

КАФЕДРА ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ



Российский Государственный Университет нефти и газа им. И.М. Губкина



Кафедра технологии химических веществ
для нефтяной и газовой промышленности

«Химия и технология органических веществ»

Часть 1 – Углеводородное сырье для
промышленности органических веществ



Лекция 1



Содержание курса

Лекции – 2 ч/нед. Вторник, 08.40 – 10.15 (ауд 539-а)

доц. Толстых Л.И.

Лабораторные работы - Четверг, 08.40 – 12.00 (ауд 536) – 2 подгруппы (в/н и н/н)

доц. Толстых Л.И.

Семинарские занятия – Вторник, нижняя неделя, 10.25 – 12.00 (ауд. 402)

асс. Ефанова О.Ю.





Рейтинговые баллы (**max - 100 баллов, min –50 баллов**) распределяются следующим образом:

семестровые: max - 50 баллов, min –25 баллов;

экзаменационные: max - 50 баллов, min –25 баллов.

Итоговый балл: (100 – 85) => (5- отлично)

(84 – 71) => (4- хорошо)

(70 – 50) => (3- удовлетворительно)

(49 и <) => (2- неудовлетворительно)

Промежуточные семестровые баллы выставляются по итогам контрольных недель:

1-я контрольная неделя - 18 – 24 октября 2010 г.:

2-я контрольная неделя - 15– 21 ноября 2010 г.

Срок введения в систему «Сессия» семестрового рейтинга – 31 декабря 2010 г.

Семестровый рейтинговый балл включает в себя следующие составляющие:

1. **Бонус** за выполнение графика работы в семестре своевременная сдача коллоквиумов, оформление и защита лабораторных работ, выполнение контрольной работы **в часы учебного расписания**) – **15 баллов** (по 5 баллов к результатам каждой контрольной недели и к зачету), а именно:

1-я к.н. – выполнены 3 лабораторные работы , из них защищены 2 лабораторные работы – **+ 5 баллов;**

2-я к.н. – выполнены и защищены 4 лабораторные работы, сдан 1 коллоквиум – **+5 баллов;**

Зачет – выполнены и защищены 6 лабораторных работ, выполнена контрольная работа, сданы 2 коллоквиума - **+ 5 баллов.**

2. Лабораторный практикум

Цена лабораторной работы – **3 балла** (1 балл – подготовка к работе; 1 балл- выполнение работы; 1 балл – защита лабораторной работы)

В течение осеннего семестра выполняется 6 лабораторных работ. Общая максимальная сумма баллов в семестре по результатам выполнения лабораторного практикума составляет (3 балла · 6) = **18 баллов.**

4. **Семинарские занятия** – оценивается результат контрольной работы - максимальная оценка - **7 баллов.**

5. Коллоквиум по теоретической части курса

Максимальный балл за сдачу коллоквиума - **5 баллов.**

Общая максимальная сумма баллов по результатам сдачи коллоквиумов – (5 баллов · 2) = **10 баллов.**

6. Экзаменационные рейтинговые баллы начисляются по 2-м вопросам экзаменационного билета:

Максимальная цена вопроса – **20 баллов (без технологической или поточной схемы) и 30 баллов (с технологической или поточной схемой)**



Основная литература

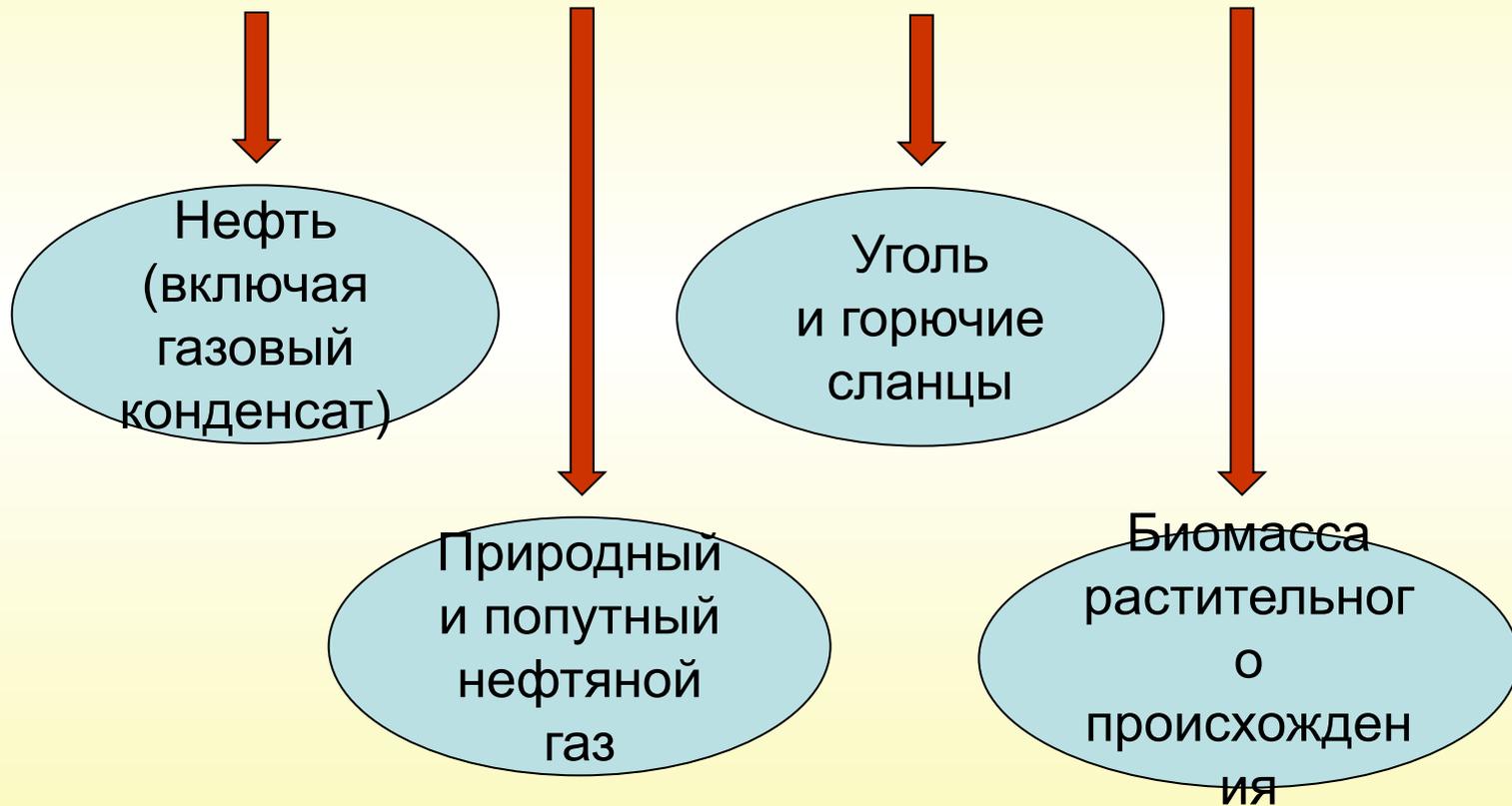
1. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М.
Технология нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1985 - 607 с.
2. Белов П.С., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М.
Практикум по нефтехимическому синтезу. - М.: Химия, 1987. - 239 с.
3. Адельсон С.В., Белов П.С.
Примеры и задачи по технологии нефтехимического синтеза. -М.: Химия, 1987.- 192 с.
4. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А.
Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза.- М.: Высшая школа, 2003.- 536 с.
5. Платэ Н.А., Сливинский Е.В.
Основы химии и технологии мономеров.- М.: Наука, 2002. – 696 с.
6. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды. Выделение, применение, рынок: Справочник. – СПб.: Химиздат, 2000.- 544 с.



Лекция 2



Источники органического сырья



Основные критерии выбора сырья:



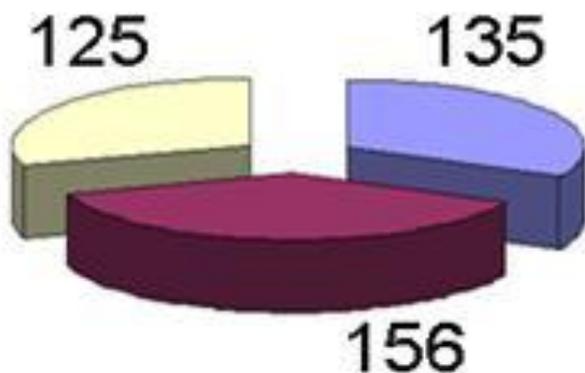
1. Ресурсы сырья данного вида
2. Потребности промышленности в данном виде сырья
3. Стоимость (цена) сырья

Следует принимать во внимание:

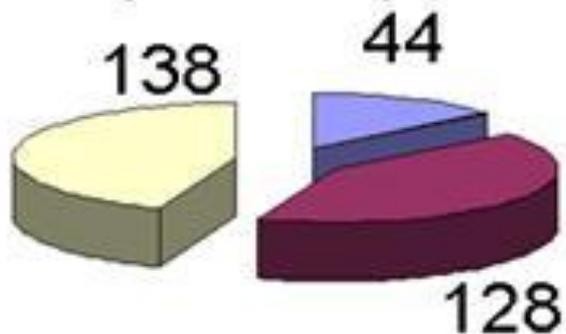
1. Мировые тенденции в эволюции сырьевой базы и существующих технологий
2. Экологические проблемы



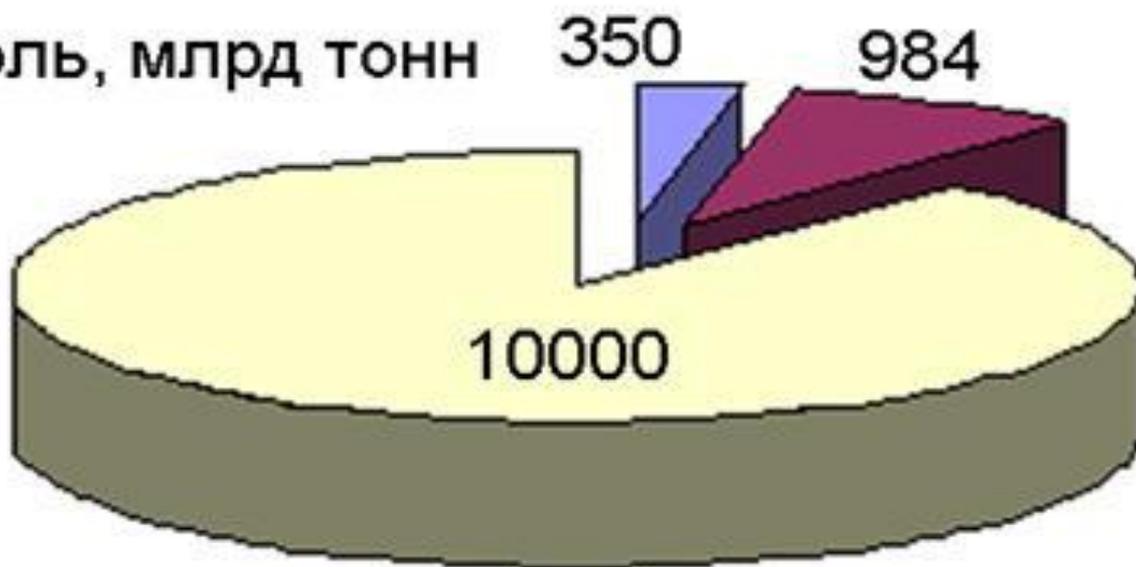
Нефть, млрд т



Природный газ, млрд т нефт.эquiv.



