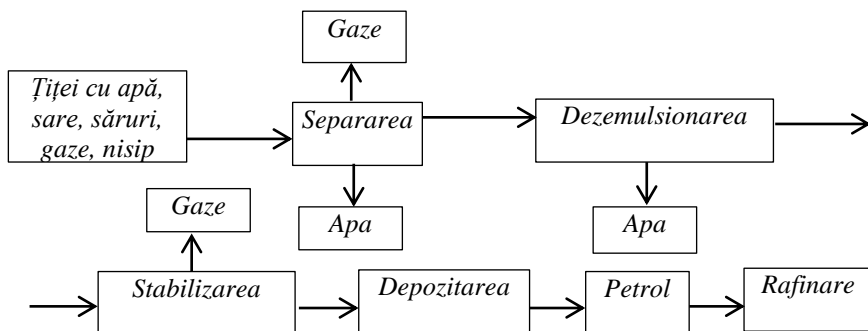
Prelucrarea preliminară a țițeiului

Țițeiul părăsește zăcămintele cu gaze, apă care conține diverse săruri dizolvate, nisip etc.

Etapale principale de pregătire a țițeiului pentru prelucrare sunt următoarele:

- 1) *separarea*;
- 2) *dezemulsionarea*;
- 3) *stabilizarea*;
- 4) *depozitarea*.

Schema generală de prelucrare preliminară a țițeiului poate fi redată în felul următor:



Separarea țițeiului, de obicei, se realizează în separator. Separatorul are forma unui rezervor vertical. În el are loc separarea celor trei faze: a) gaze asociate; b) petrol; c) apă.

Dezemulsionarea țițeiului este necesară, deoarece restul de apă cu săruri formează cu țițeiul o emulsie.

Emulsiile sunt sisteme disperse alcătuite dintr-o fază continuă numită dispergent și o fază dispersă, adică o substanță distribuită uniform în mediul dispergent. Emulsionarea fracțiunilor petroliere se produce la contactul cu apa și acest fenomen este nedorit, deoarece provoacă dificultăți în etapele de prelucrare primară a țițeiului. Emulsiile sunt sisteme instabile, deoarece lichidele componente având densități diferite prezintă tendința de a se separa în două straturi.

Este necesar de separat sărurile minerale (care sunt prezentate prin NaCl, CaCl₂, MgCl₂ etc.), fiindcă ele se depun în țevile preîncălzitoarelor și ale cuptoarelor tubulare împiedicând transmisia căldurii. În afară de aceasta, prezența apei și a sărurilor favorizează coroziunea.

O caracteristică importantă devine parametrul *timpul de dezemulsionare*, care trebuie să fie mic în cazul țițeiului sau al uleiurilor minerale. Pentru determinarea timpului de dezemulsionare, se agită un amestec *fracție petrolieră-apă* la o anumită temperatură și se măsoară timpul necesar separării straturilor.

Substanțele emulgatoare din țiței sunt de trei feluri:

1. Substanțe cu activitate superficială mare și cu masa moleculară mică (naftenați de Ca și Mg), care formează emulsii cu stabilitate mică de tipul *apă în ulei (A-U)*.

2. Substanțe cu activitate superficială mică și masa moleculară mare (substanțe cu caracter rășinos sau bituminos), care formează emulsii foarte stabile.

3. Substanțe anorganice sau organice fiind dispersate preferențial în una dintre cele două faze.

Dezemulsionarea se poate realiza prin mai multe metode:

a) *dezemulsionarea chimică*. Se realizează prin introducerea unui emulgator de tip contrar celui existent în țiței. În calitate de dezemulgatori se folosesc săruri de amoniu sau sodiu ale acizilor grași, sulfonați de sodiu sau amoniu etc.;

b) *dezemulsionarea electrică* – se aplică numai emulsiilor de tip A-U. Sub acțiunea câmpului electric de curent alternativ se produce o deformare și o pulsație a globulei de apă, concomitent cu fenomenul de electroforeză. Globulele de apă formează lanțuri între cei doi electrozi și datorită vitezelor neegale de deplasare, ele se ciocnesc și astfel se distruge învelișul de emulgator tensionat;

c) *dezemulsionarea prin filtrare*. Se utilizează vata de sticlă, deoarece picăturile de apă umectează preferențial acest material,

picăturile se condensează pe materialul filtrant. Dezavantajul metodei constă în aceea că filtrele se pot înfunda, atunci când țițeiul conține și particule solide. Se utilizează vase filtrante de formă cilindrică dispuse în poziție verticală, care conțin mai multe straturi de vată de sticlă.

d) *dezemulsionarea prin centrifugare* – se folosește foarte rar și necesită centrifuge cu turație mare.

Stabilizarea. Stabilizarea țițeiului se face cu scopul eliminării complete a propanului și parțial a fracțiunii C₄ din țiței, deoarece, în timpul depozitării și manipulării țițeiului, propanul se degajă antrenând cu el și fracțiuni lichide ușoare. Operațiunea de stabilizare constă în preîncălzirea țițeiului și introducerea lui în coloana de stabilizare. La vârful coloanei se separă hidrocarburile gazoase care apoi sunt răcite și trecute la un separator, iar din blaz se evacuează țițeiul, care este împărțit în două fluxuri – unul este recirculat printr-un cuptor, iar celălalt este răcit pe seama țițeiului proaspăt.

Țițeiul dezemulsionat și stabilizat este pompat la rafinărie, unde se recepționează într-un rezervor și apoi trece la operațiile de prelucrare primară.

3.4. Prelucrarea primară a petrolului

Țițeiul extras din sondă și prelucrat preliminar este prelucrat în continuare în unități chimice specializate care se numesc rafinării.

Rafinările produc trei grupe de produse:

- 1) combustibili și uleiuri;
- 2) materii prime pentru industria chimică de sinteză;
- 3) diverse materiale ce constituie produse finite sau materii prime pentru alte industrii.

Prelucrarea petrolului include următoarele etape principale:

1. *Prelucrarea în fracțiuni.* Aceste fracțiuni pot fi produse finite sau constituie materie primă pentru etapele următoare. În această etapă prelucrarea se bazează pe *procesele fizice* (distilarea atmosferică sau sub vid).

2. *Prelucrarea fracțiunilor în vederea modificării raporturilor dintre componente.* Etapa se bazează pe *procesele chimice* de prelucrare (termice și catalitice). Ea servește industria produselor petroliere și industria de sinteză organică.

3. *Prelucrarea fracțiunilor pentru separarea unor componente, în principiu a hidrocarburilor.* Se folosește pentru industria organică de sinteză.

4. *Prelucrarea componentelor prin procese chimice unitare* în cadrul industriei organice de sinteză (medicamente, coloranți, antioxidanți, cosmetice etc.).

Prelucrarea petrolului în rafinării prevede primele două etape. Prelucrarea modernă include și procesele din etapa a treia.

Prelucrarea petrolului în fracțiuni reprezintă o primă etapă de prelucrare și include distilarea atmosferică a lui și distilarea sub vid.

Distilarea atmosferică

Prin distilarea petrolului la presiunea atmosferică, se urmărește separarea lui într-o serie de fracțiuni cu limite de distilare bine precizate. Pentru separarea mai profundă a fracțiunilor petroliere se apelează la *rectificare*.

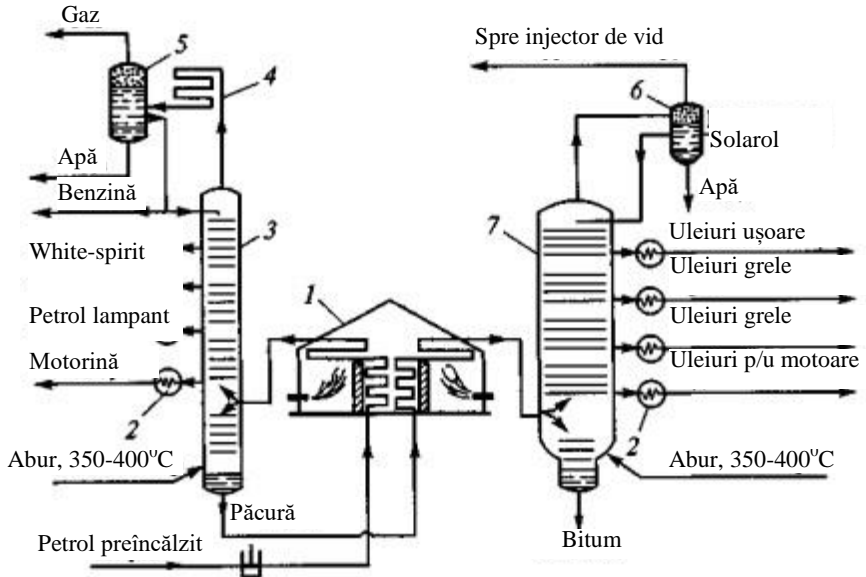
Procesul tehnologic de distilare (rectificare) atmosferică implică următoarele operații:

- preîncălzire;
- vaporizare;
- fracționare;
- condensare;
- răcire.

Operațiile necesare se realizează într-o instalație de distilare (rectificare), care include coloana de fracționare, cuptorul tubular și aparatura de schimb de căldură.

Procesul de distilare (rectificare) decurge conform schemei de principiu, prezentată mai jos.

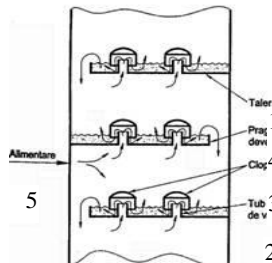
Petrolul preîncălzit până la 140-180°C, având presiunea de 10-12 atm. este introdus în cuptorul tubular 1, unde se mai încălzește până la 300-350°C (el este vaporizat la cca 50%). Apoi el pătrunde în coloana de fracționare 3, unde are loc separarea fracțiunilor petroliere și condensarea acestora. Din partea superioară a coloanei se elimină vaporii de benzină și apă, care se condensează și se separă în separator. În afară de benzină, în coloană se separă fracțiunile white-spirit, petrol lampant și motorina, ca reziduu rămâne păcura. În medie, la distilarea atmosferică a țiteiului se obțin cca 3% gaze lichefiabile, 20-30% benzină, 14-16% petrol lampant, 10-33% motorină, restul, cea mai mare parte, fiind păcură.



*Schema instalației de distilare atmosferică și în vid a petrolului:
1 – cuptor tubular; 2 – schimbătoare de căldură; 3 – coloana de distilare (rectificare); 4 – condensator; 5 – separator;
6 – colector de solarol; 7 – coloană de vid*

Principiul de lucru al instalației

Coloana de rectificare 3 reprezintă un cilindru vertical, cu diametrul de 4-5 m și înălțime de 35-40 m, care este izolat cu azbest. În interiorul coloanei sunt instalate până la 40 de talere, a câte 3-10 talere pentru fiecare fracțiune. Talerul este confecționat din oțel sau fontă.



*Schema instalației și principiul de lucru al coloanei de rectificare cu talere: 1 – taler; 2 – tuburi; 3 – clopotul talerului;
4 – preaplin; 5 – pereții coloanei izolate cu azbest*

Talerul reprezintă suprafața pe care se realizează contactul dintre cele două faze de vapori și lichid. Vaporii de petrol și abur supraîncălzit circulă în contracurent cu faza lichidă a petrolului. Trecerea vaporilor de la un taler inferior la altul superior se face prin tuburile 2 care străbat talerul. Deasupra acestor tuburi sunt plasate clopotele talerului 3. Circulația fazei lichide se face prin dispozitivele laterale denumite preaplinuri, prin care se scurge flegma. Datorită compoziției diferite și temperaturilor de fierbere a lichidului de pe talere diferite, fiind mai înalte pe talerele inferioare și mai mici pe talerele superioare. Pe talerul cel mai inferior are loc condensarea fracțiunii cu temperatura de fierbere cea mai mare prin trecerea amestecului de vapori de petrol și abur supraîncălzit prin tub, ridicarea clopotului și scurgerea fracțiunii lichide pe acest taler. Frațiunea mai ușoară, cu temperatura de fierbere mai scăzută, împreună cu vaporii de apă supraîncălziți se ridică până la talerul mai superior, trec prin tuburi, ridică clopotul respectiv și se condensează acea parte (fracțiune), temperatura de condensare a căreia corespunde cu temperatura de pe talerul respectiv. În așa mod are loc separarea fracțiunilor. Pe măsura umplerii talerului respectiv cu fracțiunea petrolieră, atunci când nivelul lichidului este mai mare decât înălțimea tubului, exces de fracțiune lichidă (flegmă) se scurge prin preaplinul 4 și pătrunde pe talerul mai inferior, unde are loc contactul flegmei cu vaporii de petrol și abur supraîncălzit. În acest caz, aburul cedează excesul de căldură, flegma o absoarbe, se încălzește, se transformă iarăși în vapori și se ridică până la talerele cu temperatura corespunzătoare a fracțiunilor. În așa mod, are loc distilarea multiplă a petrolului, adică procesul de rectificare, care constă în separarea mai complexă a petrolului în fracțiuni.

Așadar, pentru realizarea procesului de rectificare a petrolului, este necesară prezența aburului supraîncălzit, care cedează căldură, și a flegmei, care absoarbe această energie și se supune distilării multiple.

Așadar, ca rezultat al prelucrării primare a țițeiului, se obțin următoarele fracțiuni de distilare atmosferică ale acestuia:

*Fracțiunile de bază ale distilării atmosferice a petrolului
și utilizarea lor*

<i>Nr. crt</i>	<i>Fracțiunea</i>	<i>Compoziția</i>	<i>Temperatura de fierbere</i>	<i>Utilizarea</i>
1	Gaze lichefiabile	C ₁ – C ₆	sub 30°C	combustibil
2	Benzină	C ₅ – C ₁₁	30-180°C	component pentru benzinele auto;

				<ul style="list-style-type: none"> - se supune distilării secundare; - materie primă pentru reformare catalitică, piroliză etc.
3	Petrol a) white-spirit b) petrol lampant	$C_{11}-C_{20}$	120-315°C	<ul style="list-style-type: none"> - combustibil; - materie primă pentru hidrofinare, hidrocracare etc.
4	Motorină	$C_{20}...$	180-350°C	<ul style="list-style-type: none"> - combustibil; - la motoare Diesel; - materie primă pentru piroliză, cracare catalitică, hidrofinare, hidrocracare;
5	Păcura (reziduu)	$C_{20}-C_{80}$	> 350°C	<ul style="list-style-type: none"> - combustibil; - materie primă pentru cracarea catalitică; - fracționarea sub vid

În medie, la distilarea atmosferică a țițeiului se obțin cca 3% gaze lichefiabile, 20-30% benzină, 14-16% petrol lampant, 10-33% motorină, restul fiind păcură.

Caracteristica succintă a fracțiunilor petroliere la rectificarea atmosferică:

1. *Benzinele* reprezintă un amestec de hidrocarburi saturate neramificate, ceea ce asigură o cifră octanică foarte scăzută, ea fiind de cca 60. De aceea aceste benzine se supun prelucrării secundare, sau se amestecă cu alcanii ramificați, arene, naftene, care se obțin prin cracare catalitică sau reforming.
2. *White-spiritul* constă preponderent din alcani, dintre care cca 40% sunt neramificați, cca 38% sunt ramificați; 15% naftene, cca 7% sunt substanțe aromatice. O mare parte din petrol se supune prelucrării secundare prin reforming în scopul obținerii benzinelor de calitate. La fel, el servește o sursă de materie primă pentru TCO.
3. *Petrolul lampant* este constituit din alcani, hidrocarburi ciclice și aromatice. El reprezintă o sursă importantă de alcani. O mare cantitate de petrol lampant se supune prelucrării secundare, ca

rezultat se obțin benzinele de calitate. La fel, petrolul lampant se folosește în calitate de combustibil pentru avioane.

4. *Păcura* este o fracțiune petrolieră de cea mai mare cantitate, uneori mai mult de 50% din toate fracțiunile la rectificarea atmosferică. Ea se folosește în calitate de combustibil la CET-uri și ca materie primă pentru distilare (rectificare) în vid.

Distilarea în vid

La distilarea atmosferică a petrolului, cea mai mare parte componentă din fracțiuni reprezintă păcura. Păcura servește ca materie primă principală pentru realizarea distilării în vid. Asigurarea condițiilor de vid este necesară pentru a coborî temperaturile de fierbere a fracțiunilor petroliere grele fără descompunerea lor termică. Prin această fracționare se obțin diverse uleiuri minerale cu proprietăți lubrifiante, iar ca reziduu rămâne *bitumul*. Bitumul are o structură coloidală, fiind constituit din rășini, asfaltene, hidrocarburi aromatice condensate cu naftene. Schema de principiu a unei instalații de distilare a păcurii este similară celei de distilare atmosferică. Pentru coloanele de distilare în vid problema cea mai importantă constă în menținerea unei presiuni scăzute în zona de vaporizare, deoarece în funcție de aceasta se poate vaporiza procentul dorit de păcură, la o temperatură suficient de scăzută pentru a evita descompunerea chimică a acesteia.

Metoda cea mai rațională de realizare tehnologică a prelucrării primare a petrolului constă în cuplarea celor două instalații – de distilare atmosferică și în vid (DAV). În acest caz, păcura de la baza coloanei de distilare atmosferică se trimite direct la cuptorul de încălzire a coloanei de distilare în vid. În atare caz, este posibil un schimb rațional de căldură.

Drept rezultat al proceselor de distilare atmosferică și sub vid a petrolului, se obține o gamă largă de produse petroliere.

Gazele lichefiabile, care sunt constituite, de obicei, din propan, butan sau din amestecurile acestora, au uz casnic.

Benzinele ce sunt formate din hidrocarburi parafinice (C_5-C_{11}), naftenice, aromatice și olefinice, servesc drept sursă de combustibil pentru motoarele cu ardere internă.

Solvenții petrolieri sunt constituiți din fracțiuni, obținute la distilarea atmosferică a petrolului sau a gazolinei. Se folosesc în industria lacurilor și vopselelor, pentru extracția uleiurilor și reziduurilor etc.

Petrolul lampant se utilizează datorită proprietății lui de a arde cu flacără strălucitoare cât mai înaltă. El se folosește ca combustibil pentru turbine (în aviație, pentru autocamioane, nave sau instalațiile energetice staționare).

Combustibilii Diesel se împart în două grupe: *motorine* (pentru motoarele rapide) și *combustibilii formați din distilate grele* – pentru motoarele semirapide și lente (în nave).

Importante produse petroliere sunt și: uleiurile, bitumurile, vaselina, unsoarele consistente etc.

3.5. Prelucrarea secundară a produselor petroliere

După cum a fost menționat anterior, la prelucrarea primară a petrolului decurg procese de natura fizică și se obțin diverse produse petroliere, de regulă, de calitate scăzută. Pentru a crește calitatea produselor petroliere, ele se supun prelucrării secundare în sensul schimbării compoziției chimice sau a structurii acestora. Cu alte cuvinte, *prelucrarea secundară presupune transformările chimice* ale produselor petroliere.

Prelucrarea secundară presupune câteva etape esențiale.

a) *Prelucrarea preliminară*, care constă în *hidrofinare*. Hidrofinarea reprezintă procedeul de tratare a produsului petrolier cu hidrogen sub acțiunea catalizatorilor, pentru a separa produsul petrolier de sulf, oxigen și azot, prin conversia acestora în hidrogenul sulfurat, apă și amoniac. Aceste elemente din produsul petrolier necesită eliminare din cauza efectelor corozive pronunțate, deteriorarea instalațiilor și dezactivarea catalizatorilor.

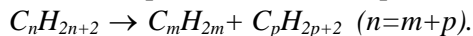
În procesul de hidrofinare în calitate de catalizatori se folosesc oxizii și sulfurile de metale tranziționale ce se depun pe suport de Al_2O_3 .

Procesele ce decurg ca rezultat al hidrofinării pot fi redată cu ajutorul următoarelor reacții chimice:

- Pentru compușii ce conțin sulf:
 $R-SH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$,
 $R-S-S-R' + 2H_2 \rightarrow RH + R'H + 2H_2S$.
- Pentru compușii ce conțin azot:
 $R-NH_2 + H_2 \rightarrow RH + NH_3$.
- Pentru compușii ce conțin oxigen:
 $R-OH + H_2 \rightarrow RH + H_2O$.

b) *Cracarea*, reprezintă procesul chimic în care are loc distrugerea moleculelor din fracțiunile grele ale prelucrării primare. Necesitatea cracării este condiționată de obținerea benzinelor de calitate în cantități mai mari. Principalele produse ale cracării sunt benzinele și *alchenele*, care reprezintă materia primă pentru TCO.

Schematic, procesul de cracare poate fi redat cu ajutorul schemei:



Reacțiile principale la cracare sunt:

- distrugerea legăturii C–C;
- izomerizarea;
- ciclizarea.

Cracarea se realizează prin trei modalități:

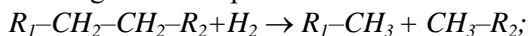
1. *Hidrocracarea* – reprezintă transformarea fracțiunilor petroliere grele în cele mai ușoare, care decurge cu un randament avansat (până la 90%). Ca rezultat al hidrocracării se obțin benzinele de calitate.

Condițiile procesului:

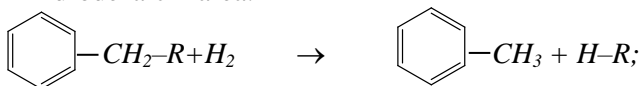
- presiunea înaltă, până la 200-250 atm;
- temperatura de 300-400°C;
- atmosfera de hidrogen;
- utilizarea alumosilicaților în calitate de catalizatori.

În procesul de hidrocracare decurg următoarele reacții chimice de bază:

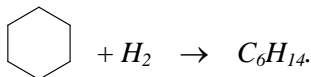
- hidrogenarea simplă:



- hidrodezalchilarea:



- deciclizarea:



2. *Cracarea catalitică* – se realizează la temperaturi înalte și în prezența catalizatorilor. Drept rezultat al procesului se obțin *benzinele de calitate*, care conțin cantitatea mare de arene și izoalcani ramificați, ce asigură cifra octanică înaltă și *olefinele* (mai ales amestec de *buten* și *butadienă*), care servesc ca materie primă pentru TCO.

Condițiile procesului:

- temperatura de cca 500°C;

- presiunea de o atmosferă;
- catalizatorii – alumosilicații sau Al_2O_3 .

De menționat că cracarea catalitică decurge după un mecanism *ionic*.

3. *Cracarea termică* – se mai numește *piroliză*, sau *cocsare*, și reprezintă distrucția fracțiunilor grele cu obținerea *benzinelor de calitate*, cu conținutul sporit de arene, și cantități însemnate *de etilenă și propilenă*. Procesul decurge la temperaturi foarte înalte, de cca $700^{\circ}C$ și la presiune normală. Pentru a evita distrucția completă a materiei prime la aceste temperaturi avansate, se apelează la răcirea momentană a amestecului. În cazul cracării termice, procesul decurge după un mecanis *radicalic*.

c) Reformarea (sau reforming)

Spre deosebire de cracare, în care moleculele mari se distrug în molecule mai mici, în acest caz are loc schimbarea structurii moleculare sau asocierea moleculelor mai mici în molecule mai mari. În afară de aceasta, la reforming se obține materie primă pentru TCO (benzen, xilen, toluen și alte substanțe aromatice). Inițial, scopul reformingului a constat în obținerea benzinelor de calitate, iar acum reformingul se aplică și pentru obținerea *arenelor*. În calitate de materie primă se folosesc benzinele de la prelucrarea primară a petrolului, care se caracterizează prin cifra octanică scăzută din cauza cantităților mici de hidrocarburi ramificate și aromatice.

Există câteva modalități ale reformingului, printre care se evidențiază *izomerizarea*, *alchilarea*, *ciclizarea* și *aromatizarea*.

Izomerizarea se aplică pentru a spori cifra octanică a benzinelor. Ea poate fi realizată prin *reforming catalitic*, care se petrece la temperatura de cca $100^{\circ}C$ în prezența clorurii de aluminiu și decurge după un mecanism *ionic*. O altă posibilitate este *reformingul termic*, ce se desfășoară la temperatura de cca $50^{\circ}C$, are un mecanism *radicalic*, dar necesită presiune de până la 30 atm.

Alchilarea se aplică, atunci când alcanii și alchenele, formate la cracare, interacționează între ele și duc la formarea benzinelor de calitate. Alchilarea se realizează la temperaturi scăzute, pentru a evita descompunerea substanțelor inițiale, în proces participă acidul sulfuric în calitate de catalizator și procesul dat decurge după un mecanism *ionic*.

Ciclizarea și aromatizarea reprezintă un proces catalitic, care decurge la temperatura de cca 500°C sub presiunea de 20 atm. și rezultă creșterea considerabilă a cifrei octanice la benzine.

Este important de menționat că în urma prelucrării primare și secundare a țițeiului se obțin un șir de combustibili.

Combustibil se numește orice substanță care interacționează cu oxigenul și prin ardere dezvoltă căldura utilizabilă avantajos din punct de vedere tehnico-economic. În funcție de felul de obținere, combustibilii lichizi se împart în combustibili naturali (țiței (petrol)), combustibili artificiali (benzină, petrol lampant, petrol pentru tractoare, petrol pentru reactoare, motorină, combustibil pentru calorifer, păcură, gaze lichefiate etc.) și combustibili sintetici (benzină, izopropil – benzen, neohexan, alchilați, metanol, combustibil pentru rachete etc.). În compoziția combustibililor intră o serie de *elemente chimice combustibile* – carbonul, hidrogenul, sulful sau *combinațiile chimice ale acestora* – hidrocarburile, hidrogenul sulfurat, precum și *elemente necombustibile* – azotul, oxigenul, cenușa și apa. Sub denumirea de cenușă sunt cuprinse toate materiile minerale solide care se mai află în compoziția combustibilului la temperaturile de 800-900°C. Aceste substanțe anorganice micșorează cantitatea de energie cedată de unitatea de combustibil, scumpesc și îngreunează transportarea. Un loc aparte în compoziția combustibilului îl ocupă azotul, care este inert și nu intervine în procesul de ardere, dar trece în stare gazoasă în gazele de ardere. Oxigenul din combustibil participă la ardere ca substanță, la fel, ca și oxigenul din aer.

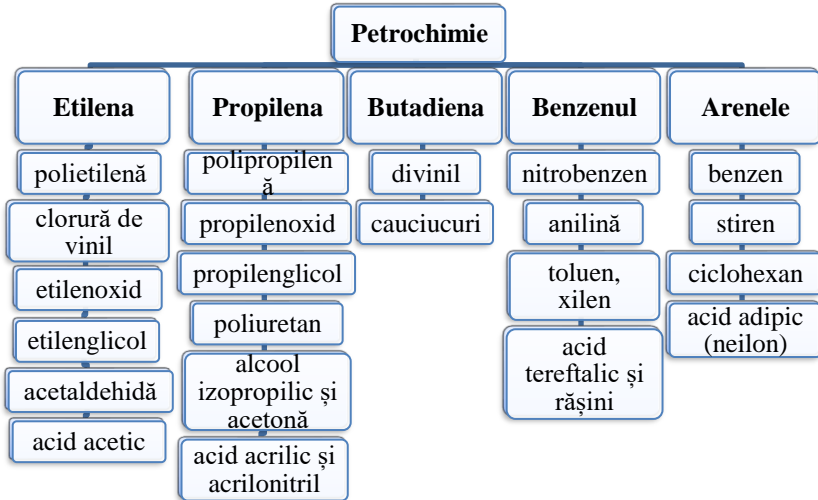
3.6. Valorificarea produselor de prelucrare a petrolului

În totalizare, se poate de menționat că prelucrarea petrolului și a produselor petroliere se realizează pentru obținerea diferitelor tipuri de combustibil, materialelor lubrifiante și materiei prime pentru TCO.

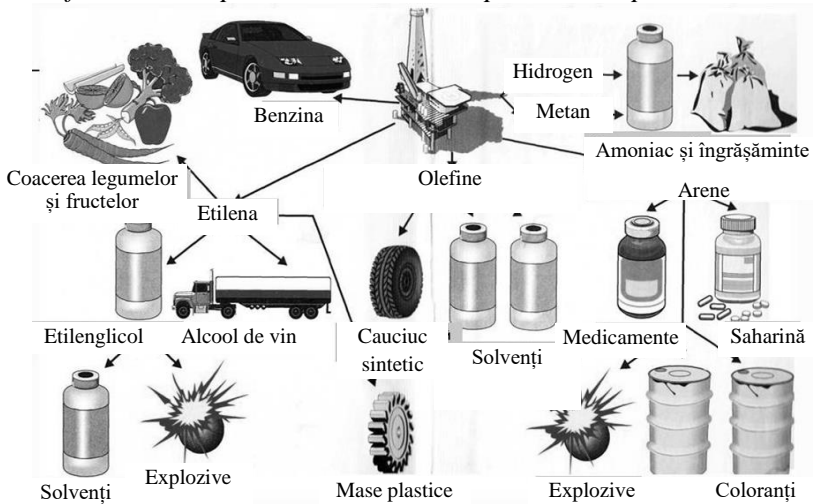
În baza produselor petroliere, s-a format o ramură importantă a tehnologiei chimice, care se numește *petrochimie* și care presupune valorificarea principalelor produse obținute ca rezultat al prelucrării petrolului. În temeiul acestor produse, se obține o gamă largă de alte produse care se găsesc pe piață și fără care este greu de imaginat viața contemporană.

Produsele de bază ale petrochimiei includ trei clase de substanțe: hidrocarburi, compuși ai sulfului și acizi naftenici.

Hidrocarburile sunt principala materie primă pentru producerea produselor rafinate. Cele mai simple dintre aceste produse sunt metanul, etanul, propanul și butanul, cele trei din urmă dintre acestea fiind parafine, ele fiind procesate în olefine prin transformare chimică ulterioară. Hidrocarburile aromatice includ benzen, toluen, xilen.



Valorificarea unor produse, rezultate din prelucrarea petrolului



Unele produse obținute la prelucrarea petrolului

La prelucrarea metanului, se obțin așa compuși ca metanol, amoniac și clorură de metil. Dintre acestea, respectiv, se produc antigel, îngrășăminte, acizi, solvenți.

Din hidrocarburile petrolului și produselor petroliere în cantități mari se obțin etilena și alcoolul etilic, care sunt apoi folosite pentru producerea de polimeri, solvenți și fibre chimice.

Alte produse sunt obținute prin reacții chimice complexe, derivații lor sunt în principal materii prime sau intermediari pentru combustibili, lubrifianți, solvenți și explozivi.

3.7. Întrebări pentru autoevaluare

1. Definiți țiteiul și indicați componența elementară a acestuia.
2. Caracterizați rezervele și calitatea țiteiului din Republica Moldova.
3. Prin ce indice de calitate se deosebește benzina de motorină?
4. Ce înseamnă cifra octanică și cifra cetanică?
5. Cum influențează calitatea țiteiului compoziția sulfului?
6. Pentru ce se determină punctul de anilină la produsele petroliere?
7. Care sunt fracțiunile petroliere și prin ce se caracterizează ele?
8. Prin ce se deosebește prelucrarea preliminară, primară și secundară?
9. Care sunt operațiile de bază la prelucrarea preliminară a țiteiului?
10. De ce la prelucrarea primară a petrolului se apelează la distilarea atmosferică și distilarea în vid?
11. Care este principiul de lucru al coloanei de rectificare cu talere?
12. Care sunt etapele de prelucrare secundară a produselor petroliere?
13. Ce produse de valoare se obțin la prelucrarea secundară a produselor petroliere?
14. Ce fel de materii prime pentru TCO se obțin la prelucrarea secundară a produselor petroliere?
15. Care sunt perspectivele de dezvoltare a petrochimiei?

Tema nr. 4. Cărbunii și prelucrarea acestora

4.1. Definiția, compoziția chimică și clasificarea cărbunilor

Cărbunii sunt roci sedimentare solide, combustibile, care s-au format prin acumularea și transformarea complexă a materialului de origine vegetală, în decursul timpului, sub influența diferiților factori geologici, biologici și fizico-chimici. Cărbunii conțin carbon, oxigen, hidrogen, azot, sulf și alte elemente.

Exploatarea sistematică a cărbunilor se începe în secolele XI-XII. Între sfârșitul sec. XVIII și începutul sec. XX cărbunii au constituit sursa principală de energie. Două continente, Asia și America, posedă peste 88% din rezervele geologice, respectiv 70% din cele exploatabile. Aproape 60% din rezervele mondiale de cărbune se găsesc în SUA (cca 23%), FR (cca15%), China (13%) (datele statistice din anul 2020).

Topul celor zece țări din lume-producători de cărbune se începe cu China, care, conform statisticilor anului 2022, este principalul producător de cărbune, după care urmează India, care se află pe locul doi. Indonezia și SUA se află, respectiv, pe locurile trei și patru. Locul cinci în acest top îl ocupă Australia, după care urmează Federația Rusă, care ocupă locul 6 (conform datelor statistice din anul 2020).

Se consideră că procesul de transformare a materiei vegetale în cărbune fosil cuprinde, cel puțin, două etape mai importante – turbificarea și metamorfozarea.

Turbificarea implică următoarele procese: acumularea substanței, acțiunea microorganismelor (bacteriilor și ciupercilor) și o serie de procese fizico-chimice. Turbificarea se finalizează printr-o îmbogățire relativă în carbon, o reducere însemnată a conținutului de oxigen, creșterea proporției relative de cenușă față de materia vegetală inițială, cât și sporirea coloizilor, care sunt responsabili de excesul de apă al turbei.

Metamorfozarea se realizează la o deshidratare parțială și o întărire corespunzătoare a turbei inițiale. Conținutul de carbon continuă să crească, iar proporția de oxigen scade. Procesele acestea sunt favorizate de anumiți factori – presiunea, temperatura, substanțe chimice cu proprietăți de catalizator etc., ca rezultat se formează cărbuni brunii, apoi huilă și antracit.

Caracterizarea componentelor cărbunelui

Apa este un component de bază al cărbunelui legat parțial de masa organică și de masa anorganică a acestuia. Apa legată chimic de masa minerală și care rămâne în cărbune după determinarea umidității totale reprezintă apă de constituție.

Masa minerală (anorganică) este un material anorganic conținut în cărbune, din care după calcinare se formează cenușă. Aceasta este compusă din silicați, carbonați, sulfati, sulfuri și apă. În procesul arderii cărbunelui, masa anorganică trece în cenușă.

Cenușa este un component necombustibil, care micșorează conținutul în masa combustibilă și puterea calorică a cărbunelui. De asemenea, și umiditatea este un component dăunător al combustibililor, deoarece ea contribuie la micșorarea conținutului masei combustibile, la autoaprinderea cărbunilor în depozit și consumă căldură pentru a vaporiza apa.

Masa organică este un material complex format din combinații organice ale carbonului, hidrogenului, oxigenului, azotului și sulfului. Masa organică poate fi supusă unor procese de ardere, carbonizare, piroliză, gazeificare și lichiefiere, datorită proprietăților de oxireactivitate, carboxireactivitate și hidroxireactivitate pe care le posedă.

În timpul arderii produc căldură carbonul, hidrogenul, sulful, în timp ce oxigenul și azotul sunt necombustibili. Combinațiile sulfului (SO_2 și SO_3) au acțiune corozivă puternică asupra părților metalice ale cuptoarelor și poluează atmosfera. În timpul arderii, sulful din sulfati și parțial sulful din sulfuri rămâne în cenușă, formând sulful fix.

Cărbunii se pot defini prin următoarele *stări de referință*:

- *cărbune inițial* – starea în care se află la locul de prelevare a probei. Este alcătuit din umiditate totală, masă minerală și masă organică;
- *cărbune uscat la aer* – compus din umiditate higroscopică, masă minerală și masă organică;
- *cărbune anhidru* – alcătuit din masă minerală și masă organică;
- *masă organică* – cărbune fără umiditate și masă minerală;
- *masă combustibilă* – cărbune fără umiditate și cenușă.

Clasificarea cărbunilor

Principalele criterii de clasificare a cărbunilor sunt următoarele: materialul genetic din care s-au format; însușirile fizice și chimice;

structura petrografică; compoziția chimică; puterea calorică; capacitatea de cocsificare; comportarea sub acțiunea unor reactivi chimici etc.

După clasificarea care se bazează pe natura materialului genetic ce a stat la baza formării cărbunilor, sunt distinse trei grupe principale de cărbune:

- *cărbunii humici*, formați prin incarbonizarea plantelor uriașe care populau pădurile în epocile de formare a cărbunilor;
- *cărbunii liptobiolitici*, formați prin incarbonizarea substanțelor rășinoase și ceroase;
- *cărbunii sapropelici (bituminoși)*, formați din alge și mâl sapropelic – sisturile bituminoase și unele turbe ale acestei grupe.

