

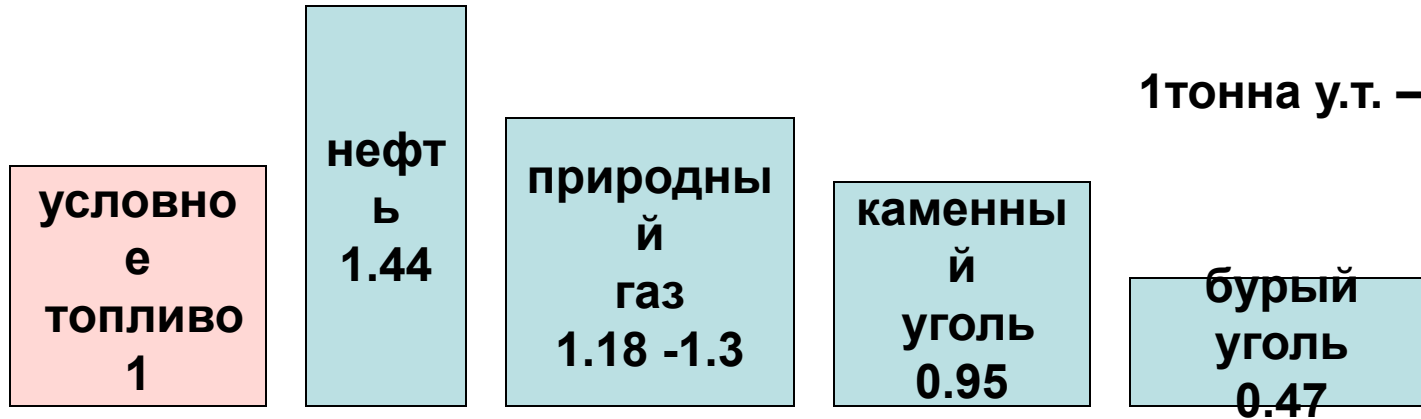
**. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ СЫРЬЯ ДЛЯ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО
И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА.**

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

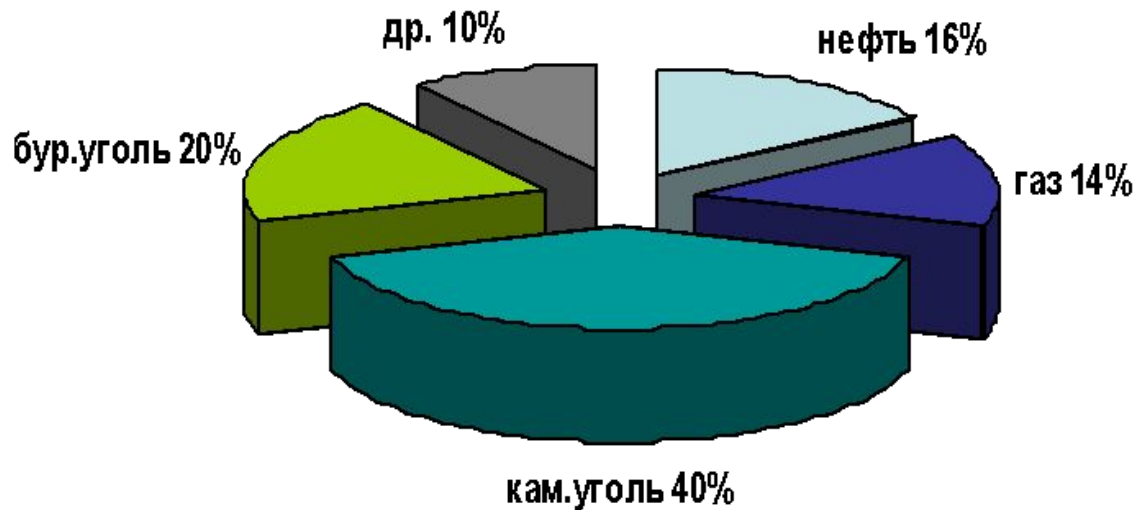
Пиролиз – базовый процесс нефтехимии.