Уголь, млрд тонн



 Накопленная добыча

 Доказанные запасы

 Прогнозные ресурсы



Нефть

- является основным сырьевым источником;
- достоверные мировые запасы **145** млрд.т (на начало XXIвека);
- **12-13** % мировых запасов приходится на долю России;
- объем мировой добычи **3,5** млрд.т;
- **13** % мировой добычи приходится на долю РФ (**488,5** млн. -2008 г);
- переработка нефтяного сырья в РФ – **205** млн. т/год;
- расход нефти в промышленности НХС в мире около **9** %;
- нефтехимия в РФ использует **2,5** % от объема переработанной нефти;



Уголь

- запасы угля в мире превышают запасы нефти и газа;
- доступные мировые запасы **480** млрд. т.н.э (тонн нефтяного эквивалента);
- суммарные запасы нефти и газа **270** млрд. т.н.э ;
- **12 %** мировых разведанных запасов приходится на долю РФ;
- для получения **1т** этилена необходимо переработать **30 т** угля;



Природный и попутный нефтяные газы

- возрастает роль природного газа, как химического сырья;
- доказанные мировые запасы **146** трлн. м³;
- **38** % мировых запасов приходится на долю РФ;
- разведанные запасы в РФ **48** трлн. м³;
- добыча в России в 2008 г. составила **658** млрд. м³;
- в РФ химическая промышленность потребляет **2,0-2,5** % объема добычи;



Причины ускоренного развития химической и нефтехимической промышленности:

- Многообразие источников сырья
- Многовариантность путей получения конечного продукта
- Быстрые темпы обновления производства
- Высокая производительность труда
- Возможность использования прогрессивных технологических приемов и видов оборудования
- Высокая рентабельность химической и нефтехимической промышленности

Темпы роста ВВП в мире (1990-1995 гг) – 2,9% в год;

Темпы роста НХП – 3,8% в год



Удельный вес химической и нефтехимической промышленности в структуре промышленного производства РФ, %:

- доля отрасли в общем объеме промышленного производства – **7,0**
- удельный вес основных производственных фондов – **9,0**
- расход топливно-энергетических ресурсов – **13,0**
- общая численность персонала – **6,0**
- общая сумма прибыли – **14,0**

Доля НХП в экономике развитых стран более 10%



1920 г. – первая установка производства ИПС сернокислотной гидратацией пропилена (США, Union Carbide)

1925 г. – первая установка производства этилена пиролизом этана (США, Union Carbide)

50-е годы – развитие нефтехимии в США, начало строительства НХП в СССР

60-е годы – интенсивное развитие нефтехимии в СССР, начало строительства НХП в Западной Европе и Японии

70-е годы – интенсивное развитие нефтехимии в промышленно развитых странах

80-е – 90-е годы – интенсивное развитие нефтехимии в странах Азии, Ближнего и Среднего Востока, Южной Америки.

Основные тенденции развития современной нефтехимии:

- глобализация;
- консолидация;
- ускоренный научно-технический прогресс;
- усиление конкуренции;
- поиск новых форм организации производства и управления;
- структурные и региональные сдвиги;
- высокие темпы роста



На долю крупнейших нефтегазовых компаний (1-2% от общего числа) приходится **60-70%** всей выпускаемой нефтехимической продукции.

Крупные компании являются каркасом отрасли, придают ей целостность и устойчивость.

Средние и мелкие компании обеспечивают оперативность и гибкость

Экология

НХП – один из крупнейших загрязнителей окружающей среды!

НХП – производитель веществ для очистки воздуха, воды, почвы, улучшения экологических характеристик топлив и масел

При строительстве нефтехимических установок до 10% капитальных вложений приходится на объекты по охране окружающей среды

Перспектива - малоотходные и безотходные технологии

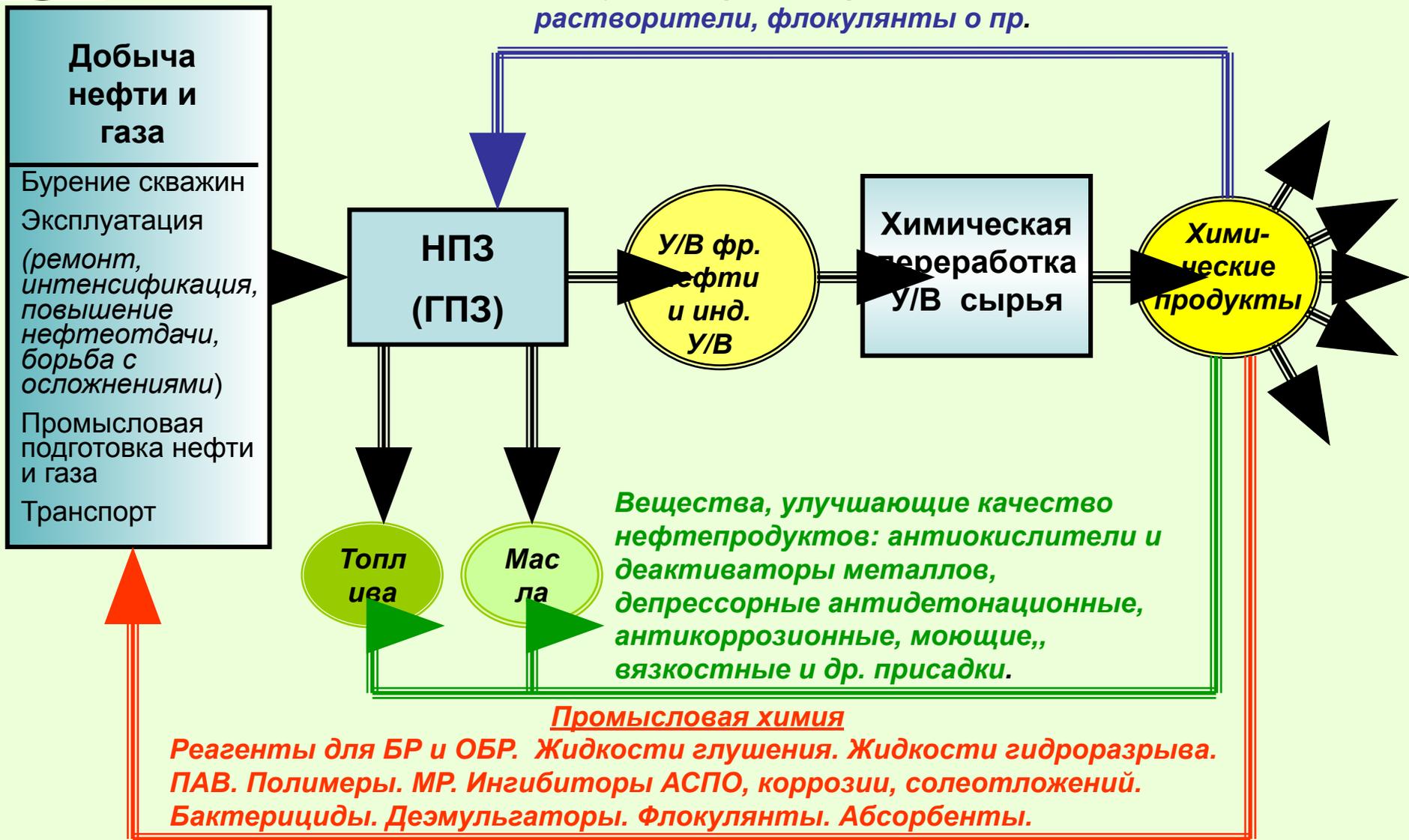


Классификация нефтехимической продукции

Сырье	Базовые полупродукты	«Нефтехимикаты» (продукты дальнейшей переработки)	Конечные продукты
1. Природный и попутный газ (метан, этан, пропан, бутан) 2. Газоконденсат 3. Нефть и фракции нефти (в основном – бензин, реже – более тяжелые)	Этилен Пропилен Бензол Толуол Ксилолы (о-, м-, п-) Бутадиен Изопрен Метанол	Спирты Альдегиды Кетоны Кислоты Ангидриды Оксиды Гликоли Амины Прочее	Смолы Пластмассы Волокна Каучуки ПАВы Лаки, краски
< 10	~ 10	> 100	> 1000



Вещества, способствующие совершенствованию процессов переработки нефти и газа: ингибиторы коррозии, деэмульгаторы, абсорбенты, селективные растворители, флокулянты и др.





Лекція 3

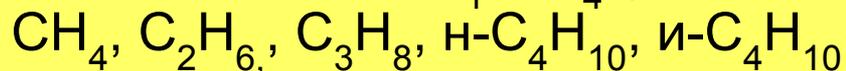


Производство парафиновых углеводородов



Парафиновые (предельные) углеводороды

Газообразные: $C_1 - C_4$ (природный и попутный газ)



Жидкие: $C_5 - C_{20}$ (газовый конденсат, бензиновые, керосиновые и дизельные фракции нефти)

Твердые: $C_{20} - C_{40}$ (масляные фракции нефти)

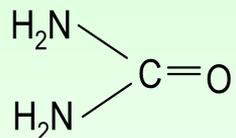
Применение:

- Сырье для пиролиза, крекинга (высшие парафины) и дегидрирования (низшие парафины)
- Получение хлорпроизводных
- Производство синтетических белков



Депарафинизация дизельного топлива (парафины $C_{10} - C_{20}$)

Карбамид – водный или водно-спиртовой р-р



0,5 – 1,0 млн т/год по сырью
35 – 70 тт/год по парафинам

Цеолиты

0,7 млн т/год по сырью
100 – 120 тт/год по парафинам

Условия депарафинизации

Т-ра комплексообразования = 10 – 50°C

Т-ра разложения комплекса = 70 – 100°C

Т-ра адсорбции = 400°C (газовая фаза);
= 180°C (жидкая фаза)

Давление = 0,5 – 1,0 МПа

Десорбент – аммиак или легкие жидкие парафины (н-гексан)

Качество парафинов

Содержание н-парафинов, % масс.

85 - 92

98 - 99

Содержание ароматических углеводородов, % масс

5 - 7

до очистки

1 – 1,2

2,0

после очистки

0,1



Депарафинизация масляных фракций (парафины $C_{20} - C_{40}$)

Стадии процесса:

Обработка масляного дистиллята селективным растворителем →
охлаждение → выделение гача (с содержанием масла **11 - 25%**) →
обезмасливание гача → очистка парафинов (гидроочистка, адсорбция)

Остаточное содержание масла:

в высокоочищенном парафине **< 0,5%**

в технических марках парафина **2,2 – 5,0 %**

Мощность установок по обезмасливанию гача **80 -160 тт/год**

Мощность установок очистки парафина **30 -70 тт/год**



ПАРАФИН



ЦЕРЕЗИН



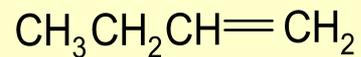
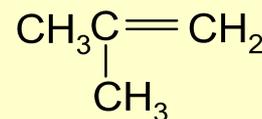
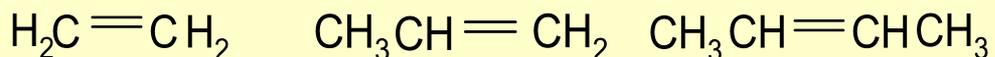
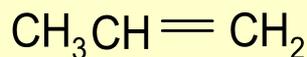
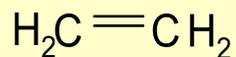


Производство олефиновых углеводородов

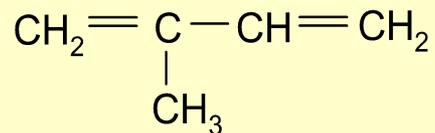
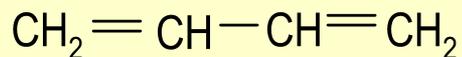