Cărbunii humici sunt cei mai răspândiți în scoarța terestră și s-au format cu participarea ligninei și celulozei din plantele superioare. După gradul de incarbonizare, ei se împart în turbă, cărbuni bruni, cărbunii bruni huiiloși, huiilă și antracit.

Turba reprezintă faza cea mai puțin înaintată a descompunerii materiilor vegetale prin fenomene de incarbonizare și conținutul de carbon în ea variază în diapazonul de 50-60%. Turba este formată în regiunile mlăștinoase din plantele de baltă în condiții de umiditate avansată. Turba se prezintă ca o masă de resturi de plante carbonizate, cu aspect lănos, de culoare brună. Puterea calorică a turbei variază între 2.092 și 8.368 kJ/kg. Calitatea industrială a turbei se apreciază după conținutul de carbon și cenușă. Este un combustibil inferior folosit pentru uz casnic, îngrășământ etc.

Cărbunii bruni sunt prezentați prin ligniți. Zăcămintele de lignit reprezintă formațiuni geologice mai vechi decât turba. Ei prezintă o textură ligoasă, sunt de culoare brună, luciu mat și se desfac ușor la uscare. Acești cărbuni conțin multă umiditate și cenușă, ard cu flacără, iar prin distilare uscată formează gaz combustibil. Puterea calorică este de 8.540-16.680 kJ/kg. Ei se întrebuințează în termocentrale, pentru hidrogenarea catalitică etc.

Cărbunii bruni huiiloși se caracterizează prin aceea că structura vegetală a acestora este vizibilă numai la microscop. Ei sunt mai compacți decât ligniții. Conținutul de carbon variază între 60-80%, puterea calorică este de 12.552-29.288 kJ/kg. Conțin multe substanțe volatile (cca 45%). Se folosesc ca surse energetice, în industria cocsului, la obținerea gazului de sinteză etc.

Huilele sunt cărbunii fosili, cei mai întrebuițați. Sunt cărbuni compacti, de culoare neagră-cenușie, cu luciu sticlos, gras, strălucitor. Ei nu conțin acizi humici. Conținutul de carbon este mai mare de 80%, puterea calorică de 29.288-37.656 kJ/kg. Huilele se folosesc ca combustibil, pentru fabricarea cocsului și producerea materiei prime pentru sinteza organică etc.

Antracitul sunt cărbunii humici ce conțin 92-98 % de carbon, apropiindu-se de grafit. Ca urmare, conține foarte puține substanțe volatile, ceea ce îi face foarte dificil de aprins. Au culoare cenușie, luciu metalic, umiditatea extrem de scăzută. Puterea calorică de 24.492-38.490 kJ/kg. Antracitul este un cărbune necocsificabil, datorită aprinderii dificile este puțin folosit în energetică, fiind folosit în industria chimică la producerea electrozilor.

Cărbunii liptobiolitici sunt alcătuiți din părți rezistente vegetale (rășini, ceruri, țesături de plută etc.) și au o răspândire limitată în natură. Ei au un conținut ridicat în hidrogen și în materii volatile și dau o cantitate mare de gudroane prin distilare. Foarte cunoscut în această categorie este chihlimbarul.

Cărbunii sapropelici (bituminoși) s-au format în principal pe seama acumulării resturilor de fitoplancton din bazinele de sedimentare. Varietatea cărbunilor sapropelici este foarte mare, dar nu ating rezerve comparabile cu cele ale cărbunilor humici. Cărbunii aceștia au proprietăți între cărbune și petrol. Unii cărbuni din această categorie conțin o cantitate de hidrocarburi lichide, care prin distilare dau cantități importante de ulei mineral.

4.2. Proprietățile și caracteristicile fizico-chimice ale cărbunilor

Principalele *proprietăți fizice* ale cărbunelui sunt următoarele:

Proprietățile mecanice – includ greutatea specifică, plasticitatea, elasticitatea, duritatea, măcinabilitatea, spărtura, textura și structura mecanică.

Proprietățile optice – culoarea, luciul, reflectanța, indicele de refracție, coeficientul specific de extincție.

Proprietățile magneto-electrice – conductibilitatea electrică, constanta dielectrică, rezonanța paramagnetică.

Proprietățile termice – căldura specifică, conductibilitatea termică și coeficientul de dilatare termică.

Alte proprietăți fizice: absorbție, incluziuni minerale etc.

Cunoașterea proprietăților fizice este utilă în elaborarea procedeeelor mecanice de preparare și înobilare primară a cărbunilor.

Caracteristicile *fizico-chimice* ale cărbunilor sunt: umiditatea, conținutul de carbon, hidrogen, azot, oxigen și sulf, materiile volatile, cocsul și cărbunele fix, cenușa, balastul.

Conținutul de carbon, hidrogen, azot și oxigen se determină prin analiza elementală. Se determină prin arderea în sobă de combustibil a unei cantități cunoscute de combustibil, într-un curent de aer sau oxigen și prin absorbirea produselor rezultate din ardere, în vase speciale cântărite înainte și după combustie.

Stabilirea umidității, sulfului total, materiei volatile, cocsului și cărbunelui fix, cenușii și balastului se realizează prin analiza tehnică.

Umiditatea. La cărbune se deosebesc trei feluri de umiditate: de îmbibație, higroscopică și totală. Umiditatea de îmbibație W_i indică apa eliminată din cărbune prin uscare în aer până la masă constantă. Umiditatea higroscopică W_h indică conținutul de apă rămasă după eliberarea umidității de îmbibație. Umiditatea totală W_t reprezintă suma $W_i + W_h$. Umiditatea higroscopică este mai mică decât cea de îmbibație și are valori între 15 și 25% la cărbunii tineri (lignit și turba) și între 0,5 și 2% la antracit.

Cocsul și cărbunele fix. Cocsul reprezintă reziduul solid rămas în creuzet după degajarea materiilor volatile. Cocsul conține cărbune fix și cenușă. Cărbunele fix reprezintă substanța combustibilă din cocs.

Cenușa. Prin cenușă se înțelege reziduul rămas după calcinarea cărbunelui la temperatura de $815 \pm 25^\circ\text{C}$ până la masa constantă.

Balastul reprezintă partea din cărbune care nu produce căldură și numeric este egală cu suma dintre cenușă și umiditate.

Sulful în cărbune este prezent sub următoarele forme:

a) din punctul de vedere al provenienței:

– *sulful organic* – este sulful aflat în cărbuni sub forma diverselor combinații organice;

– *sulful piritic (din sulfuri)* este sulful aflat în combinații chimice de monosulfuri și bisulfuri din masa minerală;

– *sulful sulfat* este sulful ce se găsește în combinații chimice în sulfații solubili sau insolubili din masa minerală;

– *sulful mineral* reprezintă suma dintre sulful piritic și sulful sulfat.

b) din punctul de vedere al arderii:

– *sulful combustibil* care reprezintă sulful ce se combină în timpul arderii cu oxigenul și trece în SO₂ sau SO₃. El este format din sulful organic și sulful piritic;

– *sulful necombustibil (din cenușă)* este format din sulful sulfat;

– *sulful din bombă* este sulful din cărbune care arde în bombă calorimetrică în atmosfera de oxigen la presiunea de 2,5 MPa.

c) din punctul de vedere al cocsificării cărbunilor:

– *sulful fix* care este sulful rămas în reziduu solid de la cocsificarea cărbunilor și este practic egal cu sulful sulfat;

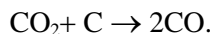
– *sulful volatil* este sulful ce trece în produsele volatile (gudroane, gaze, ape) și este format din sulful piritic și parțial din sulful organic;

– *sulful total* reprezintă cantitatea totală de sulf din combustibil și se determină ca suma de sulful organic, sulful piritic și sulful sulfat.

Dintre cele mai importante *proprietăți chimice* ale cărbunilor se pot menționa următoarele.

Oxireactivitatea – reprezintă proprietatea cărbunilor de a reacționa cu oxigenul. Proprietatea aceasta prezintă interes deosebit pentru procesele de combustie și gazeificare. Ea este cu atât mai mare, cu cât gradul de incarbonizare este mai scăzut. Oxidarea cărbunelui poate fi lentă și rapidă. Prin oxidare rapidă sau totală se formează CO₂, H₂O, SO₂, CO și se degajă căldură. Căldura degajată depinde de natura cărbunelui (compoziția chimică, de cantitatea de balast, apă și cenușă).

Carboxireactivitatea – reprezintă proprietatea cărbunelui de a reacționa cu dioxid de carbon:



Această proprietate este importantă pentru două procese fundamentale – fabricarea cocsului și obținerea gazului de sinteză din cărbuni și dioxid de carbon.

Comportarea la pirogenare. Pirogenarea constă în încălzirea cărbunilor în absența aerului la $t = 500\text{-}600^\circ\text{C}$ (semicocsificarea) și la $t = 900\text{-}1000^\circ\text{C}$ (cocsificarea). Ca rezultat, se formează următoarele produse: gaze, gudron și reziduu solid (cocs sau semicocs).

Comportarea la diverși agenți chimici. Pentru aceasta se folosesc acizi, hidroxizi alcalini sau carbonați alcalini, diverși solvenți (C₂H₅OH, C₆H₆, cloroform, CCl₄, sulfură de carbon etc.). Un loc deosebit ocupă studiul reacțiilor dintre hidrogen și cărbune.

4.3. Tehnologii de valorificare a cărbunilor

Este cunoscut faptul că cărbunii sunt folosiți preponderent în domeniile energetice și tehnologice. Utilizarea cărbunilor numai în calitate de combustibil tradițional nu asigură valorificarea rațională și deplină a acestora, deoarece în acest caz nu se valorifică elementele primare – carbonul și hidrogenul.

Valorificarea elementelor primare – carbon și hidrogen – presupune realizarea celor trei procese tehnologice:

- a) *Pirogenarea* (semicocsificarea și cocsificarea) cărbunilor, ca rezultat obținându-se următoarele produse de bază: semicocs sau cocs, gaze, ape amoniacale, gudroane, din care se pot obține marea majoritate a materiilor prime necesare industriei chimice organice (hidrocarburi aromatice, fenoli, heterocicluri etc.).
- b) *Gazeificarea* cărbunilor, prin care se obține gazul de sinteză (amestec CO și H₂ în diverse proporții), care se folosește în sinteze oxo, amoniac, metanol, sinteze Fischer-Tropsch etc.
- c) *Hidrogenarea* cărbunilor, care reprezintă un procedeu de obținere a produselor petroliere sintetice, hidrocarburi aromatice etc.

4.3.1. Pirogenarea cărbunilor

Procesul de pirogenare reprezintă descompunerea termică a cărbunilor în absența aerului. Ea poate fi realizată la temperaturi medii, de 500-600°C (semicocsificare), la temperaturi ridicate, până la 900-1000°C (cocsificare) sau în trepte. În urma acestor procedee, se obțin gaze, ape, gudroane și reziduu solid (semicocsul sau cocsul).

Semicocsificarea se realizează în sobele de cocsificare, care au lungimea de 2-4 m, înălțimea de cca 2 m și lățimea de 3-12 cm pentru asigurarea încălzirii uniforme și rapide. Pe parcursul procesului pot fi nominalizate următoarele trei faze principale.

Prima fază se desfășoară la temperaturi de până la 150°C și constă în degajarea din cărbuni a apei și a gazelor absorbite în porii cărbunilor.

A doua fază se realizează în intervalul de temperaturi de la 150°C până la 300°C și pe parcursul acesteia are loc descompunerea primară când se formează gazele CO, CO₂, H₂O și apa pirogenetică. Aceste produse apar ca urmare a scindării grupărilor funcționale hidroxil, carboxil, carbonil, tionil.

Cea de-a treia fază se realizează la temperaturi de peste 300°C. Cu creșterea temperaturii încep să apară vaporii de gudron și gaze formate

din hidrocarburi și hidrogen, care provin din scindarea unor grupări alifatiche, precum și a unor heterocicluri ce conțin oxigen și azot.

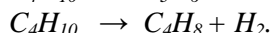
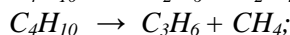
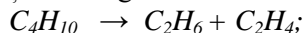
Prođușii volatili, în mare parte, provin din piroлиза grupelor funcționale din structura părții organice a cărbunilor și sunt prezentați de:

- monoxidul de carbon, care se formează în principal prin scindarea legăturilor eterice;
- dioxidul de carbon, care este generat de grupările carboxilice;
- hidrocarburile ușoare (metan, etan, etenă etc.) ce rezultă din scindarea grupelor alifatiche;
- vaporii de apă care apar datorită scindărilor grupărilor hidroxilice.

Cantitățile de gudron în produsele volatili variază în limite largi de la 20 până la 80% din totalul produșilor volatili separați. Încălzirea rapidă contribuie la creșterea cantității de gudron format.

La temperaturi înalte, ce asigură pirogenarea, decurg următoarele reacții chimice.

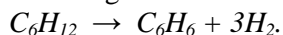
1. Cracarea parafinelor, care conduce la formarea olefinelor, metanului și a hidrogenului:



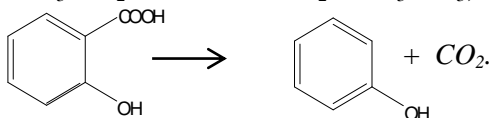
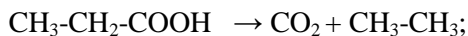
2. Polimerizarea olefinelor la temperaturile de peste 650°C, când rezultă benzenul și hidrogenul:



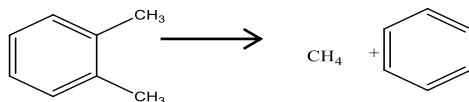
3. Dehidrogenarea naftenelor:



4. Decarboxilarea acizilor alifatici și oxiacizilor aromatici (ca rezultat se obține bioxidul de carbon, hidrocarburi sau fenolii):



5. Hidrodezalchilarea arenelor cu formarea benzenului și a metanului:



În afară de aceste transformări chimice, pe parcursul semicocsificării decurg și multe alte reacții.

Ca rezultat al semicocsificării se obține semicocsul, gudronul de semicocs și gazele de semicocsificare.

Semicocsul reprezintă produsul principal al procesului și este asemănător unui cărbune cu un grad avansat de metamorfizare. Conținutul de carbon în semicocs ajunge până la 90%. Semicocsul se folosește în calitate de combustibil industrial sau casnic, materie primă pentru gazeificare, obținerea carburii de calciu, dar și în procedeu de obținere a cocsului din cărbunii necocsificabili.

Gudronul de semicocs are un caracter acid pronunțat și conține acizi și fenoli, parafine, uleiuri, smoală și mulți alți compuși organici (peste 10.000), dintre care numai cca 400 sunt valorificați. Gudronul de semicocsificare se prelucrează prin distilare fracționată sau rectificare, prin extracție cu solvenți selectivi, rafinare distructivă etc. Ca rezultat se obține benzina, motorina, uleiuri combustibile, parafina solidă, fenoli și alte produse.

Gazele de semicocsificare conțin CO_2 , H_2 , N_2 , CH_4 și omologii acestora. Aceste gaze au o putere calorică mică și se folosesc pentru încălzirea cuptoarelor sau în termocentrale.

Procesul de *cocsificare* reprezintă descompunerea termică anaerobă a cărbunilor la temperaturi de cca 900-1100°C și obținerea cocsului, gudronului, apelor amoniacale, benzenului brut și gazelor de cocserie.

Cocsificarea se deosebește de semicocsificare nu numai prin temperaturile mai avansate necesare, dar și prin conținutul și calitatea produselor finale.

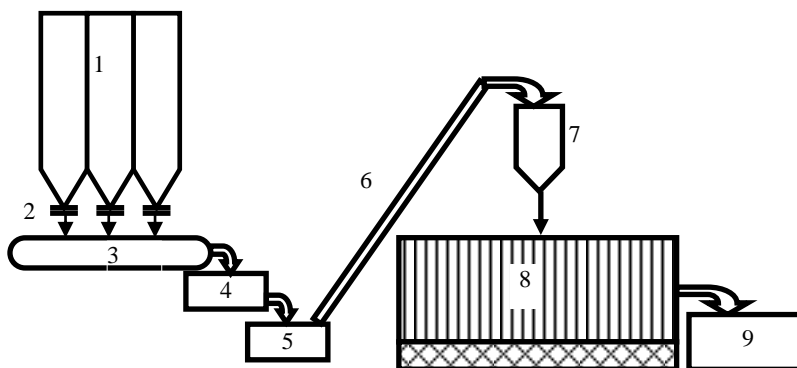
Compoziția produselor finale la semicocsificare și cocsificare, în % (ponderea carbonului în cărbunii ce se supun procesului constituie 85%)

Produs	Procesul de semicocsificare, %	Procesul de cocsificare, %
Cocs (semicocs)	75-85 ($\omega(\text{C})=90$)	7 ($\omega(\text{C})=97$)
Gudron	6-12	3,5
Uleiuri ușoare	1,0	1,2
Gaze	6-15	19,5

Dacă pe parcursul semicocsificării produsele volatile se evacuează continuu în timpul procedurii, atunci la cocsificare ele rămân în cameră pe parcursul procesului și sub acțiunea temperaturilor înalte se supun diverselor transformări cu realizarea reacțiilor de cracare, condensare, polimerizare și altele. Cărbunii destinați cocsificării trebuie

să aibă unele caracteristici specifice – granulația mai mică de 3 mm, umiditatea scăzută (sub 10%), conținutul redus de cenușă (până la 7%).

Cărbunii ce se supun prelucrării trebuie să fie *cocsabili*, adică să conțină substanțe *bituminoase*, care sunt capabile să se înmoaie și să se lipească la temperaturi mari. Pentru realizarea cocsificării, în calitate de materie primă ideală este huila, dar din cauza epuizării zăcămintelor de huile, se apelează la utilizarea diferitelor amestecuri cu cărbunii de calitate mai proastă. Ponderea acestor cărbuni mai inferiori constituie cca 30% din șarjă, ei în prealabil se brichetează în amestec cu un material liant, care este obținut prin prelucrarea țițeiurilor sau cărbunilor. Apoi are loc amestecarea tuturor componentelor ce formează șarja. Printre factorii principali ce influențează tehnologia procesului se enumeră calitatea materiei prime, viteza de încălzire a bateriei de cocsificare, modalitatea și viteza de răcire a cocsului, valorificarea coproduselor. Schematic, procesul poate fi redat în felul următor:



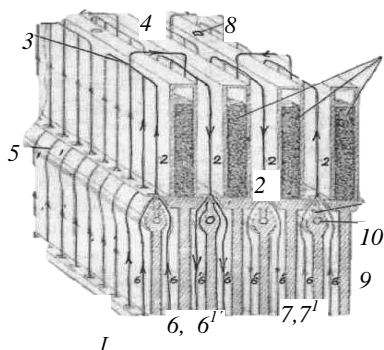
Schema de flux tehnologic a procesului de obținere a cocsului:

- 1 – siloz pentru cărbuni îmbogățiți; 2 – dozator; 3 – banda transportoare; 4 – amestecător; 5 – moara; 6 – elevator;*
- 7 – siloz pentru formarea șarjei; 8 – baterie de cocsificare;*
- 9 – vagon pentru cocs stins*

În prealabil, cărbunii sunt îmbogățiți prin înlăturarea impurităților mecanice. Cel mai frecvent la această etapă se înlătură *pirita*. Procedul se bazează pe diferența dintre densitățile absolute ale cărbunilor (1,2-1,3) și piritei (2-2,6). După aceasta cărbunii se macină până la particule cu dimensiunea nu mai mare de 3 mm și se încarcă în bateriile de cocsificare, unde se desfășoară procesul de piroliză. Bateriile de

cocsificare sunt formate din 60-70 de camere, încălzirea cărora este asigurată prin alternare cu secții de încălzire, în care se menține temperatura nu mai mică de 1300°C prin utilizarea gazelor de furnal sau de cocserie în amestec cu aer. Fiecare cameră are lungimea până la 15 m, înălțimea de 5-6 m și lățimea de 40-50 cm pentru asigurarea încălzirii rapide și uniforme a șarjei.

Procedeul de bază se realizează în camera de cocsificare. În fiecare cameră procesul decurge în regim discontinuu, iar bateria de cocsificare funcționează continuu – în timp când dintr-o cameră decurge procesul de cocsificare, în altele sau se alimentează șarja sau se evacuează cocsul format.



Schema camerelor de cocsificare și principiul de încălzire ale acestora.

*1 – camera de cocsificare;
2 – canale de încălzire; 3 – canale de colectare a gazelor; 4 – canale de legătură; 5 – canale pentru gaze; 6, 6' – regeneratoare; 7, 7' – injectoare; 8 – dispozitive pentru încălzirea șarjei; 9 – gazoducte pentru gazul de cocs; 10 – arzător pentru gazul de cocs*

Principiul de lucru al camerei de cocsificare

În canalele de încălzire are loc arderea sau a gazului de furnal sau a gazului de cocs.

a) Cazul încălzirii cu gazul de furnal

Aerul și gazul de furnal pătrund prin injectorul 7, apoi, prin regeneratorul 6 și canalul 5, ajung în canalul de încălzire 2. Produsele de ardere din 4-5 canale se acumulează în canalele de colectare a gazelor 3, din care prin canalele de legătură 4 pătrund în canalele de încălzire 2 din rezervorul vecin și se întorc în regeneratorul 6', unde ele se răcesc până la 300-350°C și se evacuează prin injectorul 7'. Peste fiecare 20 min are loc schimbarea automată a direcției de mișcare a gazelor. Gazul și aerul pătrund în injectorul 7', apoi în regeneratorul 6', iar produsele de ardere se evacuează prin injectorul 7. Ca rezultat, are loc încălzirea mai uniformă a cărbunilor în cameră și sporirea randamentului procesului.

b) *Cazul încălzirii cu gazul de cocs*

Gazul de cocs din gazoductele 9, prin arzătoarele pentru gaz 10, pătrunde în canalele de încălzire 2, iar mai departe se realizează procedee similare cu primul caz.

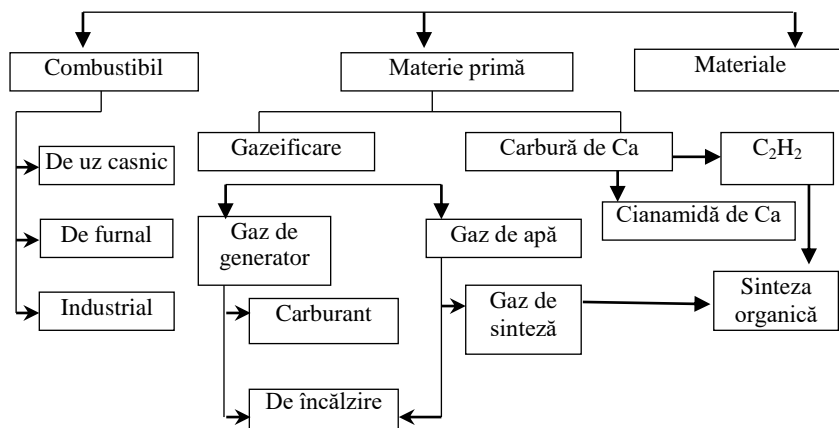
Durata optimă a procesului de cocsificare constituie 14-18 ore, iar dintr-o tonă de cărbune se formează 650-670 kg cocs. Cocsul obținut (plăcintă de cocs) se descarcă într-un vagon special pentru stingere prin stropire cu apă timp de cca 2 min (procedeu *umed*) sau răcit până la 200-220°C în contracurent cu azot (procedeu *uscăt*).

Produsele principale în procesul de cocsificare

1. *Cocsul*

Prin cocsificare se obțin două categorii de cocs, cu granulație și utilizări diferite. În cazul când particulele de cocs au dimensiunile de cca 25 mm, acesta se numește cocs metalurgic și se folosește în cuptoare metalurgice la obținerea fontei, zincului și plumbului, la obținerea carburii de calciu, la gazeificare sau în calitate de combustibil. În cazul când dimensiunile cocsului sunt de cca 10 mm, el constituie un produs secundar și se folosește în calitate de combustibil. În general, domeniile de utilizare a cocsului sunt prezentate mai jos.

Utilizarea cocsului



2. *Gazul brut de cocserie*

La prelucrarea unei tone de cărbune, se obțin 340-350 m³ de amestec din gaze, vapori și produse volatile, care se numește *gaz brut*

de cocserie. El conține vapori de apă, gudron, arene mononucleare, amoniac, hidrogen sulfurat, compuși organici ai sulfului, piridină, acid cianhidric. În afară de aceste componente, în gazul brut de cocserie pot să fie prezente și alte produse numeroase, printre care hidrogenul, metanul, oxizii de carbon, azotul, alchenele și altele. Gazul de cocserie prezintă un amestec explozibil și toxic.

Gazul de cocserie constituie o sursă foarte importantă de arene. La cocsificarea unei tone de cărbune se obțin 10-12 kg de *benzen brut de cocserie*, care constituie un amestec de arene mononucleare ușoare. Izolarea arenelor individuale din acest amestec poate fi realizată prin aplicarea mai multor metode, printre care se enumeră răcirea sau comprimarea, adsorbția pe cărbune activ sau silicagel, absorbția cu uleiuri în scrubere de spălare.

3. Gudronul brut

La cocsificarea unei tone de cărbune, se obțin 30-40 kg de gudron brut, care se separă din gazul de cocserie și reprezintă un amestec de arene, fenoli, substanțe heterociclice oxigenate, azotate, sulfurate. La prelucrarea primară a gudronului are loc separarea unor fracțiuni prin distilare. Ca rezultat se obține:

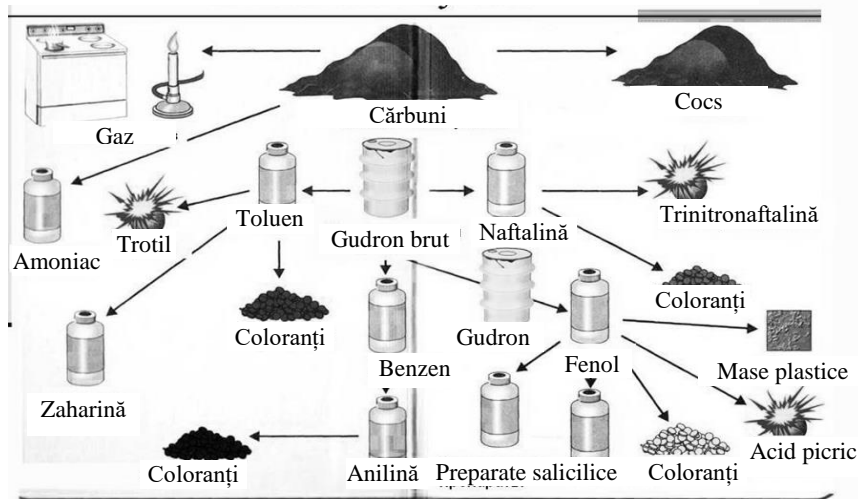
- ulei ușor (conține benzen, toluen, xileni, piridine, fenoli, crezoli);
- ulei mediu (conține fenoli, crezoli, piridine);
- ulei greu (conține naftalină, crezoli, chinoline);
- ulei de antracen (conține antracen, fenantren, carbazol);
- reziduu (smoală).

Pentru evitarea descompunerii termice a gudronului, procesul decurge la presiuni scăzute sau prin antrenarea unui gaz inert.

Analiza produselor obținute la cocsificarea cărbunilor denotă că, în afara cocsului, cel mai valoros produs îl constituie benzenul, care apoi se folosește în numeroase sinteze chimice. Cele mai importante sinteze cu utilizarea benzenului în calitate de materie primă sunt obținerea ciclohexanului, etilbenzenului și fenolului sintetic.

În general, la pirogenarea cărbunilor se obține o varietate largă de produse, prezentate mai jos.

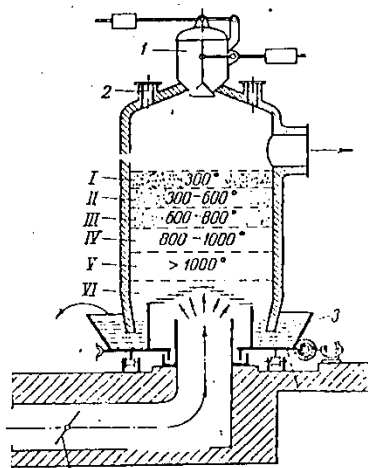
Produsele prelucrării cărbunilor



4.3.2. Gazeificarea cărbunilor

Gazeificarea cărbunilor reprezintă un proces termodinamic de transformare a masei organice în gaze combustibile sau în gaz de sinteză sub acțiunea diversilor agenți de gazeificare. Scopul gazeificării constă în transformarea cât mai complexă a masei solide în gaze. În calitate de materie primă pentru acest proces se folosesc cărbunii bruni, huilele slabe, cocsul (semicocsul) și unele deșeuri organice care nu se pot valorifica pe alte căi. Dacă materia primă este cocsul, atunci la gazeificare se obțin numai produse gazoase, iar dacă se prelucrează cărbunii, în afară de gaze se mai obține și faza lichidă, prezentată de gudron. Ca agent de gazeificare se folosește aer, vaporii de apă, amestec de aer și vaporii de apă, amestec de abur și oxigen, amestec de bioxid de carbon și oxigen. Cel mai frecvent agent de gazeificare este prezentat de amestecul de aer sau oxigen cu abur. În acest caz, se ating temperaturi înalte, necesare procesului și este diminuat consumul energetic suplimentar. În urma gazeificării se obține un amestec de gaze ce conține CO , CO_2 , CH_4 , H_2S , H_2O , N_2 și altele.

Gazeificarea se realizează în aparatele verticale (generatoare). În partea superioară se află rezervorul pentru combustibilul solid și gazoduct, iar în partea inferioară – dispozitivele pentru eliminarea șlacurilor și alimentarea cu agent de gazeificare.



Schema generatorului pentru obținerea gazului de generator și a gazului de apă: 1 – rezervorul pentru șarjă; 2 – dispozitive pentru amestecare; 3 – obturator de apă

În generator există șase zone de reacție de bază.

În zona I se înregistrează temperaturile până la 300°C, la care are loc uscarea și încălzirea materiei prime.

Zona II, cu temperaturile între 300-600°C asigură pirogenarea și descompunerea gudronului format.

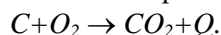
În zona III temperaturile cresc până la 600-800°C, ceea ce contribuie la eliminarea urmelor de gaze din cocs.

Intervalul 800-1000°C în zona IV asigură reducerea bioxidului de carbon și a apei.

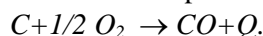
În zona V are loc arderea cocsului, iar în zona VI se răcește cenușa și slacurile formate.

Din toate zonele generatorului numai în zona V au loc procese preponderent *exoterme*, printre care:

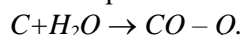
a) Arderea completă a cocsului:



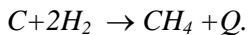
b) Arderea incompletă a cocsului:



c) Descompunerea aburilor de apă:

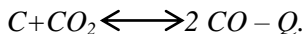


d) Obținerea metanului:

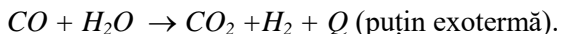


În *zona IV* au loc preponderent procese *endoterme*:

a) Echilibrul Boudoard:



b) Conversia monoxidului de carbon:



Analiza reacțiilor denotă că creșterea temperaturii contribuie la descompunerea apei cu formarea gazului de sinteză, dar temperaturile relativ mai joase – la formarea metanului și bioxidului de carbon.

Există mai multe procedee tehnologice de obținere a gazului de sinteză. De exemplu, în aparatele de tip *Lurghy* se folosește principiul de contracurent. Stratul de cărbune (care sunt mărunțiți până la dimensiuni relativ mari, nu mai mici de 5-30 mm) se lasă încet jos, iar din partea inferioară a generatorului, în întâmpinare, se suflă agentul de gazeificare (amestecul de aer și oxigen). Procesul decurge la presiuni până la 30 atm și ca rezultat se obține gaz de sinteză. Specificul procesului constă în formarea, în calitate de produse auxiliare, a benzinelor cu proprietăți antidetonatoare înalte.

În aparatele de tip *Winckler* se folosește procedeul de *stratul fierbând* de cărbuni mărunțiți până la dimensiunile mai mici de 6 mm (iar cca 50% din ei – până la 1 mm), prin care se suflă amestec de oxigen și abur. Procesul decurge la temperaturi foarte înalte – până la 1700°C și la presiune atmosferică. În astfel de condiții se obțin cantități mari de metan, dar există și dezavantaje – conversia mică și cantități considerabile de cenușă.

În cazul când zăcămintele de cărbune sunt greu de exploatat sau formează cantitate mare de cenușă, se apelează la *gazeificarea în subteran*, propusă în anul 1888. Pentru realizarea procesului se forează două sonde până la stratul de cărbune – una pentru alimentarea cu agent de gazeificare, iar alta – pentru evacuarea gazelor formate. Unul din dezavantaje ale procesului constă în aceea că gazele formate necesită o desulfurare obligatorie.

Dintre procedeele moderne și avantajoase din punct de vedere economic, poate fi nominalizat *procedeul Kellogg*, care permite gazeificarea cărbunilor la temperatura numai de 950°C.

Un alt procedeu numit *Simplex*, elaborat în Columbia, utilizează la gazeificare în calitate de masă organică un amestec de cărbune și biomasă formată din resturi menajere și nămol rezultat la purificarea biologică a apelor. Acest procedeu, deosebit de avantajos din punct de

vedere ecologic, a fost achiziționat de administrația orașului New - York, unde se prelucrează zilnic alături de cărbune, cca 5.500 t reziduu menajer și 500 t nămol rezultat de la tratarea biologică a apelor uzate, generându-se gaz combustibil. Acesta este un exemplu de valorificare a reziduurilor, eliminându-se astfel problema depozitării lor.

4.3.3. Hidrogenarea cărbunilor

Hidrogenarea cărbunilor reprezintă un proces de transformare a acestora într-un amestec de hidrocarburi lichide, ce rezultă în procesul de cracare, dezalchilare, hidrogenare propriu-zisă, depolimerizare. Cu alte cuvinte, el constituie un proces de obținere a combustibilului sintetic – a benzinei, combustibilului Diesel, uleiurilor etc.

Procedeul a fost elaborat la începutul sec. XX și implementat la uzinele din Germania și Anglia în anii 30-40 ai secolului trecut. În anii 40 ai secolului trecut, din cărbuni anual se producea mai mult de 4 mil. tone de combustibil sintetic. Însă importanța practică ale acestui procedeu a scăzut în anii 50 ai secolului XX, după ce a fost intensificată valorificarea țițeiului și obținerea produselor petroliere pe cale mult mai ieftină. Totuși, procedeu de hidrogenare are un viitor, ținând cont că rezervele de țiței sunt mult mai mici în comparație cu rezervele de cărbuni.

Procedeul de hidrogenare este unul exoterm și catalitic, în realizarea acestuia este nevoie de o cantitate mare de diferiți solvenți. Cel mai cunoscut procedeu este *procedeul Bergius*, care decurge la temperatură de 450-470°C și sub presiune de 200 atm. Masa supusă hidrogenării este formată din amestec de praf de cărbune, ulei greu și pulbere de catalizator pe bază de cobalt și molibden. Principalele schimbări chimice constau în scindarea moleculelor mari și hidrogenarea compușilor aromatici și a olefinelor. Amestecul rezultat se prelucrează prin rectificare, ca rezultat se obține un amestec de alcani inferiori (C₁-C₄), care se numește *naftă* și care se aseamănă cu amestec de benzină și petrol obținute din țiței. În afară de aceasta, se obține ulei combustibil, amoniac, sulf și un reziduu solid.

4.4. Întrebări pentru autoevaluare

1. Prezentați cele două ipoteze de formare a cărbunilor fosili.
2. Caracterizați compoziția chimică a cărbunilor.

3. Explicați procesele ce decurg la cele două etape de formare a cărbunilor.
4. Clasificarea cărbunilor.
5. Caracterizați cărbunii humici după gradul de carbonizare și modul de utilizare.
6. Indicați asemănările și deosebirile dintre procesele de semicocsificare și cocsificare.
7. Caracterizați produsele semicocsificării și cocsificării.
8. Explicați principiul de lucru al bateriei de cocsificare.
9. Prezentați prin reacții chimice procesele ce decurg la piroliza cărbunilor.
10. Explicați scopul gazeificării.
11. Indicați zonele generatorului la gazeificare și explicați caracterul transformărilor chimice ale materiei prime în ele.
12. Care este scopul de bază al hidrogenării cărbunilor?

