

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

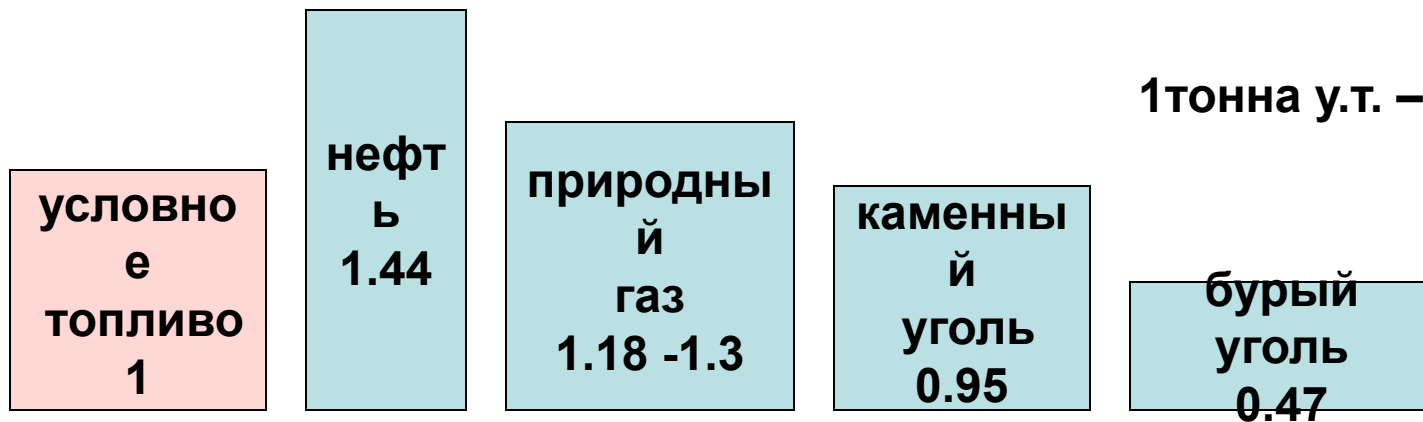
*Нефть и углеводородные газы наиболее перспективные виды нефтехимического сырья. Основные направления их применения.*

