

Лекции на тему:

Химическая переработка ТОПЛИВА

Автор: доцент кафедры
высокомолекулярных соединений и общей
химической технологии,
к.х.н. Бабунова Марина Викторовна



Топливом называют существующие в природе или искусственно изготовленные горючие органические вещества, являющиеся источником тепловой энергии и сырьем для химической промышленности.

Химические топлива подразделяются:

- *по происхождению*: на природные (угли, нефть и т.д.) и искусственные (кокс, технологические газы);
- *по агрегатному состоянию* на твердые, жидкие, газообразные;
- *по составу* на унитарные (однокомпонентные), в которых окислитель и горючее находятся в одной фазе, и многокомпонентные, в которых окислитель и горючее составляют разные фазы.

Средний состав химических топлив

топливо	Органическая часть			Влага%	Зола%	Сера%	Выход летучих %	Тепло творная способн ость
	С	Н	О+N					
Древесина	44.0	6.0	50.0	30-40	0.4	0.0	>70	28850
Торф	59	6.0	35.0	25	4.5	0.4	70	23900
Бурый уголь	70.0	5.5	24.5	До 50	4.0	2-3	45-55	25500
Каменный уголь	82	5.0	13.0	3-8	6.0	2-6	8-50	33920
Антрацит	95.0	2.0	3.0	1.3	6.0	1-2	8	33500
Горючие сланцы	75.0	10.0	15.0		50			33920

Теплотворная способность (Дж) - это количество тепла, которое получают при сжигании единицы массы или объема топлива



Пирогенетическая переработка топлив

- *газификация*
- *гидрирование*
- *пиролиз*

Газификация твёрдого топлива

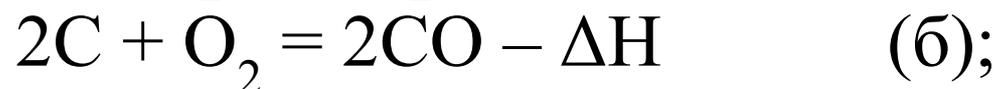
Газификацией твёрдого топлива называется процесс превращения органической части топлива в горючие газы путём воздействия на него окислителей.

Сырьё: низкосортное твердое топливо—торф, бурые угли, сланцы, полукокс, отходы лесоразработок и др.

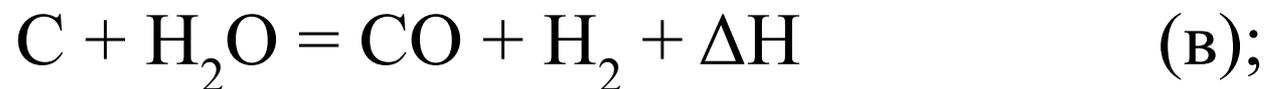
Окислители: воздух (воздушное дутьё), водяной пар (паровое дутьё), а также их смеси (паровоздушное и парокислородное дутьё)

Химизм процесса газификации

При кислородном дутье:



При паровом дутье:



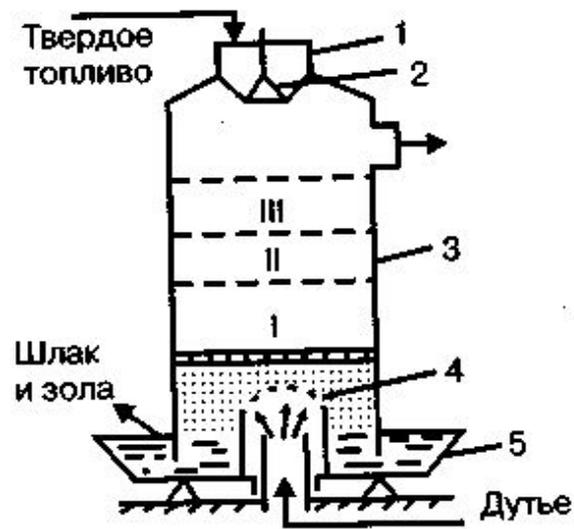
а также вторичная реакция:



Дутье	Название газа	Состав газа, % об.					Низшая теплота сгорания кДж/м ³
		CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	
Воздух	Воздушный	30	5,0	4,0	1,0	60	4950
Водяной пар	Водяной	36	50	8,0	—	6,0	10000
Воздух и вод. пар	Паровоздушный	30	16	4,0	2,0	48	6300
Кислород и вод. пар	Парокислородный	66	31	1,0	1,0	1,0	9850

Рис. 1. Газогенератор: 1 — загрузочная коробка, 2 — конусный затвор, 3 — шахта, 4 — колосниковая решетка, 5 — чаша.

I — зона газификации, II — зона сухой перегонки, III — зона сушки топлива



Ожижение твёрдого топлива

Гидрированием (гидрогенизацией) твёрдого топлива называется деструктивный каталитический процесс превращения органической части топлива в жидкие продукты, обогащённые водородом и используемые как жидкое топливо.

Условия: температура 400-560 °С, давление водорода 20-70 МПа.