Tema nr. 5. Gazele naturale

5.1. Caracteristica generală și compoziția chimică a gazelor naturale

Gazul natural este un amestec de alcani inferiori, dioxid de carbon, hidrogen sulfurat, azot, heliu, argon etc., aflate în diferite proporții, dar ponderea principală îi revine metanului (între 70 și 99%).

Gazele naturale se întâlnesc în natură sub trei forme diferite:

- sub formă de zăcăminte aparte. Dacă ele conțin preponderent metanul și puțin etan, atunci se numesc gaze uscate; dar în cazul prezenței în gaz și a hidrocarburilor C₃-C₅, aceste gaze se numesc gaze umede;
- sub formă de gaz de mină, când însoțesc zăcămintele de cărbuni;
- sub formă de gaz de sondă, când însoțește zăcămintul de țiței.

Pentru a fi transportat, gazul natural după extracție se supune prelucrării primare, care include eliminarea urmelor de apă, eliminarea agenților corozivi (H₂S și CO₂) și eliminarea hidrocarburilor superioare.

Avantajele combustibilului gazos:

1. Combustibilul gazos ușor și complet se amestecă cu aerul și de aceea pentru arderea lui este necesar un exces mic de aer pentru arderea completă. Ca rezultat are loc pierderea mică de căldură.
2. Combustibilul gazos poate fi încălzit prealabil în generatoare și de aceea temperatura flăcării devine mai mare.

3. Construcția sobelor este mult mai simplă, deoarece nu se obține zgură sau cenușă.
4. La arderea gazelor se obține puțin fum și SO₂ (deoarece gazele se tratează în vederea eliminării compușilor ce conțin sulf).
5. Combustibilul gazos poate fi transportat la distanțe mari prin procedee ieftine (prin gazoducte).
6. Gazele se aprind ușor.

În ceea ce privește rezervele mondiale de gaze naturale în topul țărilor care au cele mai mari zăcăminte de gaze, atunci FR a fost țara cea mai bogată în această resursă energetică în anul 2021. Pe locul doi se situează Iranul, iar pe locul trei – Qatarul. Turkmenistanul ocupă locul patru în acest clasament, după care urmează SUA. Buletinul OPEC din anul 2021 oferă următoarele statistici privind rezervele de gaze naturale în lume – locul șase ocupă Arabia Saudită, locul șapte – Emiratele Arabe Unite, locul opt – Nigeria, locul nouă – Venezuela, iar locul zece – Algeria. Cele mai mari volume de gaze naturale sunt concentrate în țările din Orientul Mijlociu.

SUA este liderul mondial în producția de gaze naturale. Locul doi ocupă FR, iar Iranul este pe locul trei în lume după datele ce țin de exploatarea resurselor de gaze naturale. În primele cinci țări, după cantitatea de gaze exploatare, mai intră China (locul patru) și Qatarul (locul cinci).

5.2. Tehnologii de prelucrare primară a gazelor naturale

Prelucrarea primară a gazelor include eliminarea urmelor de apă și eliminarea agenților corozivi.

Eliminarea urmelor de apă se mai numește uscarea gazelor. Efectul negativ al apei în prezența gazelor naturale se manifestă prin aceea că, la transportarea gazului ce conține apă la anumite temperaturi și presiuni, sunt posibile dificultăți la transportare și prelucrare, și anume, apa se acumulează în zonele joase ale conductelor, ceea ce contribuie la scăderea capacității de transportare a gazelor; la fel, apa intensifică acțiunea corozivă a hidrogenului sulfurat și a bioxidului de carbon.

Principalele metode de uscare a gazelor naturale sunt următoarele:

- prin comprimare și/sau răcire;
- prin absorbție în lichide hidroscoapice (glicoli, soluții de CaCl₂ sau LiCl). Procedul se bazează pe proprietățile glicolilor de a absorbi vaporii de apă la temperaturi mici și eliminarea apei la temperaturi mari. Pentru uscare se utilizează dietilenglicolul (DEG) - (CH₂-CH₂-

$(OH)_2O$ sau trietilenglicolul (TEG) - $OH-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$;

- prin adsorbție cu ajutorul sitelor moleculare sau a silicagelului.

Eliminarea agenților corozivi din gazele naturale este argumentată de efectul negativ ale acestora asupra instalațiilor, dar și posibilitățile sporite de dezactivare a catalizatorilor. Principalul agent coroziv în gazele naturale este prezentat de compuși ai sulfului, care contribuie la otrăvirea catalizatorilor, duc la formarea compușilor secundari nedoriti, duc la corozivitatea instalațiilor și la poluarea mediului.

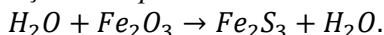
În funcție de principiul aplicat, procedeele de eliminare a hidrogenului sulfurat din gazele naturale se clasifică în două categorii – cele bazate pe procese de oxidare și cele bazate pe procedee de absorbție fizică sau chimică.

Procedeele de oxidare, la rândul lor, pot fi de oxidare uscată și oxidare umedă.

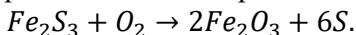
Oxidarea uscată se realizează în faza gazoasă în caz că gazul natural conține o cantitate mică de sulf.

Principalele metode de oxidare uscată sunt următoarele:

1. *Interacțiunea hidrogenului sulfurat cu oxizii metalelor de tranziție la temperatură de 40 °C:*



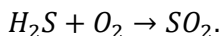
După aceasta urmează procesul de regenerare:



Sulful obținut se extrage cu utilizarea solvenților (sulfura de carbon, toluenul etc.).

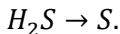
2. *Procedeele KATASULF:*

Procedeele se realizează în prezența catalizatorilor – cărbunilor activi sau bauxitei.



Gazul eliminat se absoarbe cu soluție de sulfit-bisulfit de amoniu.

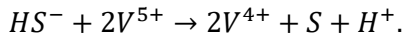
3. *Procedeele de oxidare catalitică în prezența cărbunilor activi:*



Sulful obținut se extrage cu ajutorul soluției de sulfură de amoniu de 15%. De menționat că obținerea sulfului ca rezultat al tratării gazelor naturale este una din metodele principale de a obține această substanță pe cale industrială.

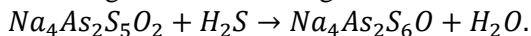
Oxidarea în faza umedă se realizează în soluție în cazurile concentrațiilor mai mari ale compușilor ce conțin sulf. Principalele procedee de oxidare umedă sunt următoarele.

1. *Procedeele Holmes-Stretford* constă în interacțiunea hidrogenului sulfurat cu vanadatul de sodiu în faza apoasă:

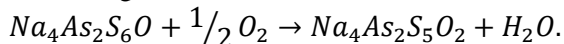


Regenerarea soluției de vanadat se realizează prin oxidare cu aer.

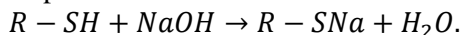
2. *Procedeele THYLOX* constă în interacțiunea tioarsenatului de sodiu cu hidrogenul sulfurat din gazul natural:



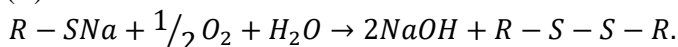
Regenerarea agentului de oxidare:



3. *Procedeele MEROX* se aplică la tratarea mercaptanilor la temperatură de 20-50°C și presiune mai mare sau la presiune normală și la temperaturi de 120°C:



Regenerarea se realizează în prezența catalizatorului – ftalocianinei de Co(II):

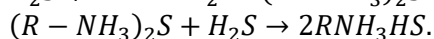
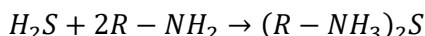


Procedee de absorbție chimică sau fizică

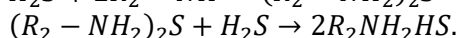
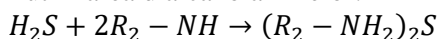
În cazul prezenței cantităților mici de hidrogen sulfurat, se aplică următoarele procedee de *absorbție chimică*:

a) *Desulfurare cu soluțiile de alcanolamine:*

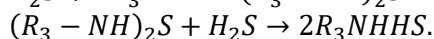
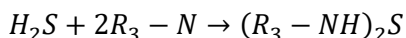
- utilizarea monoalcanolaminelor:



- utilizarea dialcanolaminelor:



- utilizarea trialcanolaminelor:



Alcanolaminele utilizate cel mai frecvent sunt următoarele:

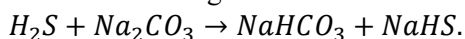
- monoetanolamină (MEA) $H_2N-CH_2-CH_2.OH$;

- dietanolamină (DEA);

- trietanolamină (TEA).

b) *Desulfurare cu soluții de săruri alcaline* (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , C_6H_5ONa).

Eliminarea hidrogenului sulfurat se bazează pe reacția:



Absorbția fizică se aplică în cazurile conținutului mare de hidrogen sulfurat, nu necesită cheltuieli atât de mari ca în cazul absorbției chimice, dar în acest caz este nevoie de solvenți cu puritate avansată.

Solvenții ce se utilizează în cazul absorbției fizice sunt tributilfosfatul, n-metilpirolidona, dimetileter al polietilenglicolului.

5.3. Valorificarea alcanilor inferiori

Pentru valorificarea alcanilor inferiori, se apelează la următoarele procedee de fracționare a gazelor:

1. Condensarea fracționată (prin răcirea lor). Acest procedeu se folosește rar, deoarece principalul gaz utilizat este metanul (care merge pentru obținerea gazului de sinteză, metanolului, acetilenei, etenei etc.). Ținând cont de faptul că în compoziția gazului natural cea mai mare parte îi aparține metanului (până la 99%), gazul se prelucrează în întregime, din el se înlătură numai hidrogenul sulfurat, fiind un agent coroziv.
2. Rectificarea gazelor lichefiate.
3. Absorbția componentelor din amestec gazos.
4. Adsorbția și separarea componentelor cu utilizarea membranelor selective.

Obținerea hidrogenului din gazul natural

În ultimul timp, gazul natural se folosește nu numai în calitate de combustibil, dar și ca sursă de materie primă pentru mai multe sinteze în TCO și TCA. Cel mai important procedeu, în care metanul servește ca materie primă în tehnologia chimică reprezintă procedeu de obținere a hidrogenului. Hidrogenul obținut se folosește ca materie primă în TCA pentru obținerea amoniacului, care apoi se folosește pentru obținerea acidului azotic, nitratului de amoniu și a altor îngrășăminte. În TCO amoniacul se folosește în cantități mari la obținerea anilinei. La fel, hidrogenul obținut intră în componența gazului de sinteză, din care se obțin cantități importante de metanol.

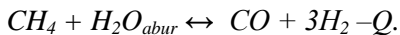
Deoarece hidrogenul nu se găsește în natură în stare liberă, el este produs printr-o serie de procedee industriale. Majoritatea hidrogenului (~95%) este produs din combustibili fosili prin reformarea catalitică a gazului natural, oxidarea parțială a metanului și gazeificarea cărbunelui.

Așadar, hidrogenul din gazul natural se obține prin următoarele procedee:

1. Reformarea catalitică cu vapori de apă

Reformarea catalitică cu vapori de apă este în prezent cea mai ieftină sursă de hidrogen industrial. Actualmente, există capacități de producție de 100.000 m³/h.

Acest procedeu decurge în două etape. Prima etapă poate fi redată prin ecuația următoare:



Echilibrul reacției, în cazul raportului molar CH₄:H₂O=1:2 și temperaturile mai mari de 800 °C se deplasează în dreapta, spre formarea produselor reacției.

Condițiile procesului:

- temperatura mai înaltă de 800°C;
- raportul molar CH₄:H₂O = 1:2;
- catalizatorul – Ni pe suport de Al₂O₃ sau de MgO.

Catalizatorul se introduce în țevile din oțel, care din exterior se încălzesc prin arderea gazului în cuptor. În urma acestei reacții se obține o cantitate mare de monoxid de carbon.

În consecință, este nevoie de o a doua etapă în urma căreia are loc interacțiunea dintre monoxidul de carbon și vaporii de apă la temperatura de 360°C cu formarea bioxidului de carbon și a cantităților suplimentare de hidrogen:

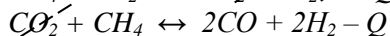
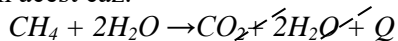


În calitate de catalizator în această reacție se folosește oxidul de fier(III). Din cauza că catalizatorul este foarte sensibil față de compuși ai sulfului, este necesar de înlăturat impuritățile până la începutul procesului.

Dezavantajul procesului constă în aceea că gazele formate (CO, CO₂) la eliminare în atmosferă contribuie la sporirea efectului de seră. În funcție de calitatea materiei prime, la obținerea unei tone de hidrogen se va produce și 9–12 tone de CO₂.

2. Conversia metanului din gazul natural cu oxigen (oxidarea incompletă a metanului).

În acest caz gazul natural se amestecă cu oxigen în așa raport, care este insuficient pentru oxidarea completă a metanului până la bioxid de carbon și apă. În acest caz:



Reacția totală: $4CH_4 + 2O_2 \rightarrow 4CO + 8H_2$, sau $2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2$.

Condițiile procesului:

- este un proces autoterm (consultați tema nr. 2);
- temperatura de desfășurare este de 850-900°C;
- catalizatorul – Ni pe suport de Al₂O₃ sau de MgO.

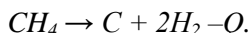
3. Reformarea autotermă

Acest mod de reformare este o combinație între reformarea catalitică cu vapori de apă și oxidarea incompletă și se aplică pentru creșterea randamentului. În acest caz, cele două procedee se combină, în așa fel încât avantajele oxidării incomplete (degajarea de căldură) completează avantajele reformării catalitice cu vapori de apă (un grad mai mare de extragere de hidrogen). Reformarea autotermă are loc în condițiile unei precise dozări a alimentării cu aer și abur.

În cazul acestui procedeu, există cerințe mai stricte față de catalizatorii utilizați, deoarece aceștea trebuie să corespundă atât cerințelor reacției dintre oxidul de carbon și apă de la reformarea catalitică cu abur cât și procesului de oxidare incompletă.

4. Piroliza metanului sau reformarea termică

La temperaturi de 1600°C metanul se descompune în carbon și hidrogen conform reacției:



Aceasta este o metodă de obținere a hidrogenului fără a produce CO₂. Unul dintre procedee constă în barbotarea metanului printr-un aliaj lichid de 27% nichel și de 73% bismut, care joacă rolul catalizatorului. Reacția are loc la 1000-1065°C și decurge la presiune atmosferică. Carbonul se adună la suprafața metalului topit, de unde poate fi îndepărtat. Prin aplicarea acestui procedeu, dintr-un kg de CH₄ rezultă 0,25 kg de H₂ și 0,75 kg de carbon.

În final, menționăm că în anul 2019 s-au produs prin diverse procedee cca 70 mil. de tone de hidrogen pentru diverse scopuri, ca rafinarea petrolului, producerea amoniacului și a metanolului etc.

5.4. Întrebări pentru autoevaluare

1. Ce reprezintă gazul natural din punctul de vedere al compoziției chimice și cum se clasifică rezervele de gaze naturale?
2. Care sunt avantajele gazului natural în comparație cu alte tipuri de combustibil?
3. Pentru ce este necesar a elimina din gazul natural apa și compușii sulfurului?

4. Care sunt procedeele de bază de înlăturare a apei din gazul natural?
5. Descrieți procedeele de oxidare uscată și umedă la tratarea gazului natural.
6. Care sunt principalele procedee fizice la tratarea gazului natural?
7. Comparați procedeele de obținere a hidrogenului din gaz natural.

Tema nr. 6. Resurse de origine animală și vegetală

6.1. Generalități

Resursele vegetale sunt practic inepuizabile, fiindcă rezervele lor anuale se reînnoiesc pe seama procesului de fotosinteză. Din CO_2 și H_2O prin procesul primar de fotosinteză se formează glucoza care apoi se transformă în hidrați de carbon, proteine, grăsimi și altele, care sunt necesare pentru formarea țesuturilor și a organelor plantei.

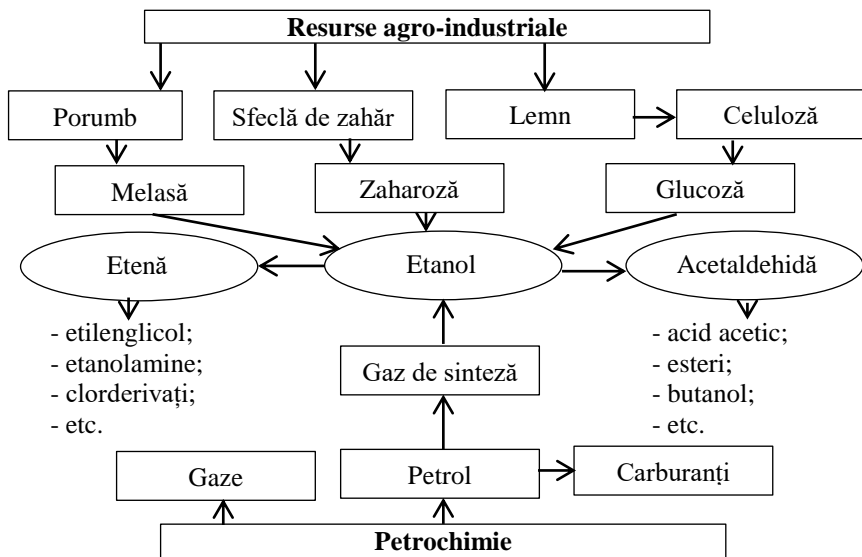
Resursele de origine animală și vegetală nu sunt numai surse de carbon și hidrogen, ele conțin compuși organici deosebit de valoroși, care prin alte metode de sinteză ar necesita consumuri considerabile de energie și materie primă.

Rezultând din aceasta, prelucrarea tehnologică a surselor de origine vegetală și animală urmărește două direcții importante – obținerea unor compuși simpli, cu care tehnologia organică operează curent în diverse sinteze și obținerea unor compuși organici cu structură complexă, care în mod curent nu se pot obține sau sunt dificil ori costisitor de sintetizat.

Utilizarea biomasei ca resursă energetică devine o strategie politică. Țările cu mari resurse vegetale, în zonele rurale, folosesc deșeurile vegetale și forestiere pentru generarea de energie electrică.

În alte zone – Brazilia, Argentina, se conduc programe de utilizare sub formă de combustibil lichid alcool etilic. Actualmente, obținerea combustibilului lichid din reziduuri lignocelulozice se realizează pe trei direcții – lichefierea indirectă pe calea obținerii gazului de sinteză și obținerea ulterioară de CH_3OH sau benzină, lichefierea directă, hidroliză la glucoză și obținerea de alcool prin fermentație.

Prelucrarea resurselor agroindustriale, așa cum sunt lemnul, sfecla de zahăr, porumbul, cartofii etc., pot parțial înlocui așa surse ca petrolul, gazele naturale și cărbunii. Dovada acestui fenomen poate fi prezentată în schema următoare, care demonstrează posibilitatea obținerii unor substanțe organice din diverse surse de materie primă.



Alternative de obținere a unor produse organice din țiței și de materie primă vegetală (Maria Jitaru. Chimie industrială organică. De la resurse la produși. V. I. Cluj-Napoca, 2002)

Dintre resursele de natură vegetală și animală cele mai importante sunt uleiurile vegetale, grăsimile animale și biomasa.

6.2. Uleiurile și grăsimile. Tehnologiile de prelucrare

Grăsimile sunt substanțe organice produse atât în regnul animal (se stochează în țesutul subcutanat sau în jurul organelor interne), cât și de plante (plantele îl acumulează în jurul elementelor reproducătoare). Din cele mai vechi timpuri, grăsimile și-au găsit diferite întrebuințări în alimentație, medicină și industrie.

Din punct de vedere chimic, uleiurile și grăsimile vegetale și animale reprezintă esteri ai glicerinei cu acizi grași. Acizii grași prezenți în structura trigliceridelor sunt acizi saturați cu număr par de atomi de carbon, precum și acizi nesaturați, cu una, două sau trei legături duble. Acizii grași au catena liniară fără ramificări și sunt monocarboxilici.

Dintre acizii grași saturați cei mai importanți sunt acidul palmitic ($C_{15}H_{31}COOH$) și acidul stearic ($C_{17}H_{35}COOH$). Dintre acizii grași

mononesaturați se evidențiază acidul oleic (sau omega 9) care se găsește în măasline, nu este esențial și are formula $C_{17}H_{33}COOH$ ($CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$). Cei mai importanți acizi polinesaturați, care sunt și esențiali, sunt acidul linoleic ($C_{17}H_{31}COOH$), care are două legături duble și este precursorul omega 6; acidul linoleic ($C_{17}H_{29}COOH$), care are trei legături duble și este precursorul acizilor grași omega 3, și acidul arahidonic ($C_{19}H_{31}COOH$) cu patru legături duble. Menționăm că acizii esențiali nu pot fi sintetizați de către organismul uman, dar au un rol biologic deosebit și, ca urmare, ei trebuie primiți din rația alimentară zilnică. Este important că prin metabolism, organismul uman poate sintetiza acizii grași saturați și acidul oleic, dar nu și pe cei polinesaturați.

După proveniență, grăsimile se impart în vegetale, animale și hidrogenate (condiționate tehnologic). După consistență, grăsimile se impart în lichide și solide. Cele solide au în compoziția lor acizi grași saturați cu catene lungi, iar cele lichide conțin acizi grași nesaturați sau saturați, cu catene mai scurte.

În funcție de structura chimică, grăsimile se clasifică în grăsimi simple (gliceride, ceride, steride), complexe (fosfatide) și derivate.

Grăsimi simple

Gliceridele sunt grăsimile propriu-zise din țesutul adipos al animalelor, omului, precum și din semințele și fructele oleaginoase. Sunt esteri naturali ai glicerolului cu acizi grași și după numărul grupărilor OH pot fi monogliceride, digliceride sau trigliceride. În funcție de natura și proporția acizilor grași din molecula lor, acestea sunt gliceride lichide (uleiuri vegetale și ulei de pește) sau gliceride solide (margarină, seu). Gliceridele lichide, care au în structura lor acizi grași nesaturați, prin adăugarea de hidrogen la legăturile duble (hidrogenare) trec în acizi grași superiori care sunt în stare solidă. Această proprietate a lor stă la baza obținerii grăsimilor vegetale solide și a margarinei. Principala problemă a gliceridelor o constituie procesul de *râncezire* – proces biologic complex de degradare care cuprinde hidroliza și oxidarea lor în prezența oxigenului atmosferic, a luminii, a temperaturilor ridicate și a vaporilor de apă, cu formarea mai ales a peroxidilor și a hidroperoxidilor, substanțe instabile și care dau naștere la alcooli, aldehide și hidroxiacizi cu gust și miros neplăcut. Procesul de râncezire este cu atât mai rapid cu cât este mai mare gradul de nesaturare al gliceridelor.

Ceridele servesc ca strat de protecție a suprafeței organismelor vegetale (ceara de pe fructe și legume, lanolina de pe lâna de oaie). Din punct de vedere structural, sunt esteri ai acizilor grași superiori cu alcoolii hidroxilici superiori. Sunt insolubile în apă și inerte din punct de vedere chimic.

Steridele – ca structură sunt esteri ai acizilor grași superiori cu alcoolii aromatici, numiți steroli, fiind larg răspândite atât în produsele vegetale cât și animale. În funcție de proveniența lor, sterolii pot fi zoosteroli sau steroli animal (colesterolul), fitosteroli sau steroli vegetali (sitosterolul) și steroli din ciuperci – micosteroli (ergosterolul).

Grăsimi complexe – fosfatide

Sunt lipide cu structură complexă și sunt concentrate mai ales în membranele și componentele celulare care conțin fosfor. Având ca și component de bază acidul fosfatidic, prin esterificarea lui rezultă grupe de fosfatide, cele mai importante fiind *lecitinele și cefalinele*.

Grăsimile se regăsesc în aproape toate alimentele de origine vegetală, dar cu precădere în materiile prime oleaginoase și produsele de origine animală.

Uleiurile vegetale, din punct de vedere chimic, reprezintă compuși al glicerolului cu acizii grași. Ele sunt *sicative* (se usucă în prezența aerului) și formează o peliculă subțire și rezistentă. Dezavantajul lor constă în aceea că la temperaturi ridicate ele se descompun formând acizi grași. Uleiurile vegetale se obțin prin presare din semințele sau fructele unor plante uleioase ca inul, bumbacul, rapița etc. Principalele uleiuri vegetale lichide sunt uleiul de tung, uleiul de perilă, porumb, bumbac, arahide, in, floarea-soarelui, nuc, soia, măsline, rapiță, ricin etc. Există și grăsimile vegetale solide, de exemplu, unt de cocos, unt de palmier etc.

În plante, grăsimea se formează prin transformarea glucidelor, sub influența enzimelor. S-a constatat că prin maturizare, plantele sărăcesc în amidon și zaharuri, îmbogățindu-și conținutul în ulei.

În plante materia grasă se concentrează numai în anumite părți, cum sunt semințele, fructele, sămburii, jucând rolul unei substanțe de rezervă, pe care planta o utilizează în timpul dezvoltării, drept sursă de energie. Grăsimile prezintă avantaj, deoarece puterea lor calorică este foarte ridicată și ele sunt lipsite de apă de cristalizare.

Cele mai multe plante naturale au semințe oleaginoase. La cele de cultură predomină plante cu semințe amidonoase. Acumulări de grăsimi de rezervă se produc și în tulpinile unor copaci. La germinație, rezervele de grăsimi sunt practic complet epuizate. Se produce o hidroliză a grăsimilor la acizi grași și glicerina, sub acțiunea lipazelor vegetale prezente în toate semințele și în alte organe ale plantei.

Uleiurile și grăsimile animale se obțin, de obicei, din grăsimi de porcine, ovine și bovine. Din această grupă fac parte uleiurile din copite, grăsimile de vacă, untura de pește, uleiul de spermantet (extras din măduva și creierii balenelor și cașaloților).

Cea mai mare parte din grăsimea animalelor se găsește sub formă de țesuturi adipoase subcutanate, țesuturi adipoase așezate pe membranele peritoneale care susțin stomacul și intestinele, și grăsimea depusă la suprafața organelor interne.

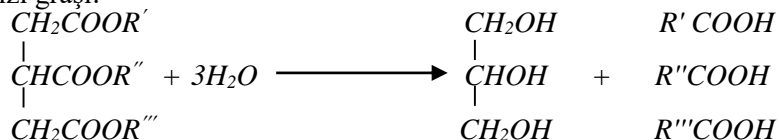
Grăsimile crude din diferite părți ale corpului diferă în ceea ce privește consistența, culoarea și compoziția chimică. În general, grăsimile de acoperire au un punct de topire mai scăzut decât grăsimea acumulată în interiorul organismului. La animalele din zonele calde, grăsimea are consistența mai tare decât la cele dintr-o climă temperată sau rece. Grăsimea de bovine este de culoare galbenă, determinată de pigmentii carotenoizi. Intensitatea culorii depinde de conținutul de caroten. Până la 1mg caroten/kg grăsimea este de culoare albă-galbuie, între 2-3 mg caroten/kg – este galbenă, iar peste 5 mg caroten /kg – galben intens. Femelele au grăsimea mai intens colorată decât masculii.

Principalele tehnologii de prelucrare a grăsimilor și uleiurilor sunt următoarele:

a) *Hidrogenarea grăsimilor vegetale*. Scopul procedurii constă în saturarea catenei acide din moleculele grăsimilor prin adăugarea de hidrogen. Ca rezultat are loc saturarea legăturilor duble din componența acidă a uleiurilor, sporirea rezistenței produsului la acțiunea oxidanților și a temperaturii, și ca urmare, creșterea calității grăsimilor finale. Grăsimile hidrogenate ajută la prelungirea prospețimii alimentelor, permit păstrarea acestora pentru un termen mai îndelungat și le face să arate mai atrăgător. Prin hidrogenarea selectivă și parțială a uleiurilor vegetale, care se iau în amestec cu grăsimi animale, pot fi obținute unele grăsimi cu plasticitatea avansată, care apoi se folosesc la fabricarea margarinei și a unor grăsimi culinare. Structura chimică a grăsimilor hidrogenate este, totuși, diferită de oricare tip de grăsime

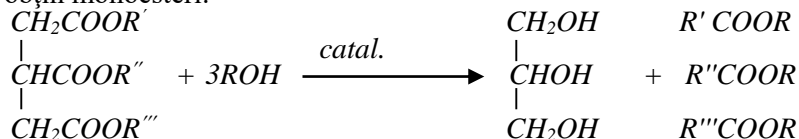
naturală. Acestea au o formă moleculară rigidă, care tinde să „rigidizeze” structurile organismului în care sunt încorporate, cum ar fi vasele de sânge. Astfel, grăsimile hidrogenate sau *trans* tind să rămână „blocate” în circulația sângelui, contribuind în mod semnificativ la un risc crescut de boli cardiovasculare și, eventual, cancer.

b) *Hidroliza (sau saponificarea) grăsimilor și uleiurilor.* Ca rezultat al hidrolizei cu abur, acizi sau enzime, se obține glicerolul și acizi grași:



Glicerolul obținut se folosește în industria explozivelor (dinamită, etc.), la fabricarea polimerilor, în industria textilă, în farmacie, cosmetică, pielărie etc.

c) *Transesterificarea uleiurilor.* Se realizează cu alcooli inferiori și se obțin monoestere:



Esterii obținuți se utilizează în calitate de carburanți pentru motoarele Diesel (RSA, Filipine, Brazilia).

d) *Cracarea uleiurilor.* Ca rezultat se obține combustibil. Procedul se realizează la temperatura de 400-500°C în prezența catalizatorului (aluminosilicați, zeoliți etc.).

Conversia uleiurilor la hidrocarburi se poate realiza în patru direcții:

- saponificarea uleiurilor și descompunerea sărurilor în hidrocarburi;
- hidroliza uleiurilor și decarboxilarea acizilor grași;
- descompunerea directă a uleiurilor;
- cracarea uleiurilor sub presiune.

6.3. Biomasa și valorificarea acesteia

Biomasa reprezintă totalitatea materialului vegetal sau animal care poate fi transformat în energie sau materie primă. Ea este prezentată din arbori, plante, vegetația marină, deșeuri celulozice, proteine industriale și urbane, materii prime de origine animală. Părțile principale ale biomasei sunt prezentate de hidrații de carbon (în sfeclă de zahăr sau trestia de zahăr), polizaharidele (cereale, cartofi, porumb, orez etc.),

produși lignocelulozici (lemnul, lignina, paiele etc.). Pentru sinteza organică, biomasa reprezintă o sursă de materie primă complementară la celelalte surse tradiționale de materii prime pentru TCO – țițeiul, cărbunii, gazele naturale. În tehnologia chimică organică, biomasa este prelucrată prin tehnologii termochimice, fermentative sau prin procedee de combinare ale acestora.

Transformările termochimice vizează obținerea din biomasă a hidrocarburilor lichide, a gazului de sinteză, metanolului, cocsului etc. Aceste transformări includ trei direcții de bază: piroliza, gazeificarea și hidrolichefierea.

Piroliza biomasei (sau distilarea uscată) reprezintă procedeul de descompunere termică anaerobă al acesteia. În calitate de materie primă se folosesc deșeurile de la industria forestieră, reziduuri de la prelucrarea legumelor și fructelor etc. Ca rezultat al pirolizei se obține mangalul (cărbunele de lemn), care apoi poate fi utilizat la obținerea cărbunilor activi. În afară de aceasta, se obține acidul acetic și metanolul. Totuși, piroliza biomasei este importantă în vederea obținerii cărbunilor activi, inclusiv din sămburi și semințe a mai multor fructe.

Gazeificarea biomasei este realizată cu aer sau oxigen la temperaturi foarte înalte de cca 1000°C. Produsele principale constituie, ca și în cazul procedeeului similar al cărbunilor, monoxid de carbon și hidrogen, care formează gazul de sinteză. În afară de acest amestec, se obțin și cantități considerabile de metanol.

Hidrolichefierea biomasei constă în transformarea materiei prime solide în produse lichide prin interacțiunea acesteia cu agenți reducători pentru a minimaliza conținutul de oxigen în produsul lichid final. În calitate de gaze reducătoare se folosesc hidrogenul sau gazul de sinteză. Produsul hidrolichefierii posedă proprietăți de combustibil și, după prelucrare, poate înlocui combustibilii tradiționali pentru motoarele de ardere internă.

Bioconversia biomasei (sau fermentarea) se realizează prin reacții enzimatică și transformări biochimice și poate fi divizată în fermentarea aerobă și anaerobă conducând la biogaz și proteine pentru furaje sau la hidroliza chimică sau enzimatică, finalizată cu obținerea alcoolului etilic sau alte produse (C₄H₉OH, acetonă, acid lactic, CH₃COOH etc.).

Principalul produs care se fabrică în cantități mari prin fermentație enzimatică este alcoolul etilic. Principalele materii prime folosite pentru obținerea etanolului prin fermentație alcoolică sunt: trestia și sfecla de

zahăr, sorgul zaharat, trufele albe, maniocul, cartoful, porumbul, grâul, lemnul, deșeurile celulozice etc.

În afară de etanol, prin fermentații din biomasă se mai obține acidul lactic (fermentația lactică); el se fabrică în cea mai mare cantitate prin sinteză plecând de la intermediari petrochimici, dar se obține și prin fermentație; acetona și butanolul – prin procedee de fermentare enzimatică în prezența bacteriilor.

Fermentația acetobutirică a devenit o sursă de obținere industrială a unor solvenți: acetonă, butanol, etanol.

La nivel industrial, s-au supus fermentării două tipuri de substraturi: amidon din porumb și zahăr din melasă. Procesul biochimic decurge în trei faze. Prima fază constă în extracția din biomasă a acidului acetic și acidului butiric. Apoi urmează scăderea acidității și formarea de acetonă și butanol. Gazele care se degajă sunt bogate în CO_2 și mai sărace în H_2 , iar numărul de spori crește foarte puternic. În final, se formează acizi, solvenți și gaze.

Bioconversia anaerobă a biomasei. Ca sursă de biomasă, la fermentarea anaerobă se utilizează reziduurile animale de la crescătoriile de vite, porci, păsări, reziduurile menajere, reziduurile lemnoase forestiere (crengi, rumeguș), reziduurile agrovegetale, materiale lignocelulozice, plantele acvatice ca algele, stuful, buruienile acvatice etc. În urma fermentației anaerobe, decurge procesul biochimic prin care biomasa este convertită în CH_4 și CO_2 . Procesul dat implică diferite bacterii.

Procedeele de fermentare se utilizează foarte larg în industria alimentară la obținerea diverselor produse valoroase.

6.4. Întrebări de autoevaluare

1. Caracterizați grăsimile vegetale și animale din punctul de vedere al compoziției chimice.
2. Tehnologiile de prelucrare a grăsimilor: hidrogenarea uleiurilor.
3. Tehnologiile de prelucrare a grăsimilor: saponificarea și esterificarea.
4. Prelucrarea termochimică a biomasei prin piroliză, gazeificare și hidrogenare.
5. Procedee de fermentare a biomasei.

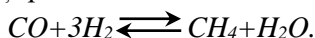
3. PRINCIPALELE PROCESE ORGANICE UNITARE (FUNDAMENTALE)

Tema nr. 7. Tehnologii de obținere a hidrocarburilor

7.1. Procedeele Fischer-Tropsch ca sursă de alcani

Istoria cunoaște mai multe exemple, când necesitățile și nevoile economice și politice au contribuit la apariția invențiilor științifice și tehnice necesare situației create. Un exemplu clasic servește situația creată în Germania în perioada dintre primul și cel de-al Doilea Război Mondial. Acest monstru militar nu avea acces la resurse de petrol și în condițiile dezvoltării complexului militar în perioada respectivă se simțea criza în ceea ce privește cantitatea necesară de combustibil pentru tehnica militară. În schimb, Germania dispunea de rezerve considerabile de cărbuni fosili. De aceea a apărut necesitatea de a căuta tehnologii de transformare a combustibilului solid (cărbunii) în combustibilul lichid tradițional (benzina, combustibilul Diesel).