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%

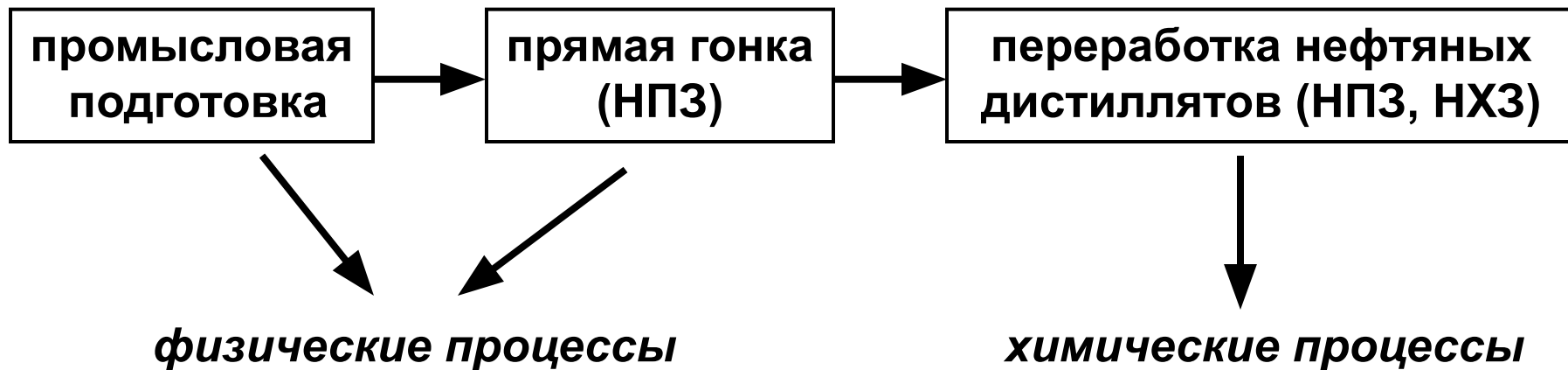
Северная Америка
2,2%

Западная Европа
1,8%

Восточная Европа
0,4%

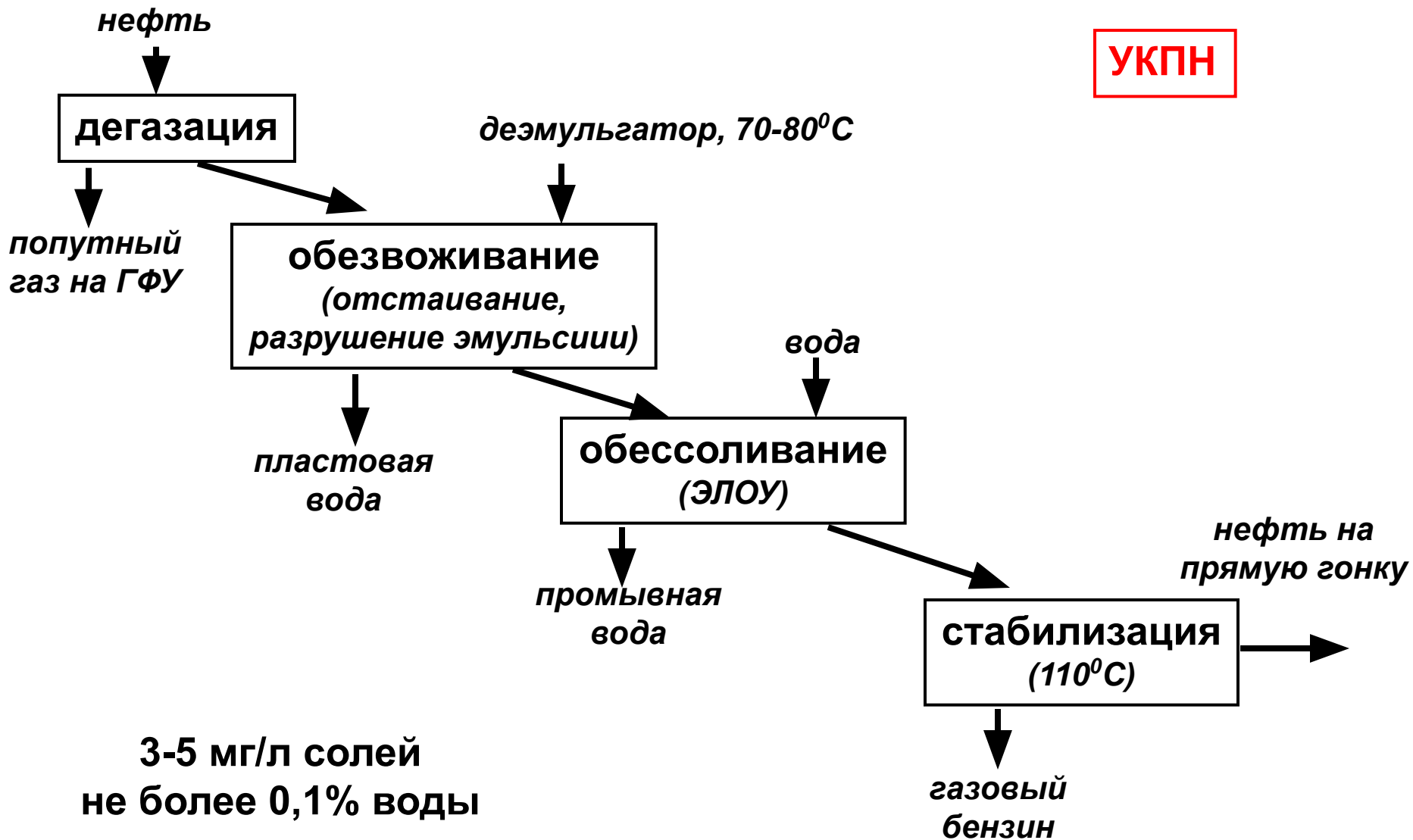
1- 10 млрд.т.
5 – 7 км

Переработка нефти



Промысловая подготовка нефти

УКПН



Прямая гонка нефти

ТОПЛИВНЫЙ
профиль

НПЗ

ТОПЛИВНО-МАСЛЯНЫЙ
профиль

установка АТ
(0,1 МПа, 350⁰С, перегретый
водяной пар 250- 300⁰С)

установка АВТ
(8-10 кПа, перегретый
водяной пар 420⁰С)

Нефтепродукты

бензин
140-180⁰С

керосин
180-240⁰С

**дизельное
топливо**
180-350⁰С

мазут
>350⁰С

**вакуумный
газойль**

гудрон

автомобили

самолеты

дизели

*паровые котлы,
печи,
газовые турбины*

сырье

**масляные
дистилляты**

*масла,
смазки,
спец.жидкости*

*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.

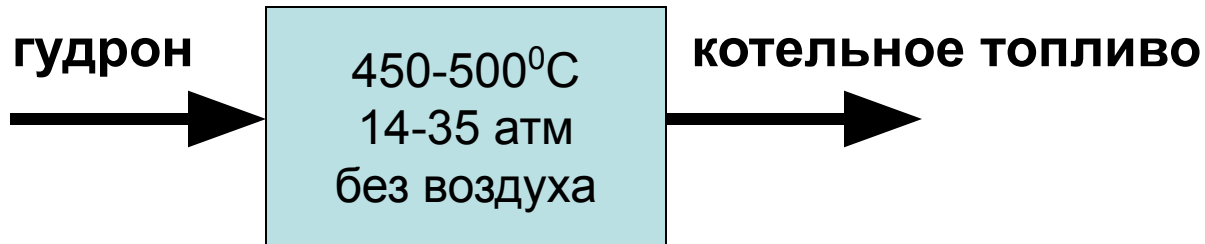
термические

- термокрекинг
- пиролиз
- коксование

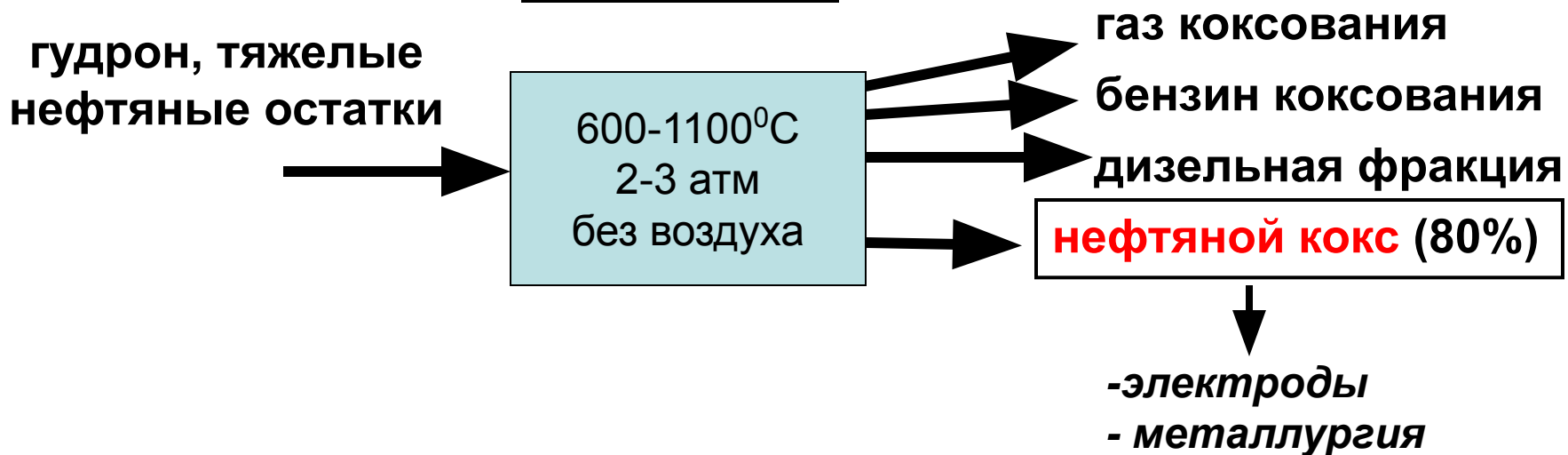
каталитические

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

Висбрекинг (легкий термокрекинг)



