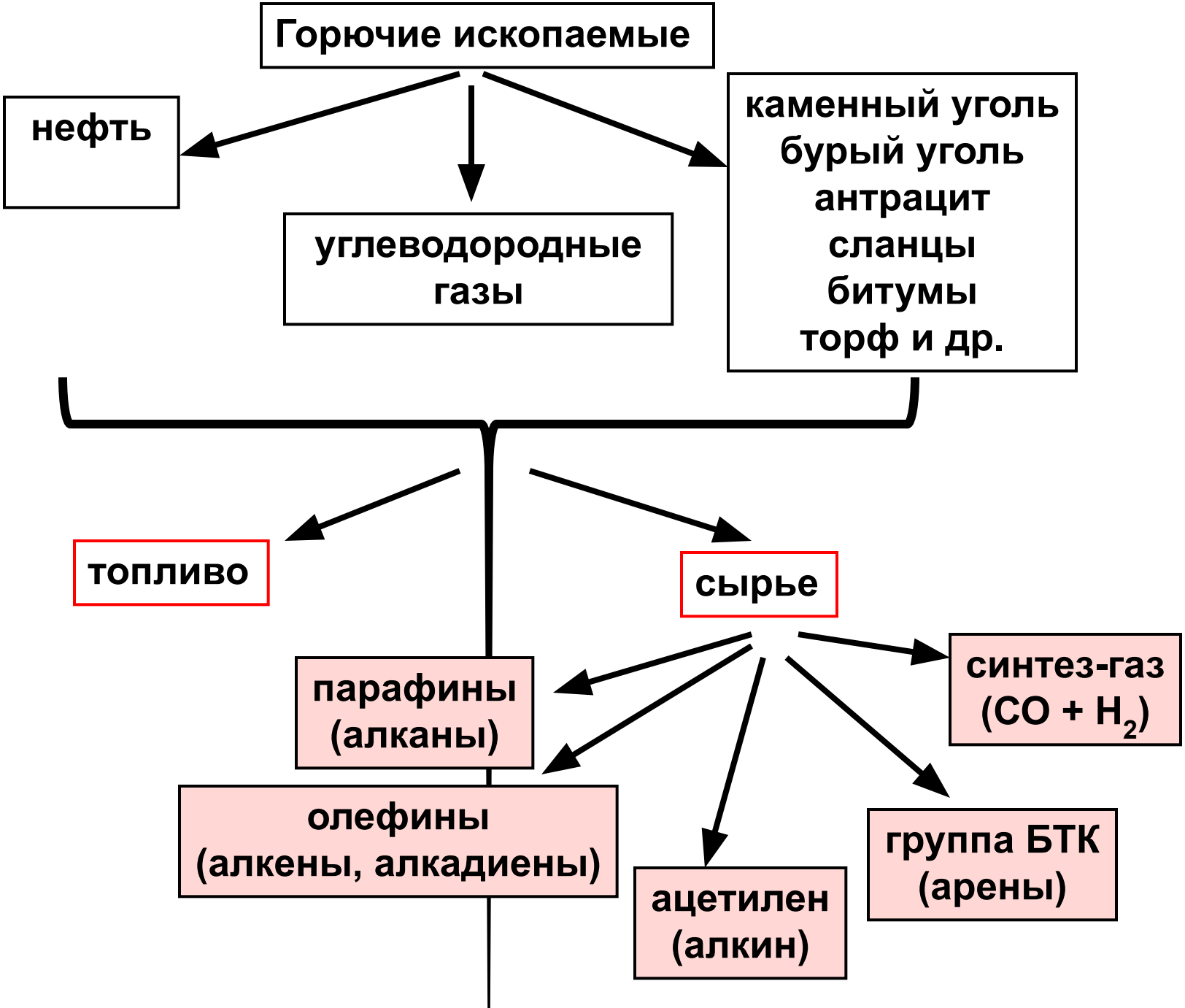
. *ОСНОВНЫЕ ВИДЫ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА.*

Нефть и углеводородные газы наиболее перспективные виды нефтехимического сырья. Основные направления их применения.

Пиролиз – базовый процесс нефтехимии.

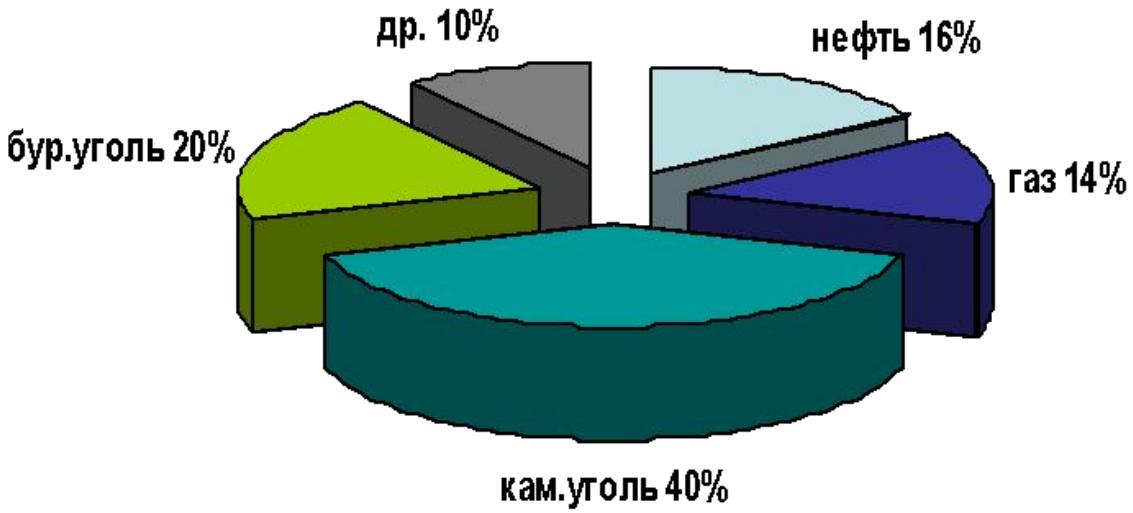

Горючие ископаемые
нефть
углеводородные газы
каменный уголь
бурый уголь
антрацит
сланцы
битумы
торф и др.
топливо
сырье
парафины (алканы)
синтез-газ ($CO + H_2$)
олефины (алкены, алкадиены)
ацетилен (алкин)
группа БТК (арены)