O cale de rezolvare a problemei consta în realizarea hidrogenării cărbunilor, dar acest procedeu necesită condiții specifice, catalizatori scumpi și cantitate mare de solvenți. Atunci inginerii-chimiști din Institutul Kaiser Wilhelm sub conducerea chimistului F. Fischer și-au amintit despre sinteza care a fost realizată de chimiștii francezi P. Sabatier și J. B. Senderens care în anul 1902 au realizat hidrogenarea monoxidului de carbon pe catalizatori de cobalt obținând metan la 200-300°C și presiunea atmosferică:



În anul 1923 F. Fischer și G. Tropsch din gazul de sinteză la temperatura de 270°C în prezența amestecului de Fe și NaOH au obținut un produs lichid bogat în compuși oxigenați, care a fost numit *sintol*. În anul 1926 a fost publicată lucrarea lui F. Fischer și G. Tropsch *Despre sinteza directă a hidrocarburilor petroliere la presiune obișnuită*, în care s-a raportat că în timpul reducerii monoxidului de carbon cu hidrogen la presiunea atmosferică în prezența diferiților catalizatori (fier - oxid de zinc sau cobalt - oxid de crom) la 270 °C, se obțin omologi lichizi și chiar solizi ai metanului. Astfel a apărut faimoasa sinteză a hidrocarburilor din monoxid de carbon și hidrogen, care de atunci a fost numită *sinteză Fischer-Tropsch*. Un amestec de

CO și H₂ în diverse proporții, numit gaz de sinteză, poate fi obținut cu ușurință atât din cărbune, cât și din orice altă materie primă carbonică.

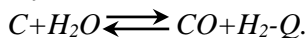
Așadar, procedeul Fischer-Tropsch constă în hidrogenarea catalitică a monoxidului de carbon cu formarea de hidrocarburi lichide prin transformarea materiei prime gazoase anorganice în produse lichide organice care pot fi folosite în calitate de combustibil tradițional.

Industria combustibililor lichizi artificiali a atins apogeul în timpul celui de-al Doilea Război Mondial. Combustibilul sintetic a acoperit aproape în totalitate nevoile Germaniei de combustibil pentru aviație, producția acestuia constituind cca 6,5 mil. t/an. După anul 1945, din cauza dezvoltării rapide a producției de petrol și a scăderii prețului petrolului, nu a mai fost nevoie să se sintetizeze combustibili lichizi din gazul de sinteză. Cu toate acestea, în anul 1973, a izbucnit criza petrolului - țările producătoare de petrol din OPEC (Organizația Țărilor Exportatoare de Petrol) au crescut brusc prețul țițeiului, iar comunitatea mondială a fost nevoită să sesizeze amenințarea reală a epuizării în viitorul apropiat a resurselor de petrol ieftin și accesibil. Șocul energetic din anii 70 a reînviat interesul savanților și al industriașilor pentru utilizarea materiilor prime alternative petrolului, iar aici primul loc, fără îndoială, îi revine cărbunelui. Rezervele mondiale de cărbune sunt, conform diverselor estimări, de peste 50 de ori mai mari decât resursele de petrol și exploatarea lor poate dura sute de ani. În prezent, benzina, motorina și parafinele sunt produse la scară industrială folosind metoda Fischer-Tropsch SUA, China, Africa de Sud. De exemplu, uzinele Sasol produc aproximativ 5 mil. de tone de hidrocarburi lichide pe an. Menționăm că obținerea combustibilului lichid din gazul de sinteză este concurent combustibilului obținut din petrol, dacă prețul unui baril de petrol devine mai mare de 40\$.

Sinteza Fischer-Tropsch poate fi definită ca o reacție de oxidoreducere, în care are loc oligomerizarea reductivă a monoxidului de carbon și în care se formează legături carbon-carbon.

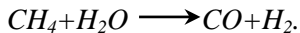
Pentru acest procedeu, în calitate de materie primă, se folosește gazul de sinteză, care reprezintă un amestec de monoxid de carbon și hidrogen luați în diverse proporții. Principalele procedee de obținere a gazului de sinteză sunt următoarele:

- *Gazeificarea cărbunilor cu abur supraîncălzit:*



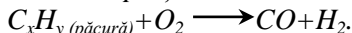
Acest proces se realizează în zona a V-a a generatorului.

- *Conversia catalitică a metanului:*



Această reacție decurge în prezența amestecului de Ni și Al_2O_3 în calitate de catalizator, la temperaturi de 800-900°C și la presiuni înalte.

- *Oxidarea parțială a hidrocarburilor la temperatura de 1300°C:*

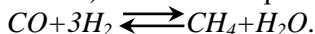


În general, procesul reprezintă o combinație complexă a unui număr de reacții eterogene, care poate fi reprezentat prin ecuațiile generale:

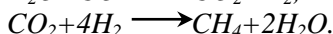
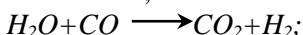
- formarea alcanilor:
 $nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O;$
- formarea alchenelor:
 $nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O;$
 $2nCO + nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nCO_2.$

În funcție de catalizatorii utilizați și raportul molar între CO și H_2 , ca rezultat al procedurii Fischer-Tropsch, sunt posibile trei tipuri de produse.

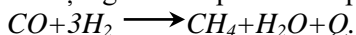
a) În cazul raportului molar $[CO]:[H_2]=1:3$ și în prezența în calitate de catalizatori a cobaltului și nichelului (procedura Sabatier și Senderens) în calitate de produs principal se formează metanul:



În acest caz, se mai desfășoară și reacții auxiliare:

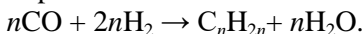


Reacția globală a procesului poate fi redată prin reacția finală:

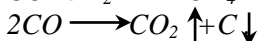
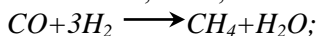


Unul din coprodușii procesului este apa, de aceea acest procedeu se mai numește *procedeu umed*.

b) În cazul raportului molar $[CO]:[H_2]=1:2$ și în prezența în calitate de catalizatori a compușilor cobaltului, în calitate de produs principal se formează hidrocarburile nesaturate:



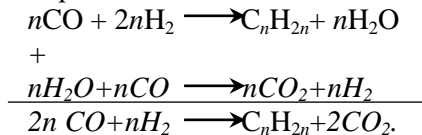
În acest caz, la fel, se desfășoară reacții auxiliare:



Analiza acestor reacții scoate în evidență următoarele particularități. În primul rând, procedeu este *umed*, ceea ce necesită procedee suplimentare de separare a produselor. Și înr-al doilea rând, în reacții auxiliare se produce carbonul solid, care contribuie la poluarea aerului

cu praf și se elimină dioxid de carbon care duce la intensificarea efectului de seră.

c) în cazul raportului molar $[CO]:[H_2]=2:1$ și în prezența în calitate de catalizatori a compușilor fierului, în calitate de produs principal se formează hidrocarburile nesaturate:



Acest procedeu este cel mai favorabil, deoarece în acest caz se folosește catalizatorul cel mai ieftin și procedeul este cel *uscat*, care nu necesită separarea coproductelor, deoarece dioxidul de carbon se va evacua în atmosferă. Pe de altă parte, această degajare a dioxidului de carbon contribuie la sporirea conținutului acestuia în atmosferă și intensificarea efectului de seră.

Menționăm că tehnologiile și catalizatorii utilizați până în anii 1970 prezintă dezavantaje majore care au împiedicat acest procedeu să devină fezabil din punct de vedere economic. Printre acestea se enumeră următoarele:

- selectivitate redusă pentru anumite tipuri de hidrocarburi;
- catalizatorii se dezactivează rapid;
- cheltuieli de investiție foarte mari;
- eliminarea căldurii de reacție se realizează ineficient.

Așadar, pentru realizarea reușită a sintezei, este necesar a rezolva trei probleme principale.

1. *Producerea industrială a catalizatorului* care are durata de acțiune îndelungată, activitatea înaltă și posedă capacitatea înaltă de regenerare.

Pentru mărirea selectivității catalizatorilor, s-a recurs la utilizarea unor suporturi pentru componenta activă care permit accesul gazului de sinteză în pori, dar difuzia produșilor de reacție este posibilă numai pentru compuși cu o anumită structură și masă moleculară (selectivitate de formă).

Problema esențială a procedurii constă în a minimaliza ponderea reacțiilor secundare printr-o alegere judicioasă a catalizatorului și a parametrilor de lucru.

Catalizatorii se pot prepara prin precipitare, topire, sinterizare, cementare, impregnare.

Catalizatorii obținuți prin precipitare. Primii catalizatori utilizați la scară industrială în procesul Fischer-Tropsch au fost cei pe bază de cobalt, și anume: Co (100 părți) - MgO (8 părți) - ThO₂ (5 părți) - kieselgur (200 părți), obținut prin precipitare. Menționăm că kieselgurul, sau solul infuzor, este un suport ideal pentru catalizatori. El reprezintă un dioxid de siliciu obținut prin descompunerea infuzoriilor (diatomeelor) și posedă capacități de absorbție foarte înaltă.

Catalizatorii obținuți prin topire. Pentru catalizatorii obținuți prin topire, se pornește de la minereul de fier care este topit împreună cu cantitățile dorite de promotori.

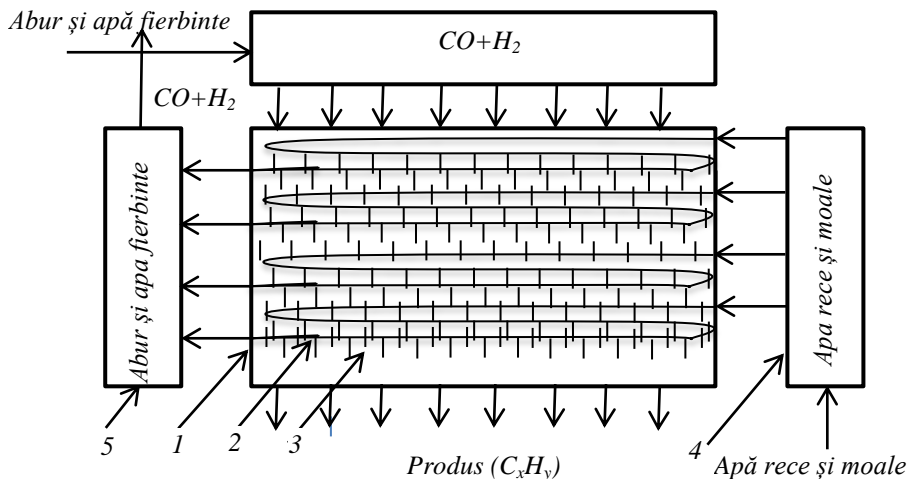
Catalizatorii obținuți prin sinterizarea oxizilor de fier fin divizați împreună cu promotorii doriți se comportă similar cu catalizatorii topiți.

Catalizatorii obținuți prin cementare. Procedeu are la bază întărirea pudrelor de oxid de fier cu compuși de tipul: azotat de aluminiu, borat de sodiu, silicat de potasiu. Acești catalizatori sunt însă mai puțin activi.

2. *Reactoare care pot asigura eficiența procesului și eliminarea excesului de căldură,* deoarece procedeu Fischer-Tropsch este un procedeu foarte exoterm. Reactoarele au fost perfecționate pentru a permite o eliminare mai rapidă a căldurii de reacție. Aceste perfecționări au condus la realizarea unor instalații pentru sinteza Fischer-Tropsch de către firmele Shell și Exxon. Printre reactoarele utilizate în acest procedeu pot fi menționate următoarele.

a) *Reactor clasic pentru sinteză în mod continuu.* În cazul sintezei la presiune atmosferică, acesta prezintă un rezervor cu înălțime de 2,5 m; lățime de 1,5m; lungime de 5 m, volumul total fiind de cca 18,75 m³. În astfel de reactor dintr-o 1.000 m³ de gaz de sinteză se produce timp de o oră cca 10 kg de produs și 600-700 kg de abur, ceea ce corespunde regenerării căldurii reacției de cca 80%. Pentru lucrul normal al generatorului, este necesar de menținut temperatură constantă cu precizie de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, temperatura reacției fiind de 170-210°C. Pe măsura micșorării activității catalizatorului, temperatura mediului de reacție poate fi ridicată cu 40°C în comparație cu temperatura inițială la începutul sintezei. Pentru reglarea temperaturii în interiorul reactorului (1) sunt instalate țevi (2) cu plăci (3) pentru evacuarea căldurii eliminate pe parcursul procesului. Prin țevile (2) permanent sub presiune este pompată apa rece și moale (pentru a evita depunerea sărurilor pe interiorul țevilor). Prin urmare, țevile și plăcile, încălzite de la efectul termic al reacției, transmit această căldură apei, care se

încălzește și se elimină în (5). După racire această apă poate fi recirculată în proces.



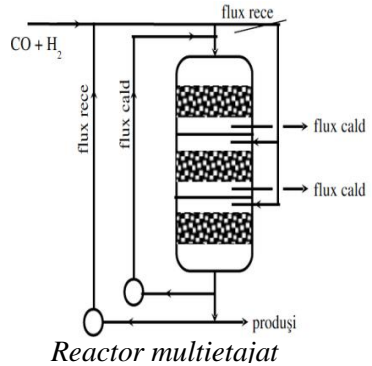
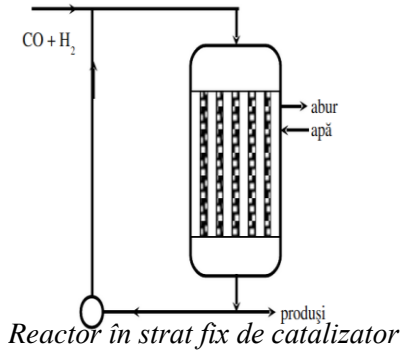
Schema de lucru a reactorului și de evacuare a căldurii:

1 – reactor; 2 – țevi (cca 650); 3 – plăci (cca 550); 4 – rezervor pentru apă rece; 5 – rezervor pentru apă fierbinte și abur

Între țevile plasate în interiorul reactorului este plasat catalizatorul, volumul căruia constituie cca 10 m^3 . Din partea superioară a instalației prin orificii special, în mod continuu, este administrat gazul de sinteză, care se repartizează uniform în volumul reactorului și în prezența catalizatorului se transformă în produsul final. Din partea inferioară a instalației se elimină produsul final și se acumulează în colectoare.

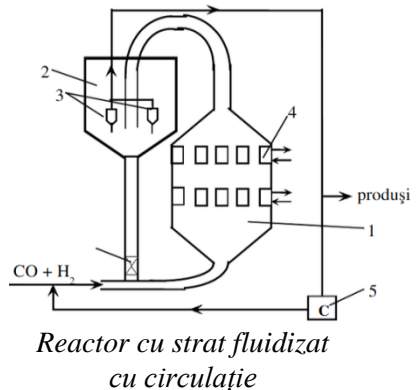
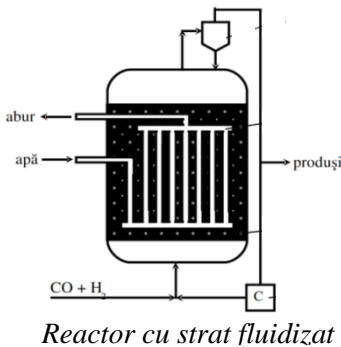
b) *Reactorul cu strat fix de catalizator.* Elementele esențiale ale reactorului sunt țevile cu diametrul de 55 mm și lungimea de 12 m care conțin cca 5 l catalizator. Într-un reactor se găsesc 2.044 de astfel de țevi care însumează 40 m^3 de catalizator. Țeava cu catalizator este înconjurată de apă sub presiune care este transformată în abur datorită căldurii de reacție. Pe măsură ce activitatea catalizatorului scade, temperatura poate fi crescută pentru a asigura aceeași conversie. Durata de funcționare a catalizatorului poate depăși 350 de zile. În cazul utilizării acestui tip de reactor, îndepărtarea căldurii se face mai bine când se lucrează la presiune ridicată decât la presiune atmosferică.

c) *Reactorul multietajat.* Acest reactor a fost testat de firma Lurgi și conține catalizatorul sub forma mai multor straturi, limitate ca înălțime, astfel încât creșterea de temperatură pentru fiecare strat să se încadreze între anumite limite. Temperatura în reactor este ajustată prin intermediul unui gaz de reciclu rece și cald, iar căldura de reacție este eliminată prin gazul de reciclu.



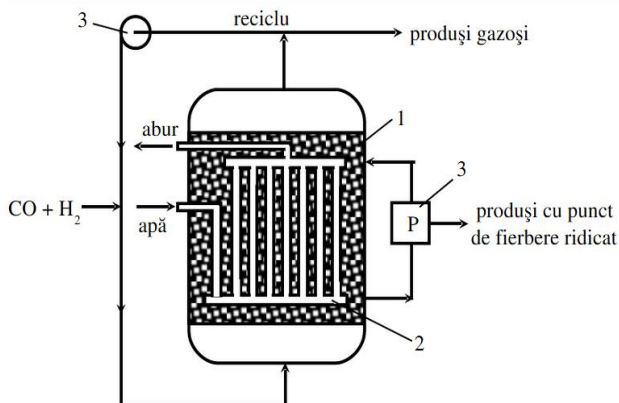
d) *Reactorul cu strat fluidizat în care stratul de catalizator rămâne „staționar”, iar gazul trece prin el (Hydrocarbon Research Inc.).* În acest tip de reactor căldura de reacție este recuperată prin generatoare de abur într-un ansamblu de țevi montate în interiorul reactorului.

e) *Reactorul cu strat fluidizat cu circulație (cu antrenare) în care catalizatorul este antrenat în curentul de gaz (Kellogg Co).*



Gazele proaspete și de reciclu sunt alimentate la 22 de atmosfere întâlnind catalizatorul sub formă de pulbere fină. Viteza de curgere a catalizatorului este controlată printr-un distribuitor. Curentul de gaz împinge catalizatorul în zona de reacție. Un ansamblu de două schimbătoare de căldură dispuse în interiorul reactorului îndepărtează 30-40% din căldura de reacție. Catalizatorul și gazul de reacție se separă în recipientul de depunere a catalizatorului (separator) înainte de conducta de refulare. Gazul părăsește reactorul prin cicloane care rețin particulele fine de catalizator și le reintroduce în separator. Durata unui ciclu este de cca 40 de zile. Conversia scade de la cca 85 la 78%.

f) *Reactorul cu catalizator suspendat în fază lichidă.* Acest tip de reactor a fost testat într-o instalație pilot cu o producție de 11 t/zi. Căldura de reacție este recuperată cu schimbătoare de căldură cu apă.



Reactor cu catalizator în suspensie:

1 – reactor; 2 – schimbător de căldură; 3 – pompe

Produșii gazeoși sunt obținuți împreună cu gazul rezidual, iar produșii lichizi sunt recuperați dintr-un reciclu de fază lichidă din reacție.

Reactorul cu antrenare produce mai multe olefine decât cel în strat fix, în timp ce reactorul cu catalizator în suspensie produce mai multă propilenă.

3. *Elaborarea metodelor inovative de obținere a cantităților mari de gaz de sinteză și de purificare a acestuia.* În acest sens trebuie de menționat că, actualmente, există metode de gazeificare a biomasei, care completează metoda tradițională de gazeificare a cărbunilor sau a cocsului sau semicocsului.

Produsele de bază ale procedurii Fischer-Tropsch

Principalele produse sunt următoarele:

- gaze (fracțiunea C₃-C₄) care conțin până la 30-35% de olefine (în fracțiunea C₃ – 10-15% de propenă, iar în fracțiunea C₄ – cca 45% de butenă). Conținutul de olefine, în mare parte, depinde de catalizatorul utilizat, mai ales de conținutul de ThO₂ în el. Această fracțiune poate fi utilizată în calitate de combustibil, iar olefinele pot fi transformate în alcooli alifatici prin oxosinteză;
- benzina obținută constituie cca 46% din totalitatea produselor și este de puritate avansată, dar cifra octanică a acesteia este mică (50-54). Pentru a spori calitatea benzinei, se aplică procese ce duc la ciclizarea moleculelor și la creșterea ponderii olefinelor în ele;
- combustibilul Diesel ce constituie cca 23% din produsele finale are cifra cetanică corespunzătoare combustibilului de calitate și poate fi nemijlocit utilizată în motoare cu ardere internă;
- uleiuri, conținutul cărora constituie cca 3%;
- parafinele solide (cca 28%) posedă proprietăți de calitate bună și pot fi folosite nemijlocit, fără prelucrare suplimentară.

În general, cheltuielile în procedeul Fischer-Tropsch pot fi repartizate în felul următor:

Exploatarea zăcămintelor de cărbune, obținerea gazului de sinteză și purificarea acestuia necesită 55-60% din totalul investițiilor; 30% de cheltuiești se atribuie sintezei catalizatorilor și separării produselor reacției și 15% de investiții se cheltuie la prelucrarea produselor finale.

7.2. Tehnologii de fabricare a etilenei

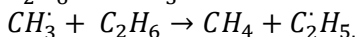
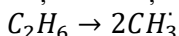
Etilena reprezintă o materie primă foarte valoroasă pentru TCO, deoarece din ea pot fi obținute mai multe produse intermediare și finale de importanță majoră, printre care etanolul, aldehida acetică, etilenoxidul, polietilena, stirenul și polistirenul, clorura de vinil și altele. Din toată cantitatea de etilenă cca 55% se folosesc pentru fabricarea polietilenei, cca 15% – pentru fabricarea policlorurii de vinil; 12% – pentru obținerea antigelului, fibrelor de poliester etc. De aceea producția mondială de etilenă după volum stabil ocupă locul întâi din substanțele organice fabricate.

În comparație cu alcanii, care pot fi separați din diverse surse de materii prime prin aplicarea procedurilor fizice, alchenele nu pot fi extrase din surse de materii prime și pot fi obținute numai prin

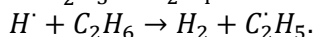
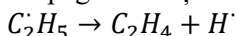
prelucrarea chimică a acestor surse. Acest fenomen este condiționat de faptul că alchenele posedă o legătură dublă, care este instabilă și pe parcurs ele s-au transformat în alcani. Principalele surse de etilenă sunt următoarele: gazele naturale, fracțiunile petroliere, cărbunii, fracțiunile lichide obținute la hidrogenarea cărbunilor, gazul de sinteză. Din aceste surse etilena se obține prin mai multe procedee, principalele fiind piroliza (cel mai important procedeu) și dehidrogenarea etanului. La fel, etilena se mai produce și prin procedeul Fischer-Tropsch.

Pentru piroliză în calitate de materie primă se utilizează etanul care se separă din gazul natural sau prin prelucrarea petrolului. Piroliza acestuia decurge după un mecanism *radicalic în lanț*. Acest mecanism presupune trei etape de bază.

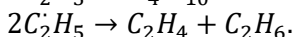
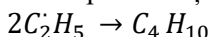
1. Inițierea lanțului (reacția endotermă, necesită temperaturi înalte):



2. Propagarea lanțului:

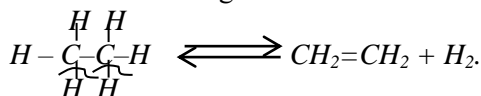


3. Întreruperea lanțului:



Analiza parametrilor termodinamici denotă că acest proces este favorizat la temperaturile înalte și presiunile scăzute.

Cel de-al doilea procedeu de obținere a etilenei constă în dehidrogenarea alcanilor. În acest caz, are loc scindarea a două legături C – H cu formarea legăturii duble:



Specificul procesului constă în aceea că în el temperaturile de desfășurare a reacției sunt mai mici decât la pirogenare și constituie până la 600°C. Temperaturile mai scăzute sunt necesare pentru evitarea crăcii termice. Un alt specific constă în utilizarea catalizatorilor specifici – oxizilor metalelor de tranziție.

7.3. Tehnologii de fabricare a acetilenei și chimizarea acesteia

Acetilena se utilizează ca materie primă pentru obținerea mai multor produse de valoare – a aldehidei acetice, acidului acetic, a dienelor,

cauciucurilor sintetice, acetonei și altele. În afară de aceasta, acetilena se folosește pentru sudarea metalelor, deoarece la arderea acesteia temperatura flăcării se ridică până la 3000°C. În condiții normale, acetilena reprezintă un gaz incolor, inodor, cu temperatura de autoaprindere de 335°C. Acetilena de puritate avansată nu are efecte toxice, este utilizată ca și anestezic general în amestec cu oxigen. Acetilena comercială conține impurități (fosfine, arsine, H₂S), care pot cauza dureri de cap, amețeli, greață. Un amestec de acetilenă și aer poate fi explozibil.

Fabricarea acetilenei poate fi realizată prin trei procedee de bază – din carbură de calciu (care, la rândul său, se obține din calcar), prin electrocracarea metanului și prin arderea incompletă a hidrocarburilor.

Fabricarea acetilenei din carbură de calciu

În acest caz, procedeul include trei trepte:

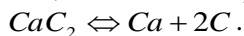
a) *obținerea oxidului de calciu* (varului nestins) din calcar (materie primă anorganică). Acest lucru se realizează prin tratarea termică (arderea) la peste 825°C a pietrei de var (calcar sau carbonat de calciu) cu eliberare de dioxid de carbon:



b) *Obținerea carbunii de calciu* din var nestins. Acest proces este reversibil și puternic endoterm, de aceea necesită temperaturi înalte care se ating cu ajutorul energiei electrice. Altfel acest proces se mai numește proces *electrotermic*. Procesul constă în interacțiunea varului nestins (CaO) cu amestecul de o parte de cocs și trei părți de antracit, care sunt surse de carbon:



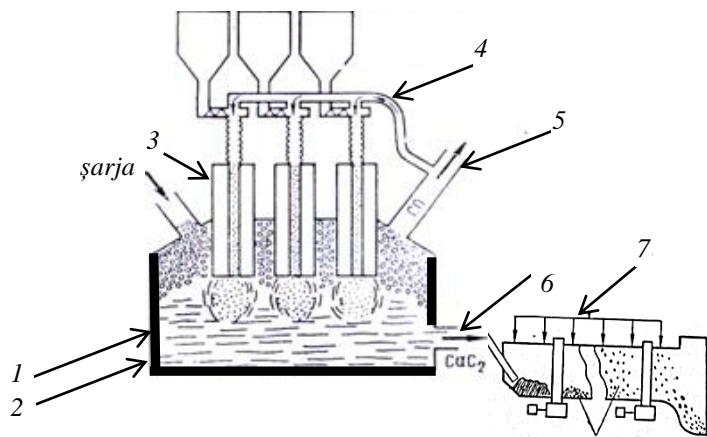
La temperaturi mai joase de 1630°C echilibrul reacției se deplasează în stângă, iar atunci când temperatura devine mai mare de 2200-2400°C, are loc descompunerea produsului conform reacției:



Reieșind din aceste considerente, temperatura optimă de desfășurare a procesului este de cca 2000°C.

Pentru obținerea unei tone de CaC₂, este necesar de cca 2.800 kW/h, de aceea instalațiile se construiesc sau lângă zăcămintele de materie primă (cărbuni), sau lângă sursele de energie electrică ieftină (energie atomică sau hidroenergie). Procesul decurge în sobă electrică. Volumul sobei electrice constituie 120-130 m³.

Pentru funcționarea sobei și ridicarea temperaturii la nivelul necesar, se folosește curentul electric de 120-250V și 3 faze. În soba izolată se introduc trei electrozi (fiecare pentru faza sa), care permanent se regenerează. Electrozii se introduc în camere din oțel. Compoziția electrozilor este un amestec de cocs și gudronul de huiță. La distrugerea acestui amestec, nivelul lui se micșorează, el se transformă în grafit și este înlocuit prin dispozitive speciale cu porțiunile noi de amestec.



Construcția sobei electrice pentru obținerea CaC_2 :

- | | |
|---|---------------------------------------|
| 1 – baza de oțel; | 5 – gazoduct; |
| 2 – izolator; | 6 – țeva pentru evacuarea carbidului; |
| 3 – electrozii; | 7 – barabanul rotator |
| 4 – dispozitive pentru evacuarea gazelor. | |

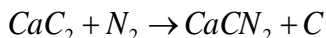
Între electrozi se plasează dispozitivele pentru evacuarea gazelor formate în urma procesului. Gazele se extrag prin țevi cu ajutorul ventilatorului, deoarece conțin multe particule de praf, cenușă, apoi se evacuează prin țevile foarte înalte pentru a minimaliza poluarea aerului în zona de lucru. Menționăm că, la obținerea unei tone de carbură de calciu, se elimină 250-330 m³ de gaze cu cantitatea de praf 100-150 mg/m³.

Șarja formată din amestec de antracit și cocs (în proporție 3:1, pentru a micșora rezistența electrică) și piatra de var se mărunțește până la 30-50 mm în anumite proporții și se introduce între electrozi. Peste fiecare 10-50 min (în funcție de materia primă și condițiile procesului) carbura de calciu formată în stare lichidă se evacuează prin 6 și se

răcește prin stropire cu apă din exterior în dispozitivul 7, unde din stare lichidă se transformă în formă solidă mărunțită.

De menționat faptul că în caz de incendiu carbura de calciu se stinge foarte greu, deoarece ea foarte bine reacționează cu apa, oxigenul și azotul. De aceea poate fi stinsă doar cu flux de hidrogen.

O parte de carbura de calciu obținută poate fi utilizată și pentru obținerea cianamidei de calciu, care se folosește în calitate de defoliant, erbicid și îngrășământ azotic:



c) *Fabricarea acetilenei din carbură de calciu* constă în interacțiunea carbunii de calciu formate cu apa și formarea acetilenei:



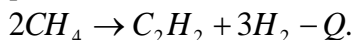
De menționat că, în calitate de produs auxiliar, se obține hidroxid de calciu (var stins), care se folosește pe larg în industria de construcții, agricultură etc.

Există două metode de obținere a acetilenei din carbură de calciu:

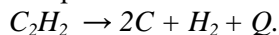
- metoda „umedă”, care duce la formarea suspensiei de var stins în cantități mari, deoarece în acest caz cantitatea de apă adăugată trebuie să depășească 110% din cantitatea stoichiometrică calculată. Acest produs auxiliar este nerentabil de transportat și de utilizat, de aceea procedeul dat se aplică rar;
- metoda „uscată”, care necesită cantități de apă mai mici de 110% din cantitatea necesară calculată. În acest caz, se obține hidroxid de calciu în formă uscată, care poate fi ușor transportat și comod de utilizat.

Fabricarea acetilenei din metan

Obținerea acetilenei din metan este cea mai importantă cale de chimizare a metanului. Reacția de obținere a acetilenei este posibilă la temperaturi de cca 1400-1500°C:



Dar, la această temperatură, este posibilă și altă reacție – descompunerea acetilenei formate cu depunerea cenușii (cracarea):

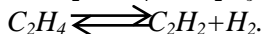
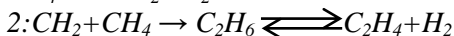
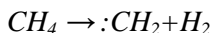


Ca urmare, timpul de prezență a gazului natural în camera de reacție trebuie să fie minimal, pentru a evita descompunerea completă, și produsul format trebuie să fie evacuat imediat din mediul de reacție.

Pentru a asigura aceste condiții, este nevoie de aplicarea arcului electric care asigură temperaturile foarte înalte pe o perioadă de timp foarte scurtă.

Căldura necesară reacției este obținută printr-o descărcare electrică între doi electrozi metalici alimentați cu curent continuu, între care se formează un arc electric. Pentru a obține o tonă de acetilenă, este necesar să cheltuiți 13.000 kWh. Acesta este un dezavantaj semnificativ în producerea de acetilenă. Alături de acetilenă, prin acest procedeu se obțin mari cantități de hidrogen. Pentru evitarea descompunerii acetilenei, produșii de reacție sunt răciți brusc cu un jet de apă rece.

Mecanismul procesului include descompunerea metanului și formarea radicalului metilen ($:CH_2$):

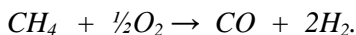


În acest proces în calitate de co-produs se formează gazul de sinteză care poate fi folosit în calitate de materie primă în procedeul Fischer-Tropsch. La fel, este posibilă și următoarea reacție secundară:



Obținerea acetilenei prin procedeul arderii incomplete

În urma acestui procedeu, cel mai important produs este gazul de sinteză:



Căldura necesară reacției este dată de arderea unei părți de metan, în cuptoare de un tip special; o altă parte din metan se descompune în acetilenă și hidrogen:



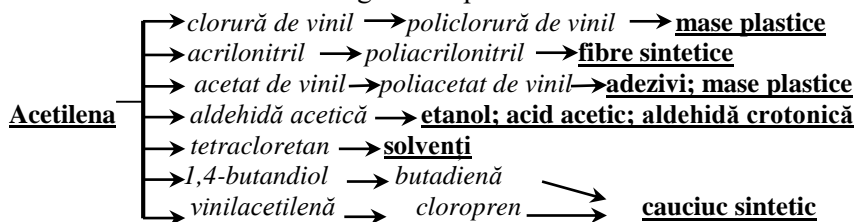
Cerințe de siguranță

Acetilena este un gaz exploziv și exploziile de acetilenă sunt extrem de distructive. Ea formează un amestec exploziv cu aerul, în anumite condiții reacționează cu cuprul, formând compuși explozivi, prin urmare, este strict interzisă utilizarea aliajelor care conțin mai mult de 70% cupru la fabricarea echipamentelor care prevăd contact cu acetilena. Acetilena gazoasă este mai ușoară decât aerul, se acumulează în partea superioară a încăperilor slab ventilate și prin aceasta este posibilă formarea unui amestec exploziv de acetilenă și aer. Ca agenți de stingere a incendiilor trebuie de folosit azot comprimat, stingătoare cu dioxid de carbon, pânză de azbest, nisip.

Acetilena tehnică (cu impurități) are un miros neplăcut înțepător; inhalarea prelungită a acestuia provoacă greață, amețeli și chiar otrăvire, având și un efect narcotic. Prin urmare, încăperile în care are loc producția de acetilenă trebuie să aibă ventilație de alimentare și evacuare.

Chimizarea acetilenei

Acetilena este combustibilul principal pentru sudură sau de sudură și tăiere în general. Acetilena produce cea mai puternică și mai concentrată flacără dintre toate gazele combustibile industriale. Puterea sa calorică este destul de mică, dar cea emisă de flacăra primară este foarte mare, ceea ce face acetilena gazul care produce cea mai multă caldură în flacăra primară. Acetilena este un gaz necesar pentru dezvoltarea industrială pentru că ea participă în mai multe sinteze organice care duc la produse finite importante: aldehida acetică, acetona, clorura de vinil, acetatul de vinil, nitrilul acrilic, cauciucuri sintetice, materiale plastice, fibre sintetice etc. Schema de chimizare a acetilenei în linii generale poate fi redată în felul următor:



Masele plastice din policlorura de vinil (*PVC*) reprezintă un material cu o rezistență chimică avansată și cu proprietăți mecanice și de termoformare foarte bune. Datorită acestor proprietăți, din *PVC* se construiesc instalații, rezervoare și alte obiecte care se expun la acțiunea factorilor mediului ambiant și radiațiilor solare. Masele plastice din *PVC* se folosesc pentru confecționarea pieselor care necesită o rezistență avansată la substanțe chimice și la temperaturi mai înalte.

Fibrele sintetice (PAN), de regulă, sunt copolimeri la care ponderea de poliacrilonitril constituie nu mai puțin de 85%. Fibrele de poliacrilonitril au proprietăți de consum foarte bune. Ele sunt adesea denumite „lână artificială”. Au o rezistență înaltă la lumină, puțin absorb murdăria, sunt ușor de curățat și nu sunt deteriorate de molii și microorganisme. Fibrele de poliacrilonitril sunt utilizate în principal ca

înlocuitori de lână în producția de covoare, blană artificială, ca material termoizolant și ca aditiv pentru fibrele de lână.

Materialele adezive se utilizează în construcții ca liant în compoziția mortarelor și betoanelor sau ca adeziv pentru lipirea tapetelor lavabile și semilavabile, plăcilor de gresie și marmură, pardoselilor, parchetului lamelar. La fel, se utilizează în industria lemnului, la fabricarea placajelor, la îmbinările diferitelor piese componente ale mobilei, în industria textilă, industria hârtiei și cea poligrafică.

Masele plastice pe bază de poliacetat de vinil sunt substanțe organice macromoleculare care pot fi utilizate în stare pură sau sub formă de amestec cu alte materiale de umplură (plastifianți, coloranți, stabilizatori). Acestea sunt capabile să treacă în stare plastică la încălzire și păstrarea acestei stări după racire și întărire. Ele posedă proprietăți fizico-chimice foarte avantajoase și se caracterizează prin densitate mică, stabilitate chimică înaltă etc. Prin urmare, ele sunt mult mai ușoare în comparație cu metalele uzuale, sunt mai rezistente, au o perioadă de utilizare mai lungă.

Etanolul fabricat din acetilenă se folosește în calitate de solvent. El se mai numește și etanol sintetic.

Aldehida crotonică poate fi utilizată pentru sinteza altor compuși organici – a acidului sorbic, trimetilhidrochinonei, acidului crotonic etc.

Cauciucul sintetic este utilizat pentru fabricarea anvelopelor și este mult mai ieftin în comparație cu cauciucul natural.