Коксование



Пиролиз

газы и легкие жидкие
нефтяные фракции



750-900⁰С
пониж.
давление
водяной пар
менее 1 сек



КОКС



смола пиролиза



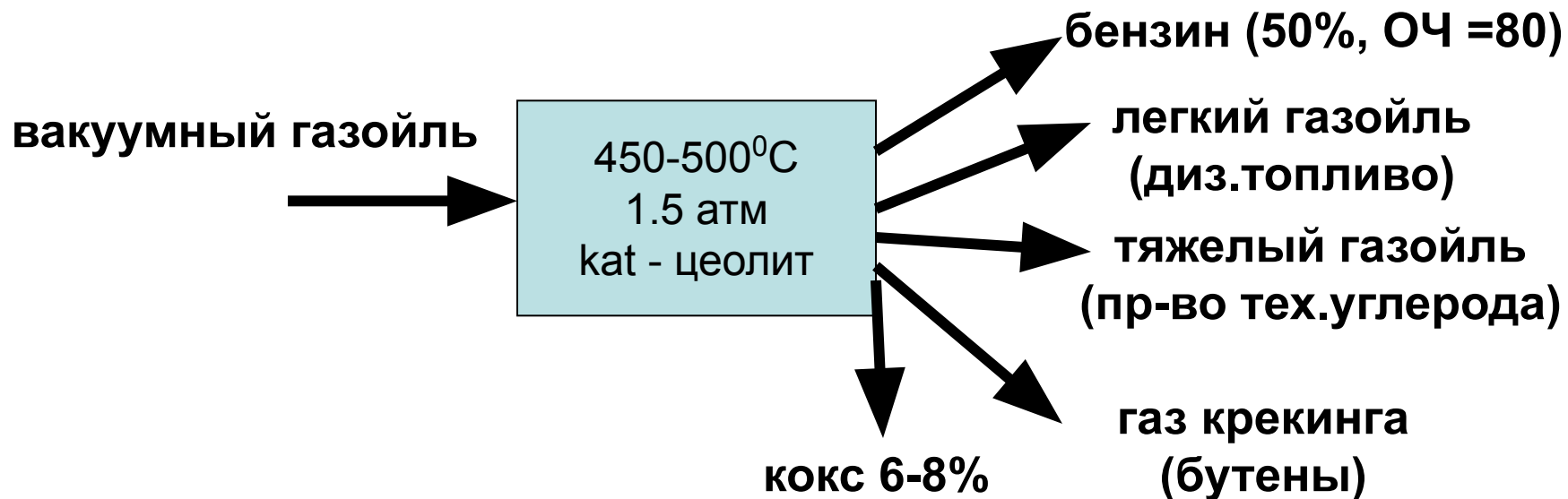
продукты группы БТК,
диены, стирол, нафталин,
ацетилен