*Пиролиз – базовый процесс нефтехимии.*

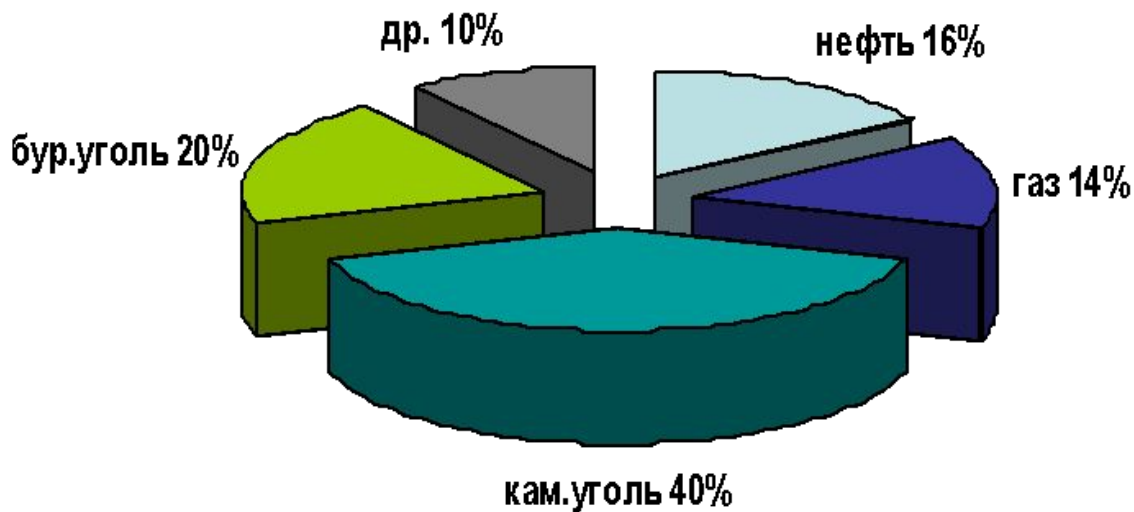


## Энергетический эквивалент горючих ископаемых

1 тонна у.т. –  $29 \cdot 10^9$  Дж



## 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%

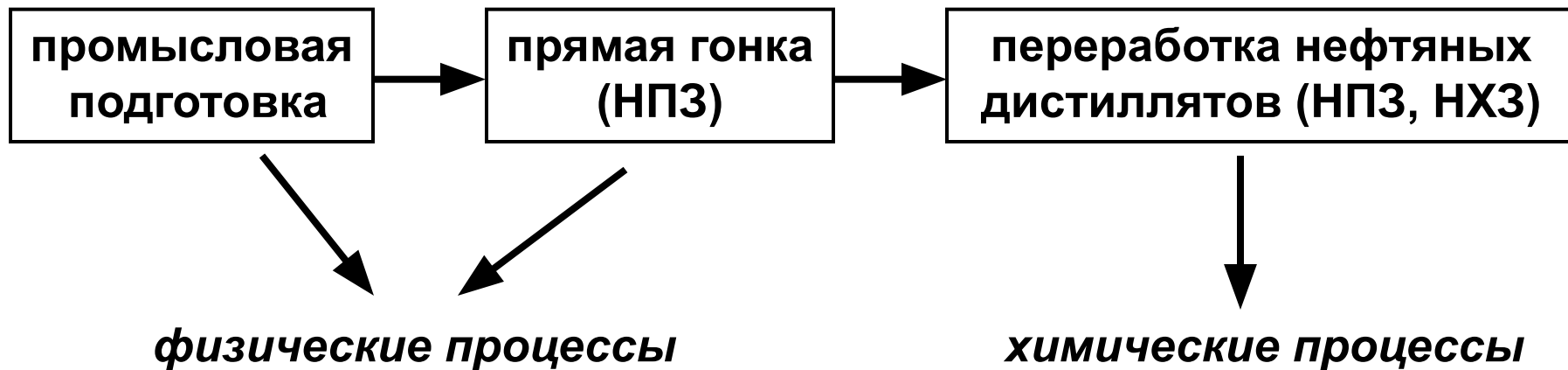
Северная Америка  
2,2%

Западная Европа  
1,8%

Восточная Европа  
0,4%

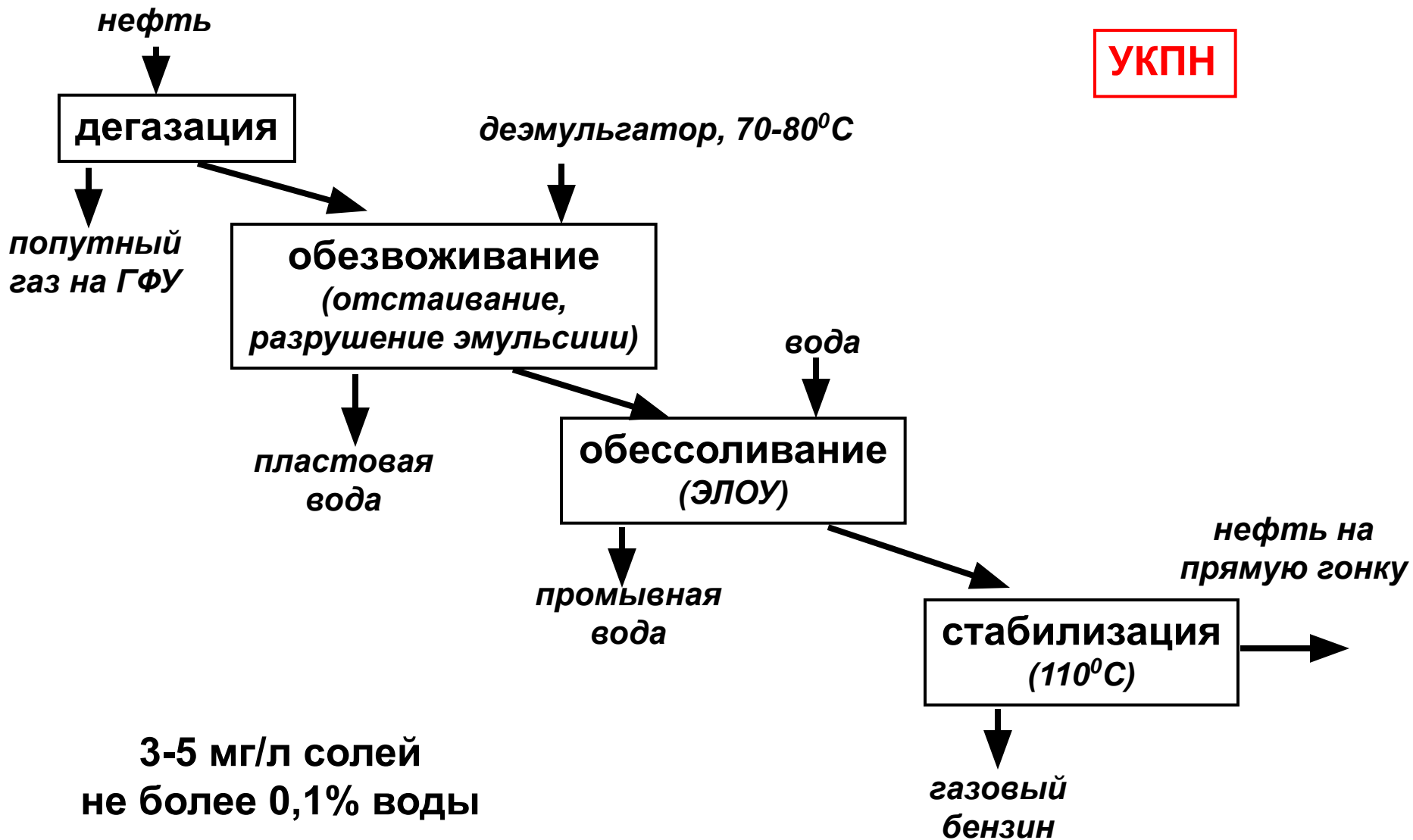
1- 10 млрд.т.  
5 – 7 км

# Переработка нефти



# Промысловая подготовка нефти

УКПН



# Прямая гонка нефти

ТОПЛИВНЫЙ  
профиль

НПЗ

ТОПЛИВНО-МАСЛЯНЫЙ  
профиль

установка АТ  
(0,1 МПа, 350<sup>0</sup>С, перегретый  
водяной пар 250- 300<sup>0</sup>С)

установка АВТ  
(8-10 кПа, перегретый  
водяной пар 420<sup>0</sup>С)