Энергетический эквивалент горючих ископаемых

1тонна у.т. – $29 \cdot 10^9$ Дж

условное топливо 1	нефть 1.44	природный газ 1.18 -1.3	каменный уголь 0.95	бурый уголь 0.47

Мировые извлекаемые запасы горючих ископаемых



Нефть

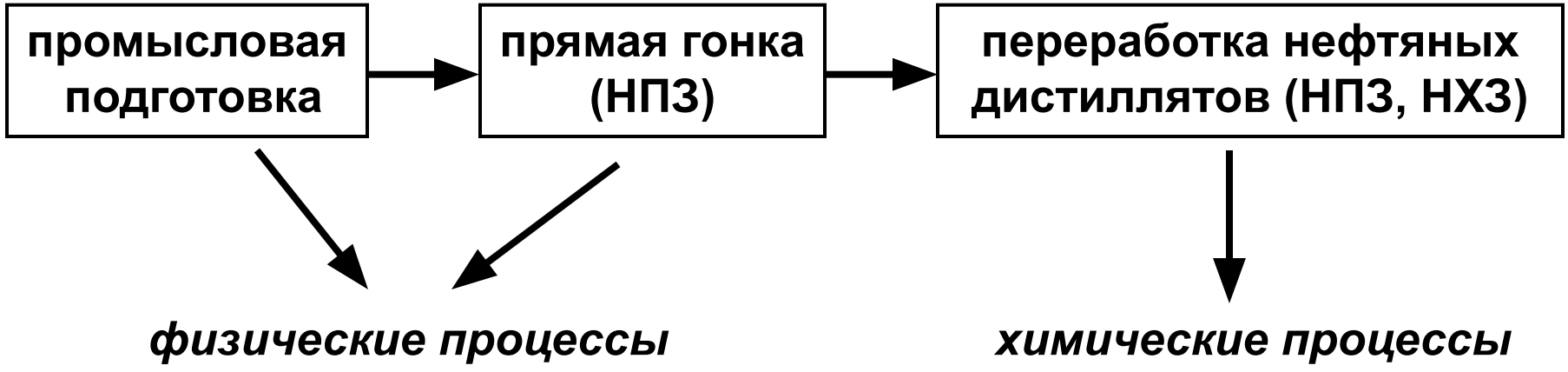
- алканы (парафины) 25-35%
- циклоалканы (нафтены) 25-80%
- арены (ароматические углеводороды) 15-50%
- серосодержащие соединения 5-6%
- азотсодержащие соединения < 1%
- кислородсодержащие соединения
- органические комплексы металлов
- и др.

Месторождения

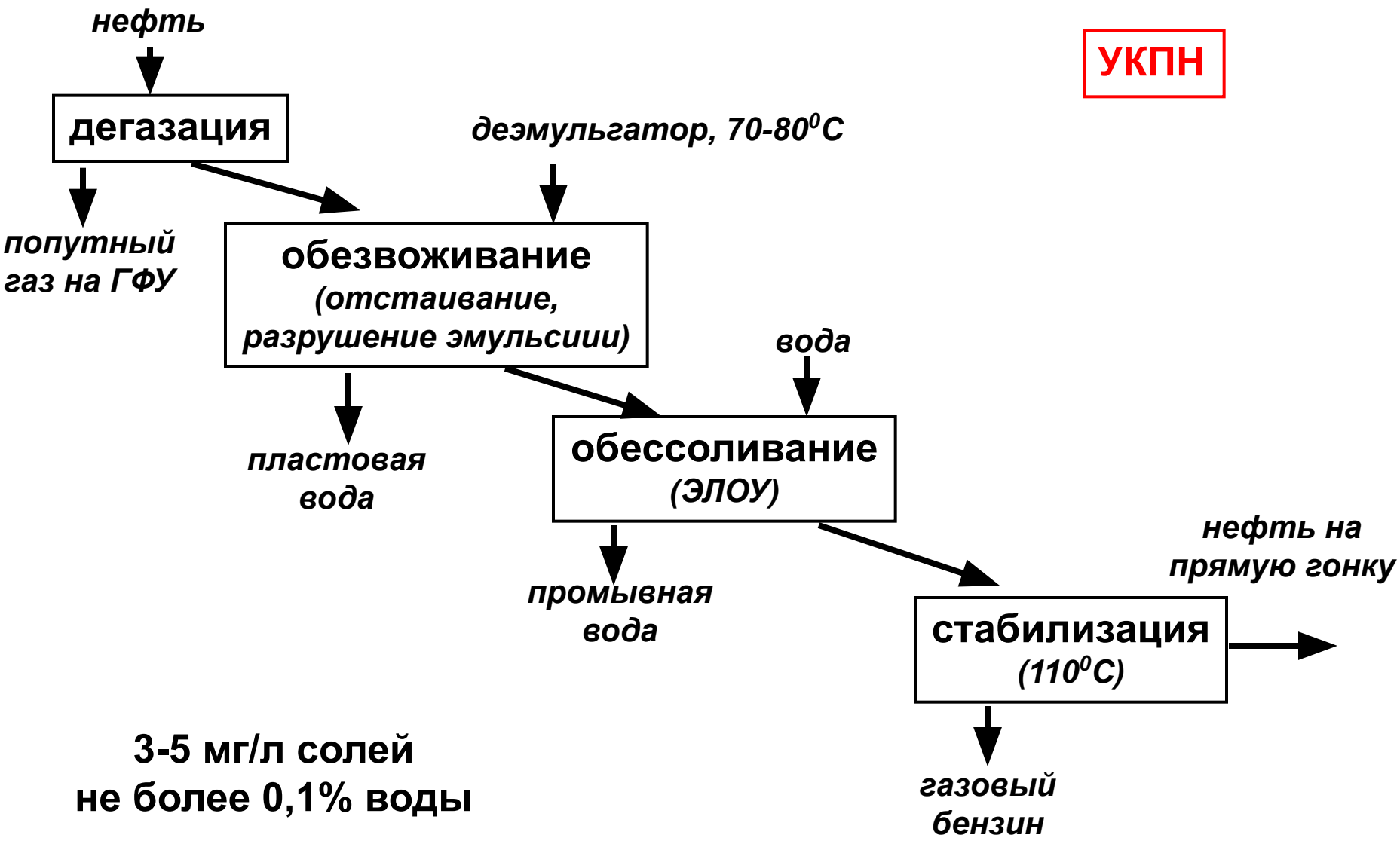
- Ближний и Средний Восток 66%
- Южная Америка 13%
- Россия 4,76%
- Северная Америка 2,2%
- Западная Европа 1,8%
- Восточная Европа 0,4%