газ пиролиза

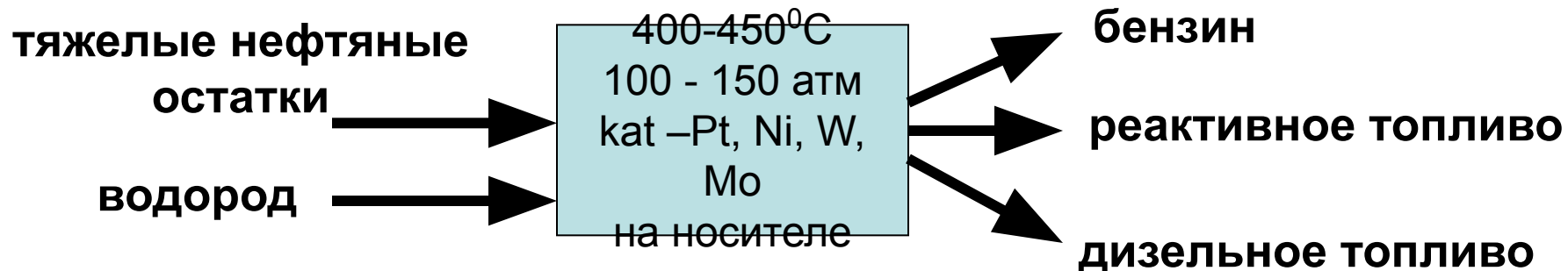
этилен, пропилен, др. олефины

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

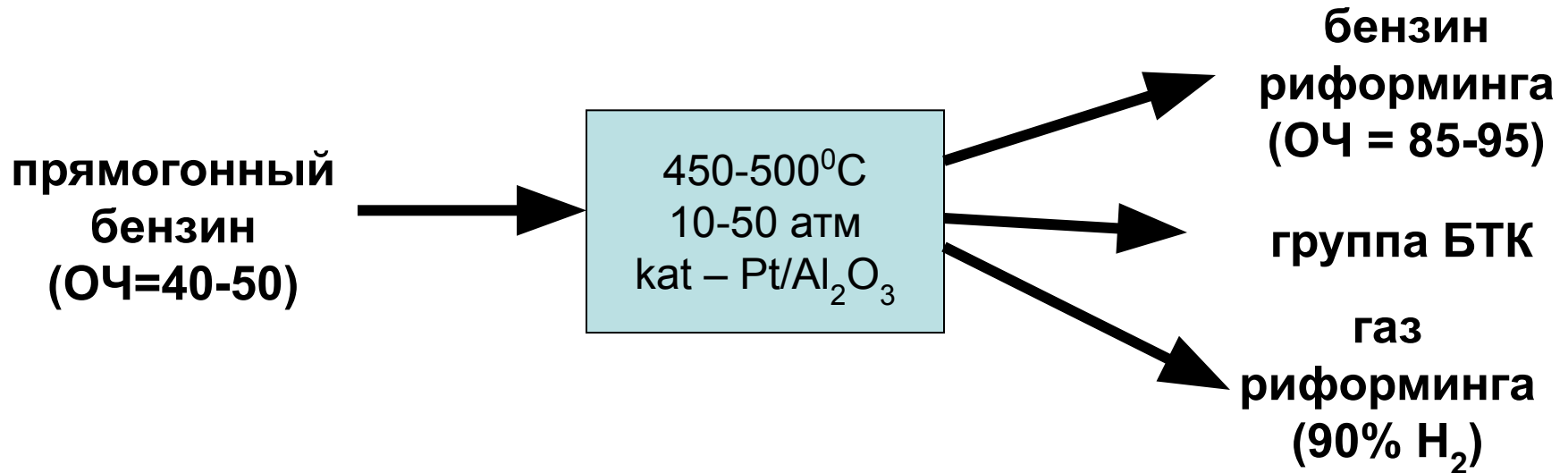
Каталитический крекинг



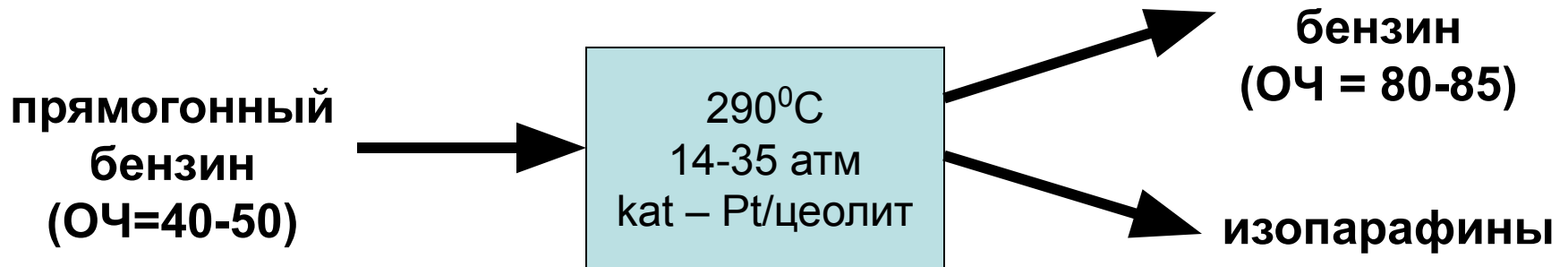
Гидрокрекинг



Каталитический риформинг (ароматизация)

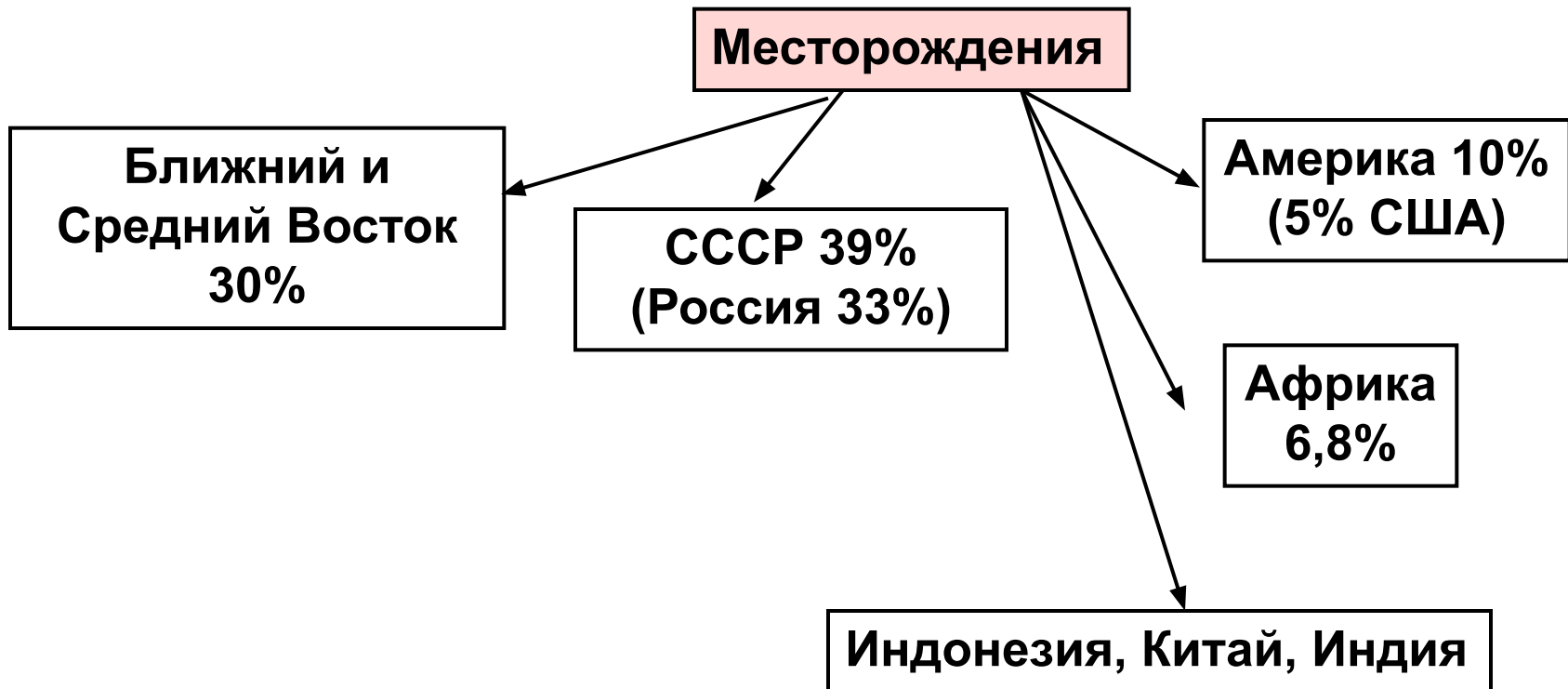


Изомеризация



Углеводородные газы

- легкость транспортировки
- небольшое количество примесей
- высокая технологичность переработки



Углеводородные газы

природный газ

80-98% CH_4
0,5-2% $\text{C}_2 - \text{C}_4$
< 0,7% C_5
 H_2S , CO_2

сырье

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

попутный газ

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

промышленное и
бытовое топливо

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

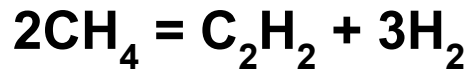
Ацетилен



сырье

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

I. Термоокислительный пиролиз природного газа



$t = 1500^\circ\text{C}$
менее 1 сек

7- 8 % об. C_2H_2

II. Плазмохимический синтез

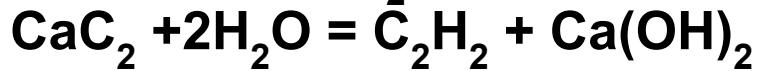
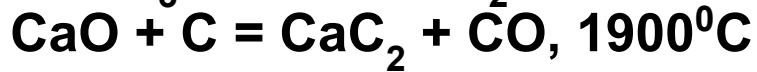
Сырье: природный газ
нефть
тяж. фракции
нефти