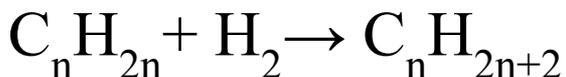
Катализатор: $\underbrace{\text{MoO}_3 + \text{NiS}}_{\text{катализатор}} + \underbrace{\text{CaO} + \text{BaO}}_{\text{активатор}} + \underbrace{\text{Al}_2\text{O}_3}_{\text{носитель}}$

Реакции, протекающие при ожижении твёрдого

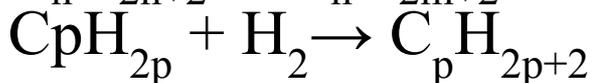
ТОПЛИВА:

1. деструкции и деполимеризации высокомолекулярных структур
угля $\{C\} + nH_2 \rightarrow C_nH_{2n}$

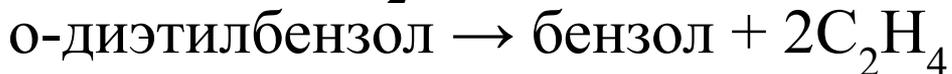
2. гидрирования образовавшихся алкенов



- деструкции высших алканов с последующим гидрированием алкенов и образованием алканов меньшей молекулярной массы



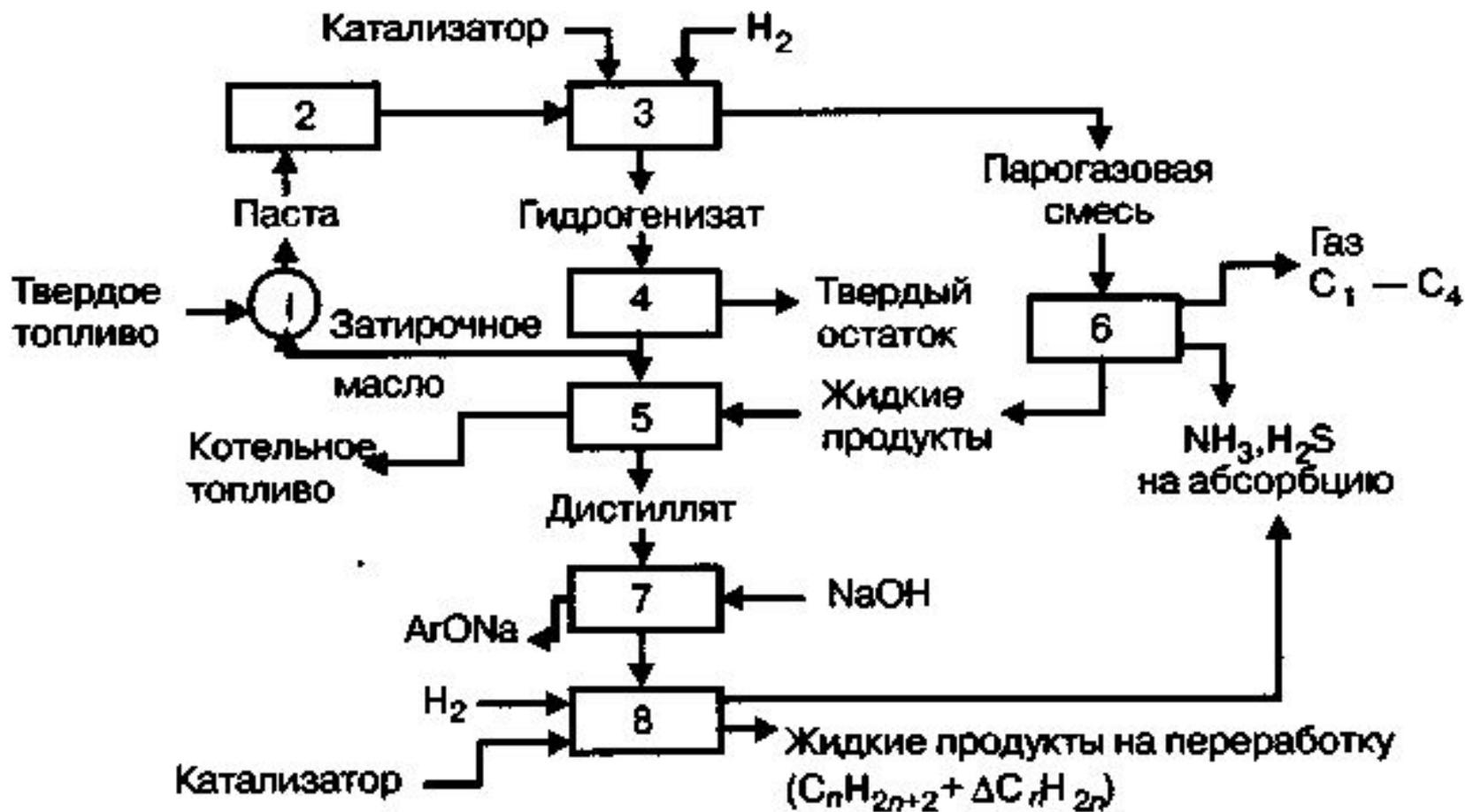
- гидрирования конденсированных ароматических систем с последующим разрывом цикла и деалкилированием:



- раскрытия пятичленных циклов с образованием изоалканов

Рис. 2. Схема жидкофазной гидрогенизации топлива:

1 — аппарат подготовки сырья, 2 — насос для пасты, 3 — реактор гидрирования, 4 — центрифуга, 5, 6 — ректификационные установки, 7 — нейтрализатор, 8 — реактор гидроочистки



Коксование каменных углей

Коксование – метод переработки топлив, преимущественно углей, заключающийся в нагревании их без доступа воздуха до 900-1050⁰С.