1- 10 млрд.т.
5 – 7 км

Переработка нефти



Промысловая подготовка нефти



3-5 мг/л солей
не более 0,1% воды

Прямая гонка нефти

НПЗ

топливный профиль ← НПЗ → **топливно-масляный профиль**

установка АТ
(0,1 МПа, 350^{0}С, перегретый водяной пар 250- 300^{0}С)

установка АВТ
***(8-10 кПа,* перегретый водяной пар 420^{0}С)**

Нефтепродукты

бензин 140-180^{0}С → *автомобили*

керосин 180-240^{0}С → *самолеты*

дизельное топливо 180-350^{0}С → *дизели*

мазут >350^{0}С → *паровые котлы, печи, газовые турбины*

вакуумный газойль → *сырье*

масляные дистилляты → *масла, смазки, спец.жидкости*

гудрон → *битумы, сырье*

парафин, церезин, нафтеновые кислоты, нафталин и др. продукты

Переработка нефтяных дистиллятов

Химические процессы

- разрыв связей С – С
- разрыв связей С – Н
- изомеризация
- реакции полимеризации, конденсации, алкилирования и др.

термические

-термокрекинг
- пиролиз
- коксование

каталитические

- каткрекинг
- гидрокрекинг
- риформинг
- изомеризация
- алкилирование
- дегидрирование

Висбрекинг (легкий термокрекинг)

гудрон → 450-500^{0}C, 14-35 атм, без воздуха → **котельное топливо**

Коксование

гудрон, тяжелые нефтяные остатки → 600-1100^{0}C, 2-3 атм, без воздуха →

- **газ коксования**
- **бензин коксования**
- **дизельная фракция**
- **нефтяной кокс (80%)** →
  - ***-электроды***
  - ***- металлургия***

Пиролиз

газы и легкие жидкие нефтяные фракции

750-900^{0}С
пониж. давление
водяной пар
менее 1 сек

кокс

смола пиролиза

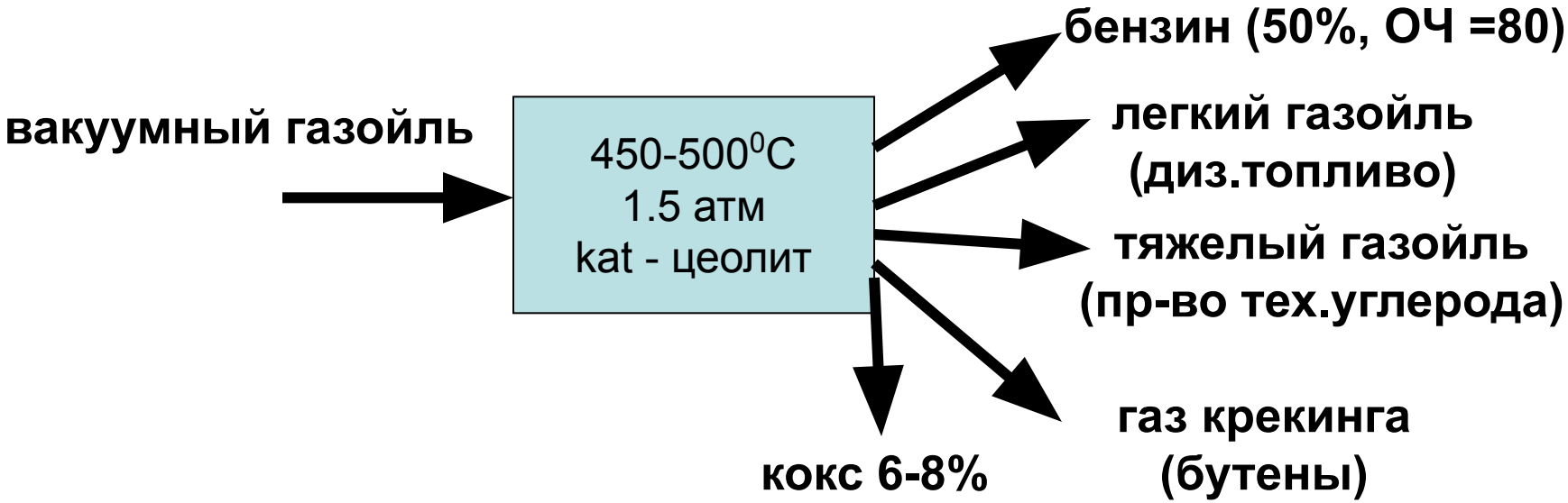
продукты группы БТК, диены, стирол, нафталин, ацетилен