отходы
3000 К
 $10^{-4} - 10^{-6}$ с

Побочные продукты: этилен

водород

III. Карбидный метод



99,5 % 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 $^\circ\text{C}$
kat- оксиды
мет-в



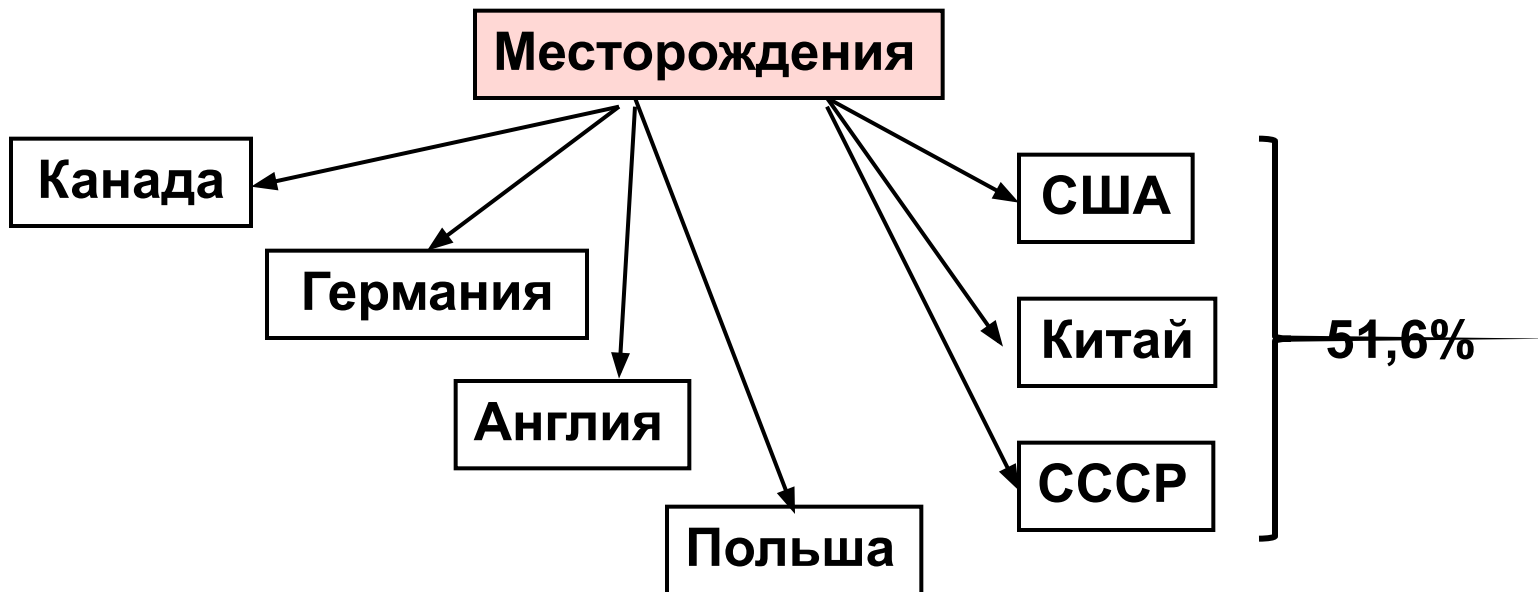
алкадиены



водород

Уголь и др. твердое топливо

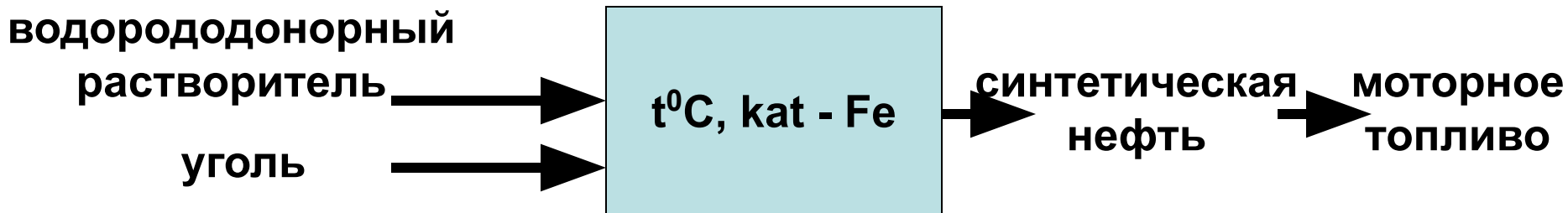
- макроциклы с большим содержанием углерода
- производные кремния, алюминия, кальция, железа