7.4. Tehnologii de fabricare a stirenului

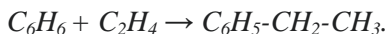
Stirenul (sau vinilbenzen) este o substanță organică cu formula brută C_8H_8 , care are o legătură dublă în radicalul alchil, ceea ce îi oferă proprietăți pentru a participa în reacții de polimerizare sau policondensare. Acesta se folosește în cantități mari pentru fabricarea cauciucului sintetic, a polistirenului și a multor alți copolimeri. Prin urmare, produșii comerciali obținuți din stiren sunt atât cauciucul sintetic, cât și masele plastice, material de izolare, fibre de sticlă, țevi, detalii pentru automobile, containere pentru produse alimentare și altele. Există mai multe procedee de fabricare a stirenului.

Dehidrogenarea etilbenzenului

Cu toate ca stirenul se poate obține prin mai multe procedee, industrial, cel mai frecvent procedeu aplicat constă în dehidrogenarea etilbenzenului. În acest caz, procesul tehnologic pentru sinteza

stirenului necesită două etape: sinteza etilbenzenului și dehidrogenarea etilbenzenului.

La prima etapă, se realizează alchilarea benzenului prin adădire sau substituție a grupărilor *alchil* și formarea etilbenzenului. La scară industrială, etilbenzenul este obținut în urma reacției dintre benzen (C_6H_6) și etilenă (C_2H_4), procesul fiind catalitic și decurge în mediul acid:



Actualmente, fabricarea mondială de etilbenzen ocupă primele locuri după cantitatea substanțelor organice intermediare, care apoi se folosesc pentru sintezele ulterioare. Acest lucru este explicat prin aceea că o cantitate foarte mare de ambalaj și obiecte de unică folosință este confecționată din stiren, care este produsul de transformare a etilbenzenului.

În calitate de materie primă în sinteză se folosește etilena și benzenul.

Benzenul pentru alchilare nu trebuie să conțină mai mult de 0,003-0,006% apă, în timp ce benzenul comercial conține 0,06-0,08% apă. Dehidratarea benzenului se realizează prin distilare azeotropă. Conținutul de sulf în benzen nu trebuie să depășească 0,1%. Conținutul crescut de sulf determină o creștere a consumului de catalizator și diminuează calitatea produsului finit. Benzenul intră în componența țițeiului, dar la scară industrială, în cea mai mare parte, el este separat sau sintetizat din diferite produse petroliere la prelucrarea secundară a acestora. În funcție de tehnologia de obținere, se cunosc diverse mărci de benzen. Benzenul petrolier este obținut în procesul de reformare catalitică a fracțiilor de benzină, hidrodezalchilare catalitică a toluenului și xilenului, precum și în timpul pirolizei materiei prime petroliere. În general, benzenul se obține prin următoarele procedee: cocsificarea cărbunilor, reformarea catalitică sau piroliza benzinelor, trimerizarea acetilenei.

Etilena nu se găsește în natură în formă liberă. Cantități mari de etilenă (până la 20%) se găsesc în gazele de rafinare. Etilena se obține în timpul prelucrării secundare a produselor petroliere și a gazelor naturale. Cea mai mare parte de etilenă se obține sintetic la prelucrarea

gazului natural. Atunci când ea participă în proces în calitate de materie primă, nu se admite prezența de oxigen și substanțe ce conțin sulf. La fel, etilena trebuie să fie uscată și să nu conțină urme de apă pentru a evita formarea compușilor ce contribuie la coroziunea instalațiilor.

Alchilarea benzenului cu etilenă se poate realiza în faza lichidă sau în faza de vapori.

Fazele procesului pentru alchilarea benzenului cu etilenă *în faza lichidă* sunt: prepararea complexului catalitic, alchilarea, separarea și recircularea complexului catalitic, dezagregarea catalizatorului antrenat de etilbenzenul brut, spălarea și neutralizarea produsului alchilat, urmat de purificarea etilbenzenului. Procesul este exoterm și are loc în regim continuu. Reacția se desfășoară la temperaturi cuprinse între 80-130°C (în funcție de presiune), timpul de staționare fiind de 60 min. Important este că la creșterea temperaturii se desfășoară reacții secundare, care diminuează calitatea produsului final. La fel, este necesar de menținut în reactor excesul de benzen, pentru a obține numai monoalchilbenzen. Problema principală în realizarea procesului constă în alimentarea în mod continuu și uniform a catalizatorului (AlCl_3) în zona de reacție. Pentru a soluționa această problemă, catalizatorul se dizolvă în dietilbenzen în raport 1:3 și la temperatura de 60-70°C se obține un amestec lichid omogen, care apoi se introduce în mediul de reacție. În acest caz, conversia procesului este mai mare de 90%.

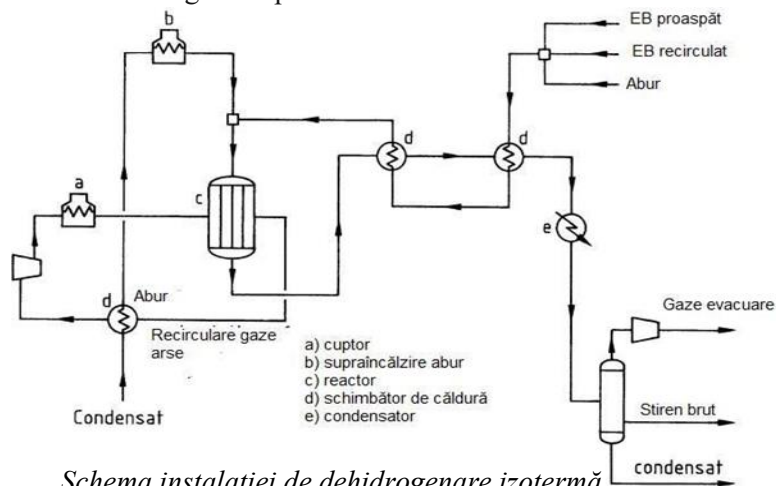
Conform procedurii de alchilare a benzenului în *faza gazoasă*, temperaturile de lucru vor fi de 200-310°C și presiunea de 14-60 atm, drept catalizator folosindu-se acidul fosforic depus pe kiesselgur. Acest procedeu (de ex., *procedeu Alkar*) are loc în reactoare cu catalizatorul în strat fix. Avantajul procedurii constă în posibilitatea de a utiliza gaze cu conținut mai sărac în etilenă (de 8-10%). Dezavantajul procedurii constă în realizarea unor reacții secundare, care duc la formarea polietilinderivaților. Pentru obținerea randamentelor mai mari de etilbenzen, benzenul se introduce în reactor în cantități excesive, raportul $\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_2\text{H}_4$ fiind de la 5:1 până la 10:1.

Cea de-a doua etapă de obținere a stirenului constă în dehidrogenarea catalitică a etilbenzenului format, urmată de separarea stirenului din produsul de reacție lichid și purificarea acestuia. În prezent, în dehidrogenarea etilbenzenului pentru fabricarea stirenului se folosesc catalizatori alcătuiți exclusiv pe bază de oxizi de fier (III) promotați cu compuși ai potasiului, cromului, vanadiului, zincului, cuprului, cu metale rare etc. Acești catalizatori se caracterizează prin

stabilitate bună în prezența vaporilor de apă, activitate și selectivitate ridicată (randamente de circa 60%, selectivitatea de peste 90%), durată de funcționare îndelungată (circa 2 ani). Principalul component activ, oxidul de fier, are și rolul de suport al catalizatorului.

În funcție de reactoarele utilizate, procedeele de dehidrogenare se impart în două grupe: izoterme și adiabatice.

Procedeele izoterm este mai dificil de aplicat, pentru că necesită reactoare multitubulare cu circulație de purtător caloric în exteriorul tuburilor și are un cost mai ridicat și o productivitate mică. Acest procedeu a fost patentat de compania BASF și poate fi redat prin schema tehnologică respectivă.

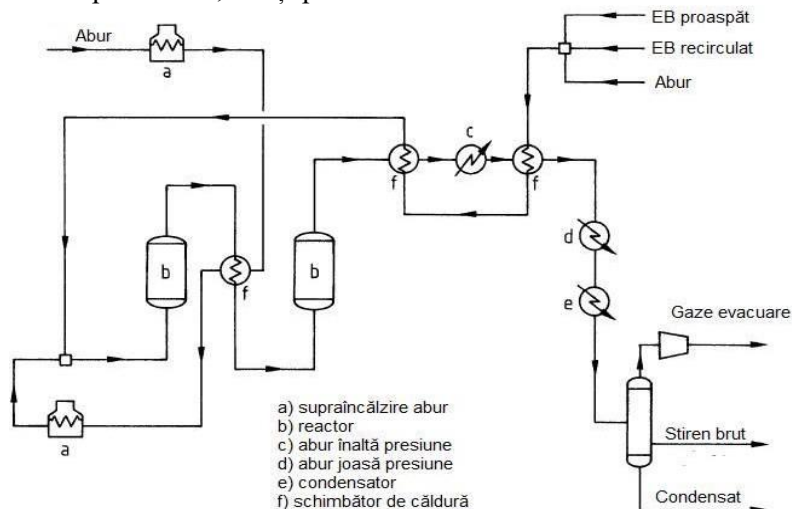


Schema instalației de dehidrogenare izotermă

Aceste tipuri de reactoare au însă avantajul unui consum energetic mai mic, performanțe mai bune la temperaturi de reacție mai scăzute și, ca urmare, un raport de diluție de vapori de apă inferior față de funcționarea în condiții adiabatice. Reactorul este construit sub forma unui schimbător de căldură de tip fascicul tubular în mantă. Etilbenzenul și aburul trec prin tuburi care sunt umplute cu catalizator. Căldura de reacție este asigurată de gazul de ardere în mantaua reactorului schimbător de căldură. Raportul masic abur:etilbenzen poate fi scăzut până la 1:1, la fel și temperatura aburului este mai mică ca și în reactorul de tip adiabetic. Dezavantajul însă este dimensiunea practică limitată a reactorului schimbător de căldură, cu restricția pentru un singur tren de reactoare aproximativ la $150 \cdot 10^3$ t/an, ceea ce include creșterea capitalului pentru instalații mari.

Catalizatorii recomandați pentru folosirea în reactorul izoterm trebuie să aibă o rezistență mecanică bună, capacitate de a lucra la diluție redusă de abur:hidrocarbură și o durată de exploatare îndelungată (5-6 ani).

Procedeul adiabatic se aplică în cca 75% de reactoare de dehidrogenare a etilbenzenului, care sunt cel mai des conectate în serie. Căldura necesară reacției frecvent se administrează prin injectarea aburului supraîncălzit, dar și prin transfer de căldură indirect.



Schema tehnologică a instalației de dehidrogenare adiabatică a etilbenzenului

La fel, diluția reagentului cu abur este necesară pentru a preveni formarea cocsului în reacții auxiliare. Condițiile adiabatică contribuie la scăderea temperaturii în reactor, de aceea fluxul de ieșire din reactorul precedent este preîncălzit înainte de a intra în următorul reactor. Conversia etilbenzenului poate varia, dar cel mai des, este cca 35% în primul reactor și până la 65-70% per total. Important că în afară de produsul de bază (stirenul) în proces se formează cantități mari de produse secundare (benzen, etenă, metan, toluen și polimeri), care pot fi micșorate cu ajutorul catalizatorilor selectivi. De obicei, dehidrogenarea etilbenzenului se realizează în prezență de diluant inert pentru micșorarea presiunii parțiale a etilbenzenului, ceea ce favorizează reacția de dehidrogenare și micșorează depunerile de cărbune pe catalizator în timpul reacției. Ca diluanți se pot folosi dioxidul de

carbon, benzenul, azotul, metanul. Industrial, cel mai des se utilizează vapori de apă, care în același timp regenerează catalizatorul prin formarea gazului de apă cu cocsul depus pe catalizator.

Catalizatorii utilizați în reactoarele adiabatice lucrează în condiții de diluție cu vapori de apă a etilbenzenului și au o durată de exploatare de 1,5-2 ani. Se menționează trei grupe de catalizatori pentru reactoarele adiabatice de obtinere a stirenului:

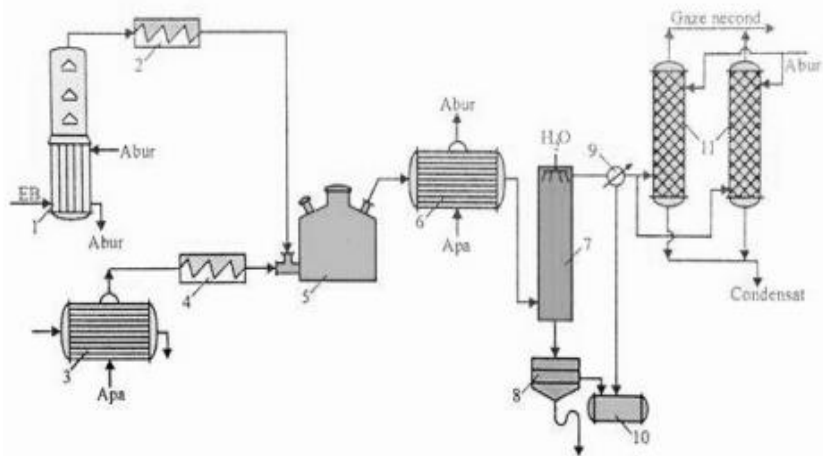
- catalizatori activi (asigură o conversie de 55-60%), dar mai puțin selectivi (selectivitate 89-90%), capabili să lucreze la rapoarte masice de diluție apă:benzen maimare de 2;
- catalizatori selectivi (selectivitate cca 95%), dar mai puțin activi (asigură o conversie de 40%), operând la temperaturi mai ridicate și la rapoarte masice de apă:etilbenzen de 2-2,2;
- catalizatori activi (conversie 50-55%) și selectivi (selectivitate 90%), ce funcționează la rapoarte masice de diluție cu vapori de apă mai mare decât 2.

Primii catalizatori folosiți industrial au fost amestecuri de oxizi metalici greu reductibili cu care se obțineau selectivități de 80%. Ulterior, s-a preparat un catalizator autoregenerativ a cărui componență de bază este un amestec de oxid de aluminiu, oxid de zinc și oxid de calciu. Absența sau cantitățile prea mici de oxid de aluminiu determină temperaturi de reacție înalte, iar cantitățile prea mari favorizează reacțiile secundare. Oxidul de calciu este necesar pentru catalizarea reacției de oxidare a cărbunelui depus pe catalizator.

Descrierea procesului tehnologic

Vaporii de etilbenzen supraîncălziți în schimbătorul de căldură 2 sunt amestecați cu aburul supraîncălzit în schimbătorul 4 și trimiși în reactorul de dehidrogenare. În acest proces, aburul joacă un rol triplu:

- determină deplasarea echilibrului de reacție de dehidrogenare spre dreapta prin micșorarea presiunii parțiale a etilbenzenului;
- constituie agentul termic, el furnizând căldura necesară pentru dehidrogenare;
- reacționează cu carbonul format prin descompunerea etilbenzenului în elemente împiedicând cocsarea catalizatorului.



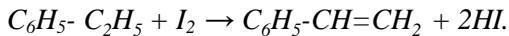
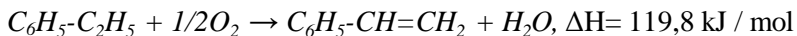
Schema tehnologică a instalației de dehidrogenare termică a etilbenzenului:

1 – evaporator pentru etilbenzen; 2, 4 – schimbător de căldură; 3 – generator de abur; 5 – reactor adiabatic; 6 – recuperator de căldură; 7 – condensator de amestec; 8 – separator; 9 – condensator; 10 – vas pentru stirenul brut; 11 – coloane de absorbție cu cărbune activ

Gazul de contact ce părăsește reactorul are temperatura de 465- 580°C și este trecut în schimbătorul de căldură 6 în care se obține abur. Pentru evitarea polimerizării termice a stirenului, gazul este supus unui proces de „calire” prin stropire directă cu apă în condensatorul de contact 7. Stratul organic este separat de apă în separatorul 8 și trimis în vasul tampon de stiren brut 10. Gazele de reacție antrenează cantități însemnate de produși organici (benzen, toluen, etilbenzen, stiren) din care aceștia sunt condensați în schimbătorul 9 și trimiși în vasul tampon 10, ultimele urme din acești produși sunt recuperate prin adsorbție pe cărbune activ în coloanele 11. Stirenul brut din vasul tampon 10 conține aproximativ 37% stiren, 61,1% etilbenzen nereacționat, 1,1% toluen, 0,6% benzen și 0,2% polimeri. Acest amestec este supus separării pe o instalație de rectificare alcătuită din mai multe coloane.

Obținerea stirenului prin dehidrogenarea oxidativă a etilbenzenului

Procesul de dehidrogenare oxidativă a etilbenzenului are loc în prezența unor acceptori ai hidrogenului. Principalele reacții care au loc în acest caz sunt următoarele:

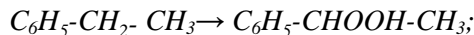


Dehidrogenarea etilbenzenului în prezența oxigenului are perspective de aplicare industriale, datorită consumului de energie mai redus, recuperării căldurii în proces și aplicării unor regimuri termice mai scăzute (cca. 400°C).

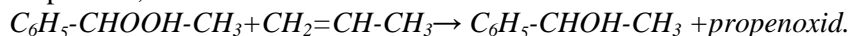
Procedeele HALCON

Principalele reacții în acest procedeu sunt următoarele:

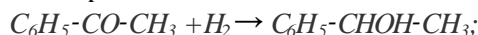
- oxidarea în fază lichidă a etilbenzenului la hidroperoxid de etilbenzen:



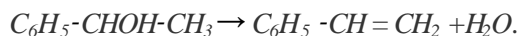
- epoxidarea propenei în fază lichidă, cu hidroperoxid de etilbenzen, la peroxid, cu formare de metilfenilcarbonil:



- hidrogenarea hidroperoxidului rezidual și a acetofenonei rezultate ca subprodus la metilfenilcarbinol:



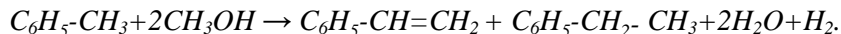
- deshidratarea metilfenilcarbinolului la stiren:



Produsele finite în acest procedeu sunt stirenul și propenoxidul.

Printre alte diverse căi de obținere a stirenului, cu posibilități de dezvoltare industrială, se pot enumera următoarele.

- *Alchilarea toluenului cu metanol:*



Reacția decurge la temperaturi de cca 450°C, pe catalizatori zeolitici, formându-se un amestec de stiren-etilbenzen. După separarea metanolului și a toluenului nereacționat, care se recirculă în proces, se separă stirenul, iar etilbenzenul se supune dehidrogenării. În locul metanolului se poate folosi etilena. Deoarece din două molecule de toluen și o moleculă de etilenă rezultă două molecule de stiren, se poate considera că se reduce consumul de etilenă la jumătate față de procesul clasic.

- *Dimerizarea toluenului la stiren.* Reacția are loc la cca 500°C într-un sistem catalitic redox pe bază de Pb/PbO, cu un randament de cca 70%, în faza următoare se face disproporționarea stirenului cu etilenă, utilizând catalizator de oxid de wolfram, la temperatura de cca 500°C.

- *Dimerizarea butadienei la vinilciclohexenă în fază omogenă* (Reacția Diels – Alder). Se realizează în prezența unui catalizator

organo-metalic. Vinilciclohexena se dehidrogenează la cca 400°C, în prezența unui catalizator de platină, obținându-se stirenul.

7.5. Întrebări de autoevaluare

1. Enumerați sursele de materii prime necesare pentru sinteza hidrocarburilor.
2. Analizați rentabilitatea și eficiența economică a catalizatorilor utilizați în procedeul Fisher-Tropsch.
3. Specificați deosebiriile dintre diverse procedee de fabricare a hidrocarburilor din gazul de sinteză.
4. Care sunt modalitățile de evacuare a excesului de energie în procesul Fischer-Tropsch?
5. Tehnologii de obținere a etilenei.
6. Care sunt particularitățile tehnologice și economice de obținere a acetilenei?
7. Care sunt produsele auxiliare cu valoare economică rezultate la fabricarea acetilenei.
8. Chimizarea acetilenei și utilizarea produselor de sinteză.
9. Fabricarea etilbenzenului în calitate de intermediar în TCO.
10. Modalități de fabricare a stirenului.
11. Analizați rentabilitatea utilizării diferitelor procedee de obținere a stirenului în vederea realizării sintezei pe scara industrială.

Tema nr. 8. Tehnologii de obținere a compușilor oxigenați

8.1. Esența procesului de oxidare, agenții de oxidare și tehnica securității

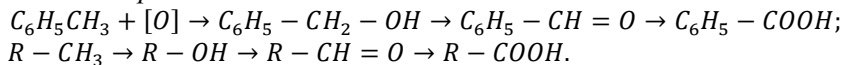
Oxidarea reprezintă unul din cele mai importante procedee în tehnologia chimică organică grație faptului că sunt mai multe clase de substanțe ce conțin oxigen și posedă proprietăți economice de valoare – alcooli, fenoli, aldehide, cetone, acizi carboxilici, esteri, eteri și multe altele. În afară de aceasta, în procedee de oxidare deseori se folosește un agent de oxidare foarte accesibil și ieftin – oxigenul din aer.

Oxidarea reprezintă procesul în rezultatul căruia are loc creșterea ponderii de oxigen în moleculă sau prin introducerea acestuia, sau prin eliminarea atomilor elementelor electropozitive (de ex., de hidrogen). Oxidarea compușilor organici poate fi completă sau incompletă. La

oxidarea completă (arderea) în calitate de produși principali se enumeră apa, bioxidul de carbon, oxizii de azot, sulf și altele. Pentru procese tehnologice, mai importantă este oxidarea incompletă, atunci când se obțin diverse produse oxigenate.

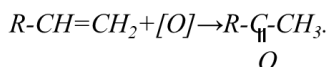
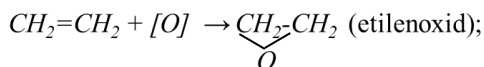
În principiu, procesul de oxidare poate decurge după trei scheme.

1. *Cu păstrarea catenei hidrocarbonate fără scindarea acesteia:*

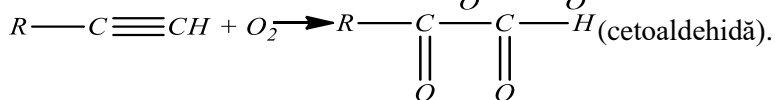
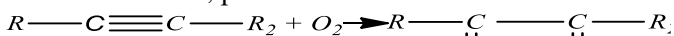


În calitate de substrat pot fi alcanii, alchenele, alchilarenele. Ca rezultat al procesului se obțin alcoolii, fenolii, aldehydele și acizii.

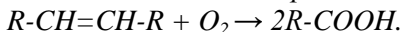
În cazul când în calitate de materie primă se folosesc alchene, atunci are loc oxidarea legăturii duble și formarea epoxizilor sau compușilor carbonilici:



În cazul alchinelor, pot avea loc următoarele transformări:

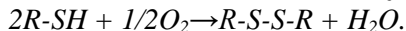


2. *Cu scindarea catenei prin distrugere oxidativă:*



Această reacție este caracteristică pentru toate tipurile de hidrocarburi.

3. *Cu condensarea moleculelor inițiale:*



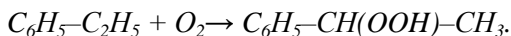
În procesul de oxidare se folosesc următorii agenți de oxidare:

1. *Oxigenul* din aer, care are mai multe avantaje tehnologice și economice, fiind cel mai ieftin și accesibil agent de oxidare. În procedee tehnologice se folosește și aerul îmbogățit cu oxigen sau oxigenul tehnic, cu conținutul de oxigen de 99%. Procesele de oxidare cu utilizarea oxigenului pot decurge în faza lichidă sau gazoasă.

2. *Acidul azotic* concentrat sau diluat. Deseori, la utilizarea acidului azotic în calitate de oxidant, în calitate de produse auxiliare se

formează nitroderivații, ceea ce reprezintă un fenomen nedorit. Important este că conținutul nitroderivațiilor crește cu creșterea concentrației acidului. Prin urmare, cel mai eficient este utilizarea soluției de acid azotic cu concentrația de 40-60%. Acidul azotic nu se folosește în cazul oxidării parafinelor, dar deseori se utilizează pentru oxidarea destructivă a compușilor ciclici și nesaturați. În ultimii ani, progresul în dezvoltarea catalizei oxidative, împreună cu o înăsprire bruscă a cerințelor de protecție a mediului, au dus la înlocuirea considerabilă a acestui agent oxidativ cu oxigen, agent de oxidare mai puțin periculos și mai ieftin.

3. *Hidroperoxizii*. Recent, importanța compușilor peroxidici a crescut esențial. În primul rând, acest lucru se datorează utilizării pe scară largă a hidroperoxizilor organici, în principal ca agenți de epoxidare. Ei sunt obținuți prin oxidarea directă necatalitică a hidrocarburilor corespunzătoare, de exemplu, butanul terțiar, cumenul sau etilbenzenul:



Hidroperoxizii sunt mai scumpi decât oxigenul, dar utilizarea lor este rentabilă din punct de vedere economic în epoxidarea olefinelor (cu excepția etilenei). Determinatoare este selectivitatea ridicată a hidroperoxizilor și posibilitatea de a obține, alături de oxid de olefină, un al doilea produs valoros (de ex., a stirenului).

4. *Permanganat de potasiu*, $KMnO_4$. Activitatea lui depinde de valorile pH-ului:

- în mediul acid se eliberează trei moli de oxigen activ:

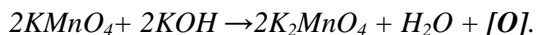


- în mediul neutru se utilizează mai puțin (de exemplu, la oxidarea toluenului cu obținerea acidului benzoic), deoarece în acest caz are loc eliberarea numai a trei mol de oxigen activ:



Pentru a neutraliza KOH format în mediul de reacție, se folosește CO_2 sau $MgSO_4$.

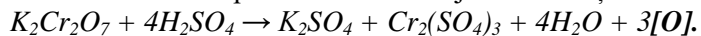
- în mediul bazic se formează numai un singur mol de oxigen activ, ceea ce limitează utilizarea oxidantului în aceste condiții:



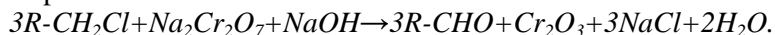
Permanganatul de potasiu poate fi aplicat la fabricarea acizilor naftalin sulfonici, deoarece el oxidează grupările metil conjugate cu inelul benzenic până la grupările carboxil. Manganul bivalent format în rezultatul procesului poate fi regenerat la Mn(IV) pe calea

electrochimică și apoi MnO_2 obținut, având proprietăți oxidante, poate oxida selectiv $Ar-CH_3$ cu formarea aldehidei respective, $Ar-CH=O$.

5. *Bicromatul de potasiu* ($K_2Cr_2O_7$) este un oxidant foarte convenabil, deoarece Cr^{6+} trece pe parcursul procesului în Cr^{3+} , care poate fi ușor reoxidat și de aceea poate fi utilizat de mai multe ori. Oxidarea cu bicromat poate fi redată cu ajutorul ecuației:



Din această ecuație se observă că bicromatul de potasiu este un oxidant mai puternic decât permanganatul. Neajunsul acestui oxidant constă în aceea că sărurile de $Cr(III)$ sunt foarte toxice și pot contribui la poluarea mediului. De aceea regenerarea $Cr(VI)$ din $Cr(III)$ evită deversarea sărurilor toxice în apele naturale. Sub acțiunea bicromatului de potasiu are loc oxidarea grupărilor *alchil* din substanțele aromatice până la grupările carboxil. La fel, bicromatul în mediul bazic poate oxida derivații halogenați ai alcanilor cu formarea aldehidelor respective:



6. *Alți oxidanți care se utilizează mai rar:*

- amestec de CrO_3 și CH_3COOH (glacial) – este un procedeu scump;
- SeO_2 (se folosește pentru oxidarea grupelor CH_3 sau CH_2);
- $MeClO$ (hipocloriții);
- $MeClO_2$ (cloriții);
- ClO_2 (este un oxid exploziv și de aceea nu este convenabil);
- peroxidul de hidrogen. Este un reagent scump și se folosește atunci când materia primă nu se oxidează cu oxigen sau soluție de acid azotic. Peroxidul de hidrogen se folosește mai ales în procedee tehnologice de mic tonaj. Principala metodă de obținere a acestuia este oxidarea alchilantrahidrochinonei în amestec combinat de solvent organic. O altă metodă industrială de obținere a peroxidului de hidrogen constă în oxidarea alcoolului izopropilic sau prin descompunerea anodică a soluțiilor diluate de acid sulfuric. Soluții apoase de peroxid de hidrogen sunt utilizate pentru producerea dioxibenzenui, glicerolului, uleiurilor epoxidate;
- acidul sulfuric oleum în prezența ionilor de mercur (se folosește la obținerea coloranților);
- în prezent, ozonul are toate premisele pentru a trece în categoria oxidanților industriali. Fiind cel mai activ oxidant dintre toți, el permite ca procesul să se desfășoare la temperatura camerei, ceea ce deja a fost testat în practică pentru prepararea acidului azelaic. Ozonul nu a fost

folosit la scară largă doar din cauza costului ridicat și complexității obținerii acestuia. Apariția pe piață a „ozonului ieftin” de la generatoare de noua generație și dezvoltarea bazelor științifice și tehnologice pentru ozonarea în petrochimie oferă posibilități reale de a utiliza acest oxidant pe scară largă în viitorul apropiat.

Tehnica securității și măsuri de precauție

În realizarea proceselor de oxidare este important de ținut cont de aceea că agenții de oxidare formează cu substanțele organice amestecuri explozive sau produse care foarte ușor se descompun. În cazul desfășurării proceselor în faza lichidă, pericolul de explozie crește cu creșterea presiunii. În cazul oxidării hidrocarburilor inferioare gazoase, este foarte important să nu fie format un amestec exploziv și de aceea este necesar de evitat atingerea raportului stoechiometric *hidrocarbură:oxigenul din aer*. Amestecuri explozive se formează și la utilizarea acidului azotic în calitate de agent de oxidare.

Un alt specific al proceselor de oxidare constă în aceea că drept rezultat, de regulă, nu se formează un singur produs, ci un amestec de produse oxigenate, ceea ce presupune separarea componentelor și purificarea acestora.

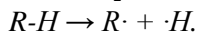
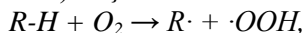
La fel, în procesul de oxidare este nevoie de dozat timpul de contact al reagenților, pentru a opri procesul la etapa dorită și a evita supraoxidarea materiei prime și obținerea produselor mai oxigenate decât se dorește. De aceea, deseori în amestecul reactant materia primă organică se ia în exces, pentru a evita sau minimaliza oxidarea mai profundă decât cea preconizată.

8.2. Tehnologii de oxidare a alcanilor

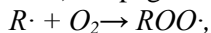
Oxidarea alcanilor decurge după un mecanism radicalic în lanț și poate fi necatalitică sau catalitică. În realizarea procesului producției moleculare inițiale ai oxidării hidrocarburilor sunt *hidroperoxizii* (*ROOH*), a căror stabilitate determină căile de oxidare ulterioară. Cei mai stabili sunt hidroperoxizii terțiari și unii secundari. Hidroperoxizii instabili se formează din *n*-parafine și naftene. În procesul de oxidare ulterioară acestea se descompun, în principal, în lanț, formând alcoolii și compuși carbonilici. Un exemplu de proces industrial de acest tip este oxidarea necatalitică a *n*-parafinelor.

Oxidarea necatalitică a alcanilor decurge după mecanismul radicalic care prevede trei etape clasice:

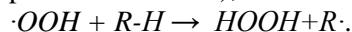
a) Inițiere:



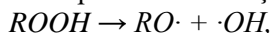
b) Propagare:



$ROO\cdot + R-H \rightarrow R\cdot + ROOH$ (hidroperoxid, care este predecesorul produsului format),



Hidroperoxizii formați se descompun cu formarea radicalilor:

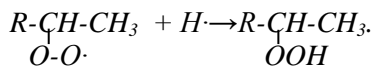
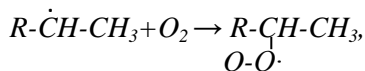
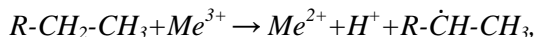


$ROOH + ROOH \rightarrow RO\cdot + H_2O + \cdot ROO$ (acești radicali contribuie la autoaccelerarea procesului, deoarece participă la formarea hidroperoxizilor: $ROO\cdot + R-H \rightarrow R\cdot + ROOH$).

c) Întreruperea lanțului are loc atunci când radicalii formați interacționează între ei și duc la dispariția acestor particule active care asigură desfășurarea oxidării.

Condițiile procesului: iradiere cu raze ultraviolete, introducerea hidroperoxizilor pentru accelerarea procesului.

Oxidarea catalitică a alcanilor lichizi sau solizi presupune participarea catalizatorilor – ionilor metalelor în stare oxidată. Ca rezultat al procesului la fel se obțin hidroperoxizi:



Reacțiile de oxidare sunt exoterme și cantitatea de căldură degajată se mărește proporțional cu oxidarea cât mai complexă a substanței inițiale.

Cerințele principale față de procedeu:

- timpul de contact să fie minim, pentru a nu obține CO_2 și H_2O , dar alcoolii, cetone, aldehide etc;

- în cazul alcanilor inferiori, poate să apară amestecul exploziv alcan-aer și de aceea există limitele de explozie pentru diverse amestecuri. Pericolul de explozie scade cu creșterea superiorității alcanului.

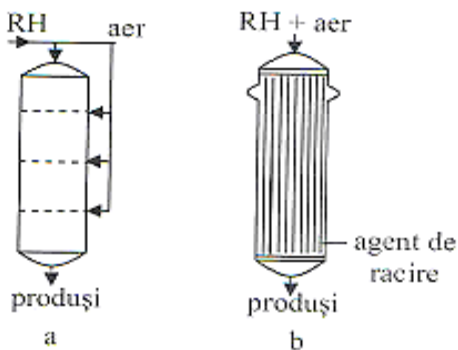
Oxidarea alcanilor poate fi realizată în faza gazoasă sau în fază lichidă în reactoare industriale specifice.

În cazul realizării procesului în fază gazoasă, cel mai des se folosesc reactoarele adiabatic sau reactoarele de tip schimbător de căldură.

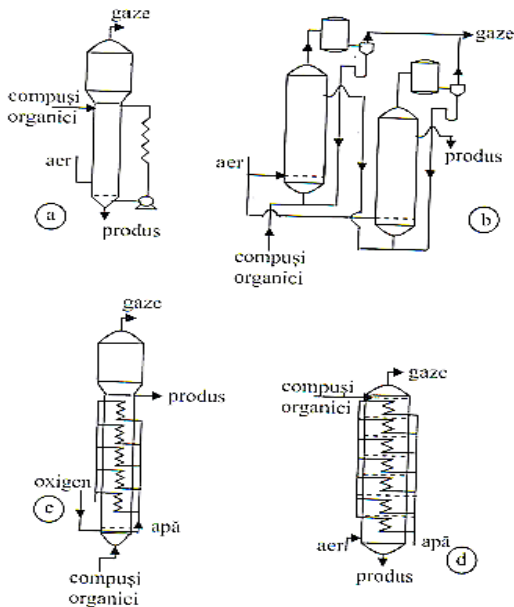
În cazul utilizării reactorului adiabatic temperatura aproximativ constantă se menține datorită faptului că alimentarea cu materie primă se realizează între straturile de catalizator care este amestecat cu agentul de oxidare. În acest caz nu este necesar schimbul termic cu exteriorul.

Utilizarea reactorului de tip schimbător de căldură presupune aplicarea unui agent de răcire care circulă prin spațiul intertubular al acestuia, iar reacții circulă prin interiorul țevilor instalate.

Dacă procesul decurge în fază lichidă, atunci pot fi folosite diferite tipuri de reactoare, principalele dintre acestea fiind reactoare cu răcire externă, reactoare cu cascadă de răcire, reactoare cu răcire interioară și reactoare tip coloană cu talere.



*Reactoare pentru oxidarea hidrocarburilor în fază gazoasă:
a – adiabatic; b – schimbător*



*Reactoare pentru oxidarea hidrocarburilor în fază lichidă:
a – cu răcire externă; b – cu cascadă de răcire;
c – cu răcire interioară;
d – tip coloană cu talere*

Alegerea sistemului de alimentare depinde de masa moleculară și densitatea hidrocarburii supuse oxidării. Pentru hidrocarburi grele cu densitatea mai avansată, alimentarea poate fi realizată prin partea superioară a reactorului sub influența forțelor gravitaționale. În cazul maselor moleculare și densităților mici ale hidrocarburilor, alimentarea se realizează prin partea inferioară a reactorului.