газ пиролиза

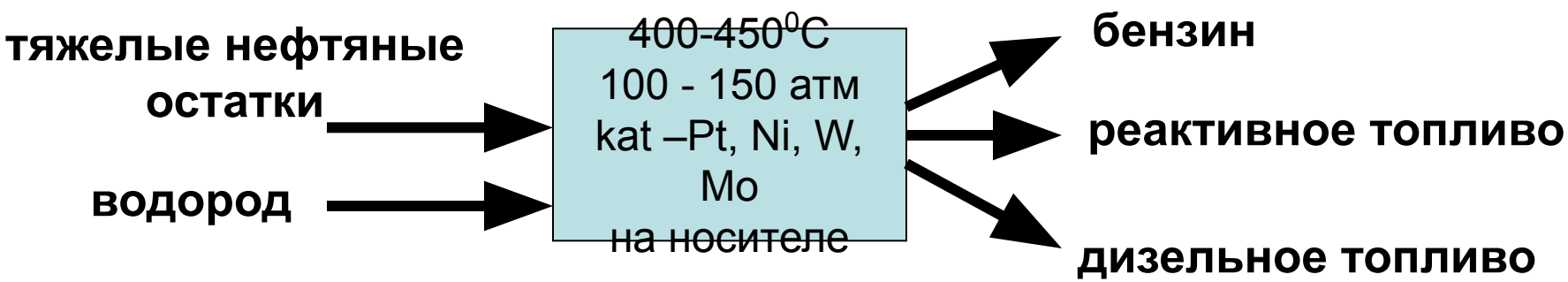
этилен, пропилен, др. олефины

- ***ВМС***
- ***этанол***
- ***оксиды → гликоли, полимеры***
- ***процессы алкилирования и др.***

Каталитический крекинг



Гидрокрекинг



Каталитический риформинг (ароматизация)

прямогонный бензин (ОЧ=40-50) → 450-500^{0}C, 10-50 атм, kat – Pt/Al_2O_3 → бензин риформинга (ОЧ = 85-95); группа БТК; газ риформинга (90% H_2)

Изомеризация

прямогонный бензин (ОЧ=40-50) → 290^{0}C, 14-35 атм, kat – Pt/цеолит → бензин (ОЧ = 80-85); изопарафины

Углеводородные газы

-легкость транспортировки
- небольшое количество примесей
- высокая технологичность переработки

Месторождения

- Ближний и Средний Восток 30%
- СССР 39% (Россия 33%)
- Америка 10% (5% США)
- Африка 6,8%
- Индонезия, Китай, Индия

Углеводородные газы

природный газ

80-98% CH_4
0,5-2% C_2 – C_4
< 0,7% C_5
H_2S, CO_2

сырье

- *формальдегид*
- *уксусная кислота*
- *метанол*
- *синтез-газ*
- *водород*
- *ацетилен*
- *сажа*
- *растворители*
- *хладоагенты и др.*

промышленное и бытовое топливо

попутный газ

большее количество гомологов CH_4; благородные газы (Ar, He)

сырье

- *олефины*
- *диены*
- *Ar, He*

нефтезаводские газы

состав зависит от происхождения

сырье (уг-ды, H_2)

термические процессы – 7-8%;
каталитические процессы – 15-20%

тощие газы – 96-98% CH_4
жирные газы – менее 96% CH_4

Ацетилен → сырье

- синтетические каучуки
- пластмассы
- химические волокна
- растворители
- резка и сварка металлов и др.

I. Термоокислительный пиролиз природного газа

$$2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$$

t = 1500^{0}C
менее 1 сек

7- 8 % об. C_2H_2

I I. Плазмохимический синтез

Сырье: природный газ
нефть
тяж. фракции нефти
отходы

3000 К
$10^{-4} – 10^{-6}$ с

Побочные продукты: этилен

водород

III. Карбидный метод

$CaCO_3 = CaO + CO_2$, 900-1200^{0}C
$CaO + C = CaC_2 + CO$, 1900^{0}C
$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$