Олефиновые (непредельные) углеводороды

Моноолефины:



Диолефины:



Методы получения: пиролиз, выделение из газов деструктивных процессов нефтепереработки (крекинг, коксование), дегидрирование - **моноолефины, диолефины**

Высшие олефины - линейные и разветвленные, с концевой и внутренней двойной связью

Методы получения: дегидрирование и крекинг мягких и твердых парафинов, олигомеризация низших олефинов



Производство этилена

(1-е место в мире по объему производства среди базовых продуктов нефтехимии)

Показатель	1980 г.	1990 г.	1995 г.	2000 г.	2002 г.	2005 г.
Мощности по производству этилена, млн т/год *)	45,0	53,4	71,6	85,3	95,0	110,0
Распределение по регионам, %						
Сев. Америка, в т.ч. США	41,1 37,3	40,3 35,8	37,5 33,1	36,6 30,5	37,3 30,3	33,1 28,9
Зап. Европа	35,1	29,8	26,3	24,9	24,4	21,7
Тихоокеанский р-н, в т.ч. Япония	16,4 13,1	14,0 9,4	22,9 9,6	27,1 8,2	23,8 7,2	25,5 7,0
Ближний и Средний Восток, Африка	1,6	6,9	8,2	7,4	9,9	8,9

*) Без стран Восточной Европы, России и Китая



Динамика производства, спроса и структуры потребления этилена в мире

Годы	1999	2000	2005	2010, (Прогноз)
Производство, млн.т/год	88,0	90,0	110,0	138,0
Спрос, млн. т/год	88,0	90,0	110,0	136,0

Годы	1987	1995	2000	2002
Направление потребления, %				
ПЭНП	33	32	32	32
ПЭВП	20	22	25	27
Винилхлорид	16	14	14	13
Оксид этилена и этиленгликоль	12	12	13	13
Прочее (этанол, ЭБ, α-олефины, ВА и др.)	19	18	16	15

Мощности этиленовых установок от 15 до 1750 тыс.т/год.

Планируются к строительству установки производительностью 600, 1000 и 1400 тыс.т/год.



Производство и потребление пропилена

Суммарное мировое производство пропилена в 2000 г (пиролиз и нефтепереработка) составило 60 млн.т/год.

Прогноз на 2011 год – 87 млн.т /год

Годы Страна	1975	1990	1995	2000
	Млн.т	Млн.т	Млн.т	Млн.т
США	4,55	8,6	11,65	14,46
Германия	1,092	1,8	2,8	3,62
Франция	0,647	1,5	1,95	2,63
Англия	0,565	0,85	0,65	1,19
Италия	0,702	0,80	-	-
Япония	2,3	3,5	4,95	5,45
Южная Корея	-	0,111	2,13	3,4

Направление потребления пропилена	%
Полипропилен	53
Оксид пропилена	7
Кумол (ИПБ)	7
Пропиленгликоли	8
Акрилонитрил	12
Прочее (ИПС, Бут сп., глицерин, СКЭП и др.)	13



Структура сырьевой базы (%) производства этилена (пиролиз)

В США

Годы \ Вид сырья	1970	1980	1990	1995	2001
Этан	46	46	47	45	42
Сжиженные газы (C ₃ , C ₄)	41	21	20	21	29
Нафта (легкий бензин)	8	13	15	24	25
Газойль	5	20	18	10	4

В Западной Европе

Годы \ Вид сырья	1980	1985	1990	1995	1999
Этан и нефтезаводские газы	2	2	8	9	7
Сжиженные газы (C ₃ , C ₄)	7	12	12	11	10
Нафта (легкий бензин)	85	77	71	71	78
Газойль	6	9	9	9	5



Производство и потребление этилена и пропилена в России

22 этиленовые установки единичной мощностью от 30 до 450 тыс.т/год, входящие в состав 14 нефтехимических комплексов.

Суммарное производство этилена ~ **3,0 млн.т/год.**

Новейшая установка ЭП-340 в Новом Уренгое (2003 г.)

Пропилен получается на установках производства этилена (пиролиз) + газы термического и каталитического крекингов

Планируется к запуску установка дегидрирования пропана на Тобольском НХК
Структура потребления этилена и пропилена в России близка к мировой

Динамика сырьевой базы пиролиза в России, %

Годы	1960	1980	1990	1995	2000
Вид сырья					
Нефтезаводские газы	31,0	1,0	0,5	-	0,1
Этан	3,0	4,0	6,5	8,0	7,9
Сжиженный газ	45,0	20,0	15,0	29,0	32,5
Бензины *) Керосин	21,0*)	75,0	76,0	60,0	56,0
ШФЛУ	-	-	2,0	3,0	3,5



Технический уровень производства этилена в России

1. Установки малой мощности (30, 60 тыс.т/год) – используют пиролизные печи среднетемпературного режима и систему разделения абсорбционного и частично конденсационного типа.

Эти установки морально и физически устарели и подлежат закрытию

2. Установки средней мощности (100, 200 тыс.т /год) - используют пиролизные печи среднетемпературного режима и систему разделения конденсационного типа.

Эти установки устарели морально и подлежат реконструкции с целью увеличения производительности

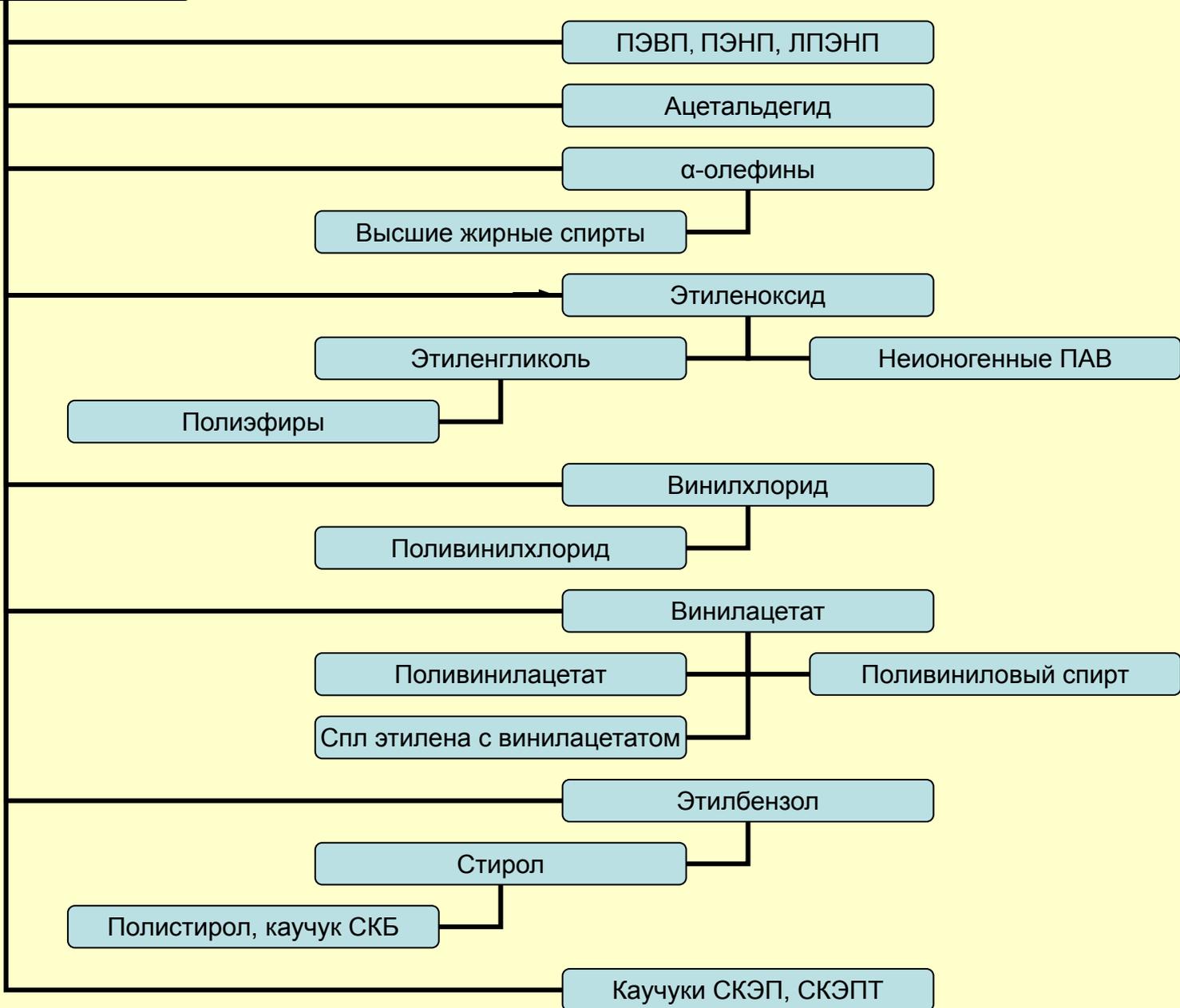
3. Установки большой мощности (300, 450 тыс.т/год) - используют пиролизные печи высокотемпературного режима и систему низкотемпературного газоразделения.

Уровень их технического состояния близок к мировому

Тип	Производство, тыс.т/год				Структура мощности, %
	1988	1990	1998	2000	
установки					
Маломощные установки	910	842	231	228	26,4
Установки средней мощности	221	220	216	310	8,6
Крупные этиленовые установки	1225	1059	716	1363	65,0
ИТОГО	2356	2121	1163	1902	100
Степень использования мощностей, %	77,2	70,9	37,5	60,8	