*Нефтепродукты*

**бензин**  
140-180<sup>0</sup>С

*автомобили*

**керосин**  
180-240<sup>0</sup>С

*самолеты*

**дизельное  
топливо**  
180-350<sup>0</sup>С

*дизели*

**мазут**  
>350<sup>0</sup>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

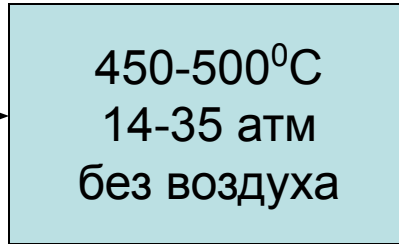
#### каталитические

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



## Висбрекинг (легкий термокрекинг)

гудрон

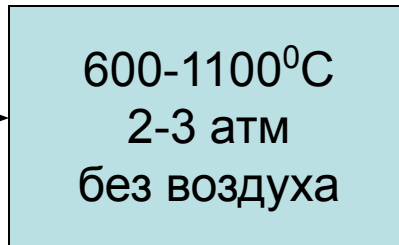


котельное топливо



## Коксование

гудрон, тяжелые  
нефтяные остатки



газ коксования



бензин коксования



дизельная фракция



**нефтяной кокс (80%)**



-электроды

- металлургия

## Пиролиз

газы и легкие жидкие  
нефтяные фракции



750-900<sup>0</sup>С  
пониж.  
давление  
водяной пар  
менее 1 сек

КОКС

смола пиролиза

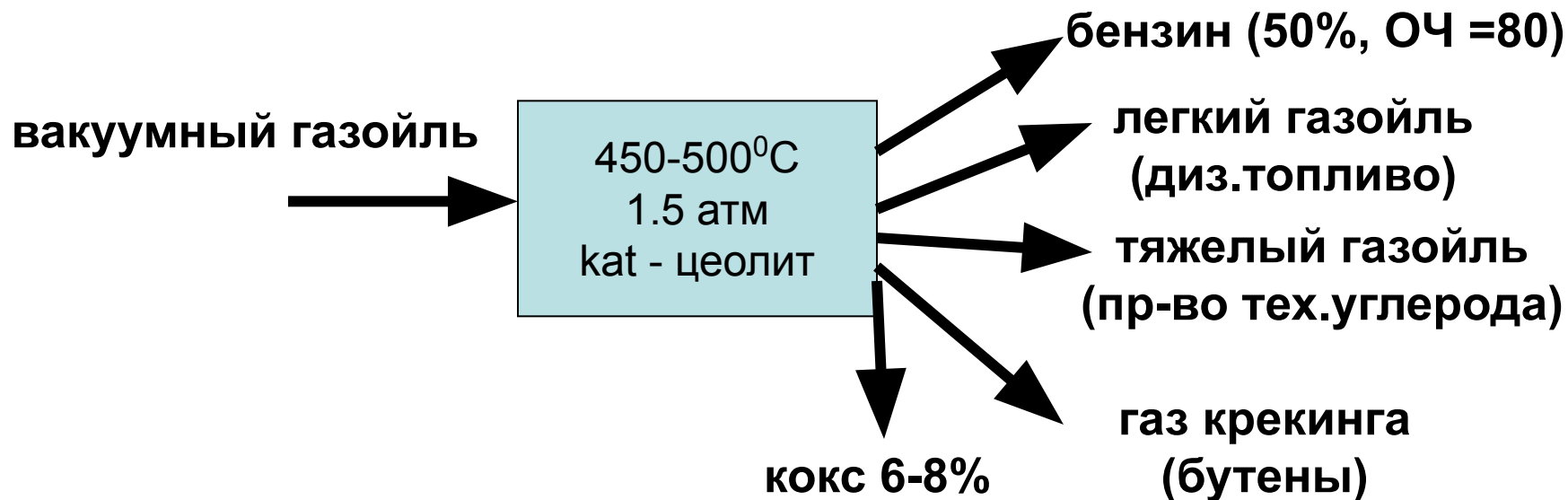
продукты группы БТК,  
диены, стирол, нафталин,  
ацетилен