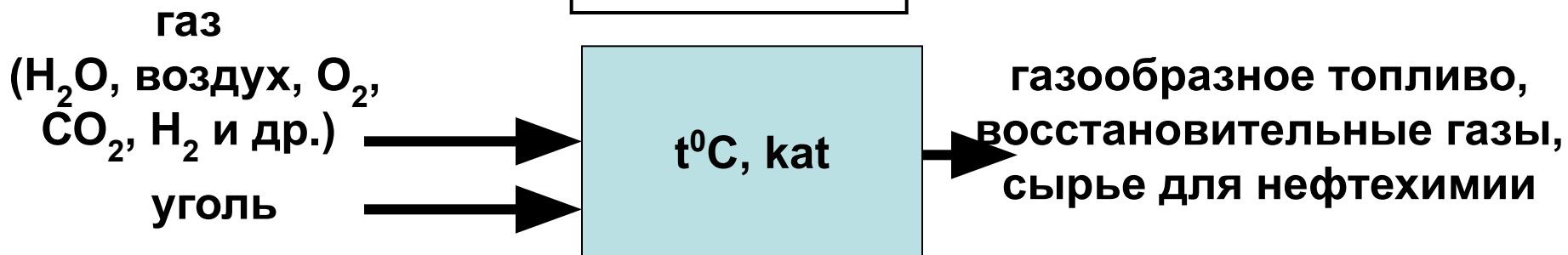


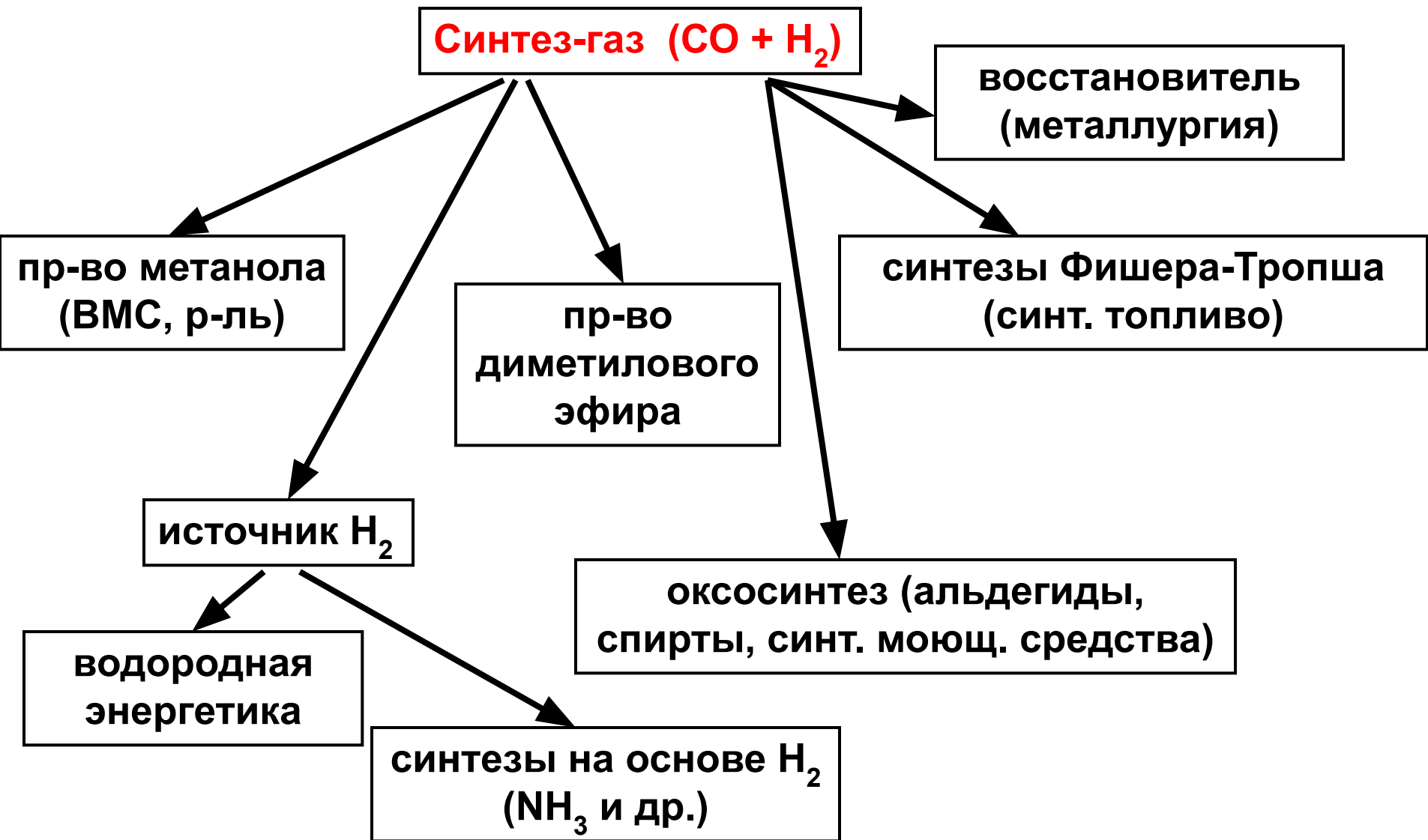
Продукты: кокс, смола (аром. углеводороды), горючий газ

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

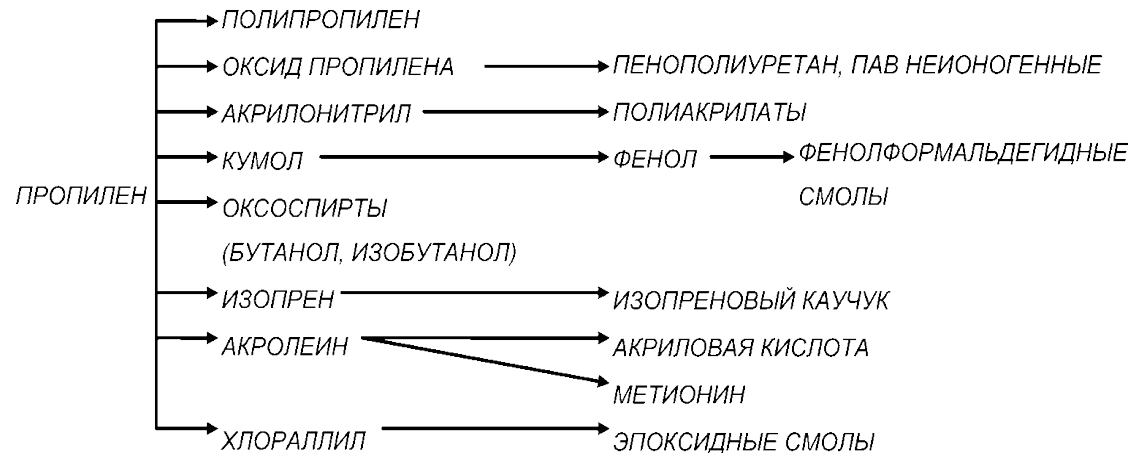
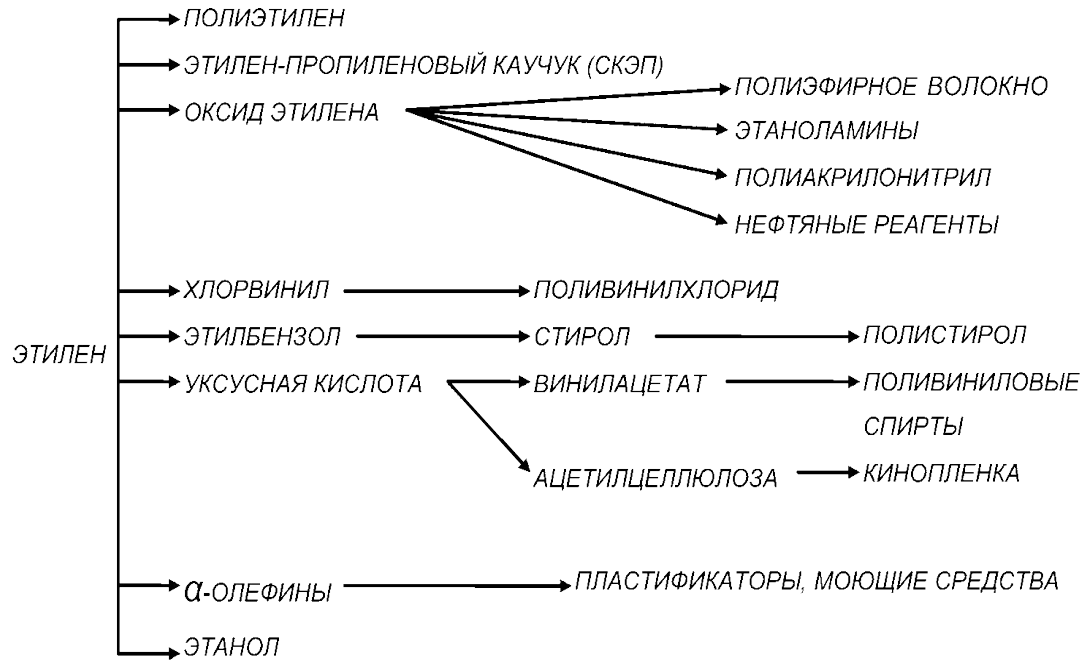
↓ 1 : 1