Продукты коксования:

Кокс

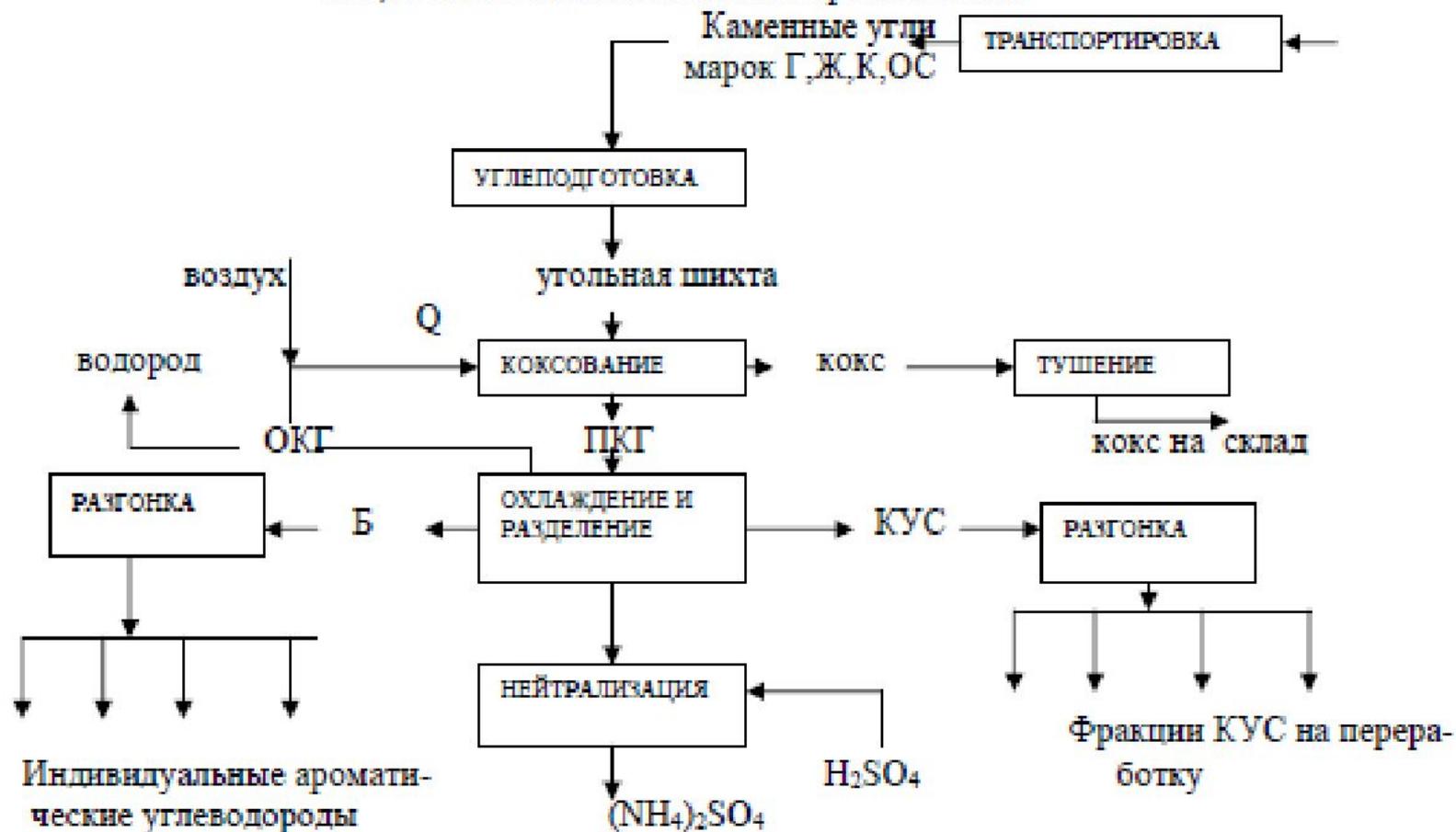
Коксовый газ

Каменноугольная смола

Надсмольная вода

ПКГ – прямой коксовый газ, СБ – сырой бензол, КУС – каменноугольная смола, ОКГ- обратный коксовый газ

Общая схема коксохимического производства



Элементный и групповой химический состав нефти

Нефть - сложная исключительно многокомпонентная взаиморастворимая смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов различного химического строения с числом углеродных атомов до 100 и более с примесью гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и некоторых металлов



Углеводородная часть нефти

Алканы

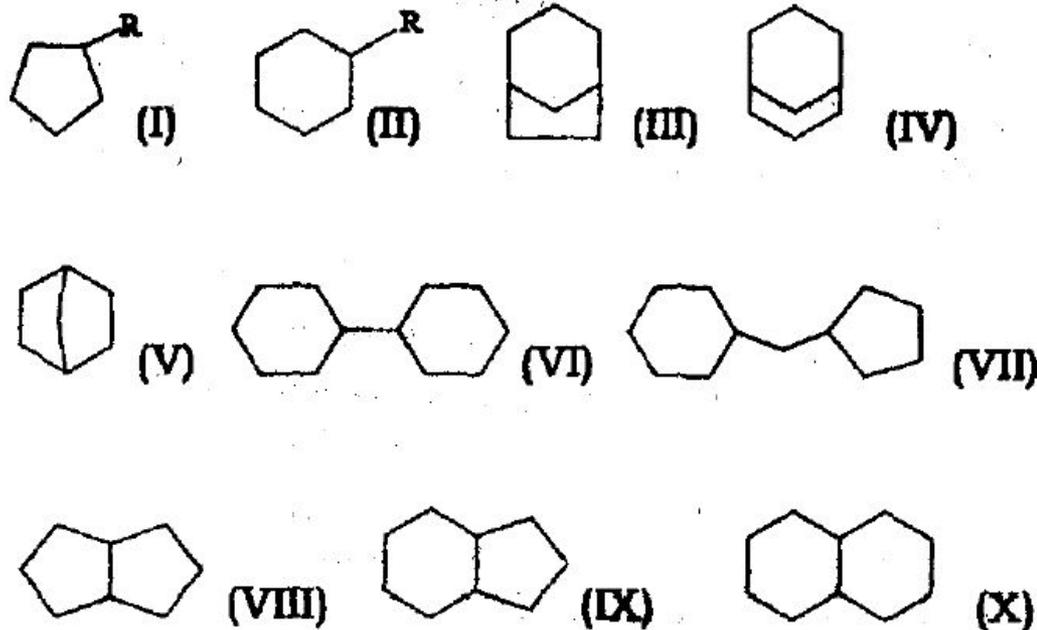
- Газообразные парафиновые углеводороды (от CH_4 до C_4H_{10} включительно)
- Жидкие парафиновые углеводороды (от C_5H_{12} до $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ включительно)
- Твердые парафиновые углеводороды (от $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ и выше) (парафины, церезины)