99,5 % C_2H_2
высокая энергоемкость
многостадийность

IV. Пиролиз нефтепродуктов

побочный продукт

низкая стоимость

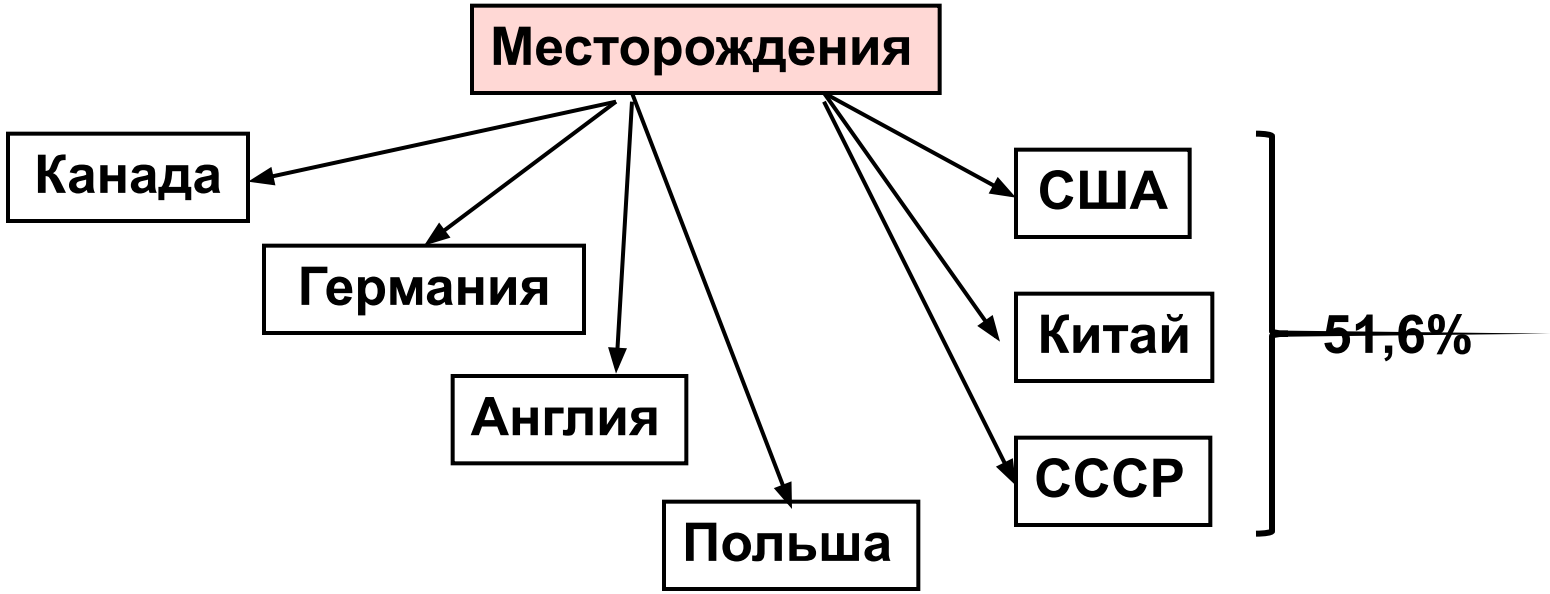
Бутадиен, изопрен → синтетические каучуки

Дегидрирование

C_4- C_5-фракции попутного газа, газа каткрекинга, пиролиза → 500 - 600^{0}C kat- оксиды мет-в → алкадиены, водород

Уголь и др. твердое топливо

- макроциклы с большим содержанием углерода
- производные кремния, алюминия, кальция, железа



Пиролиз

500-600^{0}C
полукоксование
без доступа воздуха

900-1200^{0}C
коксование
без доступа воздуха

Продукты: кокс, смола (аром. углеводороды), горючий газ

Ожижение (гидрогенизация)

водороододонорный растворитель → t^0C, kat - Fe

уголь → t^0C, kat - Fe

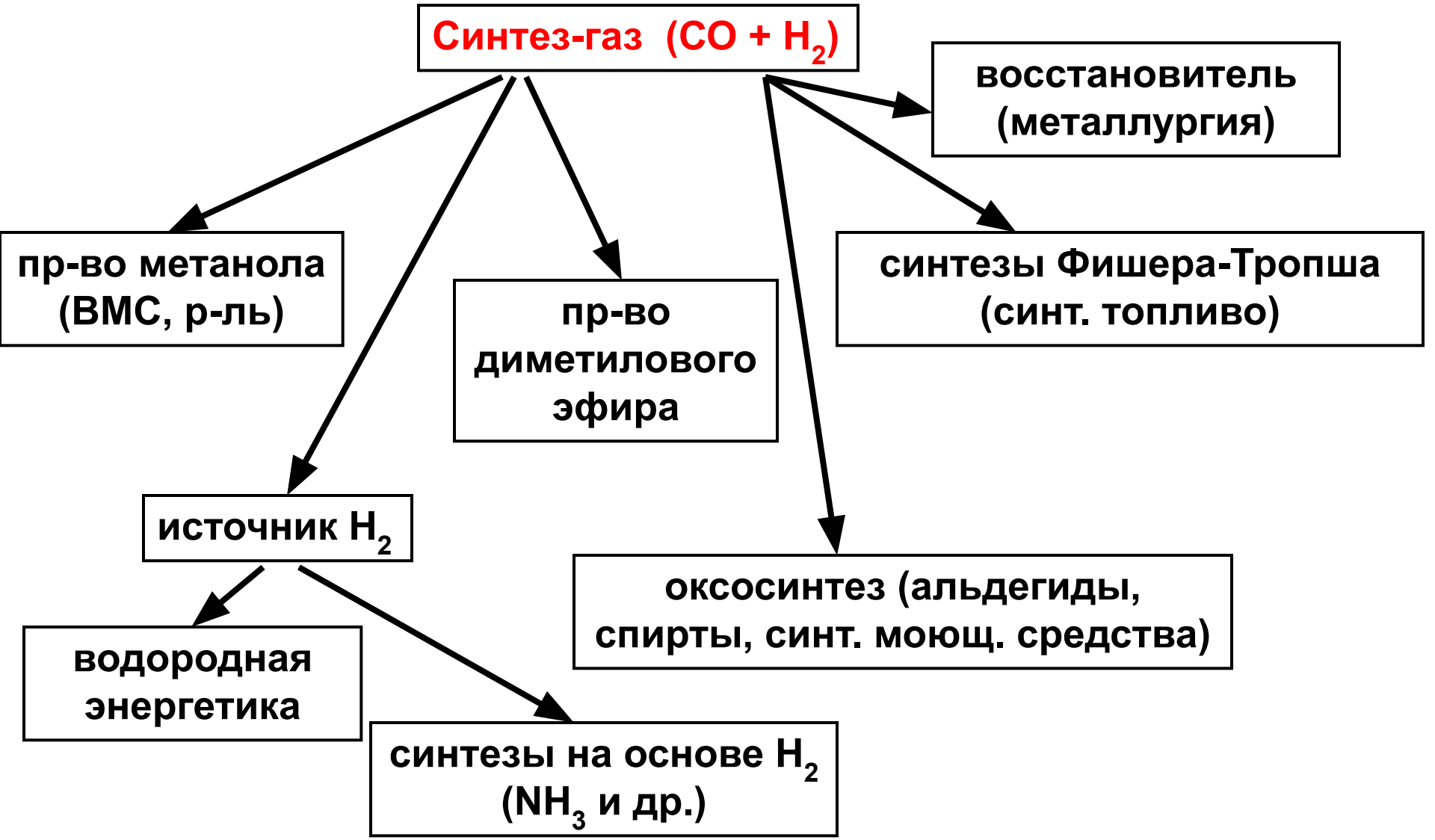
t^0C, kat - Fe → синтетическая нефть → моторное топливо