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

пр-во метанола,
синтезы Фишера-Тропша

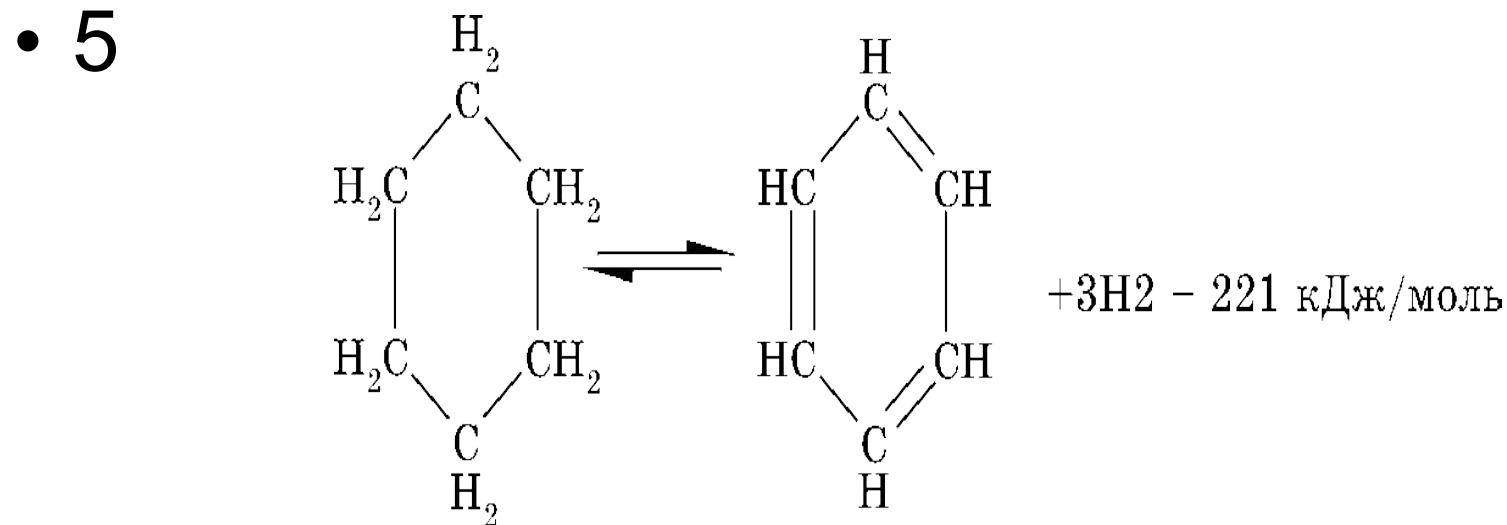
пр-во
диметилового эфира



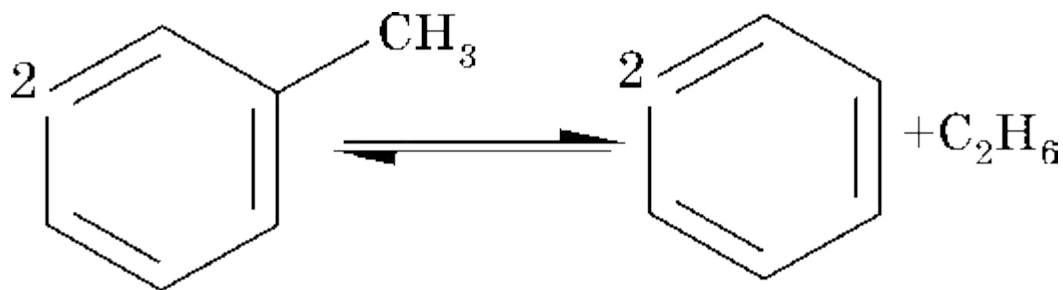


ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА

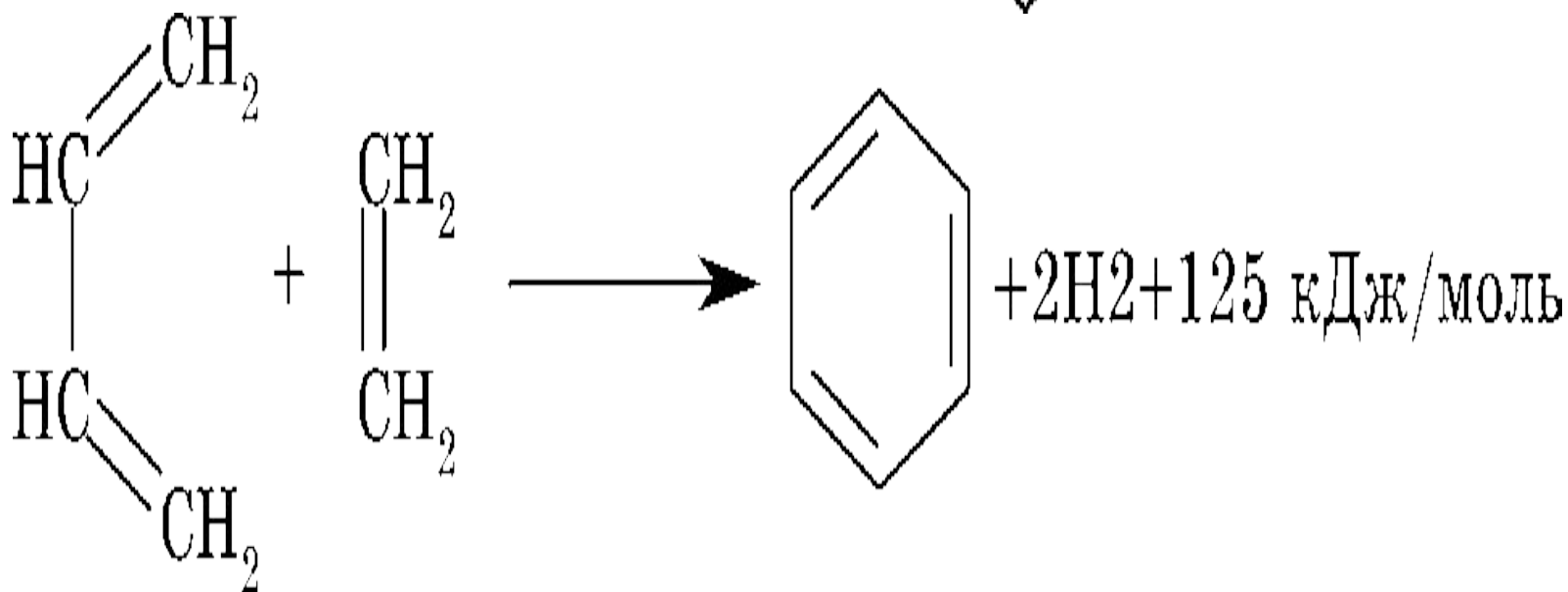
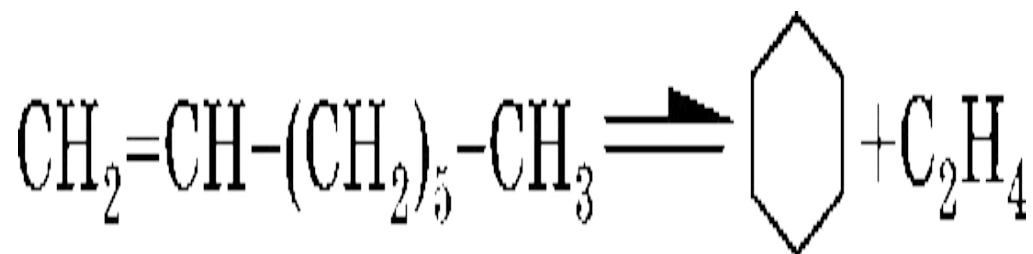
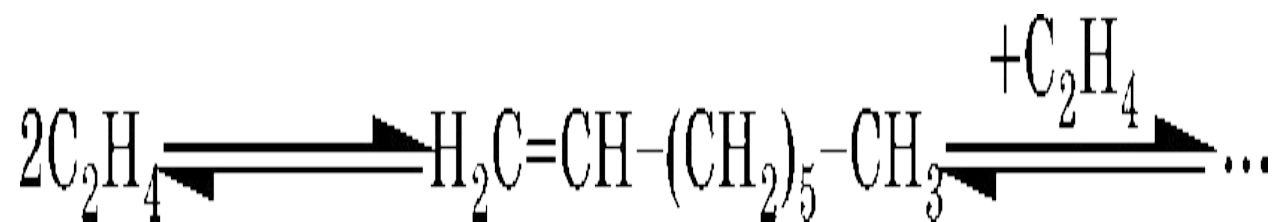
- 1 $C_4H_{10} \leftrightarrow C_2H_4 + C_2H_6 - 138 \text{ кДж/моль}$