Циклоалканы (производные циклопентана, циклогексана)

Ароматические углеводороды

Гибридные углеводороды

Цикланы (нафтены)

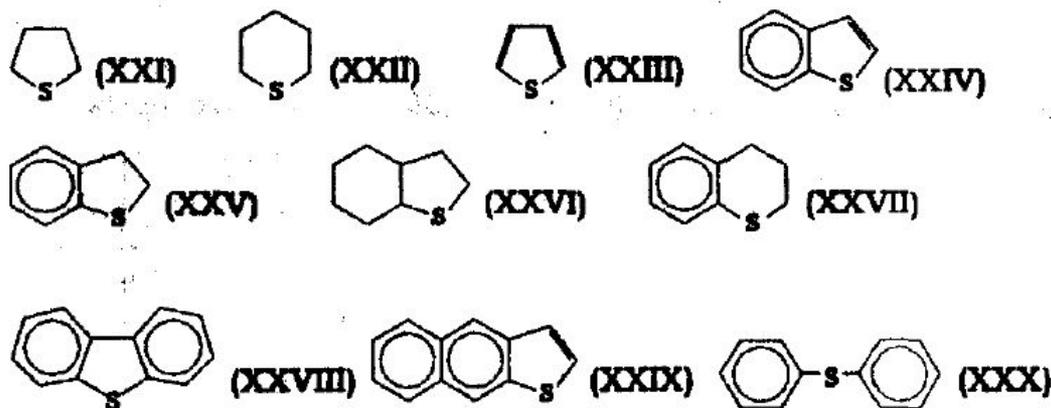


I – циклопентан; II – циклогексан; III – бицикло(3,2,1)октан*; IV – бицикло(3,3,1)нонан; V – бицикло(2,2,1)гептан; VI – бицикло(5,5,0)додекан; VII – метилбицикло(5,4,0)ундекан; VIII – бицикло(3,3,0)октан; IX – бицикло(4,3,0)нонан; X – бицикло(4,4,0)декан – декалин

Неуглеводородная часть нефти

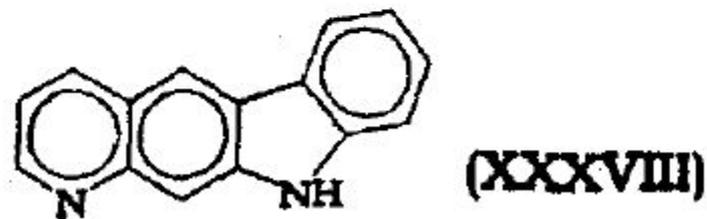
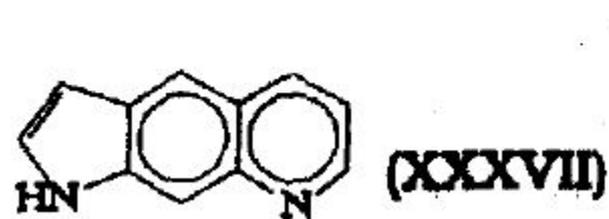
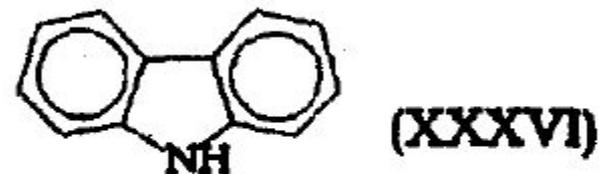
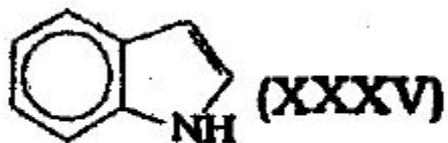
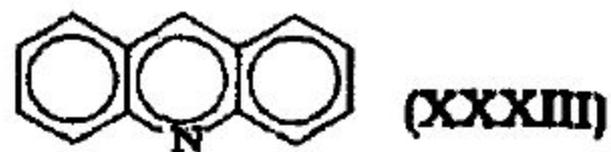
Серасодержащие соединения (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды жирного ряда).

По содержанию серы нефти делятся на малосернистые (до 0.5%), сернистые (от 0.5 до 2.0%) и многосернистые (выше 2.0%).



XXI – тиофан (тетраметиленсульфид, $t_k = 121,2$ °C); XXII – циклогексиленсульфид (пентаметиленсульфид, $t_k = 141,8$ °C); XXIII – тиофен ($t_k = 84,1$ °C); XXIV – бензотиофен; XXV – бензотиофан; XXVI – тионафтен; XXVII – тиотетралин; XXVIII – дибензотиофен; XXIX – нафтофен; XXX – дифенилсульфид.

Азотистые соединения нефти



Кислородные соединения нефти

- нафтеновые кислоты (циклопентан- и циклогексанкарбоновые кислоты),
- смолы и асфальтовые вещества

Минеральные примеси в нефти

механические примеси,

минеральные соли,

зола,

металлы (Ca, Mg, Fe, Al, Si, V, Ni, Na и др.)

Фракционный состав нефтей

дистиллят	Температура отбора, °С	Примерный выход от массы нефти, %
бензин	До 170	14.6
лигроин	160-200	7.5
керосин	200-300	18
газойль	300-350	5
Остаток-мазут		55.0

Нефтепродукты

1. Моторные топлива, в том числе:

- карбюраторное для поршневых двигателей с зажиганием от электрической искры;
- дизельное для поршневых дизельных двигателей с воспламенением от сжатия.