Газификация

газ (H_2O, воздух, O_2, CO_2, H_2 и др.) → t^0C, kat

уголь → t^0C, kat

t^0C, kat → газообразное топливо, восстановительные газы, сырье для нефтехимии


Синтез-газ (CO + H_2)
восстановитель (металлургия)
пр-во метанола (ВМС, р-ль)
пр-во диметилового эфира
синтезы Фишера-Тропша (синт. топливо)
источник H_2
оксосинтез (альдегиды, спирты, синт. моющ. средства)
водородная энергетика
синтезы на основе H_2 (NH_3 и др.)

Получение синтез-газа

Окисление углеводородов

водяной пар (эндо)

кислород (воздух) (экзо)

углекислый газ (эндо)

Твердое сырье (уголь, кокс, отходы)

газификация (H_2O + воздух)

период.процесс в газогенераторах с получением водяного газа – 50%H_2 +36% CO

плазмохимический процесс

плазмообразующий газ – H_2O, воздух, O_2

↓

восстановительный газ в металлургии

Жидкое сырье

тяжелое
(O_2, 1350-1450^{0}C, 150 атм)

легкое
(H_2O, kat – Ni)

Газовое сырье
(природный газ)

(H_2O, 800^{0}C, 20 атм, kat – Ni)

CO : H_2 ↓ 1 : 3

+ воздух, очистка от CO_2
= N_2 + 3H_2 (синтез NH_3)

(O_2, kat – Ni)

↓ 1 : 2

пр-во метанола,
синтезы Фишера-Тропша

(CO_2, 900^{0}C, kat – Ni)

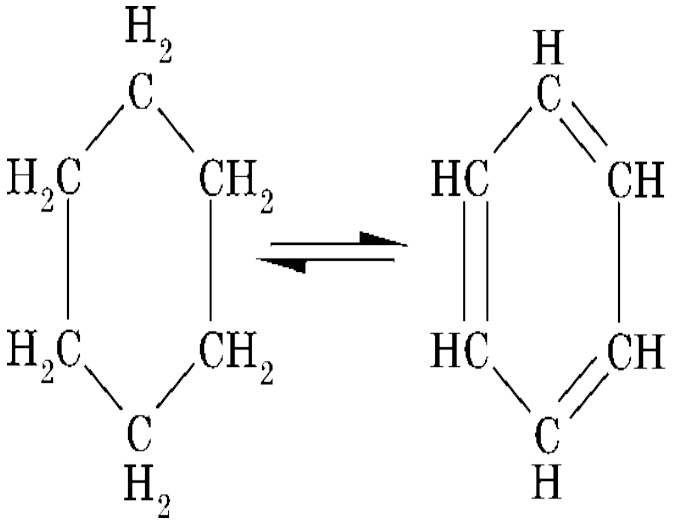
↓ 1 : 1

пр-во
диметилового эфира

ЭТИЛЕН
ПОЛИЭТИЛЕН
ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫЙ КАУЧУК (СКЭП)
ОКСИД ЭТИЛЕНА
ПОЛИЭФИРНОЕ ВОЛОКНО
ЭТАНОЛАМИНЫ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ
НЕФТЯНЫЕ РЕАГЕНТЫ
ХЛОРВИНИЛ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИД
ЭТИЛБЕНЗОЛ
СТИРОЛ
ПОЛИСТИРОЛ
УКСУСНАЯ КИСЛОТА
ВИНИЛАЦЕТАТ
ПОЛИВИНИЛОВЫЕ СПИРТЫ
АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА
КИНОПЛЕНКА
α-ОЛЕФИНЫ
ПЛАСТИФИКАТОРЫ, МОЮЩИЕ СРЕДСТВА
ЭТАНОЛ
ПРОПИЛЕН
ПОЛИПРОПИЛЕН
ОКСИД ПРОПИЛЕНА
ПЕНОПОЛИУРЕТАН, ПАВ НЕИОНОГЕННЫЕ
АКРИЛОНИТРИЛ
ПОЛИАКРИЛАТЫ
КУМОЛ
ФЕНОЛ
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ
ОКСОСПИРТЫ (БУТАНОЛ, ИЗОБУТАНОЛ)
ИЗОПРЕН
ИЗОПРЕНОВЫЙ КАУЧУК
АКРОЛЕИН
АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА
МЕТИОНИН
ХЛОРАЛЛИЛ
ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