Oxidarea alcanilor în fază gazoasă se realizează la temperaturile de 430-460°C și presiunea de 7 -10 atm. În calitate de materie primă se folosește fracțiunea petrolieră propan-butan, iar ca agent de oxidare – aer sau oxigen.

La realizarea procesului la început are loc preîncălzirea reagenților până la 350-370°C, apoi are loc interacțiunea lor în reactor. În acest proces participă amestecul de alcooli (C₁-C₄), aldehide, cetone și hidrocarburile nereacționate, produsele secundare ca rezultat al reacțiilor de cracare – CH₄, C₂H₆, C₂H₄ etc. Apoi are loc separarea produselor prin absorbție. Acest proces decurge în două absorbere. Primul absorber conține soluție de 4% de formaldehidă și în el are loc absorbția acesteia. Cel de-al doilea absorber reprezintă o coloană în care se rețin alte componente volatile prin spălare cu apă. În general, amestecul de produse oxigenate este prezentat de formaldehidă și acetaldehidă (câte 20-30%) metanol (15-22%), acetonă (3-6%) și amestec de solvenți (20-25%).

Oxidarea alcanilor în fază lichidă decurge la temperaturile de 160-170 °C și presiunea de 40-60 atm. În calitate de catalizator se folosește acetatul de Co(III) sau de Mn(II). Produsele finale prezintă un amestec de substanțe oxigenate – CH₃COOH (cca 80%), CH₃COOC₂H₅ (până la 20%), CH₃-CH₂-CO-CH₃ (până la 7%).

Dacă are loc oxidarea alcanilor C₁₆-C₃₀ din motorine sau parafine, atunci se obțin acizii grași sau alcoolii superiori, care se folosesc în industria săpunului și a detergenților. De exemplu, din acizii C₁₇-C₂₀ se obține săpun de rufe; din acizii C₁₀-C₁₆ – săpunul de toaletă, iar din acizii C₅-C₆ – parfumuri.

Particularitățile procesului:

- pentru a obține alcool este nevoie de temperatură de 160-170°C, catalizator (H₃BO₃) și utilizarea amestecului de oxigen (3-5%) și azot (95-97%). Cantitatea mică de oxigen este necesară pentru a opri procesul la etapa formării alcoolului;

- utilizarea acidului boric este condiționată de aceea că el se transformă în borați și prin această transformare se oprește procesul de oxidare la etapa dorită;
- pentru a obține acizi se ia în calitate de agent de oxidare aerul, în calitate de catalizator este utilizat KMnO_4 și temperatura se menține la nivelul de cca 115 °C, pentru a evita oxidarea mai complexă.

Oxidarea cicloalcanilor decurge mai ușor decât oxidarea alcanilor. În rezultatul procesului, de exemplu, din ciclohexan se obține acidul adipic ($(\text{CH}_2)_4 - (\text{COOH})_2$). Pentru fabricarea acidului adipic în calitate de agent de oxidare se folosește acidul azotic. Exesul de acid azotic se separă prin cristalizare și se folosește pentru fabricarea fibrelor poliamidice de tip nailon.

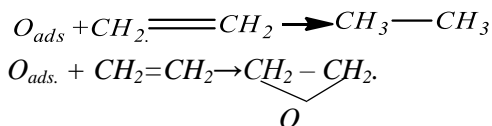
8.3. Procese de oxidare a etilenei

În cazul obținerii oxizilor de olefine pe scară industrială, se poate de menționat că în ceea ce privește volumul de producție, oxizii de etilenă și propilenă sunt în afara competiției și acum sunt produși doar prin metode oxidative. Pe lângă acestea, se produc epiclohidrina (1-clor-2,3-epoxi-propan) și glicidolul (1,2-epoxipropanol). Capacitatea existentă de producere a oxidului de etilenă este de cca 10 milioane de tone pe an, mai mult de jumătate din această cantitate este utilizată pentru producerea etilenglicolului, iar 15-20% pentru producerea de surfactanți. Producția de oxid de propilenă rămâne în urmă în ceea ce privește volumul, dar în ceea ce privește ratele de creștere este semnificativ înainte de a oxidului de etilenă. Mai mult de 60% din acesta este consumat de industria polimerilor, 20-25% este transformat în propilenglicol, aproximativ 10-15% merge la producția de surfactanți.

În ceea ce privește oxidarea etilenei, aceste procese includ următoarele transformări ale etilenei care se utilizează în tehnologia chimică organică – fabricarea oxidului de etilenă (a oxiranului) și fabricarea aldehidei acetice din oxiran.

Fabricarea oxidului de etilenă reprezintă o primă etapă de obținere a acetaldehidei. Mecanismul proceselor include următoarele etape:

- adsorbția oxigenului pe suprafața catalizatorului metalic sau care reprezintă oxizi ai metalelor. Oxigenul poate fi adsorbit molecular (O_2) sau atomic (2O).
- interacțiunea oxigenului adsorbit cu etilenă:

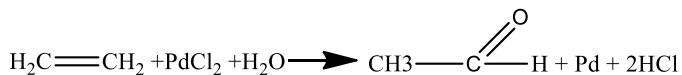


După aceasta oxidul de etilenă izomerizează în acetaldehidă care apoi ușor poate fi oxidată până la CO₂ și H₂O.

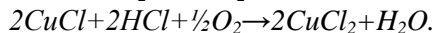
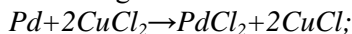
Condițiile procesului de oxidare a etilenei:

- agentul de oxidare este oxigenul;
- presiunea de realizare a procesului este de 15-30 atm. Trebuie de ținut cont că în cazul menținerii presiunii mai mare de 20 atm. pot să apară efecte nedorite de dezactivare a catalizatorului prin depunere de cocs pe el;
- catalizator metalic sau oxid ai metalului;
- se menține raportul *aer:etilenă* = (7-8):1 pentru a evita explozia;
- temperatura de realizare a procesului este nu mai mică de 250 °C;
- timpul de contact al reactanților este de numai 1-3 s pentru a evita oxidarea mai completă.

Dacă în calitate de catalizator se folosește PdCl₂, atunci are loc oxidarea directă a etilenei până la acetaldehidă. Dar, o parte de catalizator se dezactivează, ceea ce prezintă un dezavantaj esențial al procesului:



Pentru regenerarea catalizatorului se folosește clorura de Cu(II):



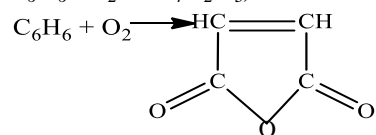
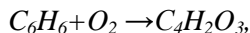
În industrie se utilizează procedee de oxidare în două trepte și de oxidare directă. În cazul oxidării *în două trepte* în calitate de agent de oxidare se folosește aerul, dar nu oxigenul pur, are loc regenerarea mai eficientă a catalizatorului, procesul este mai flexibil, necesită mai multe aparate, energie electrică și în rezultatul realizării acestuia sunt foarte pronunțate efectele de coroziune. Dacă se procedează la procesul de *oxidare directă*, el se realizează în reactorul vertical, în care se introduce soluție de PdCl₂, prin care se barbotează amestecul de etilenă și aer sau oxigen. În acest caz se folosește excesul de oxigen pentru a evita formarea amestecului exploziv, procedeul se realizează la temperaturile de 120-130 °C și presiune de cca 3 atm.

8.4. Tehnologii de oxidare a arenelor

Unul dintre scopurile procedeelor de oxidare a arenelor constă în obținerea acizilor aromatici în faza lichidă sau gazoasă în prezența catalizatorilor, dar se obțin și alte produse de valoare.

Printre exemplele concrete de oxidare a arenelor pot fi numite următoarele cele mai importante cazuri:

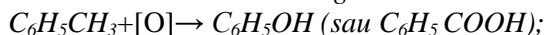
- la oxidarea benzenului se obține anhidrida maleică:



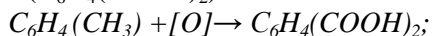
În calitate de catalizator se folosește V_2O_5 sau MoO_3 la temperatura de 450°C și presiune de 1,5 atm. Condițiile și particularitățile procesului sunt următoarele:

- raportul aer:benzen = (28-30):1;
- benzenul nu trebuie să aibă omologi;
- nu trebuie să fie în reactor sulfurat sau hidrogenul sulfurat, care contribuie la otrăvirea catalizatorului și coroziunea instalațiilor. Randamentul acestui procedeu este de 60-70%;

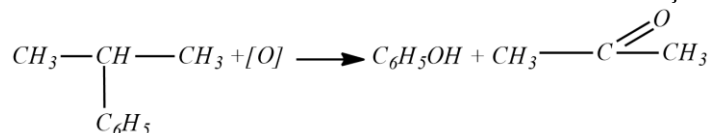
- oxidarea toluenului cu oxigen:



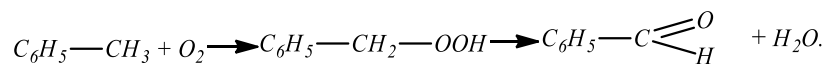
- oxidarea paraxilenului și obținerea acidului tereftalic ($C_6H_4(COOH)_2$):



-oxidarea cumenului cu fabricarea amestecului de fenol și acetonă:



Pentru oxidarea alchilderivaților benzenului, sunt necesare condiții mai dure decât la oxidarea benzenului. Obținerea produselor finale decurge prin formarea intermediară a hidroperoxizilor, ca și în cazul oxidării alcanilor:



Capacitatea grupărilor alchil de a se transforma în grupările carboxil este următoarea – cel mai bine se oxidează gruparea CH_3 , după care

urmează gruparea C_2H_5 , apoi este evidențiată gruparea xilenică ($CH(CH_3)_2$).

Cele mai importante procedee de transformare a arenelor după volumul de producere sunt următoarele.

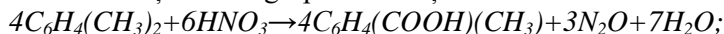
1. Oxidarea paraxilenului cu obținerea acidului tereftalic.

Acest procedeu este unul din cele mai importante procedee tehnologice în ceea ce privește oxidarea arenelor. Acidul tereftalic format se utilizează mai departe pentru fabricarea fibrelor poliesterice, care posedă proprietăți termorezistente. Acestea se obțin la interacțiunea acidului tereftalic și a etilenglicolului. Din polietilentereftalat se confecționează vasele plastice, fibrele TERILEN (rus. – волокно ЛАБСАН (abrevierea *Лаборатория Высокомолекулярных Соединений Академии Наук*)), multiple materiale de ambalare etc.

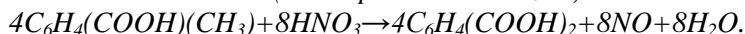
Materia primă utilizată este paraxilenul, obținut din gudronul la piroliza cărbunilor sau la cracarea produselor petroliere. În calitate de agent de oxidare pot fi folosite următoarele substanțe:

- acidul azotic;
- aerul;
- sulful sau compuși ai sulfurii.

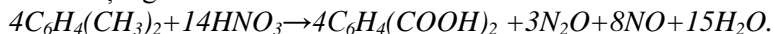
Dacă în calitate de agent de oxidare se folosește acidul azotic, atunci procesul decurge în două trepte. La prima etapă are loc oxidarea unei grupări metil cu obținerea acidului parametilbenzoic, iar la etapa adoua se oxidează și a doua grupare metil și se formează acidul tereftalic:



(acidul para-metil-benzoic)



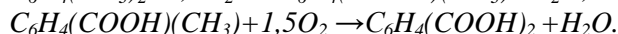
Reacția globală:



Condițiile procesului – administrarea acidului azotic de 25–40%; temperatura de 200-230°C; presiunea de 15-30 atm.; timpul de contact – 30 min; randamentul reacției – 80-82%.

Prima treaptă a procedurii poate fi realizată prin utilizarea aerului, deoarece acest procedeu decurge mai ușor și duce la economiile financiare.

Dacă agentul de oxidare este aerul, atunci pot decurge următoarele reacții chimice:

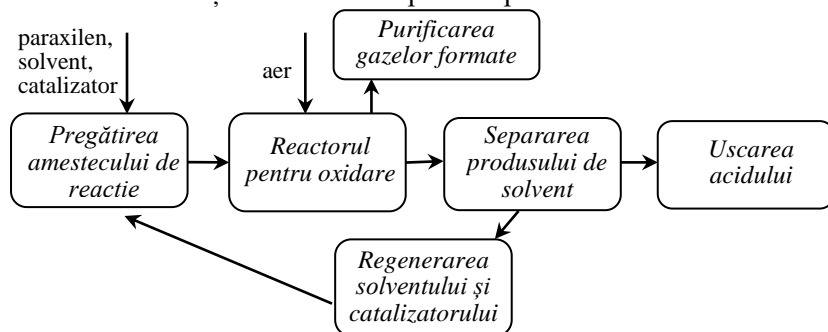


Condițiile procesului – utilizarea compușilor Co^{3+} în calitate de catalizator și a CCl_4 sau NaBr ca promotorii procesului; temperatura de realizare a procesului de $130\text{-}150^\circ\text{C}$; presiunea trebuie să fie înaltă pentru a menține faza lichidă a procedurii; ca rezultat al procesului pot fi obținute două produse diferite – acid și ester.

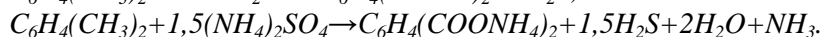
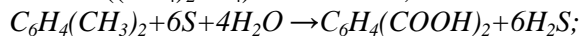
Procesul de obținere a acidului tereftalic pur cu utilizarea oxigenului din aer constă în două etape. La prima etapă are loc oxidarea paraxilenului într-un solvent cu oxigen atmosferic în prezență de catalizatori. La etapa a doua acidul tereftalic tehnic este purificat prin hidrogenarea impurităților într-o soluție apoasă de acid cu hidrogen pe catalizator de paladiu pe cărbune activ.

Printre avantajele procesului se poate de menționat costul redus al agentului de oxidare (aerul) și posibilitatea de regenerare a catalizatorului și solventului.

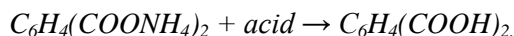
Schema de obținere a acidului poate fi prezentată în felul următor:



Oxidarea cu *sulf*. Procedul în cauză se realizează în prezența excesului de apă sau de amoniac, care se transformă în sulfatul de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. În acest caz, au loc următoarele reacții chimice:



După aceasta, tereftalatul de amoniu prin acidulare se transformă în acid tereftalic:



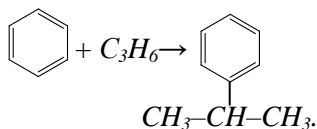
2. Transformarea cumenului în fenol. În acest caz, agentul de oxidare este aerul, iar catalizatorul – acidul sulfuric. Procedul este foarte important, ținând cont că anual în lume se fabrică peste 8 mil. tone de acest produs. Cantitatea de fenol produsă ocupă locul 33 din toate substanțele produse în industria chimică și locul 17 din substanțele

organice produse. Fenolul se folosește pentru producerea rășinilor epoxidice, fenolformaldehidice, nailonului, capronului, medicamentelor cu efect analgetic (aspirina), antiseptic (xeroform), pesticidelor, etc. La fel, fenolul se folosește și în cosmetologie pentru pilingul chimic. În istoria utilizării fenolului se enumeră diferite cazuri cu efecte pozitive sau consecințe negative. În anul 1865, fenolul a fost utilizat pentru prima dată ca antiseptic la dezinfectia rănilor, dar din cauza caracterului iritant a fost înlocuit în chirurgie de alte antiseptice. Datorită efectului bactericid, se folosea ca dezinfectant, fiind aplicat și la cultivarea plantelor producătoare de droguri ca erbicid. În timpul celui de-al Doilea Război Mondial, prizonierii erau omorâți în lagărele germane cu injecții intracardiace cu fenol. La fel, fenolul se folosește pentru conservarea organelor în anatomia patologică.

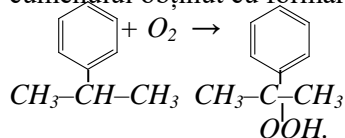
Există mai multe procedee de obținere a fenolului, dar cel mai răspândit (cca 95% de fenol se produce după acest procedeu) este procedeul propus în anul 1942 de către chimiștii represați din fosta URSS. Pentru sinteză este nevoie de benzen, care se obține la piroliza cărbunilor sau la prelucrarea secundară a produselor petroliere și propenă, care se obține la prelucrarea primară a petrolului. Prin alchilarea benzenului cu propenă se obține cumenul, care apoi se supune oxidării cu oxigenul din aer.

Așadar, procedeul include trei etape:

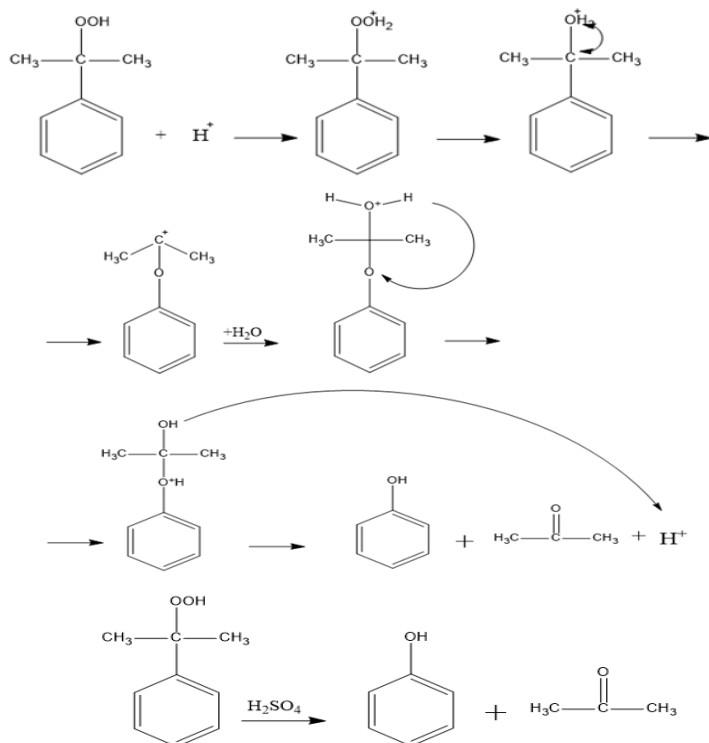
- La prima etapă la temperaturile de 100-200°C are loc alchilarea catalitică a benzenului în prezența clorurii de aluminiu și acidului ortofosforic:



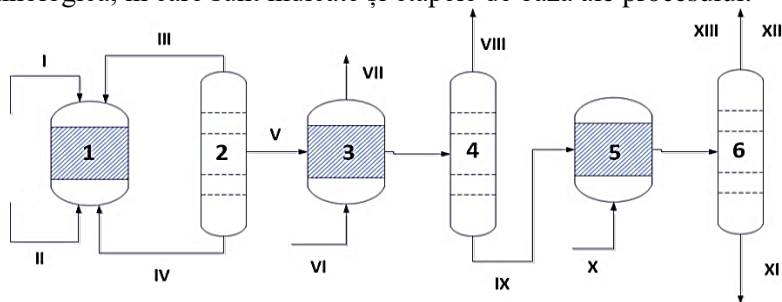
- La etapa a doua la temperatura de 80-130°C are loc oxidarea cumenului obținut cu formarea hidroperoxidului:



- A treia etapă constă în descompunerea hidroperoxidului format în regim continuu cu alimentarea separată a hidroperoxidului și a catalizatorului (acidului sulfuric) la temperaturi de 50-90 °C:



Tehnologia de fabricare a fenolului poate fi prezentată prin schemă tehnologică, în care sunt indicate și etapele de bază ale procesului.



Schema tehnologică de fabricare a fenolului:

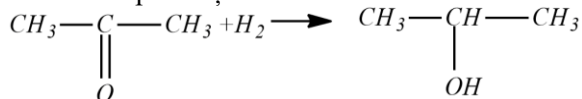
1 – alchilarea benzenului cu propenă; 2 – separarea cumenului (izopropilbenzenului); 3 – oxidarea cumenului; 4 – separarea hidroperoxidului; 5 – descompunerea hidroperoxidului; 6 – separarea produselor finale – a fenolului și acetonei; I – propenă; II – benzen; III – diizopropilbenzen; IV – benzen; V – cumen; VI – aer; VII – gaze de evacuare; VIII – produse secundare; IX – hidroperoxizi; X – acid sulfuric; XI – acetonă; XII – fenol; XIII – produse secundare

Această metodă de fabricare a fenolului are neajunsurile sale. Printre acestea se enumără existența produsului intermediar exploziv (hidroperoxid), realizarea procesului în mai multe etape, ceea ce necesită investiții suplimentare. Dar un neajuns economic esențial constă în aceea că în proces se formează cantități considerabile de acetonă, care nu are utilizarea atât de multiplă și de mare tonaj ca fenolul.

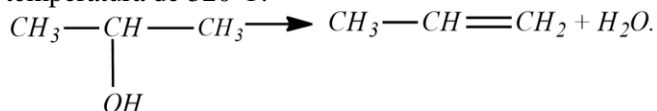
Tehnologii chimiști din Japonia au găsit o metodă de reciclare a acetonei și utilizarea acesteia în procesul de producere a fenolului.

Pentru aceasta, la cele trei etape existente de fabricare a fenolului se mai adaugă încă două etape:

- hidrogenarea acetonei formate în alcool izopropilic la temperatura de 70°C în prezența nichelului în calitate de catalizator:



- dehidratarea acestuia în prezența oxidului de aluminiului la temperatura de 320°C:



Astfel de inovații contribuie la economii esențiale în realizarea procedurii în industria chimică.

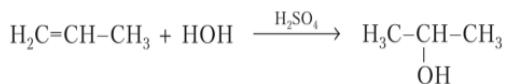
8.5. Hidratarea legăturilor multiple

Hidratarea este un proces de adiție a apei la un compus organic care, de regulă, conține legăturile C=C, C=O, C=N.

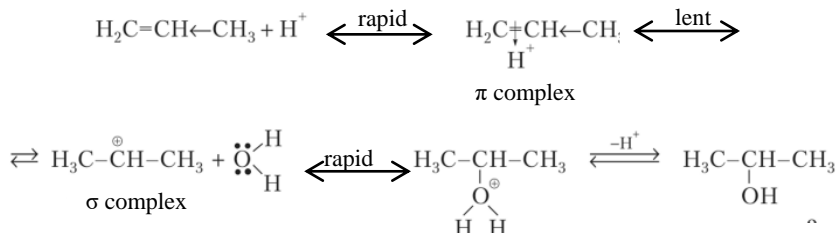
Prin acest procedeu, se realizează hidratarea alchenelor, etilenoxidului și acetilenei.

Hidratarea alchenelor decurge după legea lui Markovnikov în prezența acizilor în calitate de catalizatori. În rezultatul procedurii se obține alcool.

De exemplu, schema reacției de hidratare a propenei poate fi redată în felul următor:



Mecanismul procesului include formarea complexelor intermediari π , de tip donator acceptor și σ :



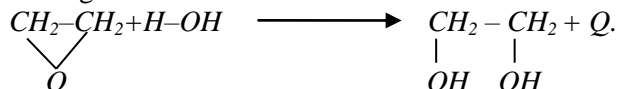
La hidratarea etilenei condițiile procesului sunt următoarele:

- temperatura de 250-300°C;
- raportul C₂H₄:aer = 1,5:1;
- presiunea cca 75 atm.;
- utilizarea acizilor în calitate de catalizatori;
- conversia – cca 10%.

De menționat că procesul este exoterm și reversibil. De aceea conversia este favorizată de temperaturile joase și de presiune înaltă, deoarece are loc micșorarea numărului de moli.

La realizarea procedurii are loc preîncălzirea etilenei în amestec cu apă, apoi acesta trece prin cuptor tubular unde are loc ajustarea temperaturii necesare pentru realizarea hidratării. La realizarea procesului se formează gazele de reacție care conțin și vapori de acid, care se neutralizează cu soluție de sodă caustică NaOH. Procesul este însoțit de reacții secundare, printre care se enumără formarea eterului și formarea oligomerilor. De aceea este necesar de prelucrat acest amestec de produse și separarea etanolului prin rectificare.

Hidratarea etilenoxidului (oxiranului). Produsul final al procesului este etilenglicolul:

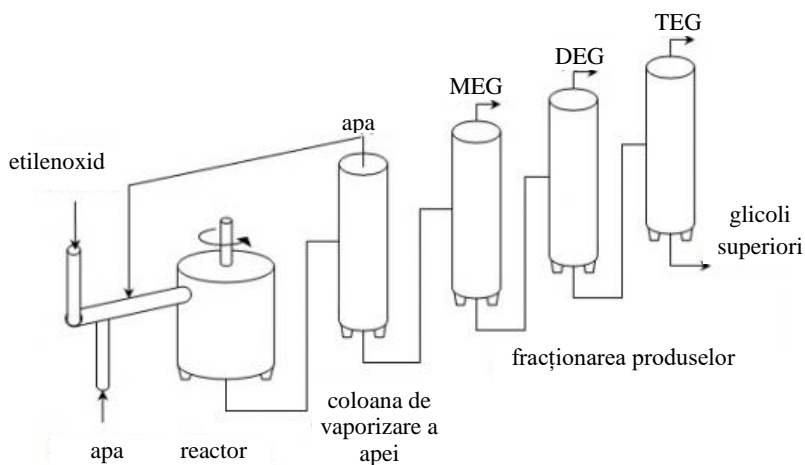


Acest procedeu asigură practic toate necesitățile existente de etilenglicol. Etilenglicolul a fost obținut pentru prima dată în anul 1859 de chimistul francez Charles Adolphe Woods. Prima producție industrială de etilenglicol s-a bazat pe hidroliza dicloroetanului cu o soluție apoasă de sodă la 200°C și o presiune de 10 MPa. Etilenglicolul

a fost folosit la scară mică în timpul Primului Război Mondial ca lichid de răcire și componentă explozivă. Producția industrială pe scară largă a început în 1937, când a fost dezvoltat un proces de oxidare directă a etilenei în oxid de etilenă, care a furnizat o materie primă accesibilă pentru producerea etilenglicolului. În prezent, producția mondială de etilenglicol se bazează pe hidratarea oxidului de etilenă. În timpul celui de-al Doilea Război Mondial, etilenglicolul s-a răspândit în aviație, unde a început să fie folosit ca lichid de răcire a radiatoarelor și dezghețator de sticlă. În anii următori, domeniul de utilizare a etilenglicolului s-a extins, au apărut noi produse bazate pe acesta. Astăzi, producția de etilenglicol este o componentă importantă a industriei chimice și cererea pentru acest produs în lume crește în fiecare an.

Procesul se desfășoară în prezența catalizatorului acid sub presiune la temperatura de 160-180°C într-o autoclavă care funcționează continuu și reprezintă o coloană de oțel de 10 m înălțime și 1 m diametru. În timpul producției de monoetilenglicol (MEG), se obține dietilenglicol (DEG) și trietilenglicol (TEG).

Printre dezavantajele procesului menționăm că etilenglicolul formează cu acidul sulfuric, care se folosește drept catalizator, un complex solubil care nu poate fi separat din amestec. Pentru a evita acest fenomen, poate fi realizat procesul în condiții de pH neutre.



Schema procesului de fabricare a etilenglicolului din etilenoxid

Cele două moduri principale în care este utilizat etilenglicolul sunt complet diferite. Pe de o parte, este folosit ca produs de consum, iar pe de altă parte, ca materie primă pentru procese chimice mai complexe. Datorită punctului său de îngheț scăzut, etilenglicolul este ingredientul principal al antigelului auto. În funcție de concentrația de etilenglicol din soluția apoasă, este posibil să se obțină un lichid de răcire de bază cu un punct de îngheț între 0°C și 70°C.

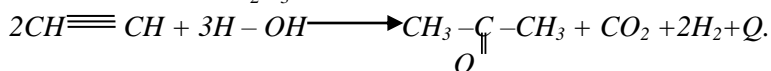
Etilenglicolul este utilizat în industria chimică, textilă, auto, aviație, electrică, în producția de fluide hidraulice și de întărire, poliuretani, rășini alchidice etc. Etilenglicolul se utilizează pentru fabricarea poliesterilor cu acidul tereftalic, fumaric, maleic, acrilic, metacrilic, adipic; în lichidele hidraulice, la fabricarea explozivelor; la fabricarea celofanei; la obținerea glioxalului (HOC–COH), care înlocuște formaldehida la fabricarea maselor plastice. Glioxalul se obține prin oxidarea etilenglicolului în fază gazoasă de vapori cu catalizatori de cupru și argint.

Poliesterii cu greutate moleculară mică și mare (PEG) sunt utilizați în forme medicamentoase și cosmetice moi – bază hidrofiliă pentru creme, paste de dinți, componente de loțiuni, deodorante, șampoane; emulgatori, dispersanți, agenți antistatici în industria textilă și a pielii; plastifianți în industria celulozei și hârtiei; componente ale fluidelor de tăiere; în producția de poliuretani; solvenți și aditivi în lacuri și vopsele; la producerea viscozei.

Hidratarea acetilenei

Prin hidratarea acetilenei pot fi obținute două produse de valoare – acetona sau aldehida acetică.

În cazul când se obține acetona, atunci în calitate de catalizatori se folosesc ZnO sau Fe₂O₃:

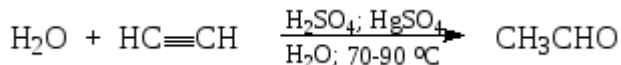


Dar această metodă nu este aplicată în practică, deoarece în cantități industriale acetona se fabrică sau prin oxidarea cumenului, sau prin dehidrogenarea izopropenului.

În cazul când la hidratarea acetilenei se obține aldehida acetică, procedeul poate fi realizat sau în fază lichidă (acest procedeu se numește reacția lui Kucerov), sau în faza gazoasă. În ceea ce privește scara de producție, acetaldehida ocupă unul dintre primele locuri între aldehide; este un produs intermediar al sintezei organice. Din acesta se

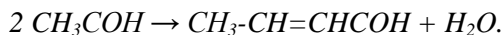
obțin acid acetic, anhidridă acetică, anhidridă crotonică, alcool *n*-butilic etc.

În cazul când se realizează reacția lui Kucerov, acetilena se barbotează prin soluție de acid sulfuric de 10-20%, ce conține HgO sau HgSO₄ de 0,5-0,6%. Reacția este exotermă, pentru răcire se folosește apa, care apoi se evaporă:

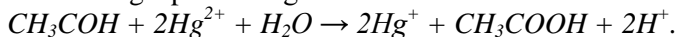


În acest procedeu există și reacțiile secundare, printre care se enumeră:

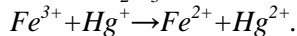
1). Condensarea aldehidei acetice formate:



2). Reducerea Hg²⁺ până la Hg⁺ care este inactiv:



Ionii Hg⁺ pot să fie reduși chiar până la mercur metallic, ceea ce reprezintă pierderi de catalizator și impactul negativ asupra mediului ambiant. Pentru a menține catalizatorul în formă activă, în reactor se introduce Fe₂O₃ care restabilește forma activă a acestuia:



În acest procedeu se obține Fe²⁺ care se regenerează până la Fe³⁺ cu ajutorul oxidării cu acidul azotic.

Totuși, în acest procedeu are loc consumul parțial al catalizatorului (la o tonă de aldehydă acetică obținută se consumă cca 1-1,5 kg de catalizator).

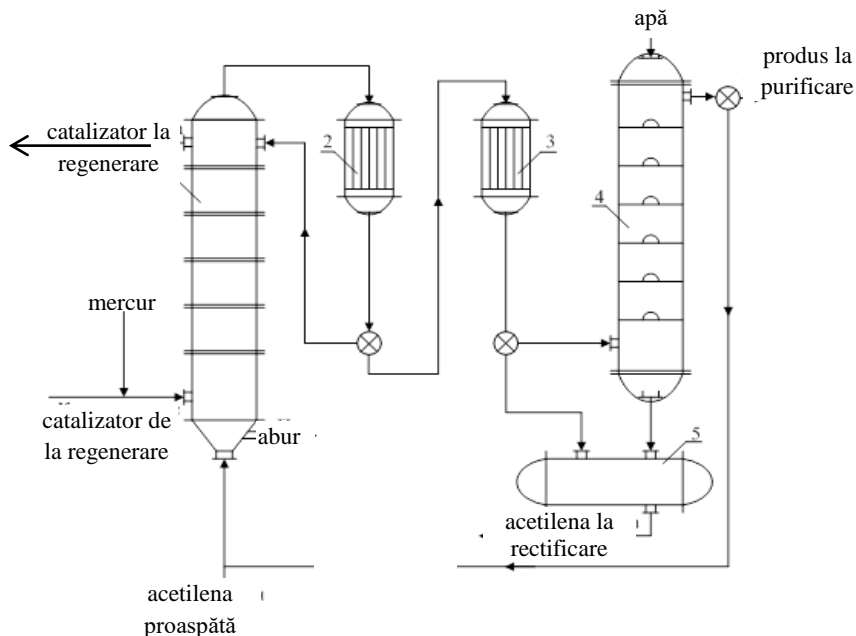
În industrie, procesul se desfășoară la o temperatură de 75-10°C, trecând acetilena printr-o soluție apoasă de catalizator.

La 50% conversie a acetilenei, randamentul în aldehydă este de 92-93% din acetilena reacționată. Reacția principală se desfășoară într-o coloană goală căptușită umplută cu o soluție de catalizator și având o prelungire în partea superioară.

Un mare dezavantaj al procesului de sinteză a acetaldehidei conform lui Kucerov este necesitatea de a utiliza mercur metalic și compușii săi scumpi și foarte toxici. Mercurul metalic este volatil; în ciuda punctului de fierbere ridicat (357°C), se evaporă deja la temperatura camerei.

La temperaturi ridicate în condițiile procesului de hidratare, mercurul pătrunde în aproape toate aparatele instalației și în produsele rezultate. Acest lucru are ca rezultat pierderi semnificative de mercur și

posibilitatea apariției bolilor profesionale în rândul personalului de serviciu.



Schema de producere a acetaldehidei prin hidratarea acetilenei:

1 – hidratant; 2, 3 – frigidere;

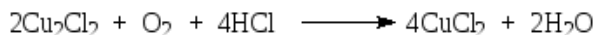
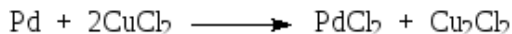
4 – coloana de curățare; 5 – colector

Cu toate acestea, metoda are multe avantaje care pot fi implementate cu succes în alte tehnologii. În special, acest proces decurge într-o etapă, are o selectivitate bună și poate asigura producția simultană a două produse țintă (acetaldehidă și crotonaldehidă). În plus, reactorul asigură nu numai conducerea reacției efective, ci și separarea produselor din soluția de catalizator. Utilizarea eficientă a recirculării atât a apei, cât și a acetilenei asigură nu numai utilizarea completă a materiilor prime, dar servește și la suprimarea reacțiilor secundare, crescând randamentul produsului țintă. Toate acestea fac ca procesul să fie destul de atractiv, dar sistemul catalitic extrem de toxic îl face nepromițător.

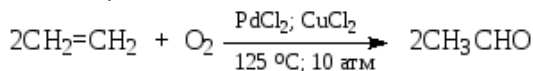
Menționăm că această metodă a dominat în producția de acetaldehidă până în anul 1960, în următorii zece ani a fost concursată de o altă metodă bazată pe dehidrogenarea etanolului pe un catalizator de cupru sau argint. După anul 1975, ambele au fost înlocuite de o

metodă extrem de simplă și ieftină, numită procesul Wacker, după numele companiei germane unde a fost dezvoltat.

În procesul Wacker, etilena este oxidată într-o soluție apoasă de acid clorhidric care conține cloruri de paladiu (II) și cupru (II). Reacțiile care apar în acest caz sunt descrise de următoarele ecuații:



Reacția sumară:



Hidratarea acetilenei în fază gazoasă se realizează la temperaturi de 350-400°C și în prezența catalizatorilor – H_3PO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, CdPO_4 . Acești catalizatori sunt mai ieftini decât în cazul precedent, dar mai puțin efectivi și necesită regenerare peste fiecare 100 ore de lucru. Procesul decurge în reactoare de tip coloană cu câteva straturi de catalizator. Pentru a minimaliza formarea produsului secundar (formarea de 2 butenal) se ia raportul C_2H_2 :abur (în volum) = 1:(7-10) la un grad de conversie de cca 40–50%.