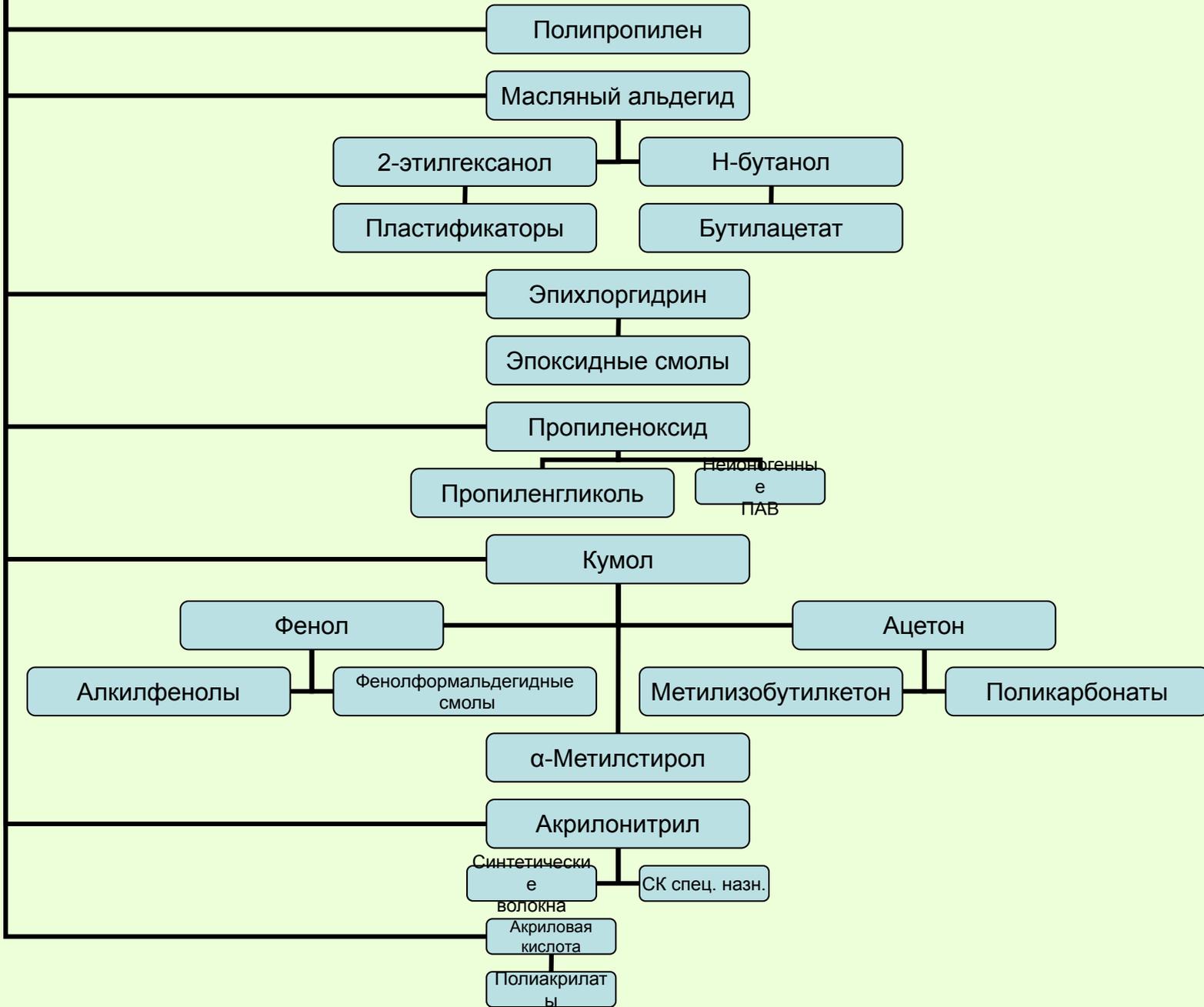


ЭТИЛЕН





ПРОПИЛЕН





Лекция 4

Пиролиз углеводородного сырья



Основные закономерности процесса пиролиза

Пиролиз – высокотемпературный крекинг (800-1500⁰С в зависимости от вида сырья)

Сырье пиролиза – любые индивидуальные углеводороды и углеводородные фракции от метана до сырой нефти.

С изменением вида сырья меняются условия процесса и выход конечных продуктов !

Оптимальное сырье – n-парафиновые углеводороды

Приемлемое сырье – нафтеновые углеводороды и изопарафины

Нежелательное сырье – ароматические углеводороды

Целевой продукт – *этилен*

(наилучшее сырье – *этан* - тах выход этилена 80% !! при конверсии 65%)

Производительность установки пиролиза задается по этилену:

ЭП-60, ЭП-300, ЭП – 450,.....ЭП-1750



Термическое разложение углеводородов – ряд последовательно и параллельно протекающих химических реакций (расщепление, дегидрирование, изомеризация, олигомеризация, циклизация, поликонденсация) с образованием большого числа продуктов: низших олефинов и диолефинов, низших алканов, изоалканов, алкинов, ароматических углеводородов, конденсированной ароматики вплоть до кокса



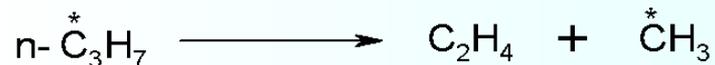
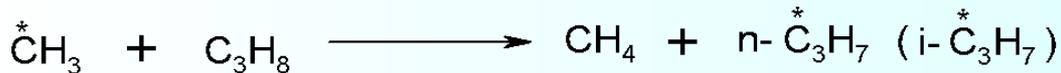
Механизм пиролиза – **свободно-радикальный**

Основная реакция – расщепление углеводородов по связи C – C, затем C – H.
Образуется смесь насыщенных и ненасыщенных жидких и газообразных продуктов.

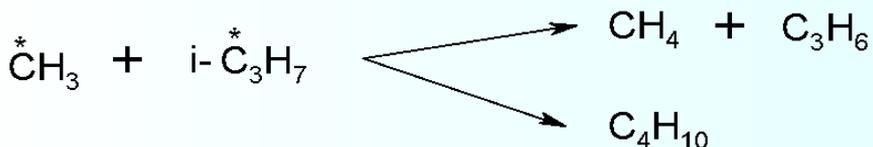
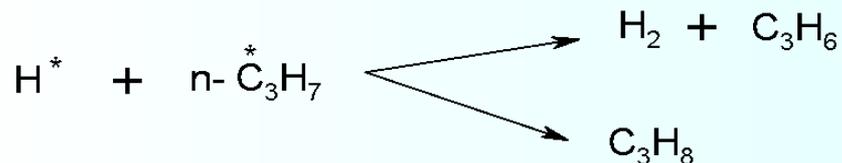
Алканы



- Инициирование цепи



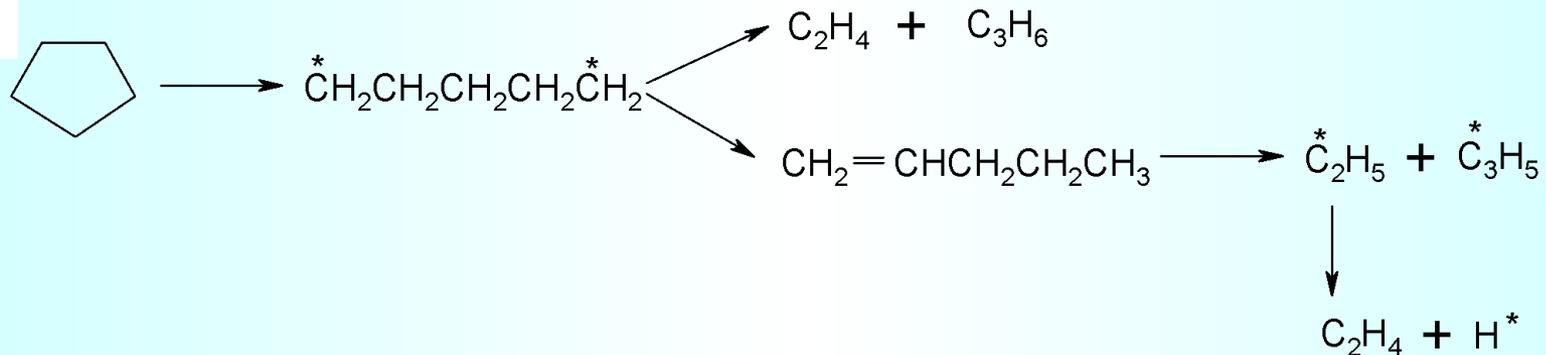
- Развитие цепи



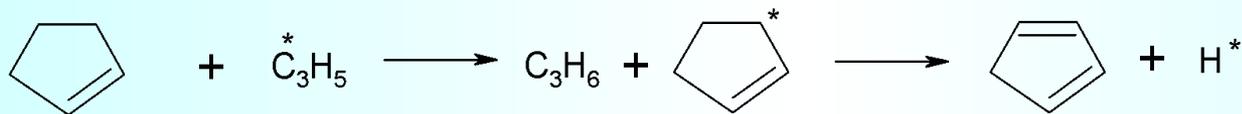
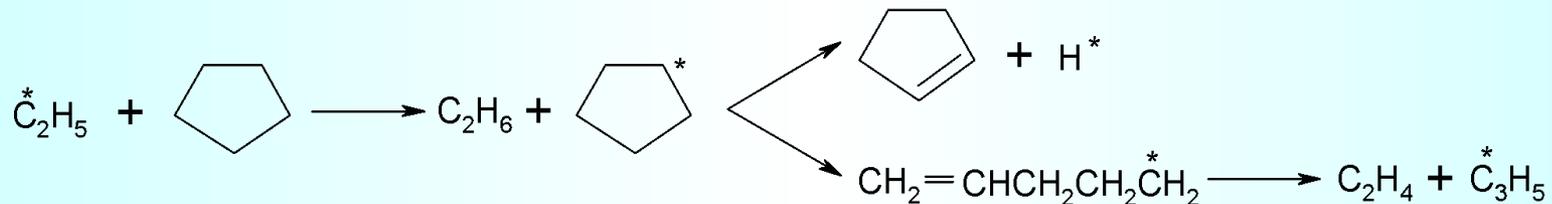
- Обрыв цепи



Циклоалканы



Когда в ходе реакции получается достаточно большое количество радикалов, циклопентан вступает с ними во взаимодействие без расщепления цикла



При повышении температуры до 600-1500⁰С более интенсивно идет дегидрирование и появляются очень реакционно-способные диены



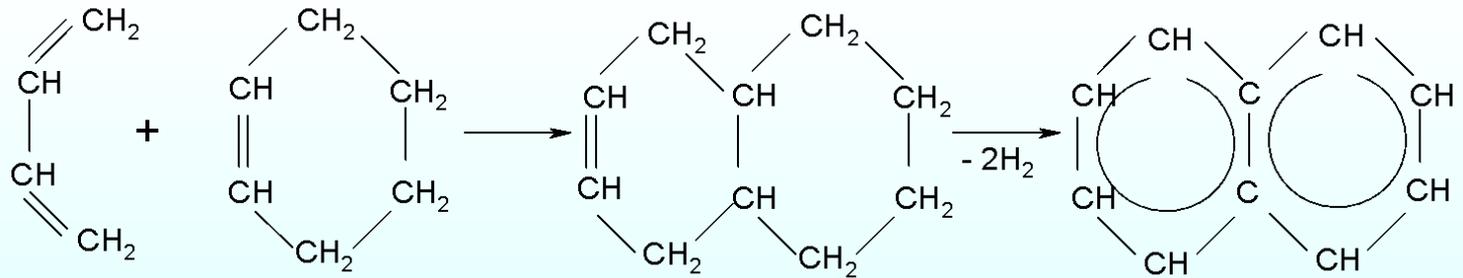
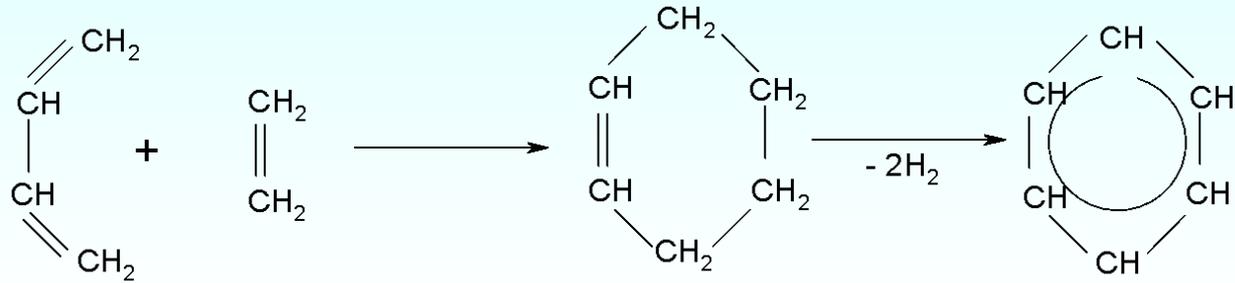
Олефины и диолефины, образующиеся в результате первичных реакций, также способны разлагаться дальше с образованием метана, водорода, этилена



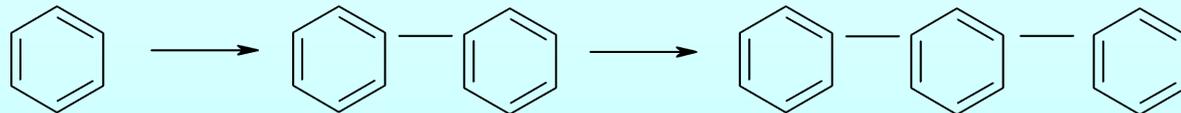
Жидкие продукты пиролиза

Ароматические и алкилароматические углеводороды, алкены, диены и циклодиены, непревращенные компоненты сырья

Основная реакция образования ароматики – диеновый синтез



Бензол – термически стойкое вещество, но в условиях пиролиза он частично вступает в реакции с образованием дифенила, терфенила и т.д.