2. Котельные топлива для топок паровых котлов, генераторных установок, металлургических печей.

3. Реактивное топливо для авиационных реактивных и газотурбинных двигателей.

4. Смазочные масла для смазки трущихся деталей машин с целью уменьшения трения и отвода тепла.

5. Консистентные смазки для уменьшения трения между деталями, защиты от коррозии, герметизации соединений, содержащие загустители.

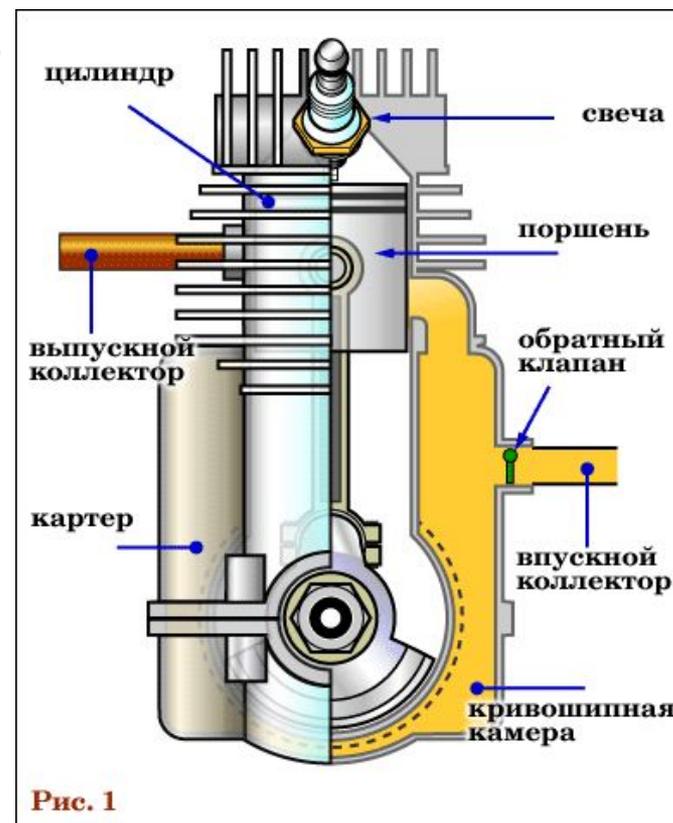
6. Продукты, используемые для нефтехимического синтеза.

Детонационная стойкость – способность бензина сгорать в двигателе внутреннего сгорания с воспламенением от искры без детонации.

Детонация – особый ненормальный режим сгорания карбюраторного топлива в двигателе.

Октановым числом (ОЧ) называется условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная содержанию в объемных процентах изооктана в смеси с н-гептаном, которая детонирует при той же степени сжатия в цилиндре карбюраторного двигателя, что и топливо.

Оч изооктана, мало склонного к детонации, принимается равным 100, а н-гептана, чрезвычайно склонного к детонации, равно 0.



Компонентный состав автобензинов в России

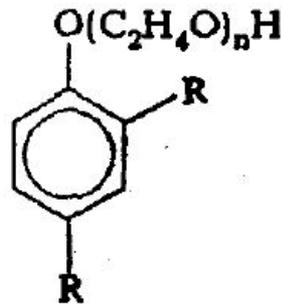
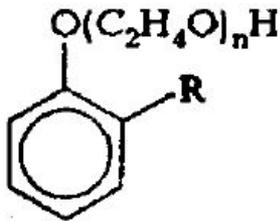
<i>Компоненты</i>	<i>А-92</i>	<i>А-95</i>
<i>Прямогонный бензин</i>	до 10	-
<i>Риформат</i>	40-70	40-80
<i>Бензин каталитического крекинга</i>	до 20	-
<i>Алкилат, изомеризат</i>	до 10	до 15
<i>Толуол</i>	до 2	до 20
<i>МТБЭ</i>	-	до 10

Цетановым числом называется условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная содержанию в объемных процентах цетана (гексадекана) в смеси с α -метилнафталином, которая детонирует при той же степени сжатия в цилиндре дизеля, что и топливо. При этом цетановое число цетана $C_{16}H_{34}$ принимается равным 100, а α -метилнафталина равным 0.

Подготовка нефти к переработке

- Отделение газов
- обессоливание
- Обезвоживание

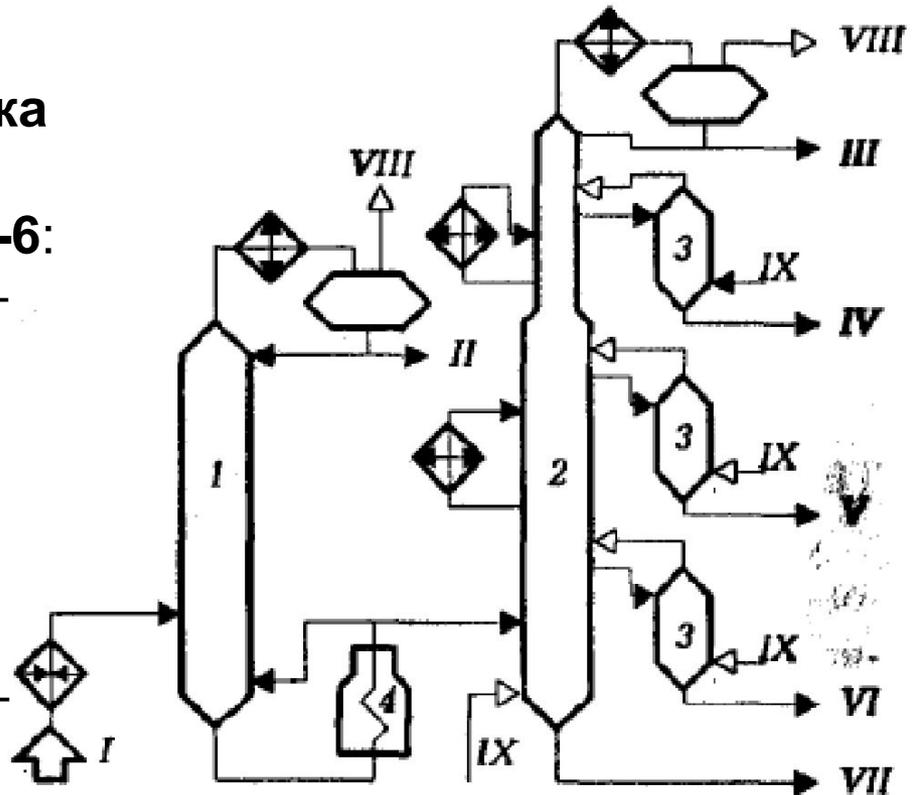
Деэмульгаторы – неионогенные ПАВ
(оксиэтилированные жирные кислоты,
оксиэтилированные алкилфенолы,