газ пиролиза

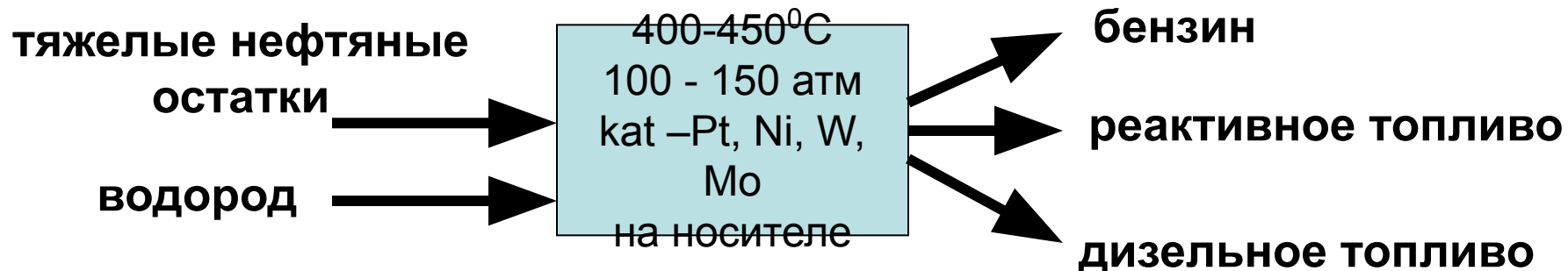
этилен, пропилен, др. олефины

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

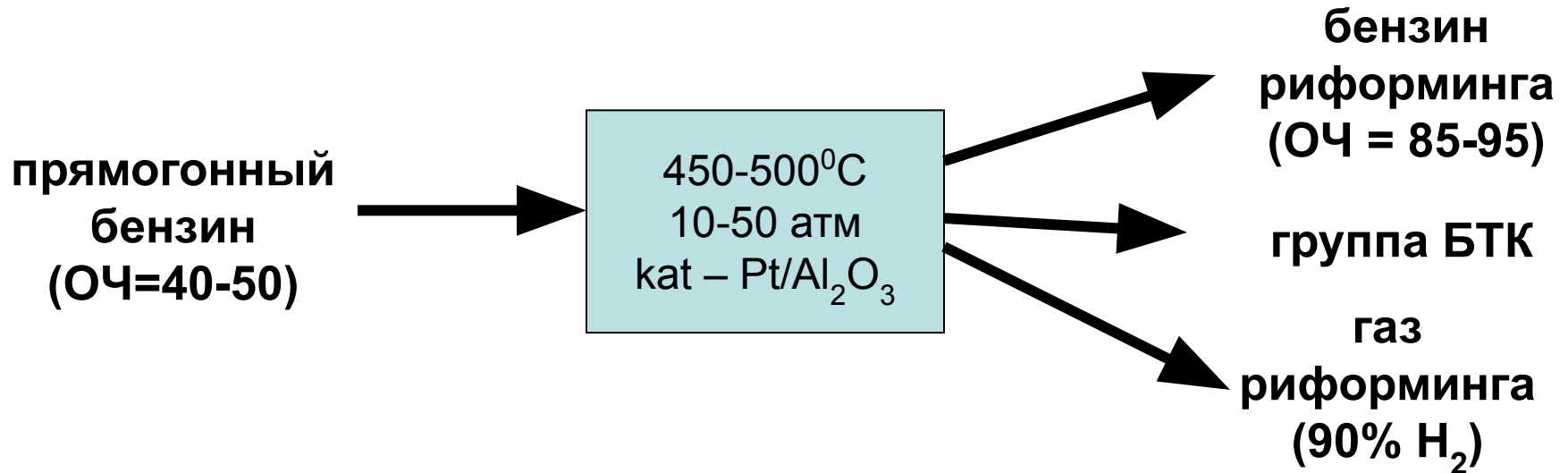
## Каталитический крекинг



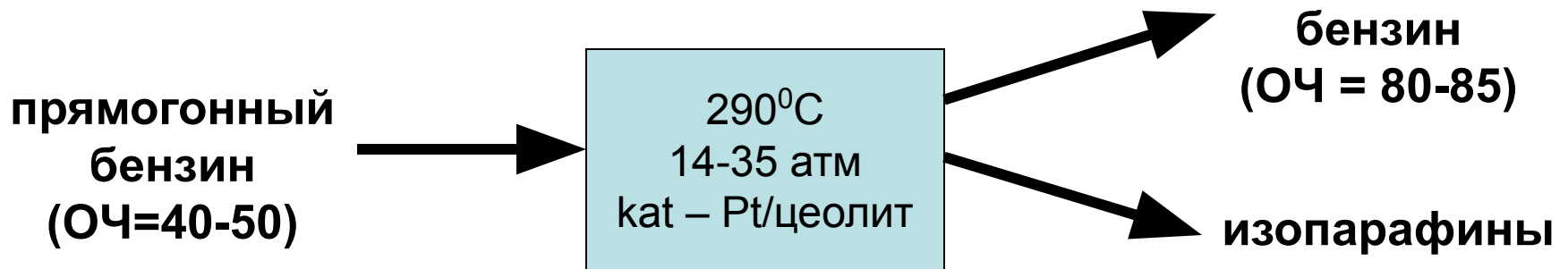
## Гидрокрекинг



## Каталитический риформинг (ароматизация)

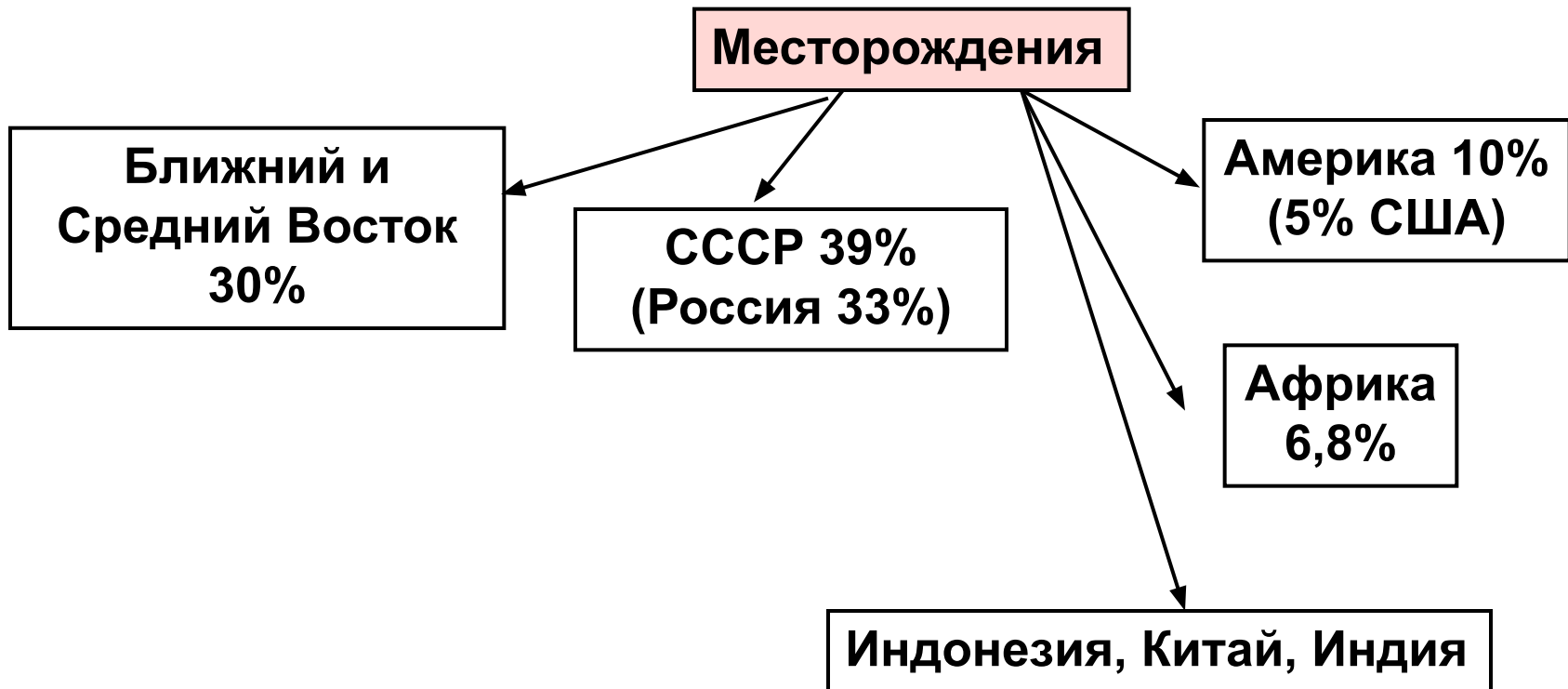


## Изомеризация



# Углеводородные газы

- легкость транспортировки
- небольшое количество примесей
- высокая технологичность переработки



# Углеводородные газы

природный газ

80-98%  $\text{CH}_4$   
0,5-2%  $\text{C}_2 - \text{C}_4$   
< 0,7%  $\text{C}_5$   
 $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$

сырье

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

попутный газ

большее количество  
гомологов  $\text{CH}_4$ ;  
благородные газы (Ar,  
He)

промышленное и  
бытовое топливо

сырье

- олефины
- диены
- Ar, He

нефтезаводские газы

состав зависит от  
происхождения

сырье (уг-ды,  $\text{H}_2$ )

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

тощие газы – 96-98%  $\text{CH}_4$   
жирные газы – менее 96%  $\text{CH}_4$

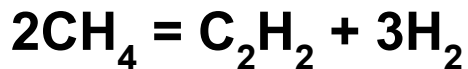
**Ацетилен**



сырье

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

### I. Термоокислительный пиролиз природного газа



$t = 1500^\circ\text{C}$   
менее 1 сек

7- 8 % об.  $\text{C}_2\text{H}_2$

### II. Плазмохимический синтез

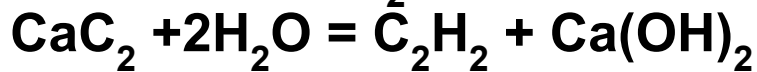
Сырье: природный газ  
нефть  
тяж. фракции  
нефти

отходы  
3000 К  
 $10^{-4} - 10^{-6}$  с

Побочные продукты: этилен

водород

### III. Карбидный метод



99,5 %  $\text{C}_2\text{H}_2$

высокая энергоемкость

многостадийность

### IV. Пиролиз нефтепродуктов

побочный продукт

низкая стоимость

**Бутадиен, изопрен**



синтетические каучуки

**Дегидрирование**

$\text{C}_4$ - $\text{C}_5$ -фракции  
попутного газа, газа  
каткрекинга, пиролиза