Кокс

При температурах промышленного пиролиза (700 – 900⁰С) может формироваться кокс трех типов, отличающихся строением (макроструктурой):

-волокнистый, нитевидный, ленточный (дендрит) – **образуется при более низких температурах в результате разложения исходных углеводородов (непосредственно или через промежуточные радикалы) на углерод и водород;**

-аморфный, «пушистый», изотропный, образующий относительно непрочную пленку;

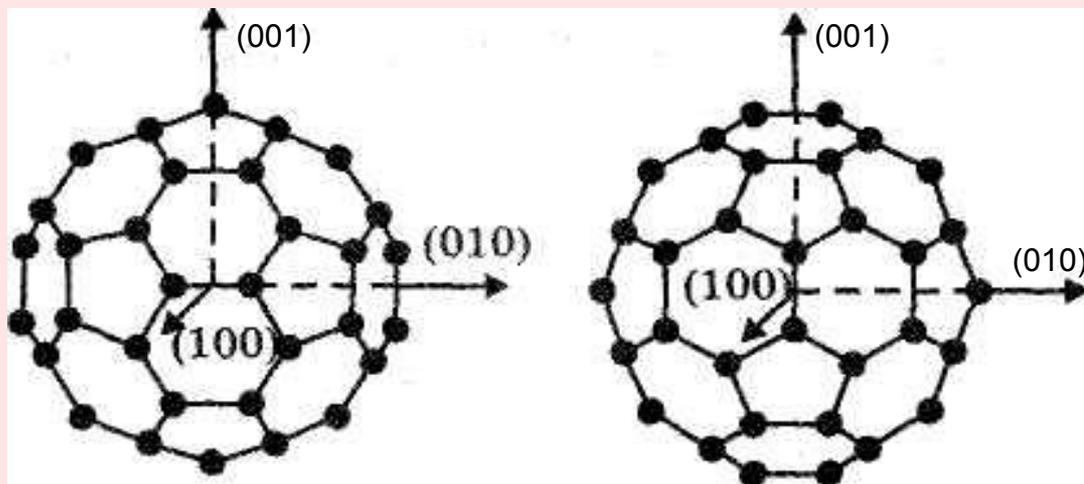
-игольчатый, слоистый, анизотропный, образующий прочную пленку

- **Образуется при более высоких температурах, значительных степенях превращения и высоком парциальном давлении углеводорода за счет реакций конденсации и дегидроконденсации алкенов и ароматических углеводородов**



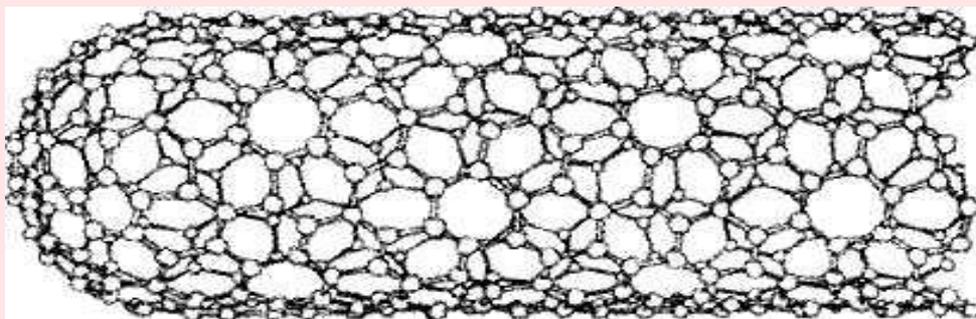
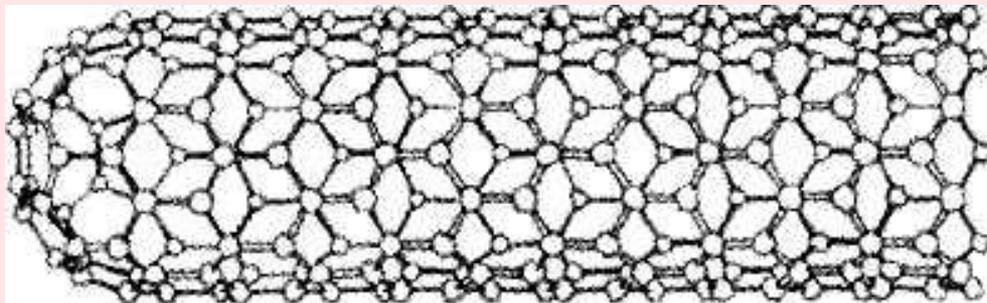
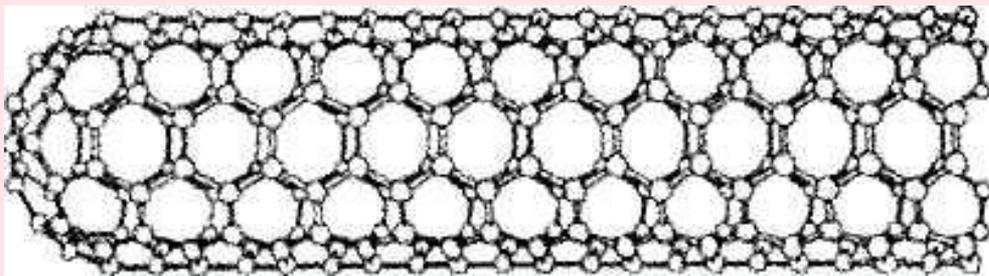
Фуллерены – устойчивые многоатомные кластеры с числом углеродных атомов

$N = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82, 84$ и т.д.



Молекула фуллерена C_{60} в стандартных ориентациях *A* и *B* относительно кристаллографических осей (Полый сфероид с диаметром молекулы $0,7024$ нм, и свободной внутренней полостью диаметром $\sim 0,1058$ нм)

Шарообразные молекулы C_{60} могут соединяться друг с другом с образованием гранецентрированной кубической кристаллической решетки



Методы получения:

- *Дуговой синтез*
- *Лазерный синтез*
- *Пиролиз углеводородов (ацетилен, метан, этилен, пропилен, бензол и др. у/в)*

Лучшие результаты – при пиролизе ацетилена в среде инертного газа (N_2 , He) в присутствии катализаторов Fe/SiO_2 , Co/SiO_2 и др.

Температура 500 – 700°C

Примеры некоторых из возможных структур углеродных нанотрубок
(Диаметр трубок 5 ÷ 20 нм, длина до 50 мкм)



Первичные реакции (расщепления) идут с поглощением тепла и увеличением объема.

Благоприятные условия для них - **повышенные температуры**,
пониженные давления,
малое время реакции

Повышенные температуры ($> 800^{\circ}\text{C}$) создаются в пиролизных печах за счет сжигания большого количества топлива.

Понижение парциального давления углеводородов достигается за счет разбавления сырья **водяным паром (0 – 100%)**. Чем тяжелее сырье,

тем выше степень разбавления

Необходимое время реакции (1,0 – 0,05 сек.) создается за счет высокой скорости подачи сырья, т.е. за счет повышенного давления на входе в печь.

Вторичные процессы (уплотнения, конденсации), идут, как правило, с уменьшением объема.

Благоприятные условия для них - **повышенное** давление,
продолжительное время реакции

Разбавление сырья **водяным паром** препятствует вторичным реакциям, кроме того наличие водяного пара способствует частичной газификации коксовых отложений.





Условия процесса и выход продуктов при пиролизе этана в промышленных печах различного типа

Показатель	Тип змеевика печи				
	Вертикальный	Горизонтальный	Вертикальный	Горизонтальный	Миллисеконд
Т-ра в змеевике, °C					
вход	680	670	640	600	-
выход	835	830	835	845	900
Разб. в.п., %	40	30	40	30	-
Время реакц.,с	0,56	1,0	0,85	1,80	0,07
Конверсия этана, %	60,7	63,2	67,4	78,5	53,0
Выход, % H_2	3,71	4,18	4,42	5,72	3,30
CH_4	3,35	5,60	7,36	9,66	2,70
C_2H_2	0,20	-	0,50	0,94	0,70
C_2H_4	48,68	48,90	48,30	54,80	43,10
C_2H_6	39,30	36,80	32,60	21,50	47,00
C_3H_6	1,09	1,47	1,48	1,57	0,70
C_3H_8	0,21	0,14	0,14	0,13	0,10
C_4H_6	1,12	0,88	1,74	2,06	0,20
C_4H_8	0,21	0,14	0,60	0,12	1,00
C_4H_{10}	0,30	0,20	0,18	0,12	0,70
C_{5+}	1,60	1,96	3,00	3,70	0,40



Условия процесса и выход продуктов при пиролизе бензиновых фракций

(Разбавление водяным паром 50-70%)

Показатель	Легкий бензин	Широкая бензиновая фракция	Бензин-рафинат	Сланцевый бензин	Газоконденсатный бензин
Интервалы выкипания сырья, °С	39-107	52-163	58-126	65-170	41-183
Т-ра пиролиза, °С	840	840	830	820 - 830	820 - 830
Время реакции, с	0,48	1,0	0,85	1,80	0,07
Выход, % H ₂	1,2	1,1	1,0	1,3	0,9
CH ₄	16,6	15,3	13,7	9,0	12,6
C ₂ H ₂	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4
C₂H₄	29,3	26,4	26,4	23,6	24,7
C ₂ H ₆	4,0	3,8	3,1	3,0	5,0
C₃H₆	16,4	16,1	15,2	13,7	16,2
C ₃ H ₈	0,6	0,5	0,5	0,4	0,7
C₄H₆	4,4	4,6	3,8	6,2	3,6
C ₄ H ₈	5,6	4,6	7,0	5,8	5,0
C ₄ H ₁₀	-	-	0,1	0,3	0,2
Пироконденсат	19,0	22,2	24,2	26,7	25,7
Тяжелая смола	1,9	4,4	4,2	9,1	4,5



Состав жидких продуктов пиролиза

Содержание, %	Пиролиз газа	Пиролиз бензина
ΣC_5	3 - 5	12 -18
Бензол	25 - 38	25 – 35
Толуол	10 - 15	18 – 20
Ксилолы	5 - 7	8 – 10
Стирол	1,5 – 3,0	4 – 6
Тяжелая смола ΣC_{10+}	0,8 – 1,5	16 - 20

Характеристика некоторых видов сырья пиролиза

Показатель	Бензин прямо- гонный	Атмосферный газойль		Вакуумный газойль (S~3%)	
		Гидро- очищ.	Гидро- деаром.	Гидро- очищ.	Гидро- деаром.
Содержание S, %	0,1	0,4	0,25	0,5	0,1
Средняя мол. масса	110	220	180	370	290
Н-алканы, %	36,0	15,0	14,5	8,0	-
Нафтены, %	25,0	32,0	40,0	31,0	52,0
Ароматика, % В т.ч.	3,0	28,0	21,2,0	51,0	25,0
Моноцикли- ческая	3,0	15,0	18,7	18,4	8,0
Полицикли- ческая	-	13,0	2,5	32,6	17,0



Условия процесса и выход продуктов пиролиза бензина, гидроочищенных (I) и гидродеароматизированных (II) атмосферного и вакуумного газойлей

(Время пиролиза 0,4 – 0,5 с)

Показатель	Бензин прямогонный	Атмосферный газойль		Вакуумный газойль	
		I	II	I	II
Температура, °С	835	820	820	800	800
Разб. в.п., %	50	90	70	100	80
Выход, %					
C₂H₄	26,0	22,2	25,0	18,3	21,0
C ₂ H ₂	0,46	0,35	0,30	0,25	0,35
C₃H₆	14,0	12,4	14,5	11,0	12,4
аллен/метилацетилен	0,41/ 0,15	0,25 / 0,27	0,35 / 0,12	0,15 / -	0,18 / -
C ₄ H ₈ / C ₄ H ₆	4,35 / 3,80	4,70 / 4,05	5,67 / 5,10	4,20 / 3,75	4,80 / 4,10
Пирококденсат, в т.ч.	23,1	16,2	18,1	15,4	20,4
бензол	7,0	4,6	5,7	3,2	4,3
толуол	4,5	3,3	3,2	2,4	2,2
ксилолы	2,1	1,05	2,06	0,9	0,7
этилбензол	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3
стирол	1,5	0,9	0,85	0,7	0,6
Тяжелая смола (>200°С)	5,8	24,0	13,7	35,0	24,0



Гидроочистка газойля: 4-5 МПа; 380-420⁰С; Н₂ : у/в = 500 - 600 м³ / м³ ; Al-Co-Mo; Al-Ni-Mo.