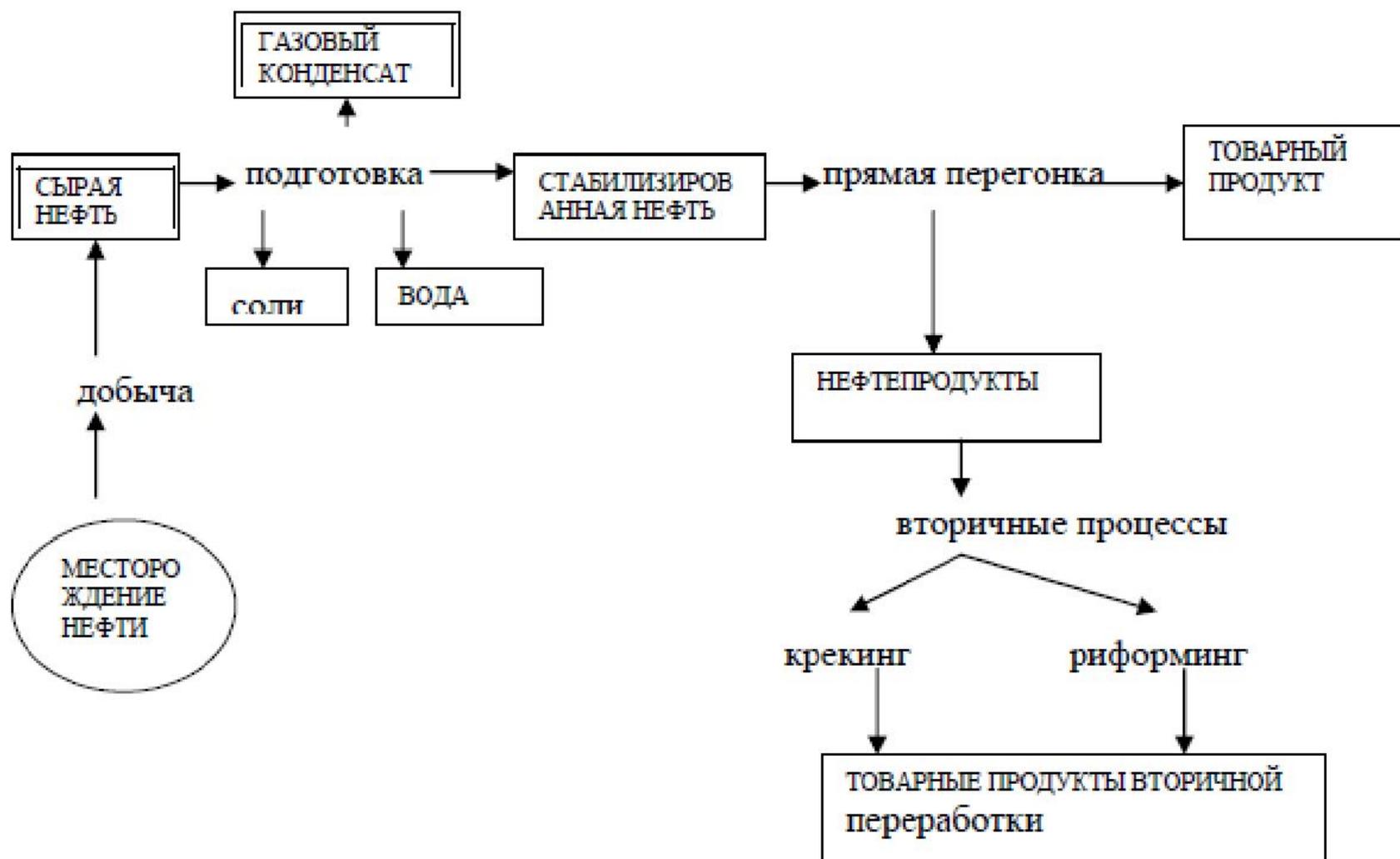
Физические методы переработки нефти (прямая перегонка)

Принципиальная схема блока атмосферной перегонки нефти установки ЭЛОУ-АВТ-6:

1- отбензинивающая колонна; 2 – атмосферная колонна; 3 – отпарные колонны; 4- атмосферная печь; I – нефть с ЭЛОУ; II - лёгкий бензин; III – тяжёлый бензин; IV – фракция 180-220 °С; V - фракция 220-280 °С; VI - фракция 280-350 °С; VII – мазут; VIII – газ; IX – водяной пар