500 - 600 $^\circ\text{C}$   
kat- оксиды  
мет-в



алкадиены

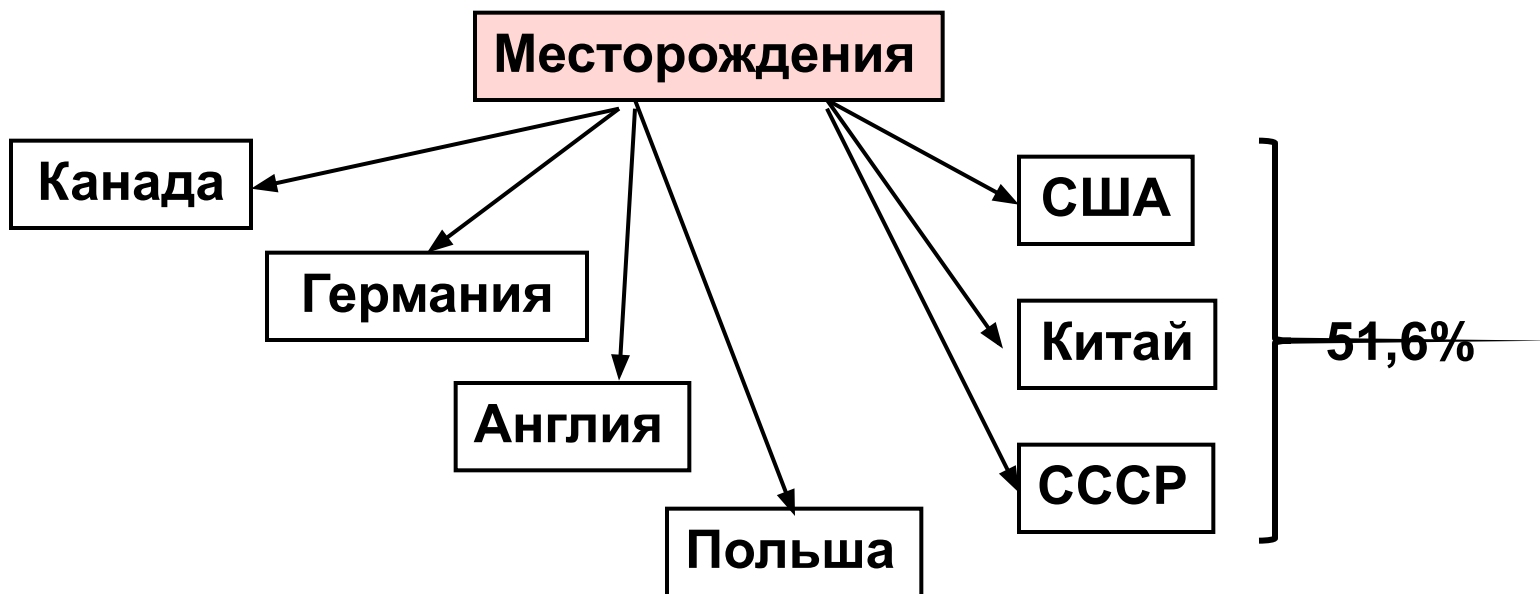


водород



## Уголь и др. твердое топливо

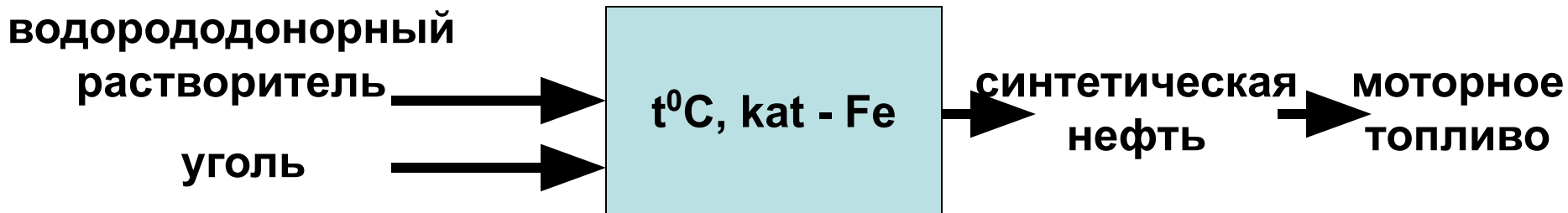
- макроциклы с большим содержанием углерода
- производные кремния, алюминия, кальция, железа



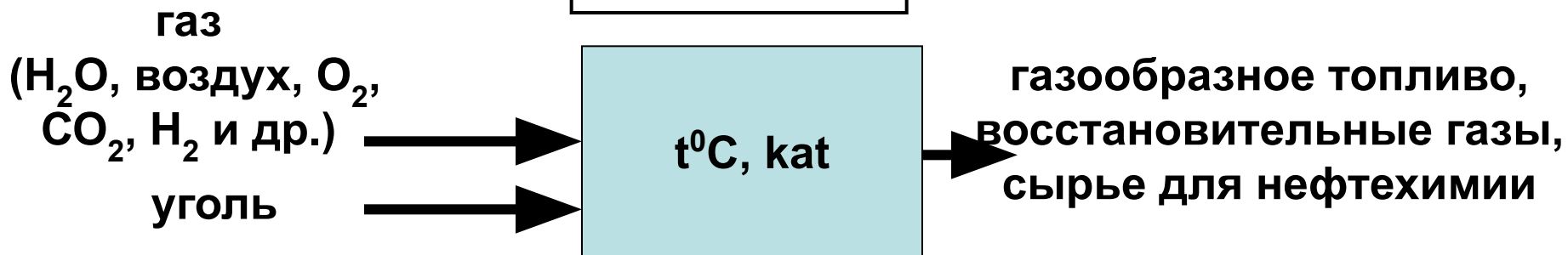


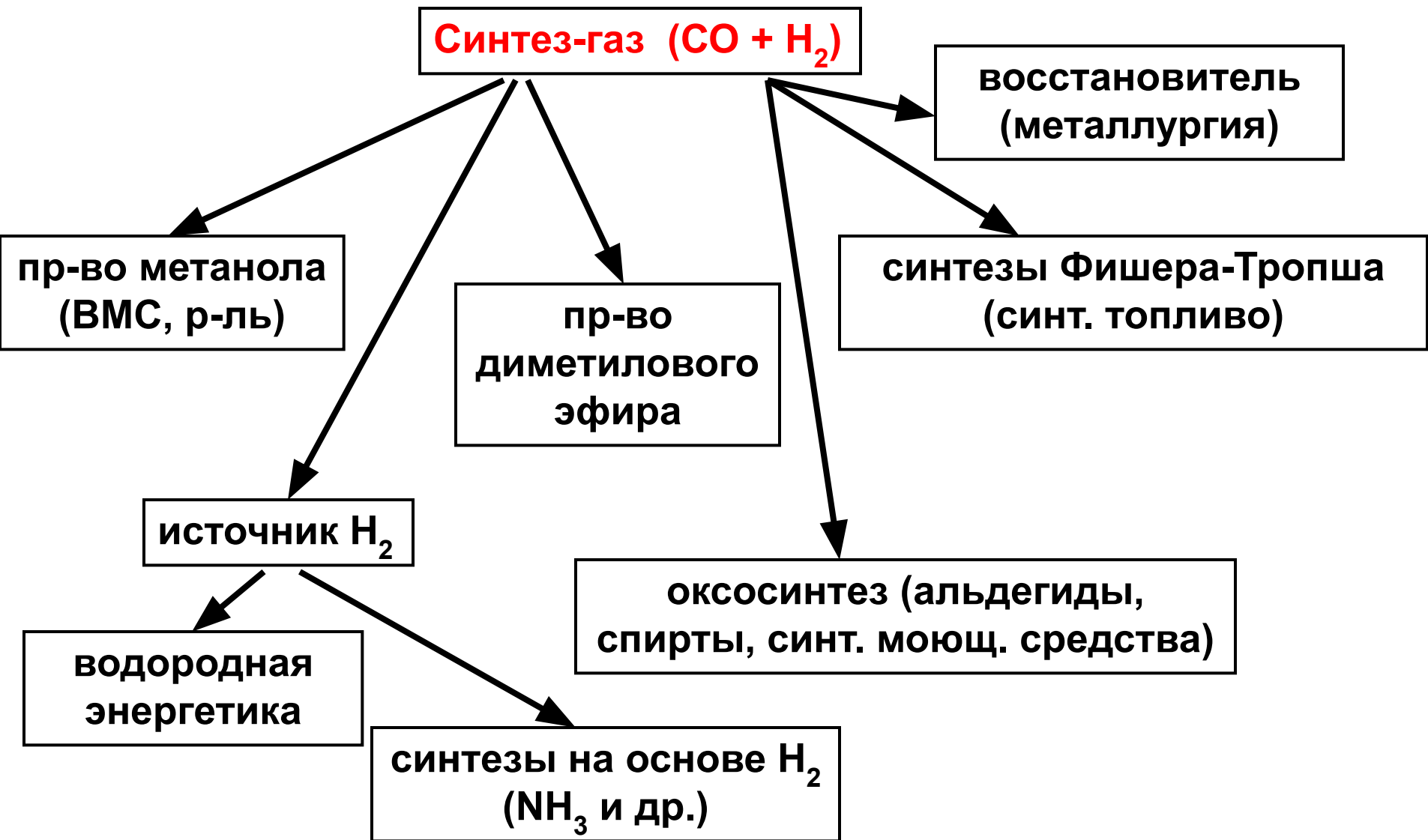
Продукты: кокс, смола (аром. углеводороды), горючий газ