Гидродеароматизация газойля: 15-20 МПа; 280 – 400⁰С; Н₂ : у/в = 1000 -1500 м³ / м³ ; катализаторы – промотированные оксиды металлов VI – VIII групп на Al₂O₃ .

Выход этилена при пиролизе гидрооблагороженных газойлей ~ на 10% выше, чем при пиролизе исходных газойлей.

Пиролиз сырой нефти (Япония, 1970 г.) , 100 тт/год

Теплоноситель - перегретый до 2000⁰С водяной пар

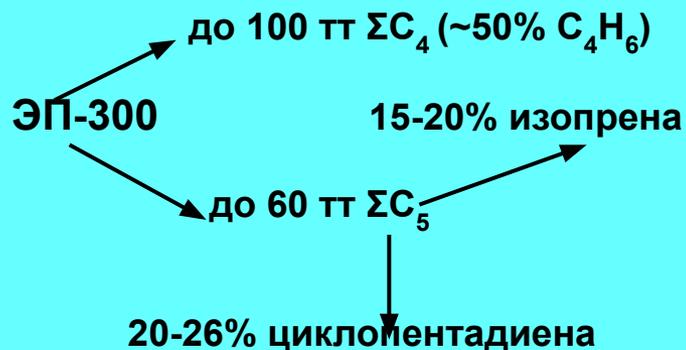
Т-ра на выходе из печи 900 – 1200⁰С

Соотношение в.п. : нефть = (2÷4) : 1

Время контакта 0,001 – 0,005 с.

Очень много жидких продуктов; в газообразных продуктах примерно равное количество этилена и ацетилена

Рентабельность установки определяется суммарной реализацией C₂H₄, C₂H₂, C₃H₆, C₄H₆, i-C₄H₈, ΣC₅, ароматических у/в (БТК).



Разработка пиролизных установок, гибких по перерабатываемому сырью

Процесс USC (ультраселективной конверсии) – сырье от этана до вакуумного газойля



Лекция 5

Технологическое оформление
процесса пиролиза, очистки и
разделения продуктов пиролиза



Обобщенные условия пиролиза, способствующие высоким выходам целевых продуктов пиролиза

Показатель по выходу продукта	Время пребывания	Пленочный эффект	Парциальное давление у/в	Температура в реакторе
Низкий выход метана	<i>Краткое</i>	<i>Малый</i>	<i>Низкое</i>	<i>Высокая</i>
Высокий выход этилена	<i>Краткое</i>	<i>Большой</i>	<i>Низкое</i>	<i>Высокая</i>
Высокий выход пропилена и бутадиена	<i>Краткое</i>	<i>Малый</i>	<i>Низкое</i>	<i>Высокая</i>
Высокий выход ароматических у/в	<i>Длительное</i>	<i>Большой</i>	<i>Высокое</i>	<i>Высокая</i>
Низкий выход тяжелой фракции жидких продуктов	<i>Краткое</i>	<i>Малый</i>	<i>Низкое</i>	<i>Низкая</i>
Низкий выход кокса	<i>Краткое</i>	<i>Малый</i>	<i>Низкое</i>	<i>Низкая</i>

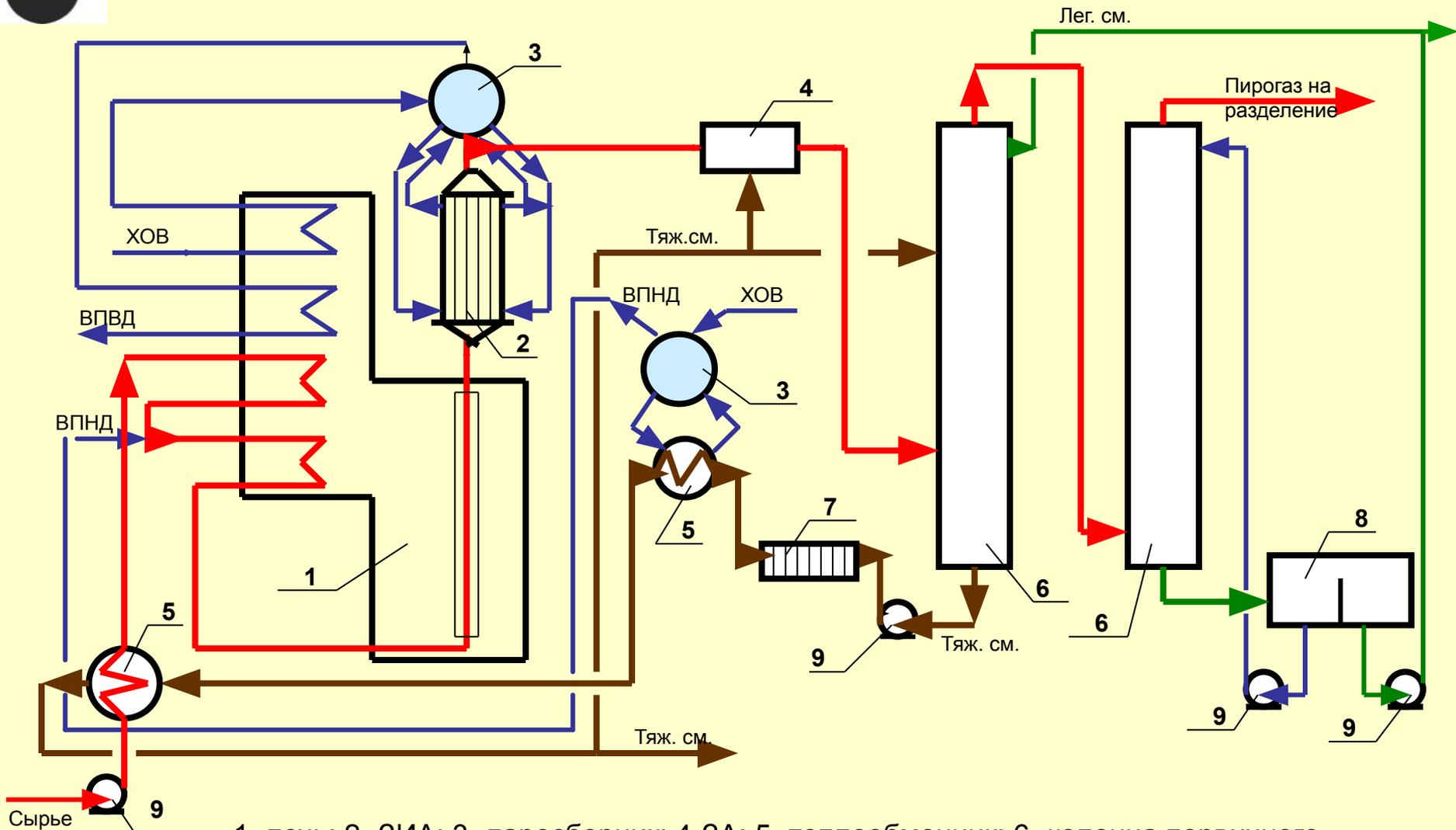
Печь рассчитывается таким образом, чтобы степень превращения сырья в пристенном слое была не более 5% от суммарного превращения сырья в потоке. Пристенный слой сырья движется медленнее, чем основная масса потока; температура в пристенном слое выше, чем в центре трубы, соответственно количество радикалов и скорость реакций выше, чем в основном потоке

Основные способы снижения коксообразования и коксоотложения:

- уменьшение парциального давления у/в за счет разбавления сырья водяным паром;
- высокая степень чистоты обработки внутренней поверхности труб змеевика печи и создание на их поверхности защитных пленок (FeSiO_4 , W , Cr , Ti , Pb , Al);
- Применение различных добавок – ингибиторов коксообразования (сернистые соединения, ПАВ, K_2CO_3)



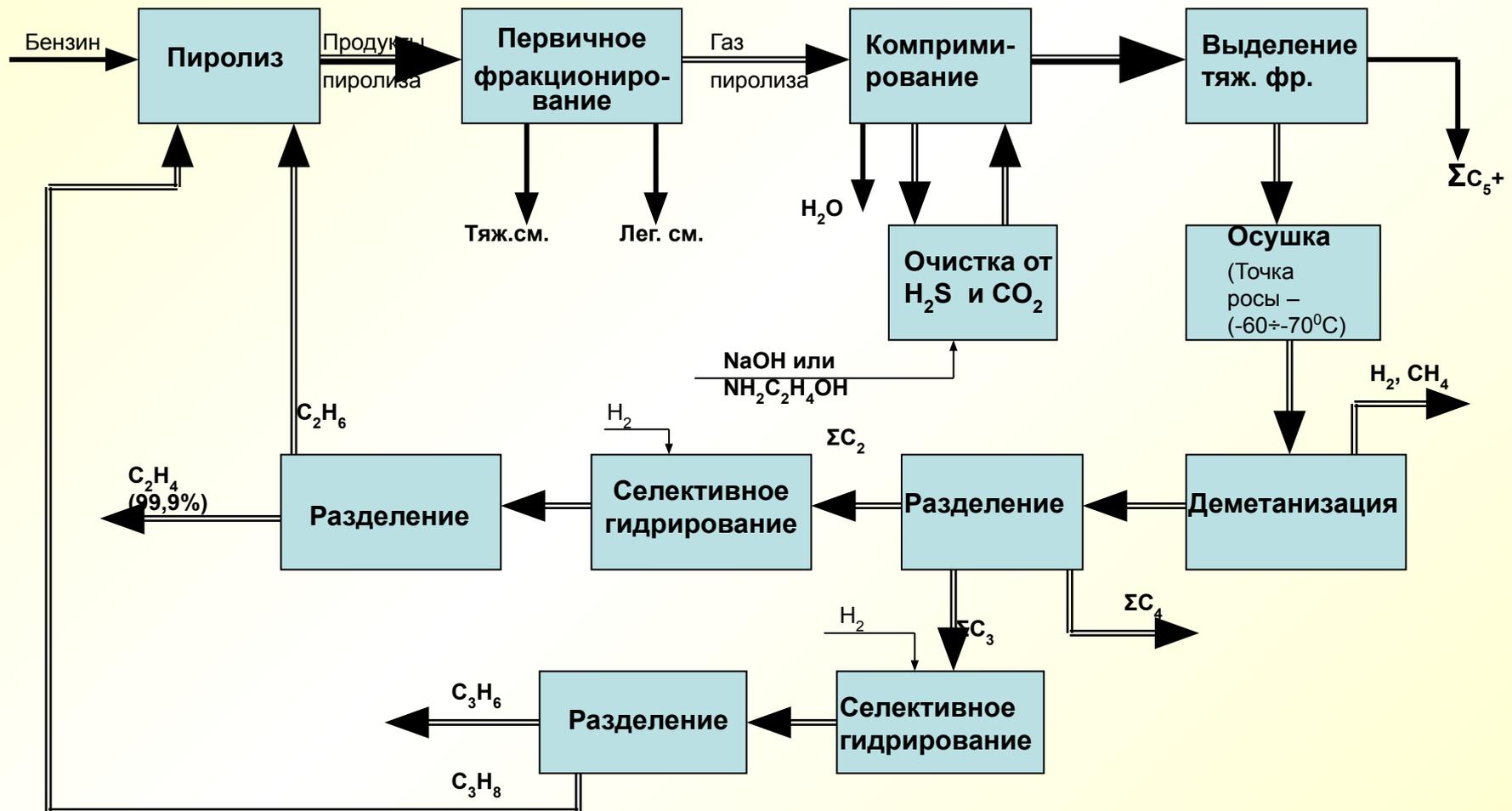
Технологическая схема процесса пиролиза



1- печь; 2- ЗИА; 3- паросборник; 4-ЗА; 5- теплообменник; 6- колонна первичного фракционирования; 7- фильтр; 8- сепаратор; 9- насос