Общая схема переработки нефти



ТИПЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

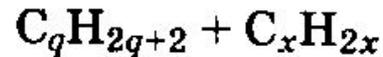
1. **Термический крекинг** высококипящего дистиллятного или остаточного сырья при повышенном давлении (2-4 МПа) и температуре 500 - 540 °С с получением газа и жидких продуктов.
 2. **Коксование** - длительный процесс термолиза тяжелых остатков или ароматизированных высококипящих дистиллятов при невысоком давлении и температурах 470 - 540 °С.
 3. **Пиролиз** - высокотемпературный (750 - 800 °С) термолиз газообразного, легкого или среднестиллятного углеводородного сырья, проводимый при низком давлении и малой продолжительности.
 4. **Процесс получения технического углерода (сажи)**
 5. **Процесс получения нефтяных пеков (пекование)**
 6. **Процесс получения нефтяных битумов** - среднетемпературный продолжительный процесс окислительной дегидроконденсации (карбонизации) тяжелых нефтяных остатков (гудронов, асфальтитов деасфальтизации), проводимый при атмосферном давлении и температуре 250 - 300°С.
-

Влияние структуры и массы молекул углеводородов на величину энергий разрыва связей между атомами углерода, углерода с водородом

- В нормальных алканах энергия разрыва связи между атомами водорода и находящегося внутри цепи углерода постепенно уменьшается в направлении к середине цепи (до 360 кДж/моль).
- Энергия отрыва атома водорода от вторичного и особенно от третичного атома углерода несколько меньше, чем от первичного.
- В молекуле алкенов энергия отрыва атома водорода от углеродного атома с двойной связью значительно больше, а от атома углерода, находящегося в сопряжении с двойной связью, - значительно ниже, чем энергия С-Н-связи в алканах.
- В нафтеновых кольцах прочность связи С-Н такая же, как в связях вторичного атома углерода с водородом в молекулах алканов.
- В молекулах бензола и алкилароматических углеводородов энергия связи между атомом углерода в кольце и водородом сопоставима с прочностью С-Н-связи в метане, а энергия отрыва водорода от углерода, сопряженного с ароматическим кольцом, значительно ниже, чем энергия С-Н-связи в алканах.
- Энергия разрыва углерод-углеродной связи в молекулах всех классов углеводородов всегда ниже энергии С-Н-связи (примерно на 50 кДж/моль).
- Связи между первичными атомами углерода всегда прочнее, чем С-С-связи в комбинациях с первичным, вторичным и третичным атомами углерода.
- В алкилароматических углеводородах углерод-углеродная связь, сопряженная с ароматическим кольцом ($C - C_{ap}$), менее прочна, чем связь С-С в алканах.

Реакции превращения углеводородов нефтяного сырья при крекинге

1. Термическая деструкция алканов по схеме:



■ где. II – III^тр, III – q т x

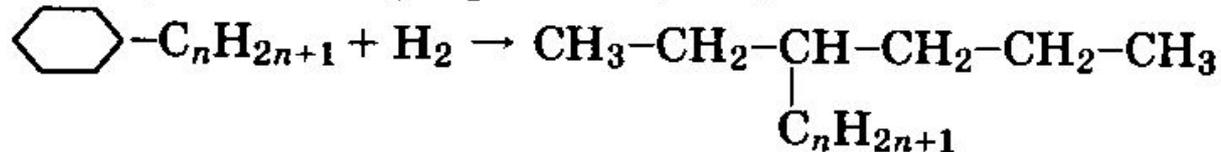
2. Превращения нафтенов, в том числе реакции дегидрирования



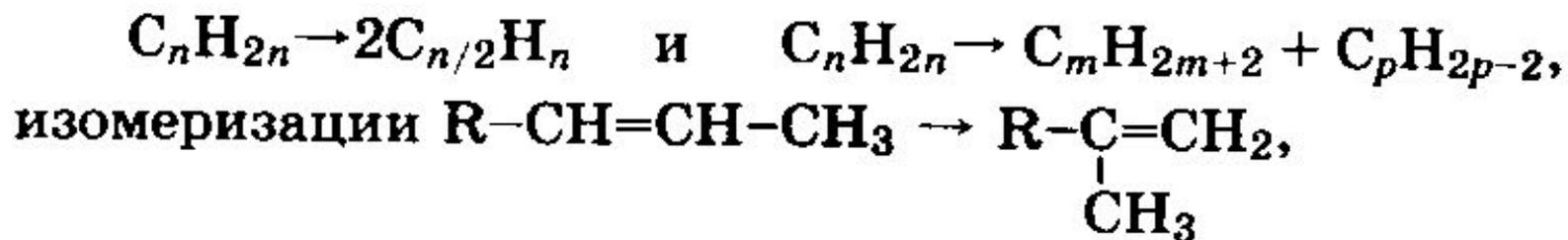
деалкилирования



гидрирования с разрывом цикла



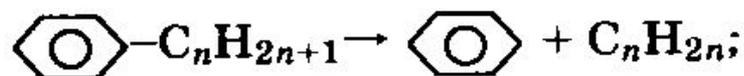
Превращения алкенов, в том числе реакции:



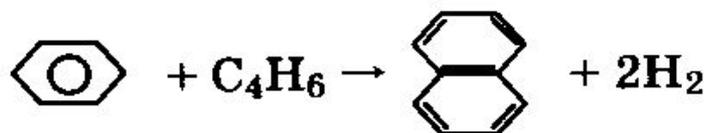
Синтез и превращения ароматических углеводородов по реакциям конденсации алкенов и алкадиенов