**Ожижение (гидрогенизация)**



**Газификация**





# Получение синтез-газа

## Окисление углеводородов

водяной пар  
(эндо)

кислород (воздух)  
(экзо)

углекислый газ  
(эндо)

Твердое сырье  
(уголь, кокс, отходы)

газификация  
( $H_2O$  + воздух)

плазмохимический  
процесс

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

*плазмообразующий газ –  $H_2O$ , воздух,  $O_2$*

*восстановительный газ в  
металлургии*

## Жидкое сырье

тяжелое  
( $O_2$ , 1350-1450 $^{\circ}C$ , 150 атм)

легкое  
( $H_2O$ , kat – Ni)

## Газовое сырье (природный газ)

( $H_2O$ , 800 $^{\circ}C$ , 20 атм, kat – Ni)

( $O_2$ , kat – Ni)

( $CO_2$ , 900 $^{\circ}C$ , kat – Ni)

$CO : H_2$  ↓ 1 : 3

↓ 1 : 2

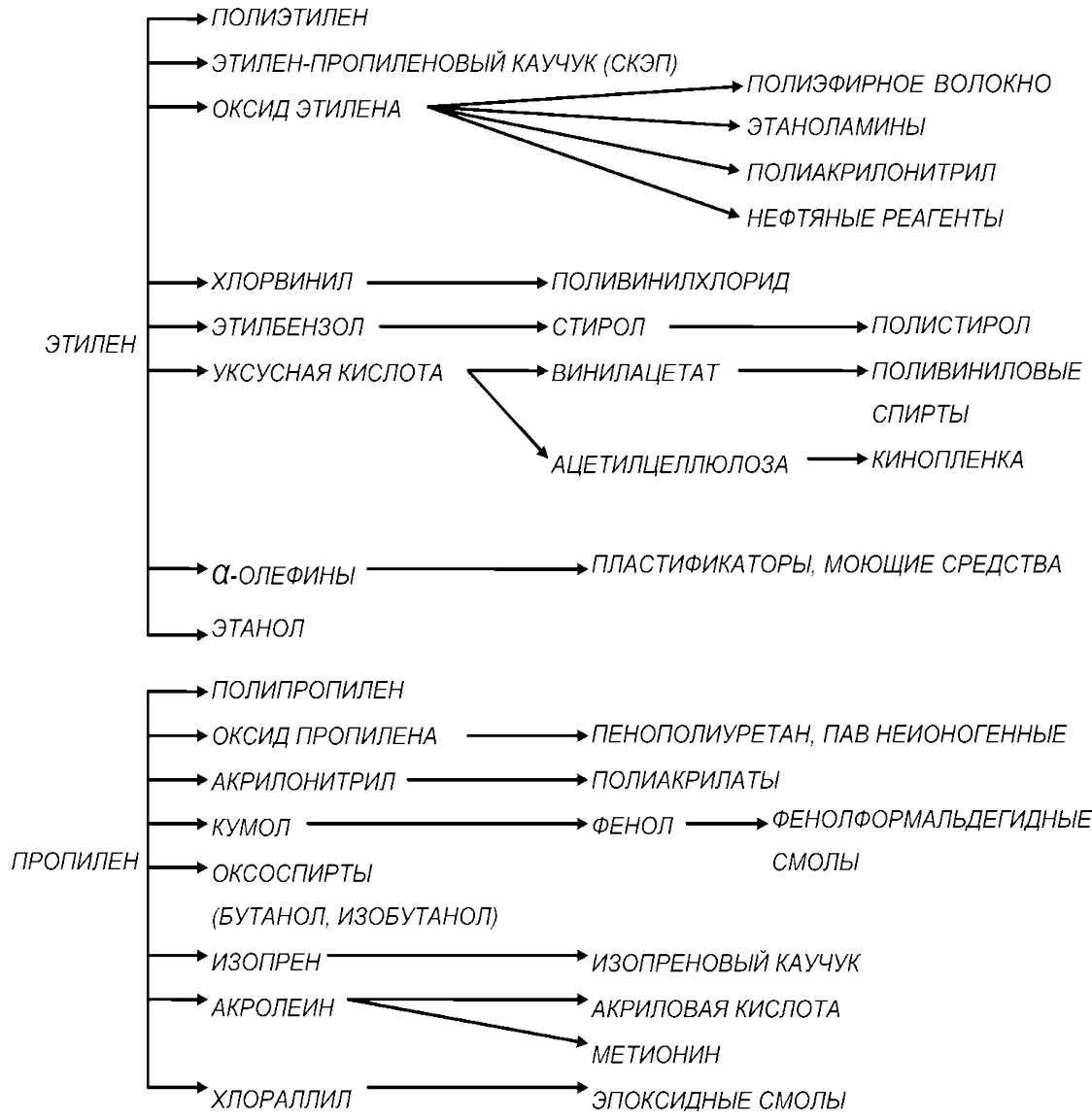
↓ 1 : 1

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

пр-во метанола,  
синтезы Фишера-Тропша

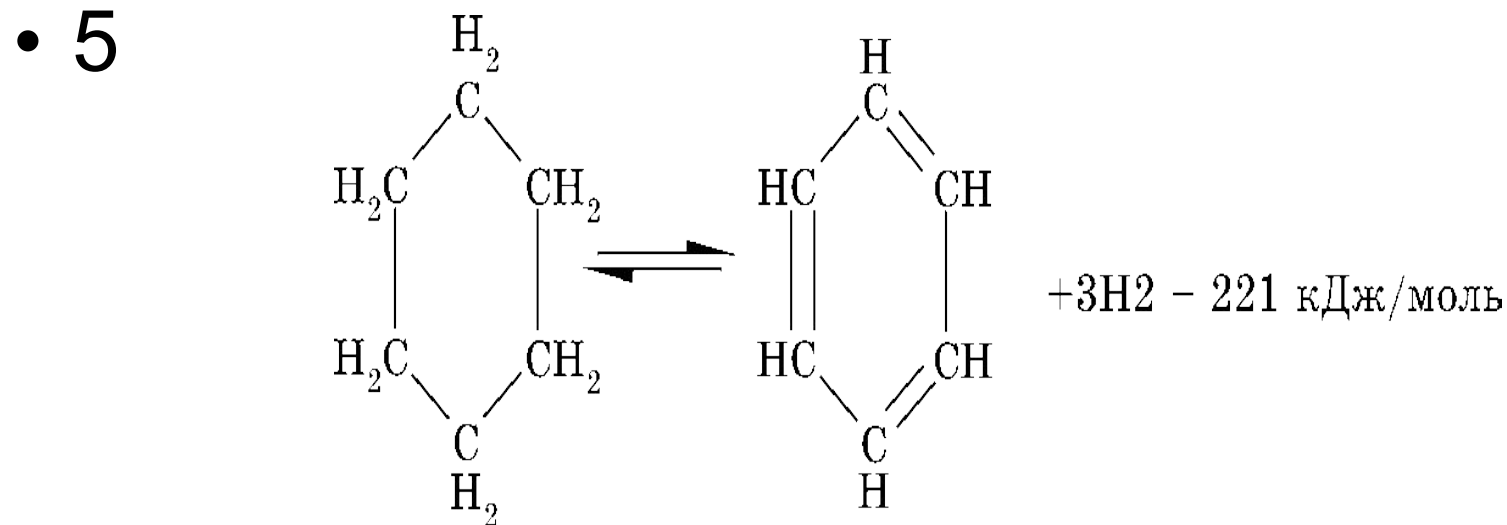
пр-во  
диметилового эфира



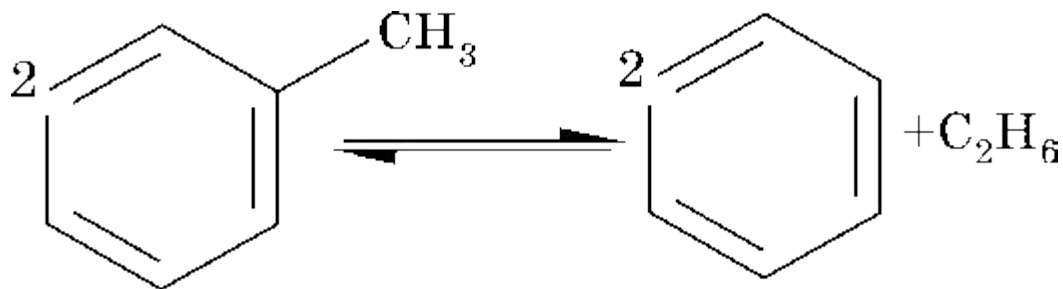


# ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА

- 1  $C_4H_{10} \leftrightarrow C_2H_4 + C_2H_6 - 138 \text{ кДж/моль}$
- 2  $C_4H_{10} \leftrightarrow C_4H_8 + H_2 - 170 \text{ кДж/моль}$
- 3  $C_6H_{12} \leftrightarrow C_6H_6 + 3H_2 - 221 \text{ кДж/моль}$
- 4  $H-C_7H_{16} \leftrightarrow \text{изо-}C_5H_{10} + C_2H_6;$

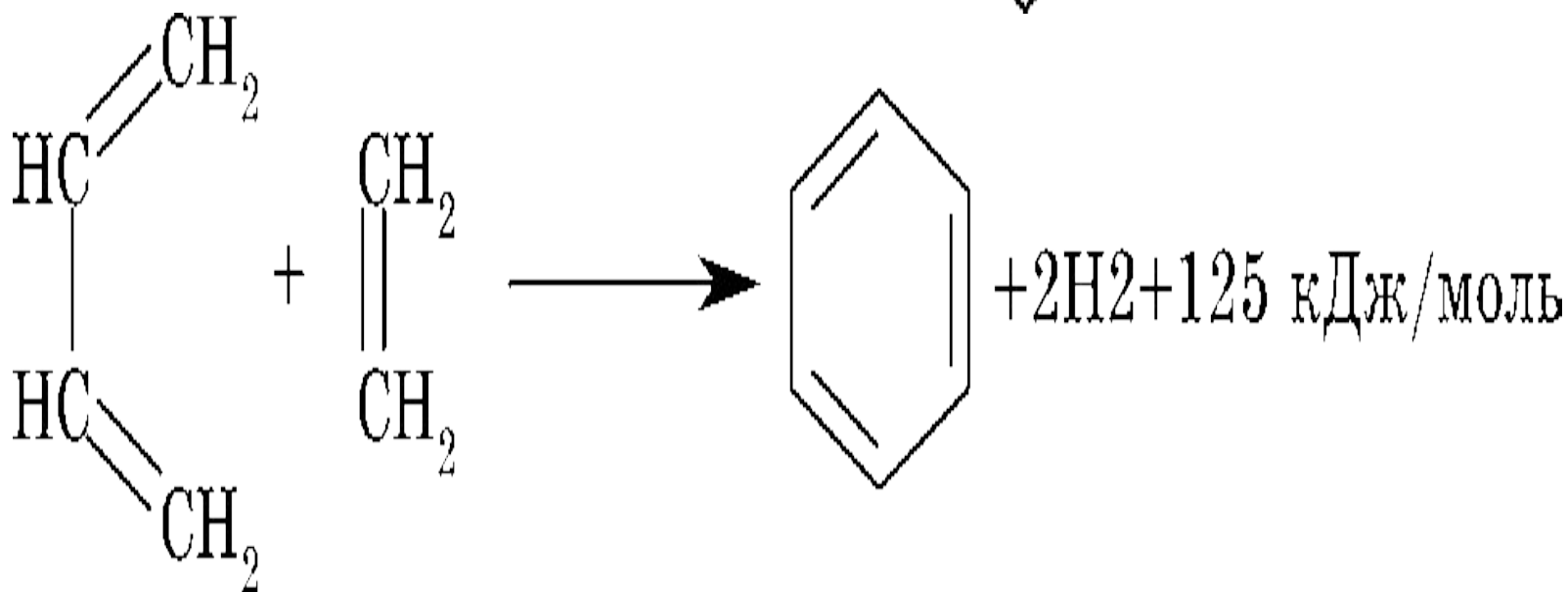
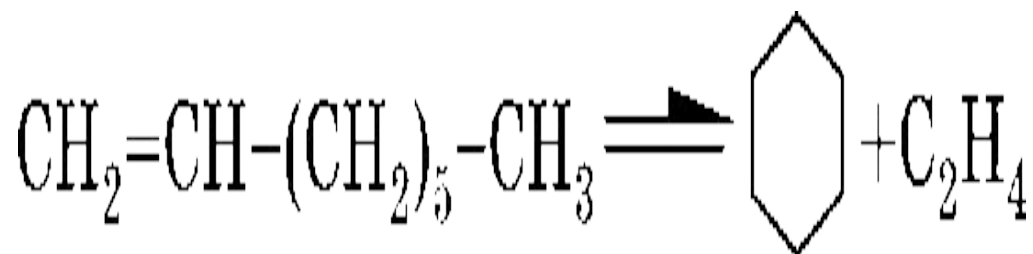
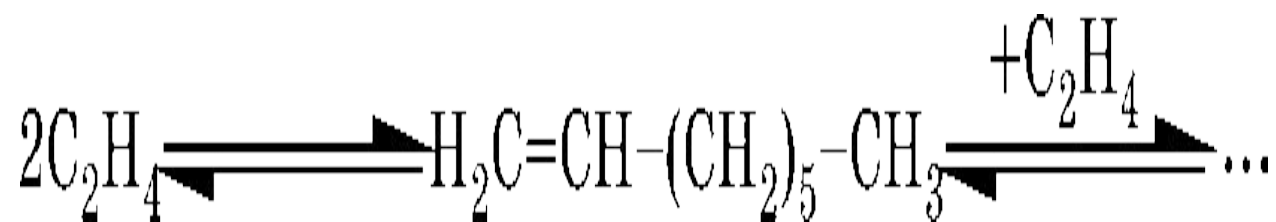