La hidratarea în fază de vapori, îndepărtarea acetaldehidei pe măsura formării acesteia este imposibilă, iar acumularea ei în zona de reacție, crește probabilitatea reacțiilor secundare. Pentru a evita reacțiile secundare, este necesar să fie evitată supraîncălzirea locală, utilizarea excesului de vapori de apă, care contribuie la îndepărtarea acetaldehidei din sfera de reacție și ca procesul să se efectueze la un grad scăzut de conversie a acetilenei. Pentru evacuarea excesului de căldură între straturi de catalizator permanent circulă apa, care se încălzește și se evaporă.

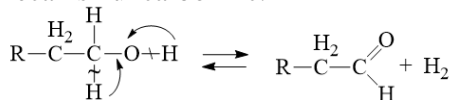
Acest procedeu nu a găsit o răspândire largă din cauza duratei de viață scurte a catalizatorului fără regenerare, a rezistenței sale mecanice scăzute și a toxicității (datorită prezenței cadmiului).

8.6. Dehidrogenarea și oxidarea alcoolilor

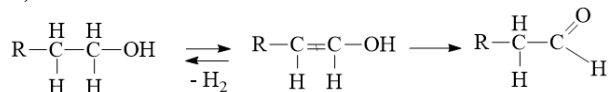
La dehidrogenarea alcoolilor se obțin aldehyde și cetone. La oxidarea alcoolilor primari se obțin aldehyde, care apoi ușor se oxidează până la acizi.

Pentru acest procedeu sunt propuse două mecanisme de dehidrogenare:

a) Mecanismul carbonilic:



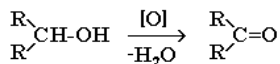
b) Mecanismul enolic:



Aceste mecanisme se realizează în prezența catalizatorilor. Reactivitatea alcoolilor în procesul de oxidare se micșorează în șirul:

$\text{CH}_3\text{OH} > \text{alcooli primari} > \text{alcooli secundari} > \text{alcooli terțiari}$.

La oxidarea alcoolilor secundari se obțin cetone:



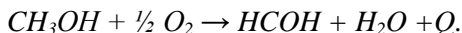
Procesul de dehidrogenare este un proces endoterm. Uneori, pentru fabricarea substanțelor, se folosește procesul de dehidrogenare în combinație cu oxidare.

De exemplu, *formaldehida* poate fi obținută prin două procedee separate:

- prin dehidrogenarea metanolului (procesul endoterm):



- prin oxidarea blândă a metanolului cu aer (procesul exoterm):



Fabricarea de formaldehidă pe scară largă se datorează utilizării acesteia pentru producerea de substanțe valoroase, în primul rând rășini de formaldehidă, care sunt utilizate în industria polimerilor: fenol-formaldehidă, uree-formaldehidă etc. Pentru aceasta se folosește peste 60% din totalul produs. Trebuie menționată utilizarea formaldehidei ca intermediar pentru producerea de izopren, hexametilentetramină (urotropină, se obține la interacțiunea formaldehidei cu amoniac), pentaeritritol și alte produse valoroase. La fel, formaldehida este o substanță uzuală în fabricarea echipamentelor sportive, a medicamentelor, a alimentelor, a încălțămintei, a componentelor pentru autovehicule, a hârtiei, a produselor textile etc. Directiva 76/768 CEE permite utilizarea formaldehidei ca conservant în cantitate de până la 0,1% în compoziția produselor cosmetice destinate igienei orale, și

până la 0,2% în alte preparate cosmetice. În farmacologie, preparatele care conțin până la 0,5% formaldehidă sunt folosite pentru a reduce transpirația fără restricții și numai atunci când se utilizează un unguent care conține 5% din această substanță, se recomandă să nu-l aplice pe pielea feței.

Analiza procedeelor conduce la concluzie, că este convenabil de îmbinat ambele procese. În acest caz se observă următoarele avantaje:

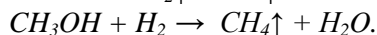
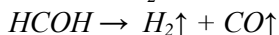
- căldura degajată la oxidarea metanolului se utilizează pentru a realiza procesul de dehidrogenare;
- se asigură căldura necesară pentru încălzirea materiei prime.

Pentru ca procesul să fie rentabil, cca 45% el este asigurat prin dehidrogenarea alcoolului și cca 55% – prin oxidarea acestuia.

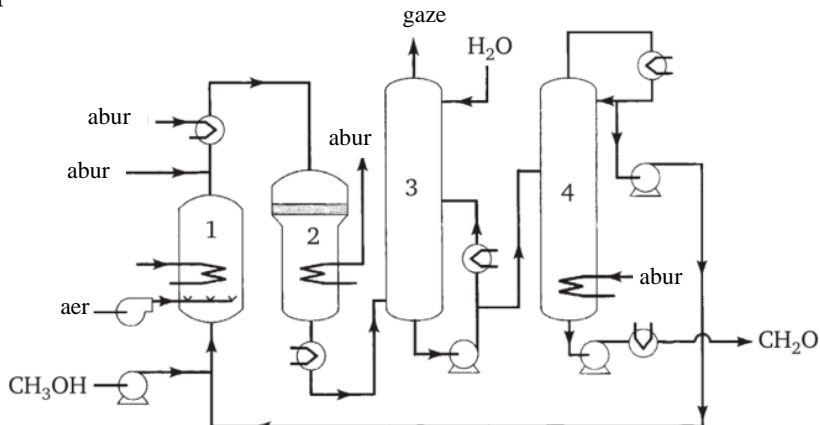
Condițiile procesului combinat:

- temperatura cca 500-600°C;
- catalizatorul – spirală sau site de Cu sau Ag;
- timpul de contact – cca 0,01-0,03 s.;
- randamentul – 80 -85%.

În rezultatul procesului se formează gaze reziduale:



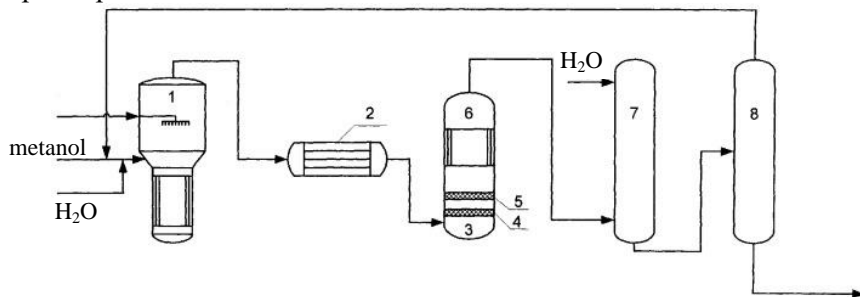
În acea parte a procesului ce ține de fabricarea formaldehidei prin oxidare. Schema instalației cu utilizarea catalizatorului de argint poate fi prezentată în felul următor.



Schema instalației pentru producerea formaldehidei pe un catalizator de argint: 1 – evaporator; 2 – reactor; 3 – absorbant; 4 – coloana de rectificare

Principiul de lucru. Metanolul și aerul sunt introduse în evaporatorul încălzit cu abur, la ieșirea căruia aburul este amestecat și încălzit suplimentar. Amestecul intră în reactor, trecând printr-un strat subțire (10-50 mm) de catalizator (argint metalic sub formă de granule sau plasă). La ieșirea din stratul catalitic, fluxul de produs este răcit rapid în generatorul de abur încorporat și trimis în coloana de absorbție pulverizată cu apă. O soluție de 42% de formaldehidă în apă cu metanol rezidual este evacuată din partea inferioară a coloanei. Amestecul este trimis într-o coloană de rectificare, unde metanolul nereacționat este separat și apoi reciclat. O soluție de formalină care conține până la 55% formaldehidă și mai puțin de 1% metanol este îndepărtată din partea inferioară a coloanei. Impuritățile de acid formic din produs sunt apoi îndepărtate folosind o rășină schimbătoare de ioni. Gazul rezidual din absorbant conține aproximativ 20% hidrogen și are o putere calorică brută de 2,4 MJ/m³. El este folosit pentru a genera abur și asigura căldura pentru cealaltă parte a instalației combinate.

În calitate de catalizatori ai procesului de dehidrogenare oxidativă se utilizează cuprul (sub formă de plasă sau așchii) și argintul depus pe piatră ponce.



Schema procesului de dehidrogenare oxidativă a metanolului:

1 – evaporator; 2 – încălzător; 3 – reactor; 4 – distribuitor;

5 – strat de catalizator; 6 – schimbător de căldură;

7 – absorber; 8 – coloana de rectificare

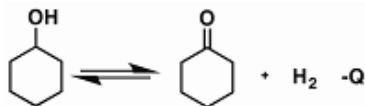
Principiul de lucru al instalației. Evaporatorul 1 este alimentat cu metanol proaspăt și returnat (în circulație), apă și aer. Într-un curent de aer la o temperatură de 68-72°C, amestecul apă-metanol se evaporă. Amestecul abur-aer, după ce a trecut de încălzitorul 2, intră în reactorul 3 la o temperatură de 110-130°C, trece prin distribuitorul 4, este distribuit uniform pe volumul reactorului și pe suprafața stratului de catalizator 5. Distribuitorul este un strat de garnitură inert de

50-500 mm grosime, turnat pe grătar. Elementele duzei au un diametru de 3-10 mm. În reactor are loc dehidrogenarea oxidativă a metanolului.

Apoi, amestecul de reacție intră într-un schimbător de căldură vertical cu carcasă și tub 6. În schimbătorul de căldură, amestecul de reacție este răcit până la o temperatură de 120-135°C și intră în absorberul 7, unde formaldehida și metanolul nereacționat sunt absorbite de apă. Gazele inerte și hidrogenul sunt îndepărtate din partea superioară a absorberului. Formaldehida este introdusă în coloana de rectificare 8 pentru separare. Din partea de jos a coloanei 8 se evacuează formaldehida demetanolizată cu un conținut de formaldehidă de 41-44% în greutate. Distilatul coloanei selectează metanolul, care revine în stadiul de dehidrogenare oxidativă.

Încă un exemplu al procesului de dehidrogenare a alcoolilor poate servi *dehidrogenarea etanolului* cu fabricarea *aldehidei acetice*. Acest procedeu se realizează la temperaturi de 250–300°C în prezența catalizatorului – cuprului cu adaos de amestec ce conține Co_2O_3 și Cr_2O_3 .

Un interes industrial reprezintă și procesul de oxidare a ciclohexanolului în ciclohexanonă:



Această reacție se realizează în tehnologia de fabricare a caprolactamului. Formarea ciclohexanonei decurge ca rezultatul dehidrogenării catalitice a ciclohexanolului în prezența amestecului de zinc și crom și aburului supraîncălzit la temperaturile de 350-400 °C. Reacția decurge cu absorbție de căldură și gradul de conversie ajunge la 70%.

8.7. Procedee de esterificare

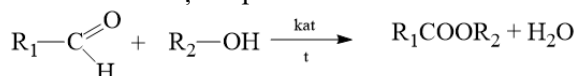
Esterii se utilizează foarte larg în calitate de solvenți (esterii superiori), esențe (esterii inferiori), plastifianți (agenții ce contribuie la creșterea plasticității sau/și elasticității polimerilor), în calitate de materie primă pentru fabricarea fibrelor esterice (esterii nesaturați), pentru sinteză fină (medicamente – acid acetilsalicilic, acid ascorbic, validol; odoranți – în parfumerie; pesticide), a sticlei organice din care apoi se fabrică sticla antiglonț de tip „pirex”, etc.

În principiu, procesele tehnologice pentru sinteza esterilor pot fi împărțite în două grupe principale:

- procese necatalitice sau omogen-catalitice în fază lichidă, în care reacția chimică este combinată cu procesul de separare;
- reacții catalitice eterogene în fază lichidă sau gazoasă, efectuate în dispozitive fără a fi combinate cu procese de separare.

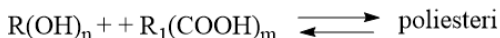
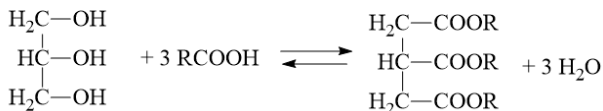
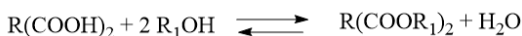
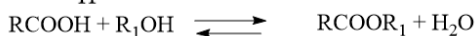
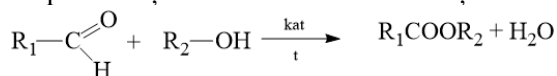
Procesele din primul grup sunt aplicate cel mai frecvent în tehnologia de esterificare.

Esența procesului de esterificare în mod clasic constă în interacțiunea dintre acid carboxilic și alcool cu formarea produsului derivat mai oxidat și a apei:

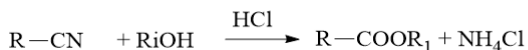
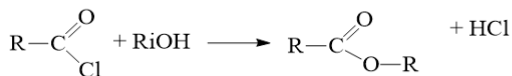
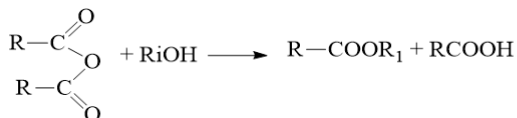


Reacțiile de esterificare pot fi realizate în diferite moduri:

- prin reacția reversibilă dintre acizi și alcooli:

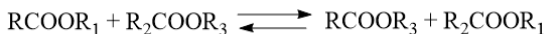


- prin interacțiunea dintre derivați funcționali ai acizilor și alcooli (echilibrul este deplăsat în dreapta):

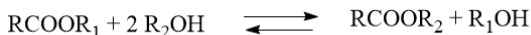


- în rezultatul reacțiilor de schimb, cu participarea unui ester:

- transesterificarea:



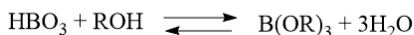
- alcooliza:



- acidoliza:



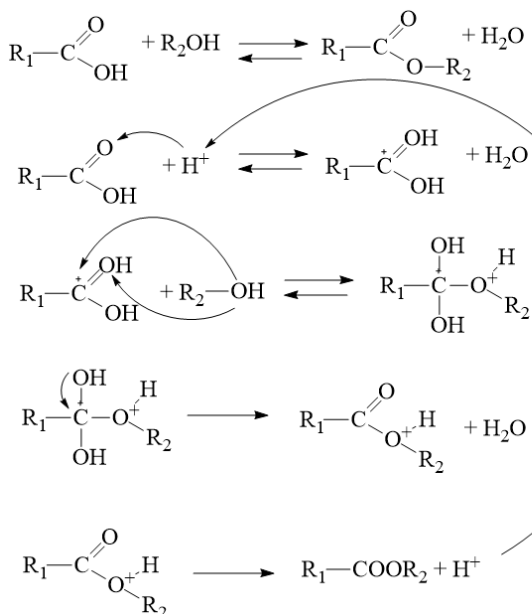
- obținerea esterilor anorganici (la fabricarea detergenților):



În realizarea procesului de esterificare se folosesc catalizatori – acizii anorganici, ioniții, săruri.

Printre procesele de esterificare se evidențiază două procedee tehnologice de bază.

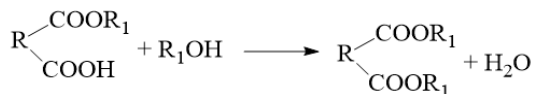
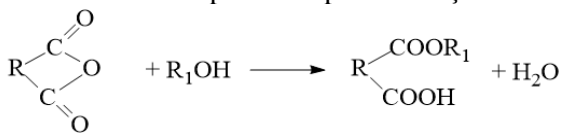
1. Esterificarea directă. Acest procedeu decurge după un mecanism bimolecular, reacțiile sunt reversibile și slab exoterme sau endoterme. Condiția de bază pentru realizarea procesului – mediul reacției slab acid. Mecanismul procesului include următoarele transformări:



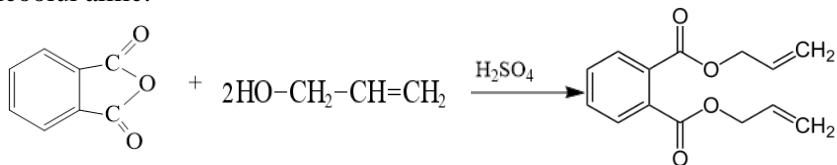
Problema principală în realizarea acestui proces constă în realizarea condițiilor pentru deplasarea echilibrului reacției în dreapta, spre formarea produselor finale. Pentru aceasta, se apelează la distilarea esterului format, la distilarea apei formate sau la utilizarea excesului unuia din reactanți.

Condițiile optime, ce contribuie la deplasarea echilibrului sunt excesul de alcool de 10-50% și temperatura mai mare. Dar, trebuie de ținut cont de aceea că creșterea temperaturii este limitată între 60-180°C. În acest procedeu se folosește catalizatorul de tip Lewis sau, cel mai des, acidul sulfuric, care se ia în raportul (0,1-1):100 față de masa reactantă.

2. Esterificarea alcoolilor cu anhidride ale acizilor dicarboxilici. Ca rezultat al acestui procedeu poate fi obținut sau monoester, sau diester:



Produsul de valoare al procesului de esterificare reprezintă dialilftalatul, care se obține la interacțiunea anhidridei maleice cu alcoolul alilic:



Produsul format este un monomer de valoare în fabricarea mai multor polimeri cu proprietăți specifice. Durata procesului poate fi redusă considerabil, dacă în amestec se adaugă toluenul și se menține coraportul *anhidridă:alcool=1:2,55*. În acest caz, durata procesului este de cca 8 ore, iar randamentul devine de 98%.

Esterii acizilor carboxilici dibazici și alcoolilor monohidroxicilici, precum și acizilor monobazici și alcoolilor polihidroxicilici, se obțin la scară industrială după aceeași schemă. De exemplu, etapele procesului de producere a sebacatului de diizooctil (DOS) (un excelent plastifiant

rezistent la frig pentru clorură de polivinil, cu eficiență de plastifiere ridicată și volatilitate scăzută. Are o rezistență bună la intemperii și performanță de izolare electrică și este adesea folosit în combinație cu ftalații. Este potrivit în special pentru material de sârmă și cablu rezistent la frig, piele artificială, folie, plăci, foi și alte produse) sunt următoarele.

1. *Esterificarea*. Se realizează într-un vid de 600-650 mm.c.m. la o temperatura la sfârșitul procesului de 140-150°C și durează 8 ore. După esterificare, alcoolul este distilat în vid la 150-165°C.

2. *Neutralizarea DOS brut*. DOS brut este introdus în neutralizator, apoi sub presiune din dozator se adaugă o soluție de sodă caustică de 0,6-1%. Amestecul se încălzește până la 80-90°C și se agită până la separarea completă a componentelor. Dacă indicele de aciditate este mai mare de 0,2, neutralizarea se repetă. După neutralizare și decantare, stratul apos și emulsia se separă, iar esterul este trecut pentru spălare.

3. *Spălarea și depozitarea*. Esterul și apa încălzite la 60-80°C sunt încărcate în agitator, amestecul este agitat timp de 30 de min., iar apoi este lăsat să se stabilizeze timp de 1-2 ore, după ce apa se scurge. Se repetă spălarea până se ajunge la o reacție neutrală a soluției; amestecul se lasă în repaos timp de 3-4 ore pentru a separa complet apa, după care esterul este transferat în depozit.

8.8. Întrebări de autoevaluare

1. Analizați eficiența agenților de oxidare.
2. În ce cazuri particulare se folosesc diferite tipuri de oxidanți?
3. Cum se clasifică procesele de oxidare?
4. Care sunt particularitățile de oxidare a alcanilor?
5. Analizați prioritățile tehnologiilor de oxidare a etilenei.
6. Prezentați schema tehnologică de fabricare a acidului tereftalic.
7. Care sunt particularitățile de fabricare a fenolului.
8. Indicați aspecte de protecție a mediului și de reciclare a produselor în procesele de oxidare.
9. Prezentați regulile de securitate în cazul aplicării procedurii de oxidare.
10. Descrieți tehnologiile de oxidare a acetilenei.
11. Argumentați îmbinarea diferitelor procedee la oxidarea alcoolilor.
12. Prezentați exemple ale tehnologiilor de esterificare.

Tema nr. 9. Tehnologiile de fabricare a compușilor halogenați

9.1. Legitățile de bază ale procesului de halogenare

Halogenarea reprezintă unul din cele mai importante procese în TCO. Ca rezultat al procedurii se obțin mai multe produse valoroase, printre care se evidențiază următoarele:

- *substanțele clororganice*, care reprezintă o materie primă secundară importantă (1,2-diclorețan, alchilclorurile etc.);
- *monomerii clor- și fluororganici* (clorura de vinil, tetrafluorețilena etc.);
- *solvenții clor- și fluororganici* (diclormetan, tetraclormetan, tri- și tetraclorețilena etc.);
- *pesticidele clor- și bromorganice*;
- *clor- și fluorderivații*, care se folosesc în industrie în calitate de agenți de răcire (freonii);
- *substanțele ce se folosesc în medicină* (cloral, cloretanul etc.);
- *substanțe plastifiante* etc.

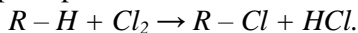
Halogenarea reprezintă un proces de interacțiune a substanței organice cu agentul de halogenare și formarea produsului *mono* sau *polihalogenat*. Derivații halogenați reprezintă un grup de substanțe foarte importante, deoarece se folosesc în calitate de solvenți, agenți frigorifici, detergenți, insecticide, fungicide, plastifianți, ca materie primă pentru fabricarea polimerilor etc.

Halogenarea hidrocarburilor decurge prin reacții de adăuție sau substituție și depinde de saturația hidrocarbunii. Pe lângă interacțiunea substanțelor organice cu halogenii, există și alte procedee specifice care duc la formarea derivaților halogenați. Printre acestea se enumeră procedee speciale de halogenare prin halogenare oxidativă, dehidrohalogenare, halogenoliza, hipohalogenarea, piroliza și altele.

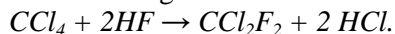
În general, halogenderivații pot fi obținuți prin trei căi principale:

- *Halogenare prin substituție.*

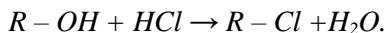
Cel mai des se substituie atomii de hidrogen din substratul ce se supune procedurii:



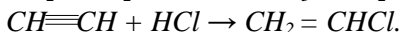
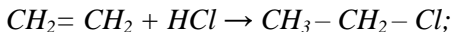
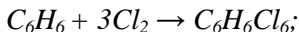
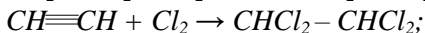
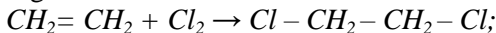
Uneori se procedează la substituția atomului unui halogen cu un atom de alt halogen mai activ:



Un alt procedeu de substituție reprezintă substituția grupei OH-:

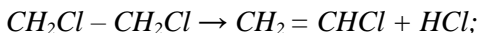


- Halogenarea aditivă se realizează în cazul prezenței în moleculă a legăturilor duble, triple sau a inelului aromatic. În acest caz la molecula de hidrocarbură poate să adăuneze halogenul sau compusul său cu hidrogen:



- Descompunerea clorderivaților. Acest fenomen se realizează prin:

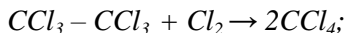
- dehidroclorurare:



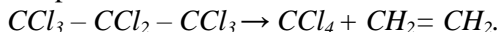
- declorurare:



- cloroliză:



- piroliză:



Datorită reactivității și proprietăților chimice diferite, la halogenare directă participă clorul și bromul, iar fluorul și iodul sunt agenți de halogenare indirectă. Dintre halogeni cel mai frecvent se folosește pentru astfel de procedee clorul, cu formarea produselor ce posedă proprietăți de solvent, colorant, pesticid, monomer pentru fabricarea polimerilor. Un alt agent de halogenare reprezintă acidul clorhidric, care participă în procedee de adiție sau în halogenările speciale.

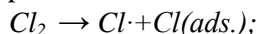
Pentru procesele de halogenare sunt caracteristice următoarele particularități de bază.

1. Reacțiile de halogenare sunt puternic exoterme și, ca urmare, în timpul procesului trebuie de aplicat procedee de evacuare a căldurii.

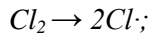
2. Mecanismul halogenării alcanilor inferiori decurge la temperaturi înalte după un mecanism radicalic, care presupune cele trei etape clasice de inițiere, propagare și întrerupere a lanțului.

Inițierea lanțului poate fi realizată prin trei căi:

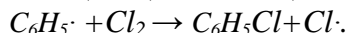
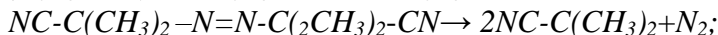
a) cu participarea la inițiere a pereților reactorului sau a umpluturii:



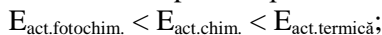
b) prin adsorbția cuantei de energie (inițierea fotochimică):



c) inițierea chimică, care poate fi realizată în prezența compușilor capabili să formeze radicali liberi (R) la temperaturi mari. Pentru aceasta, frecvent, se folosește peroxidul de benzoil sau azodiizobutironitril:

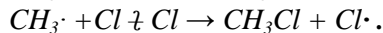
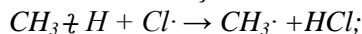


Din punct de vedere energetic, eficiența metodelor de inițiere a radicalilor de $Cl\cdot$ poate fi prezentată prin următorul șir:

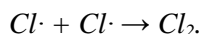
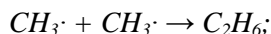
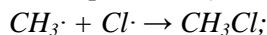


Valorile energetice ale activării chimice sunt cele mai potrivite fiindcă în acest caz construcția reactoarelor este mai simplă decât în cazul activării fotochimice sau termice.

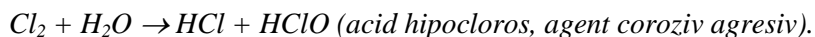
Promovarea lanțului:



Înteruperea lanțului:



La realizarea procesului de clorurare, trebuie de respectat cu strictețe cerințele față de materia primă și aparatajul utilizat. De exemplu, clorul trebuie să fie fără adaosul de apă, care sporește procesul de coroziune:



Halogenii liberi provoacă coroziunea severă a echipamentelor din oțel, chiar dacă conțin și o urmă de umiditate. De aceea materialul din care este confecționat aparatajul trebuie să posede proprietăți anticorozive. Pentru procesele de fluorurare se utilizează cuprul, nichelul sau un aliaj de cupru și nichel. În timpul clorării sau bromării, corpul de oțel este protejat cu plumb, smalț și materiale ceramice, se folosește sticlă, grafit, iar la fabricarea țevilor se folosește plumb. Pentru a reduce coroziunea, trebuie de utilizat reactivi cât mai uscați posibil.

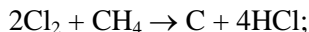
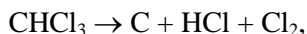
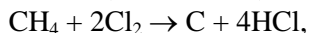
Procedeele de bază ale halogenării constituie clorurarea metanului și alcanilor medii și superiori, fabricarea 1,2-dicloretanului prin clorurarea alchenelor, halogenarea acizilor carboxilici saturați, fabricarea freonilor, halogenarea arenelor, fabricarea clorurii de vinil, epiclorhidrinei și altele.

9.2. Clorurarea metanului, alcanilor medii și superiori

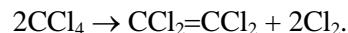
Clorurarea directă a metanului

Metanul este clorurat în mod direct cu clorul molecular la temperaturi înalte, mecanismul procesului fiind cel radicalic în lanț. Pentru a evita descompunerea produsului dorit, temperaturile în reactor nu trebuie să depășească 530-550°C. În cazul aplicării procedeeului termocatalitic, valorile termice sunt și mai mici și constituie 350-400°C. În cazul clorurării metanului, nu se obține un singur produs, ci un amestec format din toți patru derivați clorurați (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4). Ponderea fiecărui derivat clorurat în amestec depinde de raporturile molare dintre metan și clor. Pentru obținerea produsului dorit, se apelează la diferite proporții molare $\text{CH}_4:\text{Cl}_2$. De exemplu, în cazul raportului molar $\text{CH}_4:\text{Cl}_2=1:2$, se obține un amestec de CH_3Cl , CH_2Cl_2 și CHCl_3 , iar dacă acesta va fi de 2:1, se va forma un amestec de CHCl_3 și CCl_4 . În astfel de procedeu pot avea loc și reacții secundare:

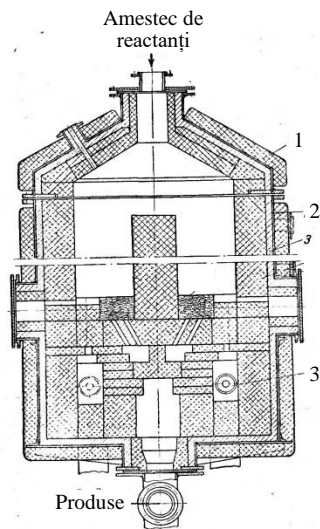
- clorurarea destructivă cu formarea negrului de fum (a carbonului):



- clorurarea cu formarea omologilor superiori:



Procesul decurge în reactor care reprezintă un aparat cilindric vertical, ce este izolat cu azbest. În partea inferioară a reactorului se află cuptorul cu arzătoare pentru a asigura arderea gazului până la atingerea temperaturilor necesare pentru realizarea procesului. După încălzirea



Reactor de clorurare termică a metanului: 1 – izolarea cu azbest; 2 – reactorul din oțel; 3 – arzătoarele

instalației, din partea superioară se introduce amestec de reactanți. Încălzirea reactorului se realizează numai pentru inițierea procesului și mai departe reacția exotermă de clorurare decurge în regimul autoterm.

Din cauza formării unui amestec de produse clorurate, rezultă o selectivitate scăzută a procesului, ceea ce constituie un dezavantaj principal al acestuia.

Clorderivații obținuți se utilizează pe larg în diverse domenii:

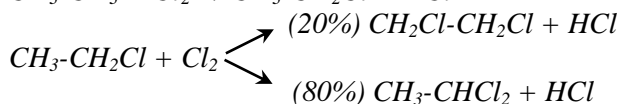
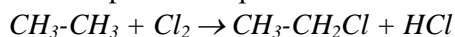
- *clorura de metil* (CH_3Cl) servește ca materie primă la fabricarea metilcelulozei, tetrametilatului de plumb (antidetectorului), este un solvent potrivit la fabricarea cauciucului sintetic;
- *clorura de metilen* (CH_2Cl_2) are un efect narcotic slab pronunțat, nu se hidrolizează și foarte greu arde. Este un solvent foarte bun pentru grăsimi, uleiuri și cauciuc;
- *triclormetanul sau cloroformul* (CHCl_3) se amestecă bine cu alcool și eter, este un solvent bun, dar are un efect narcotic puternic pronunțat. Se folosește în calitate de materie primă la fabricarea freonilor și a teflonului. În prezența luminii interacționează cu oxigenul și formează fosgenul (COCl_2), care reprezintă un gaz cu proprietăți foarte toxice:
$$\text{CHCl}_3 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{COCl}_2 + \text{HCl};$$
- *tetraclormetanul* (CCl_4) se utilizează în calitate de materie primă la fabricarea freonilor, este un solvent perfect și arde foarte greu. La fel, se folosește pentru obținerea rășinilor, în calitate de umplutură pentru rezervoarele de stingere a incendiilor.

Clorurarea directă a alcanilor medii și superiori

Astfel de procedeu se realizează în faza lichidă a hidrocarburii prin care se barbotează clorul. Pentru eficiența procesului, alcanul respectiv să ia în exces și în acest caz produsul se acumulează în lichidul de reactive și densitatea lichidului la sfârșitul reacției devine mai mare. De aceea gradul de conversie se controlează după acest parametru.

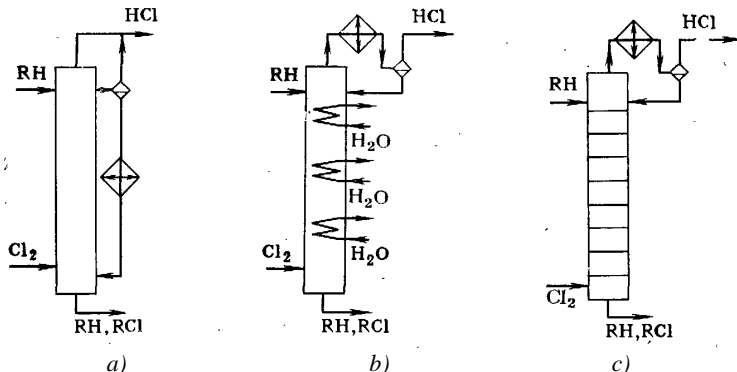
Prin această metodă se obține, de exemplu, 1,1,1-triclorețanul (CHCl_3 , metilcloroform), care se folosește frecvent în calitate de solvent, pentaclorețanul, hexaclorețanul, freonii.

Schema procesului poate fi redată în felul următor:



Din punct de vedere tehnologic, există câteva tipuri de reactoare pentru clorurare în faza lichidă.

Primul tip de reactoare (a) este destinat pentru realizarea proceselor discontinue și este prezentat de o coloană de barbotare cu răcire din exterior.



*Tipuri de reactoare pentru clorurarea directă în fază lichidă:
a – reactor pentru procese discontinue cu răcire din exterior;
b – reactor pentru procese discontinue cu răcire din interior;
c – reactor pentru procese discontinue cu răcire prin evaporare*

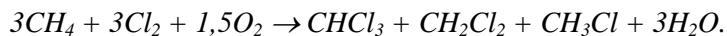
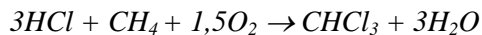
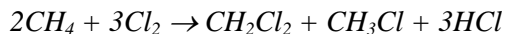
În acest caz, circulația masei reactante prin refrigerent poate fi realizată cu ajutorul pompei sau prin circulație naturală, care se asigură prin formarea diferenței de densitate între amestecul reactant lichid cu bule de gaze mai fierbinte din interiorul coloanei și reactantul lichid și fără bule de gaze mai rece în conturul de circulație. În acest tip de reactoare se obțin policlorparafine. Excesul de energie se evacuează cu ajutorul evaporării solventului, care se condensează și este recirculat în reactor.

Cel de-al doilea tip de reactor reprezintă instalația pentru realizarea proceselor cu răcire din interior (b). În atare caz, deseori se folosește condensatorul invers. În acest tip de reactoare lichidul și gazul se mișcă contracurent.

Reactoarele cu răcire prin evaporare (c) se folosesc în cazuri de fabricare a clorderivaților cu temperaturi de fierbere mai scăzute (1,1- și 1,2-diclorețan). În acest caz, răcirea în interiorul reactorului este inutilă și pentru răcire se folosește un refrigerent descendent.

Tehnologia clorurării în fază gazoasă include câteva etape de bază, printre care se enumeră condiționarea materiei prime, clorurarea

În general, în tehnologia organică de bază, având în vedere rentabilitatea economică, se aplică combinarea clorurării cu oxiclорurarea, căci în acest caz clorul este utilizat integral:



În acest caz, clorul se utilizează integral, fără a se mai obține clorura de hidrogen, care este un produs rezidual.

9.3. Fabricarea freonilor

Freonii (este o denumire comercială înregistrată a firmei DuPont), sau agenții frigorifici – reprezintă un grup de substanțe care au proprietatea de a vaporiza la temperaturi foarte joase.

Freonii au fost obținuți pentru prima dată în anul 1931 în cadrul uzinei chimice a concernului DuPont din SUA (în cadrul acestui concern au fost inventate așa materiale chimice utile ca celofanul, teflonul, nailonul, lykra și altele). Proprietățile utile ale freonilor ideal se îmbină cu proprietățile fizico-chimice ale acestora, deoarece sunt neinflamabili, neexplozivi, nu posedă proprietăți corozive, pot fi ușor sintetizați și sunt ieftini. Freonii sunt utilizați în aparate de aer condiționat, frigider, pompe de căldură, climă auto, unele sisteme de stingere a incendiilor. La fel, freonii sunt materie primă pentru obținerea politetrafluoretenei (teflonului). Din punct de vedere chimic, freonii sunt derivați polihalogenați ai metanului și etanului, care conțin fluor, și, în majoritatea cazurilor, clor sau brom.

La marcarea freonilor se folosește litera *R* și literele *x*, *y*, *z* care indică cantitatea de diferiți atomi în moleculă, unde:

x – este numărul atomilor de C-1;

y – numărul atomilor de H+1;

z – numărul atomilor de F.