Поточная схема очистки и разделения газа пиролиза





Материальный баланс выработки товарной продукции на установке ЭП-300 при переработке бензина (тыс.т/год)



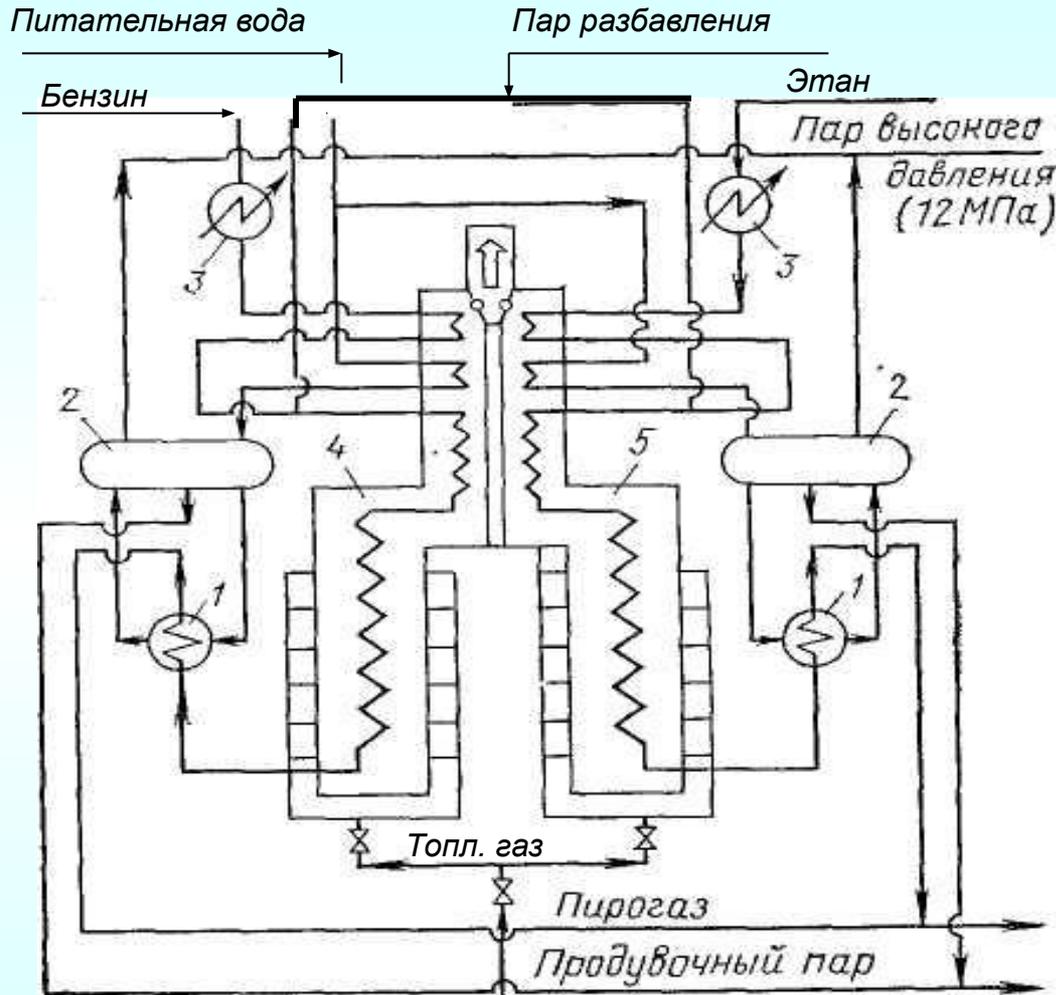


Лекция 6

Основные аппараты процесса пиролиза



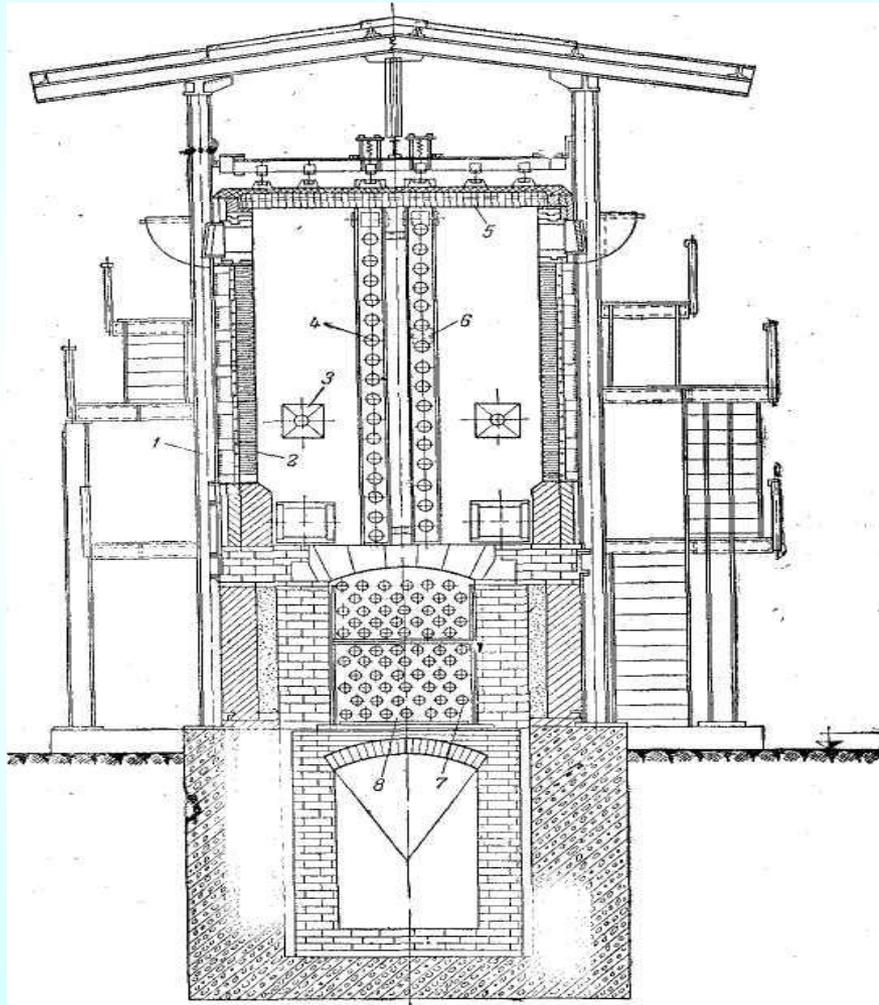
Схема печного блока



- 1 - ЗИА
- 2 – паросборники
- 3 – теплообменники
- 4 – печь пиролиза бензина
- 5 – печь пиролиза этана

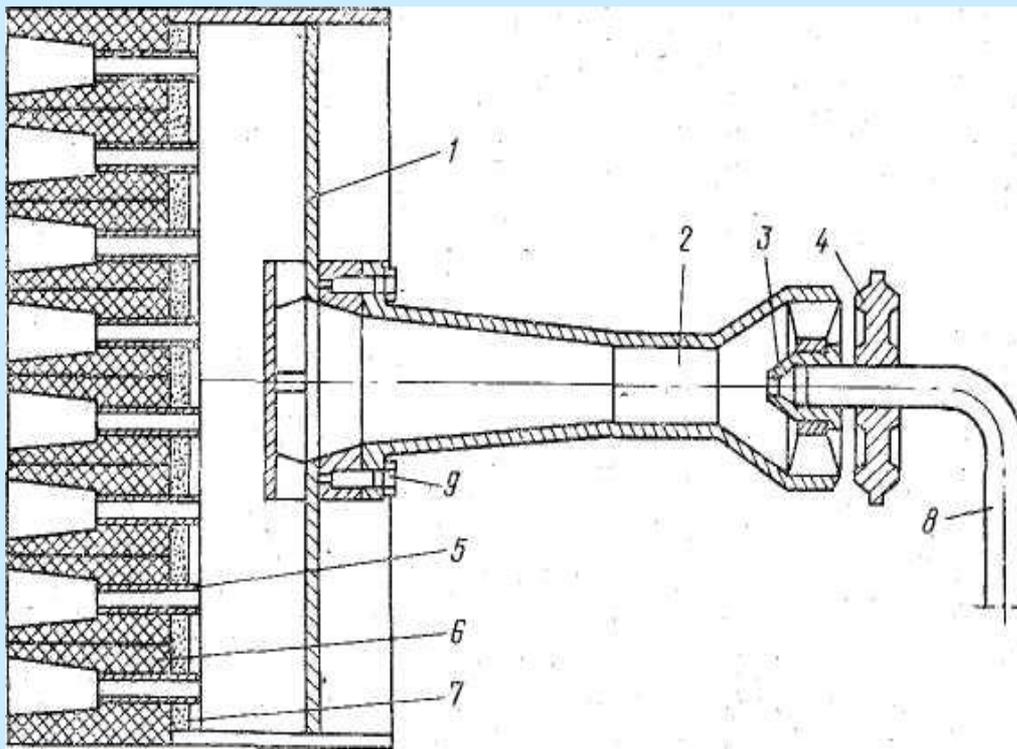


Печи пиролиза



Печь градиентного типа:

- 1 - корпус;
- 2 - беспламенные панельные горелки;
- 3 - смотровые окна;
- 4 - радиантные трубы;
- 5 - потолок;
- 6 - подвеска для труб;
- 7 - конвекционная камера;
- 8 - трубная решетка.

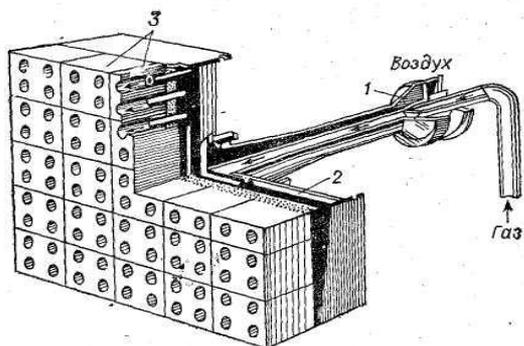


Беспламенная панельная горелка

- 1 — сварная распределительная камера;
- 2 — инжекторная труба;
- 3 — газовое сопло
- 4 - воздушная регулирующая заслонка;
- 5 — трубки панельные;
- 6 — керамическая призма;
- 7 — изоляционный слой;
- 8 — газопроводная труба;
- 9 — крепление инжекторной трубы к камере

В сварную распределительную камеру 1 вмонтированы трубки 5, свободные концы которых входят в керамические призмы 6. Между призмами и стенкой камеры имеется изоляционный слой из диатомовой крошки. Газовоздушная смесь подается в камеру по трубке инжектора 2. Газ поступает к соплу 3 из газопровода 8. Подача воздуха регулируется заслонкой 4 путем увеличения зазора между ее торцом и трубкой инжектора. Выйдя из сопла со скоростью 200— 400 м/с, струя газа подсасывает необходимое количество атмосферного воздуха. Газовоздушная смесь через инжектор поступает в распределительную камеру, а оттуда по трубкам 5 — в керамические туннели.