деалкилирования



конденсации с алкадиенами



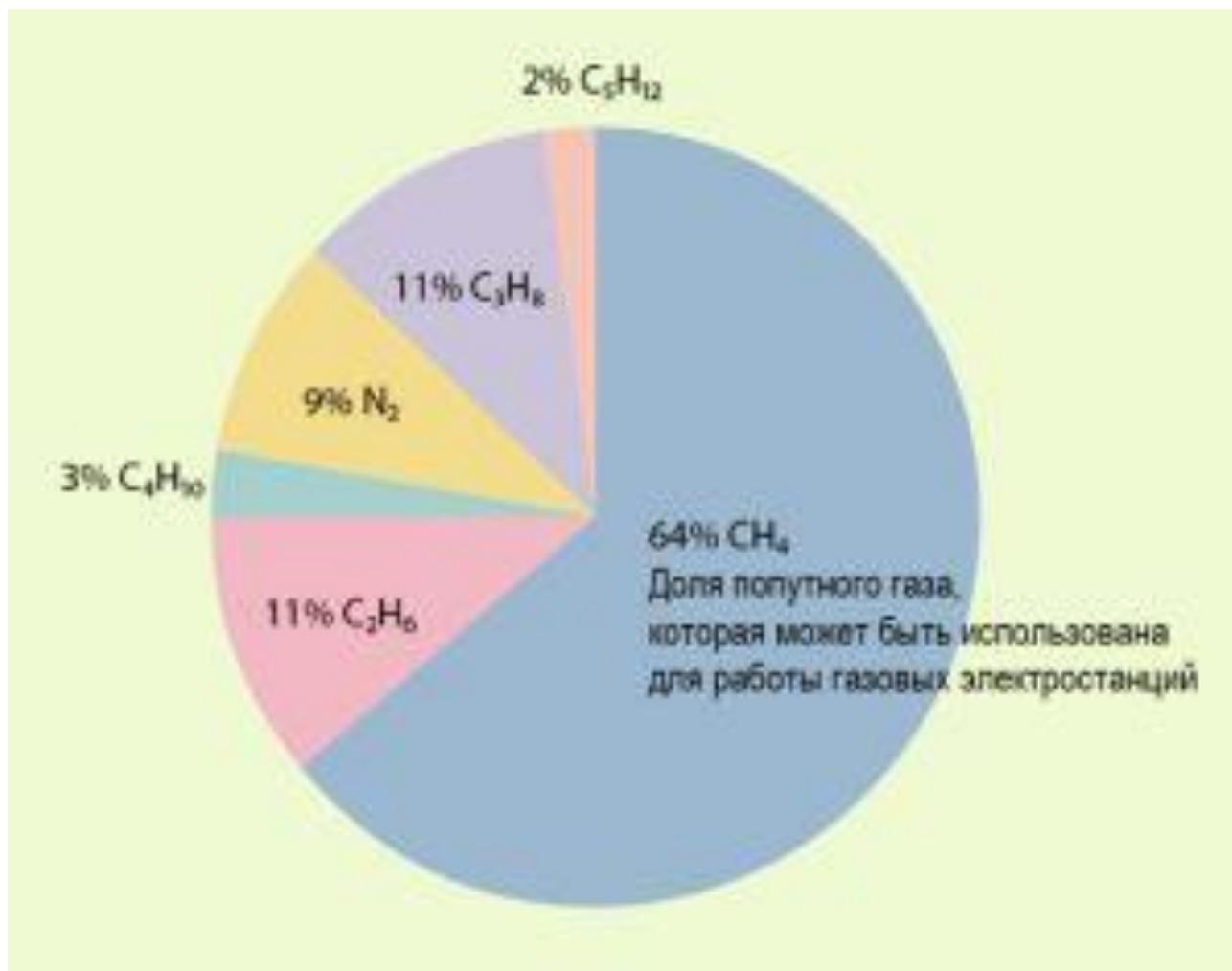
Месторождения природного газа в России



Преимущества природного газа как моторного топлива:

- Октановое число по исследовательскому методу около 110, что позволяет повысить степень сжатия двигателя и тем самым литровую мощность двигателя, снизить удельный расход топлива;
- при работе двигателя на сжатом природном газе (СПГ) межремонтный пробег в 2 раза выше, чем на бензине;
- существенно больше расход масла.
- *Недостатки СПГ:* необходимость использования специальных толстостенных баллонов.

Химический состав попутного нефтяного газа



Преимущества сжиженного попутного газа (СНГ) перед СПГ и бензином:

- высокое октановое число (≥ 110);
- широкие пределы воспламенения;
- хорошее перемешивание с воздухом;
- полное сгорание в цилиндрах → меньшая токсичность (в 4-5 раз) выхлопных газов;
- исключена конденсация паров топлива в цилиндрах двигателя, в результате не происходит сжижение картерной смазки;
- образование нагара крайне незначительно.

Недостатки СНГ:

- высокая летучесть;
- большая взрывоопасность;

Процесс Фишера — Тропша — это химическая реакция, происходящая в присутствии катализатора, в которой монооксид углерода (CO) и водород H₂ преобразуются в различные жидкие углеводороды.

Катализаторы процесса: металлы VIII группы (Ru, Co, Fe, Ni)

Назначение процесса: производство синтетических углеводородов для использования в качестве синтетического смазочного масла или синтетического топлива.

Химизм процесса: восстановительная олигомеризация оксида углерода:

- $n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$
- $n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$

Кислородсодержащие органические соединения

как моторное топливо или добавки к ним

Спирты (метиловый, этиловый, изопропиловый, третбутиловый)

Их преимущества: 1) высокое октановое число;
2) низкие температуры кипения;
3) высокие теплоты сгорания.

Эфиры (метилтретбутиловый эфир МТБЭ, этилтретбутиловый эфир ЭТБЭ, и др.) Их преимущества:

- 1) высокая антидетонационная стойкость;
- 2) хорошо смешиваются с бензином;
- 3) практически не вызывают коррозии;
- 4) не требуют переделок в системах питания автомобиля;
- 5) меньшая плотность;
- 6) соизмеримая с углеводородами теплота испарения.