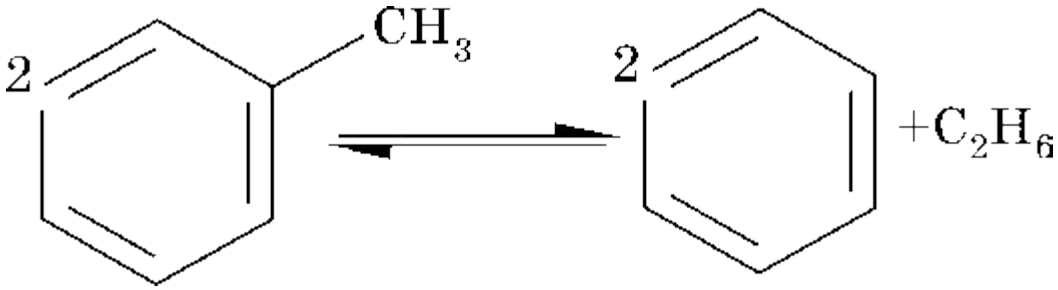
ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА

- **1** $C_4H_{10} \leftrightarrow C_2H_4 + C_2H_6$ **- 138 кдж/моль**
- **2** $C_4H_{10} \leftrightarrow C_4H_8 + H_2$ **- 170 кдж/моль**
- **3** $C_6H_{12} \leftrightarrow C_6H_6 + 3H_2$ **-221 кдж/моль**
- **4** **Н–С7Н16↔ изо–С5Н10 + С2Н6;**
- 5



+3H2 – 221 кДж/моль

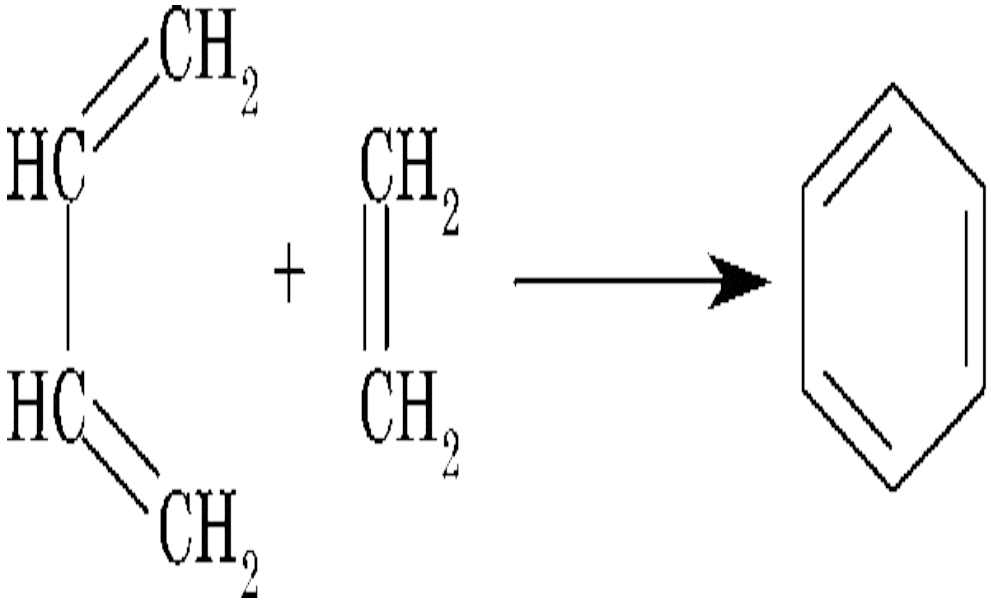
К первичным реакциям также относится деалкилирование алкилароматических углеводородов



Вторичные реакции пиролиза

$$2C_2H_4 \rightleftharpoons H_2C{=}CH{-}(CH_2)_5{-}CH_3 \xrightleftharpoons{+C_2H_4} \ldots$$