К первичным реакциям также относится  
деалкилирование алкилароматических  
углеводородов



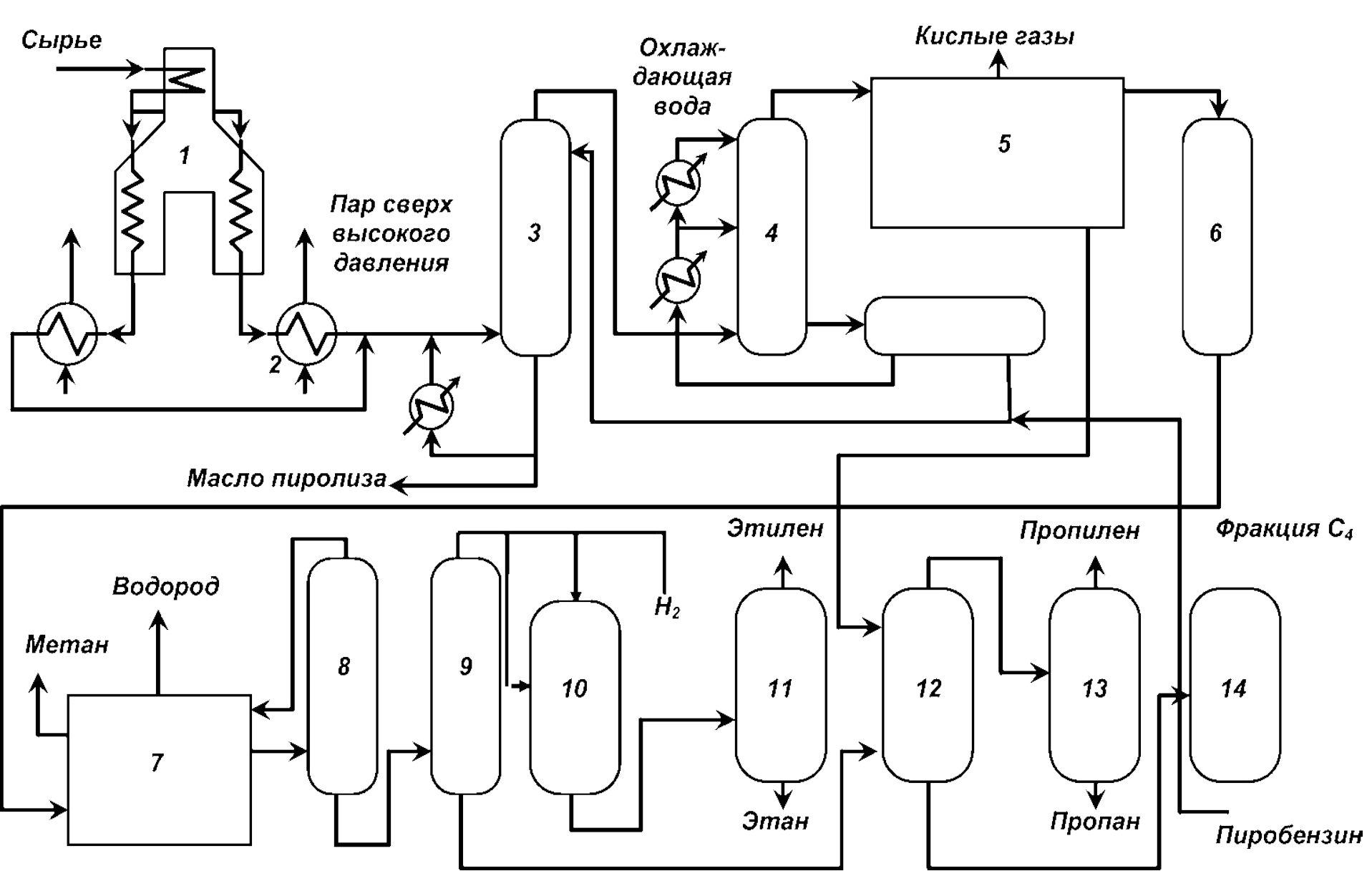


## Вторичные реакции пиролиза



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.



1 — радиантная камера; 2 — конвекционная камера;  $F$ ,  $F_n$  — расход сырья и водяного пара в змеевик;  $F_T$  — расход топлива в горелки;  $F_{np}$  — продукты пиролиза;  $Q$  — тепло, подводимое в конвекционную камеру дымовыми газами.