De exemplu:

- freon *R-113* înseamnă că molecula acestuia conține doi atomi de carbon (*x*=1), nu conține atomi de hidrogen (*y*=0) și trei atomi de fluor (*z*=3). Prin urmare, formula chimică a substanței este C₂Cl₃F₃ (CCl₂F-CClF₂, *t*_{vaporizare} = + 47,5°C);

- freon *R-114* are doi atomi de carbon, nu conține atomi de hidrogen, conține patru atomi de fluor și are formula $C_2Cl_2F_4$ ($CClF_2-CClF_2$, $t_{\text{vaporizare}} = + 3,5^\circ\text{C}$).

Specificul procesului de obținere a freonilor constă în reactivitatea înaltă a fluorului.

Fluorurarea alcanilor poate fi realizată pe cale directă sau pe cale indirectă.

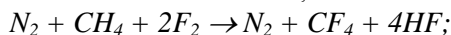
În cazul *fluorurării directe* – cel mai frecvent se aplică două procedee. Primul constă în interacțiunea alcanului cu fluor, iar cel de-al doilea – reacția dintre alcani și fluoruri metalice.

În cazul *interacțiunii dintre alcani și fluor* – specificul procesului constă în aceea că reacția este foarte exotermă și necesită controlul permanent al temperaturii. Pentru aceasta mediul de reacție se diluează cu gaze inerte, de exemplu, cu azot, în raportul molar $F_2:N_2=2:1$. O altă metodă aplicată constă în utilizarea reactoarelor cu umplutură metalică (site) care poate absorbi căldura degajată, de exemplu, site de Cu.

Tehnologia cuprinde trei etape:

- *pregătirea materiei prime*. În acest caz, azotul se barbotează în evaporator printr-un strat de hidrocarbură și se satură cu vaporii de hidrocarbură;

- *procedeul chimic* în cadrul căruia amestecul format se transportă în reactor unde are loc reacția chimică:

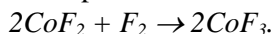


- *evacuarea și separarea produselor*. Pentru aceasta, după ieșire din reactor, produsele trec printr-un absorber, care este umplut cu bile de NaF, care adăunează HF (acid) format.

Dacă fluorurarea se realizează prin *reacția directă dintre alcani și fluoruri metalice* (CoF_3 , MnF_3), atunci procesul necesită condiții mai puțin specifice, deoarece se elimină mai puțină energie, și, de aceea, acest procedeu se folosește mai des și decurge în două etape. La prima etapă are loc realizarea reacției chimice:



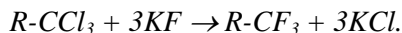
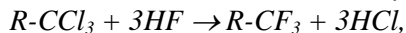
La etapa a doua are loc regenerarea agentului de fluorurare:



Prin urmare, căldura totală de reacție dintre hidrocarbură și fluor este distribuită în două etape, ceea ce facilitează construcția utilajelor folosite.

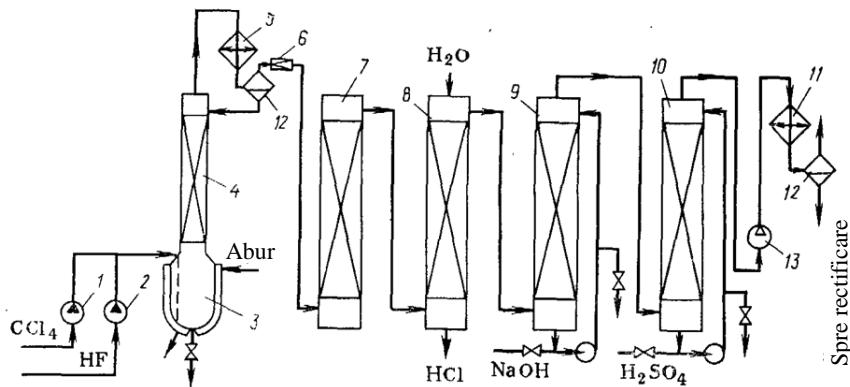
Fluorurarea indirectă deseori se desfășoară după două tehnologii de bază.

Prima constă în fluorurarea clorderivaților alcanici cu acid fluorhidric. Sub acțiunea acidului fluorhidric și a sărurilor sale cu metale cu grad de oxidare normal (AgF , HgF_2 , SbF_3) prin procedeul de substituție a clorderivaților se desfășoară următoarele reacții:



În cazul fabricării freonului *R-012*, care este unul dintre cei mai utilizați, în calitate de materie primă se folosește tetraclormetanul și HF deshidratat. Procesul are un caracter catalitic și decurge în prezența halogenurilor de stibiu. Conversia maximă se înregistrează la temperaturile de cca 100°C și presiunea de cca 30 atm. care asigură menținerea mediului de reacție în stare lichidă și oferă posibilitate pentru evacuarea produsului pe măsura formării acestuia.

Tetraclormetanul și acidul fluorhidric lichid sunt alimentate sub presiune de pompele 1 și 2 în reactorul 3, unde se află catalizatorul lichid (un amestec de cloruri și fluoruri de stibiu tri- și pentavalent, diluate cu reactivii inițiali și un produs nefluorurat). Tot în reactor, periodic, în porții mici, este furnizat clor.



Schema tehnologică de fabricare a freonului R-012:

1, 2 – pompe; 3 – reactor; 4 – coloana de reflux; 5 – condensatorul de reflux;

6 – supapa de accelerație; 7 – turnul de purificare;

8, 9 – scrubere; 10 – coloana de uscare; 11 – frigider;

12 – separator de gaze; 13 – compresor

Reactorul este prezentat de un aparat din oțel cu o acoperire anticorozivă, echipat cu o manta de abur, o coloană de reflux 4 și un condensator de reflux 5. Hidrogenul clorurat rezultat transportă cu sine

vaporii organici și fluorura de hidrogen. În coloana 4, vaporii sunt refluxați cu tetraclorură de carbon și monofluortriclormetan, care revin în reactor. Pentru a crea reflux, o parte din vaporii de difluordiclorometan este condensată în condensatorul 5 și returnată în coloana 4 pentru irigare.

Amestecul gazos care părăsește condensatorul 5 conține, în principal, acid clorhidric și difluordiclorometan cu un amestec de monofluortriclormetan, monoclorotrifluormetan și acid fluorhidric. După reducerea presiunii la aproape atmosferică în supapa de accelerație 6, acidul fluorhidric este separat în turnul 7, umplut cu bucăți de fluorură de potasiu. Acesta din urmă reacționează cu acidul fluorhidric pentru a forma KHF_2 , care poate fi folosit pentru a produce fluor prin electroliză. În schema tehnologică este prezentată cea mai simplă purificare, care se realizează prin absorbție cu apă în exces în scrublerul 8 și soluții de baze alcaline în scrublerul 9. Uscarea gazului rămas poate fi efectuată cu acid sulfuric concentrat care circulă în coloana 10.

Pentru a separa derivații de fluor-cloralcani, se utilizează distilarea la temperatură joasă. Vaporii sunt comprimați de compresorul 13 la o presiune de 1,0-1,2 MPa și răciți cu saramură în frigider 11 până la (-10) – (-15) °C. Condensatul rezultat intră în instalația de separare, care este prezentată de mai multe coloane de distilare. Frațiunea ușoară constă din monoclorotrifluormetan (cu un mic amestec de difluordiclorometan), care este un produs secundar al procesului. Reziduu greu după distilare conține monofluortriclormetan, care este returnat în reactor. Frațiunea țintă de freon *R-012* este obținută sub presiune în formă lichidă. Pentru a fi folosit ca agent frigorific, acesta trebuie să fie uscat suplimentar – prin înghețarea și eliminarea gheții sau prin tratarea cu adsorbanți solizi, cum ar fi zeoliții.

9.4. Fabricarea clorurii de vinil

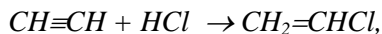
Clorura de vinil reprezintă materia primă pentru fabricarea policlorurii de vinil (PVC, un produs termoplastic). Policlorura de vinil este al treilea cel mai produs material plastic, după polietilenă și polipropilenă. PVC-ul se utilizează în domeniul construcțiilor, datorită eficienței ridicate, în comparație cu materialele tradiționale (cupru, fier, lemn). Din PVC se confecționează țevi și profiluri foarte flexibile și rezistente, ce permit o manevrare ușoară. Pe lângă realizarea țevilor și

profilelor, utilizate în construcții, PVC-ul este folosit și în industria textilă, pentru realizarea izolării cablurilor electrice, produse de tapiserie și în multe alte aplicații, fiind o alternativă eficientă la folosirea cauciucului.

Fabricarea clorurii de vinil este asigurată prin hidroclorurarea acetilenei, prin dehidroclorurarea 1,2-diclorețanului sau prin procedeu mai performant care presupune utilizarea hidrogenului clorurat pentru sinteza diclorețanului.

Hidroclorurarea acetilenei poate fi realizată în faza lichidă sau în faza de vapori.

Chimismul procesului poate fi redat cu ajutorul următoarelor reacții chimice:

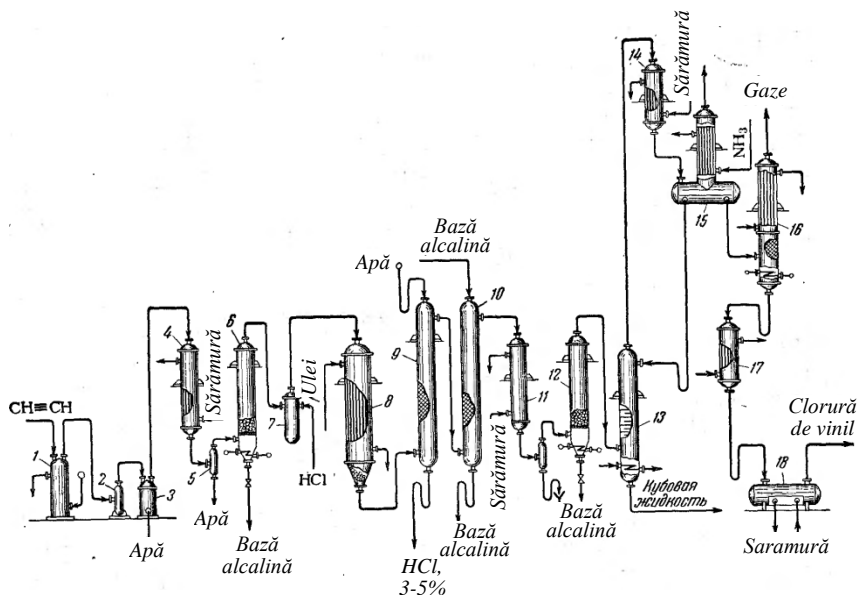


Procedeu ce decurge în faza lichidă constă în barbotarea amestecului de acetilenă și a hidrogenului clorurat, care este încălzit până la 60°C, prin soluție de clorură de cupru și a clorurii de amoniu în 12-15% soluție de acid clorhidric. Clorura de vinil formată, împreună cu acetilena, aburii de apă și clorura de hidrogen neconvertiți se trece într-un scrubler care este irigat cu apă pentru înlăturarea hidrogenului clorurat. Apoi amestecul este prelucrat cu soluție rece de clorură de calciu pentru condensarea aburilor de apă. După uscarea finală a gazelor cu clorura de calciu solidă, clorura de vinil este condensată prin răcirea amestecului până la -20°C, iar acetilena din amestec se întoarce în reactor.

Mai avantajos este procedeu de hidroclorurare a acetilenei în fază gazoasă, un proces catalitic în care în calitate de catalizator se folosește clorura de mercur, care posedă proprietăți foarte toxice.

În general, pentru a obține clorura de vinil, trebuie de respectat două condiții de bază – mediul de reacție și catalizatorii selectivi, care accelerează numai prima etapă (săruri ale Cu (II) în cazul procedurii în faza lichidă și HgCl₂ în cazul reacției în faza de vapori). Pentru decurgerea procesului în faza de vapori, schema tehnologică prevede mai multe etape de realizare a acestuia.

Acetilena concentrată (97-99%) și purificată de adaosuri nocive cu ajutorul pompei 2 se introduce sub presiune în sistemul de fabricație unde se răcește până la 3-5°C în frigiderul 4 cu saramură care circulă prin spațiul dintre conducte.



Schema de fabricare a clorurii de vinil prin hidroclorurarea acetilenei în faza de vapori: 1 – obturatorul hidraulic; 2 – pompă; 3 – separator de apă; 4, 11, 17 – frigidere; 5 – separator; 6, 12 – uscătoare; 7 – amestecătorul; 8 – aparat de contact tubular; 9, 10 – scrubere; 13 – coloana de distilare cu talere; 14 – condensator; 15 – aparat de eliminare a gazelor; 16 – coloana de purificare; 18 – colectorul de clorură de vinil

După separarea apei condensate în separatorul 5, acetilena se trece în aparatul 6, umplut cu bază alcalină solidă, unde are loc uscarea finală a acestuia. Acetilena uscată se amestecă în 7 cu hidrogenul clorurat uscat. Amestecul gazos se introduce în aparatul de contact tubular 8, care este preîncălzit până la 110-120°C cu ajutorul uleiului ce circulă prin spațiul dintre conducte. Reacția de formare a clorurii de vinil decurge cu eliminarea căldurii și excesul acesteia se elimină din sistem cu ajutorul apei sau uleiului, care circulă prin spațiul dintre conducte în reactorul de contact 8. Pe lângă reacția chimică de bază, în acest reactor decurg și reacții auxiliare, principala fiind cea de formare a 1,1-diclorethanului. În afară de aceasta, la hidratarea acetilenei se obține acetaldehida, de aceea amestecul format în 8 este compus din clorură de vinil (cca 93%),

clorură de hidrogen (cca 5%), acetilenă (cca 0,5%), 1,1-diclorețan (0,3%), acetaldehidă (0,3%). Pentru separarea din acest amestec a clorurii de hidrogen, el se trece în scrublerul 9, confecționat din oțel. Apoi în scrublerul 10, care este irigat cu soluție de bază alcalină de 40%, are loc eliminarea din gaze a dioxidului de carbon.

După spălarea alcalină, gazul de contact se răcește în frigiderul 11 până la -10°C și cantitatea principală de apă prezentă în el se congelează și rămâne în vasul de răcire. Pentru uscarea finală a gazului, acesta se trece în uscătorul 12, care este umplut cu o bază alcalină solidă. După ce aceasta trece în forma lichidă prin absorbția apei rămase, soluția formată periodic se evacuează prin partea inferioară a dispozitivului și apoi se folosește pentru irigarea gazului în scrublerul 10. În uscătorul 12 are loc uscarea totală a gazului format și înlăturarea cantităților considerabile de acetaldehidă. Pentru înlăturarea totală a acetaldehidei, precum și a diclorețanului, produsul este supus distilării în coloana cu talere 13, care este stropită cu clorura de vinil lichidă, răcită până la -30°C .

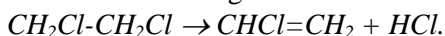
După evacuarea din 13, clorura de vinil se condensează în 14, care se irigă cu saramură ce are temperatura de -35°C și apoi se scurge în partea inferioară a 15. Partea superioară a acestuia reprezintă o coloană-refrigerent, care se răcește cu amoniac la temperatura de -55°C . Ca urmare, din amestec se separă acetilena și gazele inerte. Din partea inferioară a aparatului o parte din clorura de vinil lichidă se folosește pentru irigarea coloanei 13, iar partea principală se scurge în coloana 16 pentru purificarea finală de eliminare a acetilenei. Partea inferioară a coloanei 16 reprezintă un refrigerent și 1-5% de acetilenă remanentă eliminată la distilare se întoarce în 13, iar din partea inferioară a coloanei 16 se scurge clorura de vinil pură.

Pentru fabricarea prin această metodă a 1000 kg de clorură de vinil cu puritatea de 100%, se consumă cca 450 kg de acetilenă, 670 kg de clorură de hidrogen și 0,2-0,5 kg de clorură de mercur.

Printre avantajele acestui procedeu se enumeră modul continuu de desfășurare, gradul înalt de conversie și aparatul relativ simplu.

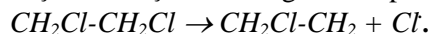
Fabricarea clorurii de vinil prin dehidroclorurarea 1,2-diclorețanului poate fi realizată pe cale termică (prin piroliză) sau prin prelucrare alcalină.

În cazul aplicării procedurii de piroliză a 1,2-diclorețanului, procesul chimic decurge conform schemei:

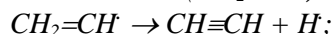
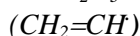
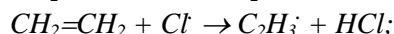
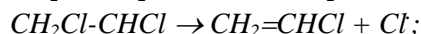
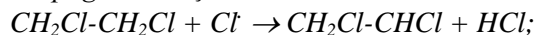


Piroliza 1,2-diclorețanului este un proces endoterm, radicalic în lanț. Etapele procesului includ cele trei etape clasice – inițierea, promovarea și întreruperea lanțului radicalic.

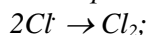
Inițierea lanțului decurge la temperaturile de 400-450°C:



Propagarea lanțului:



Întreruperea lanțului:



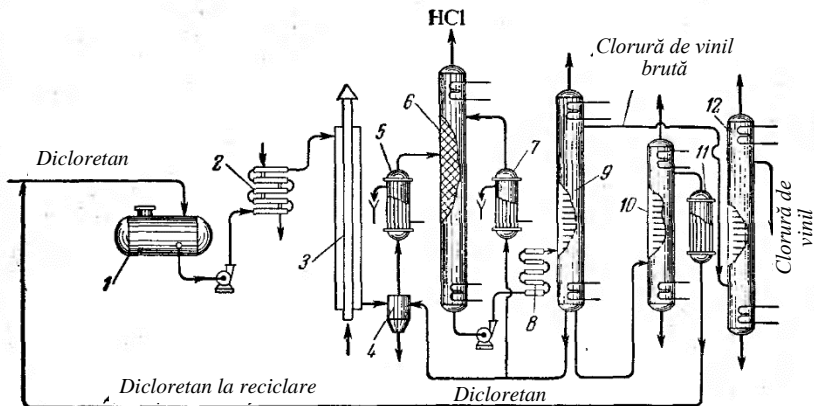
reacții cu inhibitori (tioli, fenoli);

adsorbția atomilor de Cl pe pereții vasului.

La desfășurarea procesului conform schemei tehnologice prezentate mai jos, vaporii de diclorețan cu o puritate avansată (99,9%) la temperatura de 480-500°C se trec prin reactor care este încălzit cu arzător de gaz.

Produsele gazoase ale reacției, care conțin cca 37,5% clorură de vinil, 40,8% clorură de hidrogen, 20,5% diclorețan nereacționat și 1,2% alte produse, trec prin aparatul de înlăturare a gudronului și apoi se răcesc în frigiderul tubular, unde are loc condensarea vaporilor de diclorețan. După aceasta, produsele reacției pătrund în absorber, care este irigat cu diclorețan. Procesul de sorbție a clorurii de vinil de către diclorețan se realizează sub presiune de 1,5 atm. Diclorețanul cu clorura de vinil absorbită trece prin coloană pentru separarea produsului principal, iar prin partea inferioară a coloanei se evacuează diclorețanul, din care o parte se consumă pentru irigarea absorberului și în aparatul de eliminare a gudronului.

Cealaltă parte de diclorețan se supune rectificării pentru a elimina din el impuritățile. Din coloana de rectificare diclorețanul este reintors în procesul de fabricație.



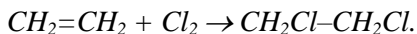
Schema tehnologică de fabricare a clorurii de vinil prin piroliza diclorețanului: 1 – colectorul de diclorețan; evaporator; 3 – cuptor; 4 – separator de gudron; 5, 7 – frigidere; 6 – coloana de absorbție; 8 – încălzitor; 9 – coloana de evaporare; 10, 12 – coloane de rectificare; 11 – condensator

Clorura de vinil din coloană este îndreptată la rectificare. Ca rezultat, se înregistrează o conversie de 70% a diclorețanului.

Astfel de procedeu este avantajos din punct de vedere economic, deoarece nu necesită cheltuieli suplimentare pentru utilizarea reagenților suplimentari (alcooli, baze alcaline etc.) și, ca urmare, este utilizat mai frecvent în industria chimică.

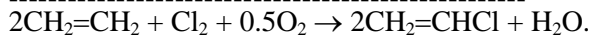
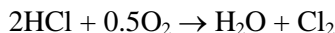
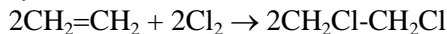
Fabricarea clorurii de vinil cu utilizarea HCl pentru sinteza diclorețanului reprezintă un procedeu foarte rentabil și convenabil, deoarece în urma procesului se obține un singur produs – clorura de vinil.

În acest caz, diclorețanul se obține prin combinarea celor două procese. O parte de diclorețan se obține prin clorurarea directă a etanului în faza lichidă:

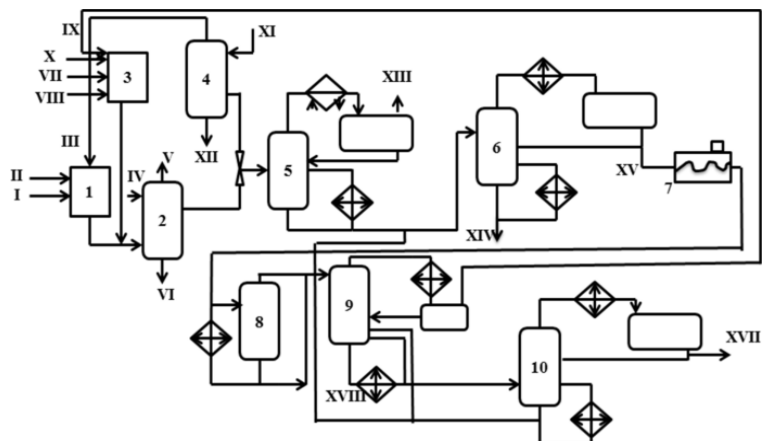


Cealaltă parte a diclorețanului se fabrică cu aplicarea reacției de clorurare oxidativă. Pentru aceasta, clorura de hidrogen, care se obține la cracarea diclorețanului, se amestecă cu oxigenul și etilena. Procesul

este catalitic și se realizează în prezența clorurii de cupru conform reacțiilor:



Conform schemei tehnologice elaborate de firma *Monsayto*, amestecul de etilenă (fluxul I), clor (fluxul II) și gaze reciclate (fluxul III) se introduce în reactorul de clorurare directă 1, în care clorurarea etilenei se realizează în dicloretanul lichid.



Schema tehnologică de fabricare a clorurii de vinil prin metoda combinată: 1 – reactorul de clorurare directă a etilenei; 2, 4, – coloane de spălare; 3 – reactorul de oxiclорurare a etilenei cu amestec de HCl și aer sau oxigen; 5, 6, 10 – coloane de rectificare; 7 – cuptor pentru cracare chimică a dicloretanului; 8 – coloana de călire; 9 – coloana de distilare a HCl

După reacție produsul se spală cu soluție alcalină (IV) în coloana 2 și din el se elimină clorul nereacționat. Etilena nereacționată (V) se evacuează prin partea superioară a coloanei 2. Soluția de spălare se evacuează ca ape uzate (VI).

În reactorul 3 decurge oxiclорurarea etilenei (VII) cu amestecul de HCl și oxigen sau aer (VIII). Pentru aceasta se folosește clorura de hidrogen (IX), care se obține la cracarea dicloretanului. La necesitate, în

reactor se adaugă clorura de hidrogen proaspăt formată (X). Amestecul gazos după reacția de oxiclорurare este condensat și trecut în separator.

Produsul lichid se spală cu soluție de bază alcalină în coloana 4, pentru a neutraliza soluția diluată de acid clorhidric, care se obține la dizolvarea clorurii de hidrogen în condensatul apos. Soluția de spălare se evacuează ca ape uzate (XII), iar gazul care nu s-a condensat (III) se întoarce în reactorul de clorurare directă 1.

Apoi, dicloroetanul brut obținut prin clorurarea și oxiclорurarea etilenei este pregătit pentru purificare. În coloanele de distilare 5 și 6, din dicloroetanul brut sunt separate impuritățile cu temperatura de fierbere mică (XIII) și produsele secundare grele care conțin clor (XIV). Dicloroetanul (XV) purificat este supus cracării chimice în cuptorul 7. Lichidul de spălare (XII) este drenat în apele uzate, iar gazul necondensat (III) este trimis în reactorul de clorurare directă 1.

Produsul de cracare a dicloroetanului este stins în coloana 8, după care este introdus în coloana 9, unde acidul clorhidric uscat este distilat. Acidul clorhidric separat este reciclat în reactorul de oxiclорurare sau este extras ca produs secundar (XVI). Reziduurile din coloana 9 sunt supuse rectificării în coloana de rectificare 10. Clorura de vinil comercială (XVII) este extrasă din coloana 10 sub formă de distilat, iar lichidul din partea inferioară a coloanei (XVIII), care conține dicloroetanul nereacționat, este returnat în sistemul de purificare pentru a îndepărta impuritățile grele.

Procesul descris este caracterizat printr-un randament ridicat al produsului țintă, fără coroziune la temperatură înaltă, cost scăzut al catalizatorului, formarea unei cantități mici de apă uzată și o acumulare lentă de cocs. Atunci când este utilizat ca agent oxidant în oxiclорurarea oxigenul în loc de aer, emisiile de gaze sunt reduse semnificativ (de aproximativ o sută de ori).

9.5. Fabricarea politetrafluoretilenei (teflonului)

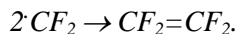
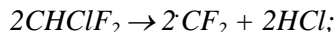
Politetrafluoretilena (PTFE), sau fluoroplastul este un material termoplastic cu proprietăți fizice și chimice excelente, motiv pentru care este utilizat pe scară largă în diverse industrii. Polimerul a fost descoperit de chimistul american R. Plunkett în anul 1938. Proprietățile unice de performanță ale noului polimer au fost imediat apreciate, dar datele privind modul de obținere au fost secretizate pentru o lungă

perioadă de timp. Materialul a fost produs doar la întreprinderile DuPont, SUA, în principal pentru nevoile industriei de apărare. Concernul DuPont a patentat și denumirea comercială a polimerului – *teflon*.

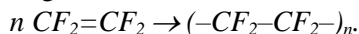
Fluoroplastul este un polimer de molecule de hidrocarburi care conțin atomi de fluor în compoziția sa. Stabilitatea și inerția sa chimică, comparabile cu proprietățile metalelor prețioase, se datorează conexiunii puternice dintre atomii de fluor și carbon din moleculele de monomer. Fiecare unitate de hidrocarbură a lanțului polimeric poate conține de la unu la patru atomi de fluor, care înlocuiesc hidrogenul. În funcție de cantitatea de fluor, aranjarea atomilor săi, prezența altor halogeni în compoziție, proprietățile fizico-chimice ale polimerului se modifică.

Datorită inerției chimice, rezistenței la intemperii sau la căldură, izolației electrice excelente și coeficientului de frecare redus PTFE are o gamă largă de utilizare, de exemplu, la garnituri de etanșare, supape, piese pentru pompe, izolație de sârmă, transformatoare de izolare, acoperiri de suprafețe etc. PTFE este, de asemenea, utilizat la rachete și avioane unde este necesară rezistență la temperaturi ridicate.

În calitate de materie primă la fabricarea PTFE deseori se folosește difluoroclorometanul (sau freon R-022), care la temperaturi de 650-700°C se transformă în tetrafluoretilenă, conform reacțiilor chimice:



Apoi are loc polimerizarea monomerului în tuburi din grafit, platină sau argint cu conversia de cca 90%:



O altă tehnologie de fabricare a PTFE include trei etape de bază. La prima etapă are loc sinteza clorodifluorometanului din compuși polihalogenoorganici. Apoi prin piroliză se realizează conversia clorodifluorometanului în tetrafluoretilenă gazoasă. După aceasta are loc polimerizarea tetrafluoretilenei în autoclave la o presiune de 40-100 atm. și la o temperatură de 70-80°C, în prezența apei distilate, emulgatorilor, persulfatului de potasiu și altor substanțe auxiliare. Masa de reacție este purificată prin centrifugare, filtrare și spălare și apoi uscată. Ca rezultat, se obține un fluoroplast primar brut sub formă de pulbere.

Pentru a obține produse finite sau semifabricate din pulbere, se utilizează metoda de presare, tratament termic (coacere la 360-380°C);

extrudare și coacerea masei polimerului la ieșirea din extruder. Semifabricatele fluoroplastice sunt prelucrate în continuare mecanic (pe echipamente de tăiere, frezare, șlefuire a metalelor). În acest fel, sunt fabricate o varietate de piese și elemente. Produsele finite din PTFE sunt utilizate pe scară largă în diverse industrii – rafinarea petrolului, chimică, farmaceutică, alimentară, inginerie mecanică, sisteme de alimentare cu energie și căldură. O astfel de popularitate a materialului se datorează caracteristicilor sale unice de performanță – rezistență la căldură și îngheț, inerție chimică, proprietăți dielectrice, siguranță și compatibilitate cu mediul, rezistență ridicată la abraziune și capacitatea de a lucra fără lubrifianți. În multe cazuri, piesele fluoroplastice înlocuiesc deja familiar cauciucul, siliconul și unele materiale plastice de inginerie. Și, deși elementele fluoroplastice sunt mai scumpe, ele se plătesc de multe ori datorită duratei de viață lungi.

PTFE tot mai frecvent se folosește în medicină și farmaceutică. Protezele fluoroplastice sunt folosite de chirurghi, cardiologi (înlocuirea sistemului circulator și a valvelor cardiace cu vase artificiale) și stomatologi. Titanul, care a fost folosit mai devreme, a fost înlocuit cu fluoroplast.

9.6. Întrebări pentru autoevaluare

1. Explicați legăturile de bază în procedeele de halogenare.
2. Comparați activitatea chimică a halogenilor în procedeele de halogenare.
3. Analizați tehnologiile de halogenare a alcanilor.
4. Explicați specificul fabricării freonilor.
5. Argumentați necesitatea fabricării clorurii de vinil.
6. Indicați avantajele și dezavantajele fabricării și utilizării teflonului.

BIBLIOGRAFIE

1. JITARU, M. *Chimie industrială organică. De la resurse la produși*. Vol.I I. Cluj-Napoca, 2002.
2. JITARU, M. *Chimie industrială organică. De la resurse la produși*. Vol. II. Cluj-Napoca, 2008.
3. GLADCHI, V., DUCA, Gh. *Lucrări practice la Tehnologia Chimică Organică*. Chișinău, 2005.
4. JUNGHIETU, Gr. *Tehnologia chimică a compușilor organici. Curs introductiv*. Chișinău, 2001.
5. OPREA, S., DUMITRIU, E. *Tehnologia chimică organică: materii prime pentru industria chimică organică de sinteză*. Iași, 1984.
6. OPREA, S., DUMITRIU, E. *Tehnologia Chimică Organică: procese fundamentale*. Iași, 1987.
7. OPREA, S., DUMITRIU, E., SAVIN, A., HULEA, V. *Tehnologia chimică organică (îndrumar de laborator)*. Iași, 1986.
8. <https://www.perspektivy.info/print.php?ID=88615>, accesat pe 01.11.2022.
9. [http://iopc.ru/base/file/Mikhailova%20AN%20-20phylosophy\(2\).pdf](http://iopc.ru/base/file/Mikhailova%20AN%20-20phylosophy(2).pdf) , accesat pe 23.11.2022.
10. https://ro.wikipedia.org/wiki/Proces_tehnologic, accesat pe 28.11.2022.
11. <https://www.scrigroup.com/educatie/chimie/Reactoare-chimice52944.php> , accesat pe 02.12.2022.
12. <http://teclu.chem.uaic.ro/mangalagiu/files/2013/03/recristaliz.pdf> , accesat pe 03.12.2022.
13. <https://www.magneticpromo.ro/2020/08/04/sublimarea-personalizare-obiecte/> , accesat pe 03.12.2022.
14. <https://studfile.net/preview/6065996/page:8/>, accesat pe 14.12.2022.
15. https://www.academia.edu/33538512/INDICATORI_TEHNICO_ECONOMICI_2_1_Bilan%20C5%A3uri_tehnologice_de_materiale_%20C5%9Fi_energie_2_1_1_Bilan%20C5%A3ul_de_materiale, accesat pe 03.12.2022.
16. <https://studfile.net/preview/6065996/page:8/>, accesat pe 03.12.2022.
17. <https://studfile.net/preview/2531006/page:14/>, accesat pe 22.12.2022.

18. <https://ro.wikipedia.org/wiki/OPEC> , accesat pe 03.01.2023.
19. <https://cursdeguvernare.ro/tarile-cu-cele-mai-mari-rezerve-de-petrol-top-49-romania-locul-1-in-ue.html>, accesat pe 03.01.2023.
20. TOMESCU, Lucian. Independența energetică a Republicii Moldova și factorii care o condiționează. *Studia Universitatis, Revista stiintifica a Universitatii de Stat din Moldova*, 2009, nr.6(26), pp. 44-45.
21. <https://ro.ripleybelieves.com/top-10-coal-producers-worldwide-3282> , accesat pe 14.01.2023.
22. <https://top-rf.ru/places/109-rejting-stran-gaz.html> , accesat pe 15.01.2023.
23. LIU, Ke; SONG, Chunshan; SUBRAMANI, Velu, ed. (2009). Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. *doi:10.1002/9780470561256. ISBN 9780470561256*.
24. RAPIER, Robert (26 mai 2020). „*Life cycle emissions of hydrogen*”. 4thgeneration.energy. Accesat pe 14 02.2023.
25. https://ro.wikipedia.org/wiki/Producerea_hidrogenului Accesat pe 14 02.2023.
26. <https://muegn.ru/ro/poznavatelnoe/acetilen-primenyaetsya-v-primenenie-acetilena-svarka-acetilenom-cto.html> © muegn.ru Accesat pe 16 02.2023.
27. <http://mwgaze.ro/gaze-industriale/gaze-industriale-acetilena/> Accesat pe 18 02.2023.
28. <https://www.cleanprice.ru/infos3144-poliakrilonitrilnye-volokna-anons/>, accesat pe 18 02.2023.
29. <https://prezi.com/p/c60pxj4wxc3x/chimizarea-acetilenei/>. Accesat pe 14 02.2023.
30. <https://www.academia.edu/7463629/>. Accesat pe 21 02.2023.
31. <https://pdfcoffee.com/proiect-petrochimie-gg-pdf-free.html>. Accesat pe 21 02.2023.
32. ЛИТВИНЦЕВ, И. Ю. Процессы окисления в промышленной органической химии. *Соросовский образовательный журнал*, том 8, №1, 2004, сс.24-31. <https://studylib.net/doc/25741132/processy-okisleniya-v-promyshlennoj-organicheskoy-himii.-lit>.
33. http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=4136&cat_id=5&page_id=2 . Accesat pe 26 02.2023.

34. <https://chemtech.ru/progressivnaja-tehnologija-proizvodstva-fenola/>. Accesat pe 26 02.2023.
35. https://studref.com/609054/matematika_himiya_fizik/gidratatsiya. Accesat pe 27 02.2023.
36. http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=7829#. Accesat pe 18.02.2023.
37. <https://works.doklad.ru/view/mNaIN4r-v9g.html>. Accesat pe 18 02.2023.
38. <https://findpatent.ru/patent/226/2267479.html>. Accesat pe 19.02.2023.
39. <http://www.gaps.tstu.ru/win-1251/lab/sreda/gapsht/6/alt/okislen.html>. Accesat pe 25 02.2023.
40. https://studme.org/397066/tehnika/produkty_osnove_metanola. Accesat pe 25 02.2023.
41. https://necton-sea.ru/articles/tehnologiya_proizvodstva_slognyh_efirov/. Accesat pe 28 02.2023.
42. <https://studfile.net/preview/2823827/page:6/>. Accesat pe 01.02.2023.
43. <https://web.kpi.kharkov.ua/nanochem/galogenirovanie-v-himicheskoi-tehnologii-prezentatsiya/>. Accesat pe 03 03.2023.
44. <https://studfile.net/preview/8299682/page:5/>. Accesat pe 03.03.2023.
45. <https://pandia.ru/text/78/096/21352.php>. Accesat pe 03.03.2023.
46. https://www.academia.edu/7463670/Clorura_de_vinil. Accesat pe 03.03.2023.
47. https://studref.com/696087/ekologiya/proizvodstvo_vinilhlrida. Accesat pe 03.03.2023.

Viorica GLADCHI

TEHNOLOGIE CHIMICĂ ORGANICĂ

Note de curs

Redactare – Antonina Dembițchi

Bun de tipar 15.08.2023

Formatul 60 x 84 1/16

Coli de tipar 7,6. Coli editoriale 6,8

Comanda 32. Tirajul 50 ex.

Centrul Editorial-Poligrafic al USM

Str. Al. Mateevici, 60, MD-2009

e-mail: usmcep@mail.ru