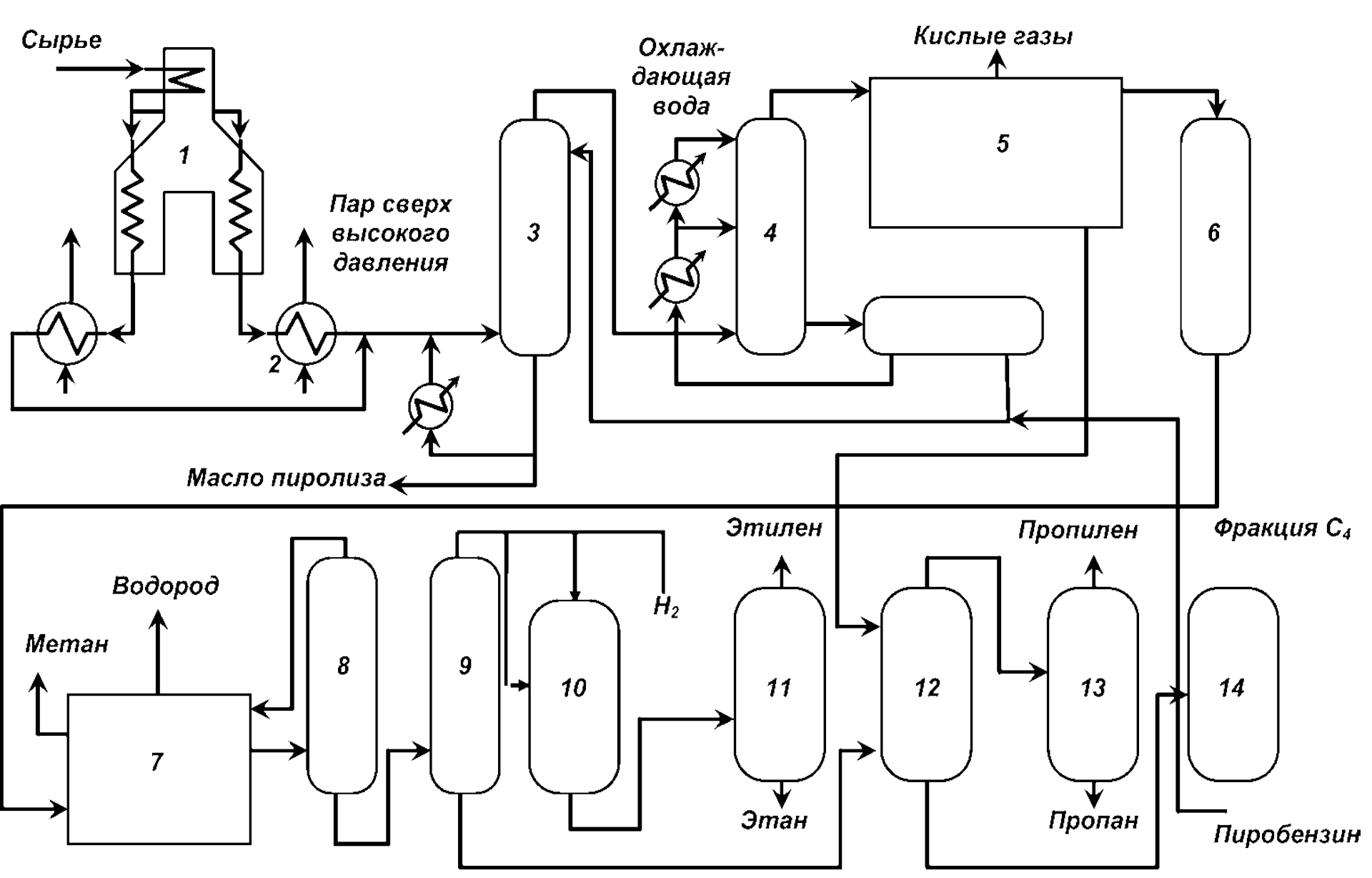
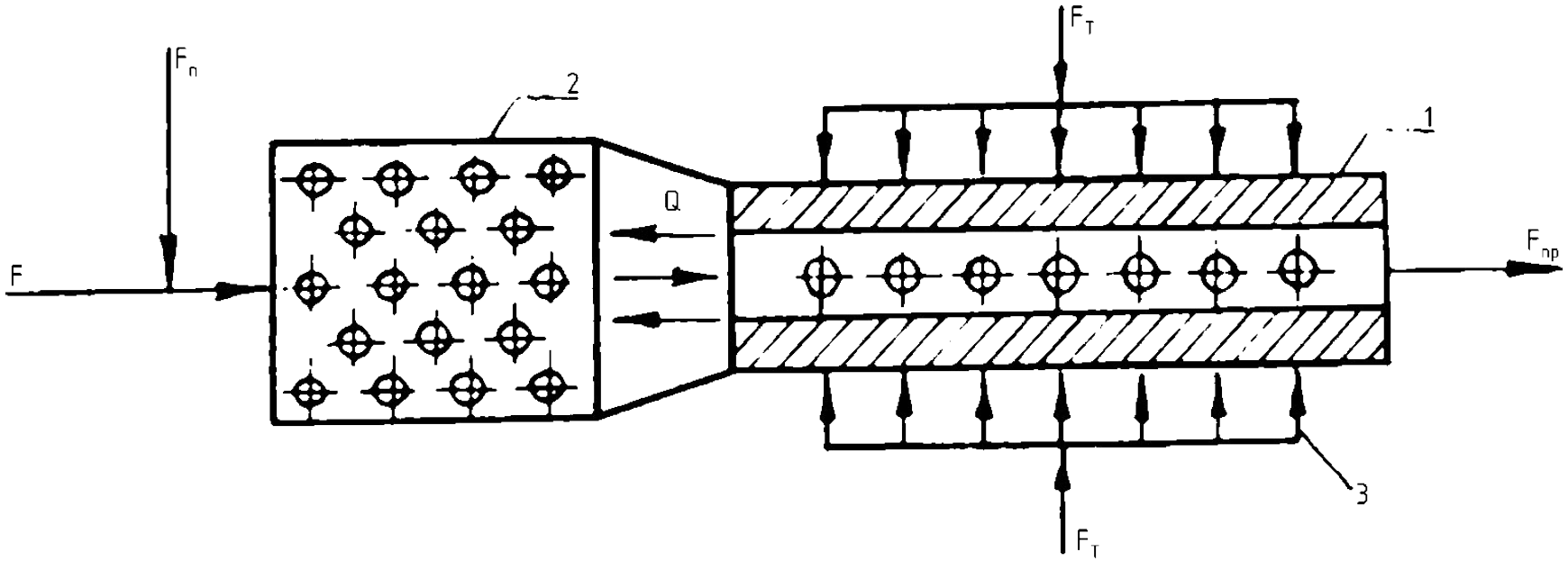
$$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_5{-}CH_3 \rightleftharpoons$$ $$+C_2H_4$$



$$+2H2+125\ \text{кДж/моль}$$

Реакции уплотнения олефинов, диенов и ароматических углеводородов, в итоге приводящие к получению многоядерных ароматических соединений и кокса по схеме:

- ароматические + диеновые (олефиновые) углеводороды →
- → многоядерная ароматика → кокс.


Сырье
1
2
Пар сверх высокого давления
3
Охлаж-дающая вода
4
Кислые газы
5
6
Масло пиролиза
Этилен
Пропилен
Фракция C_4
Водород
Метан
7
8
9
10
H_2
11
12
13
14
Этан
Пропан
Пиробензин

1 — радиантная камера; *2* — конвекционная камера; *F*, *Fп* — расход сырья и водяного пара в змеевик; *FT* — расход топлива в горелки; *F*пр — продукты пиролиза; *Q* — тепло, подводимое в конвекционную камеру дымовыми газами.