- 2 $C_4H_{10} \leftrightarrow C_4H_8 + H_2 - 170 \text{ кДж/моль}$
- 3 $C_6H_{12} \leftrightarrow C_6H_6 + 3H_2 - 221 \text{ кДж/моль}$
- 4 $H-C_7H_{16} \leftrightarrow \text{изо-}C_5H_{10} + C_2H_6;$



К первичным реакциям также относится
деалкилирование алкилароматических
углеводородов

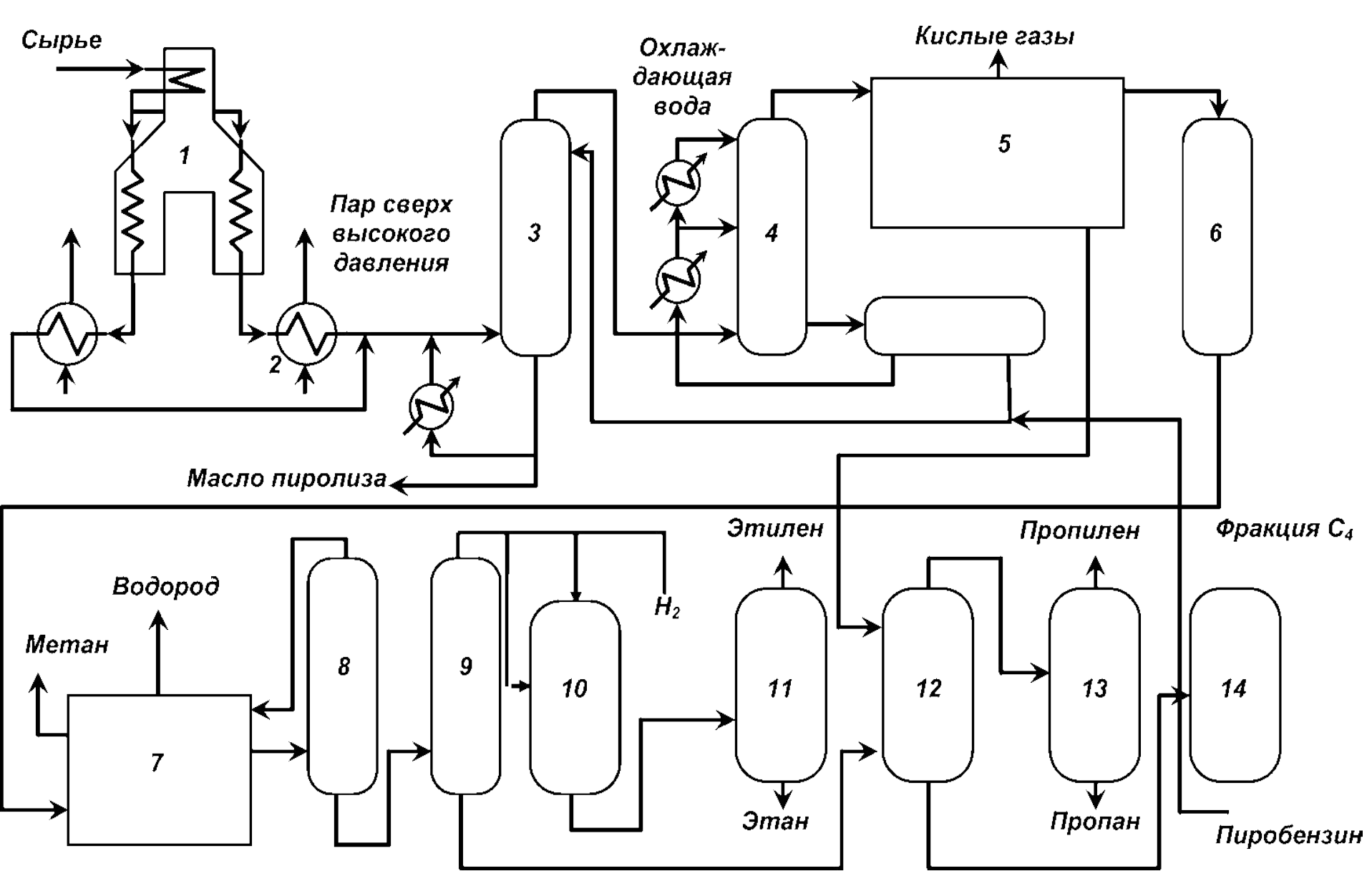


Вторичные реакции пиролиза



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.