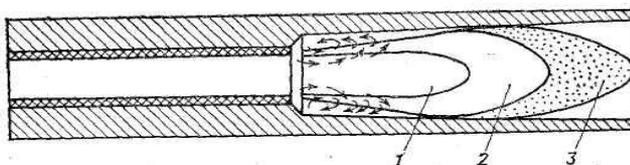
Панель горелки собирается из керамических призм 6, зазор между призмами составляет 1—3 мм. В каждой призме имеется один, два, четыре или девять туннелей; длина туннеля зависит от его диаметра. В туннелях происходят нагрев газовоздушной смеси до температуры воспламенения и ее горение. Этому способствует высокая температура стенок туннелей, которая зависит от условий эксплуатации печи (производительности горелок и температуры стен трубных экранов).



Беспламенная панельная горелка:

1 — эжектор; 2 — распределительная камера;

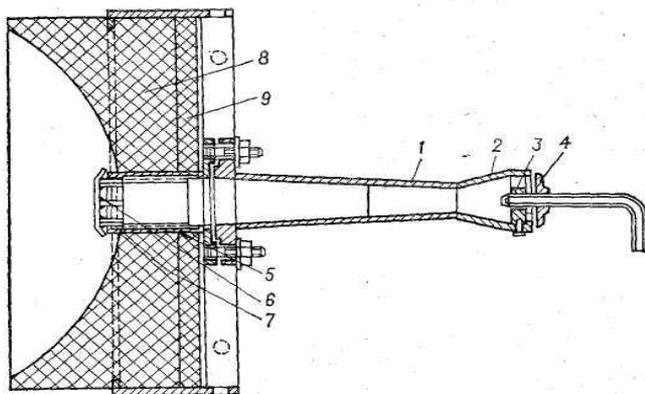
3 — керамические панели



Строение факела газовоздушной смеси:

1 — область холодной невоспламененной смеси;

2 — видимый фронт пламени; 3 — граница завершения
горения

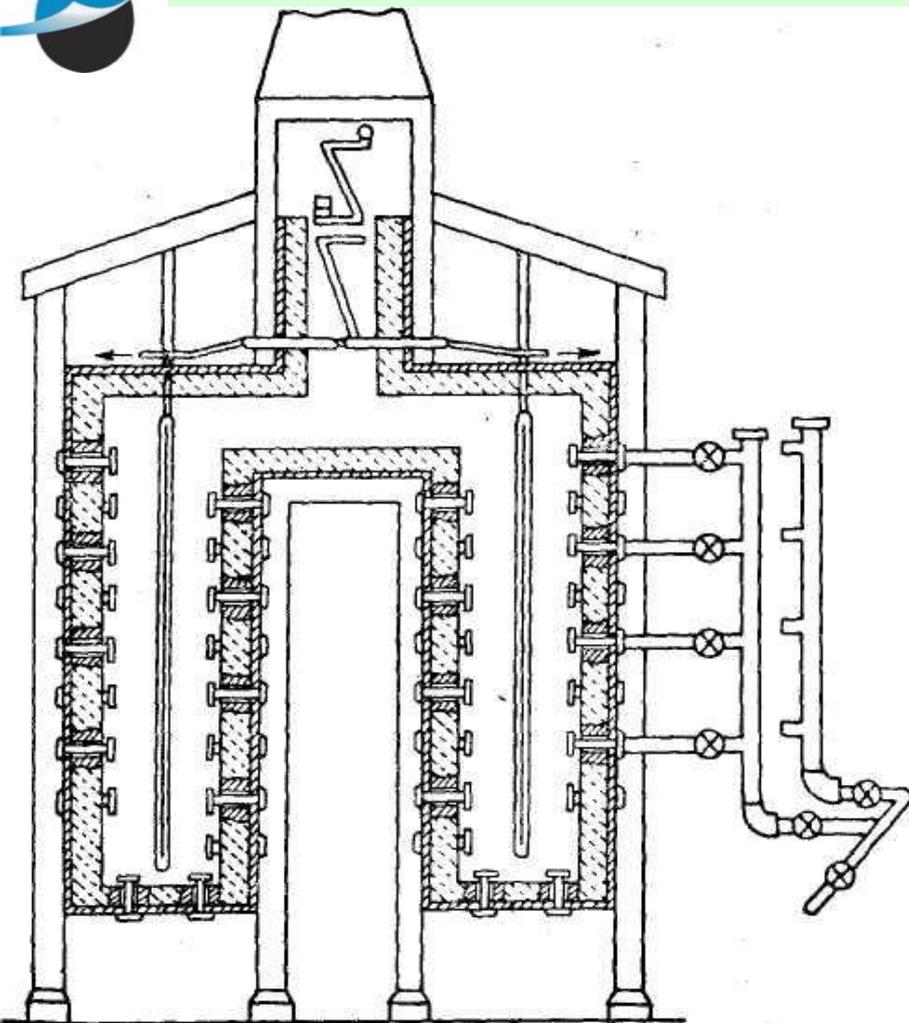


Чашеобразная горелка:

1 — смеситель; 2 — эжектор; 3 — сопло;

4 — воздушная шайба; 5 — втулка; 6 — колпачок;

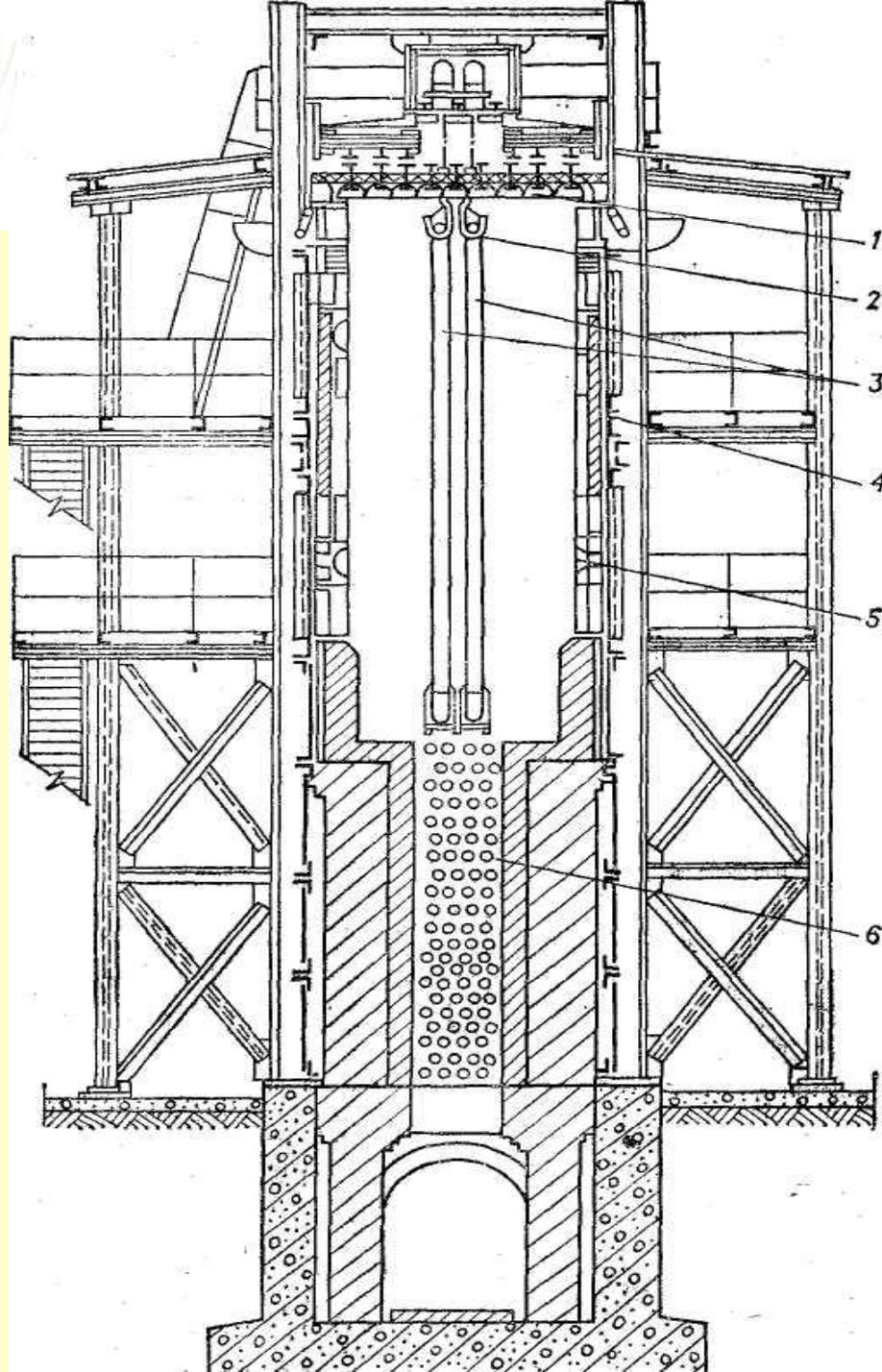
7 — футеровка; 8 — теплоизоляция; 9 — теплоизоляция.



Пиролизная печь фирмы Lummus

Печь высокотемпературного (жесткого) пиролиза:

- вертикальные трубы в радиантной камере;
- однорядный экран с двухсторонним облучением;
- проход в радиантные змеевики в виде нескольких (4÷12) параллельных потоков (секций); каждая секция состоит из нескольких (3÷12) труб, соединенных калачами;
- вертикальное положение труб обеспечивается с помощью направляющих штырей, приваренных к калачам и укрепленных во втулках с сальниковыми уплотнениями, расположенными под радиантной камерой (на схеме не показаны)
- длина труб от 6 до 16 м;
- диаметр труб от 75 до 150 мм;
- газовое топливо (горелки акустического или инжекционного типа)
- теплонапряженность поверхности радиантного змеевика **270000 – 335000 кДж/м²·ч**; максимальная температура стенки радиантного змеевика ~ **1040°С**;
- расход сырья 20 -25 т/ч.



Трубчатая печь с вертикальным
расположением радиантных
труб:

1—потолок топочной камеры;

2—подвески;

3 — четырехпоточные вертикальные
змеевики;

4—стены топочной камеры;

5—панельные горелки;

6—конвекционная часть змеевика печи.



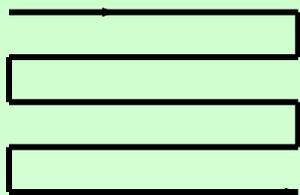
Печь высокотемпературного пиролиза фирмы Kellog

- факельные горелки высокоинерционного типа, факел которых раскаляет стены с помощью настильного пламени, могут работать на жидком топливе (в т.ч. мазуте); размещены в поду или своде радиантной камеры; пламя этих горелок параллельно пиролизным трубам;
- расположение змеевика аналогично печи фирмы Lummus;
- три радиантных камеры, разделенных кирпичными стенами; каждая камера является самостоятельно регулируемой зоной подвода тепла, обеспечивающих гибкое регулирование температурного профиля по длине змеевика;

Усовершенствованный вариант печи фирмы Kellog

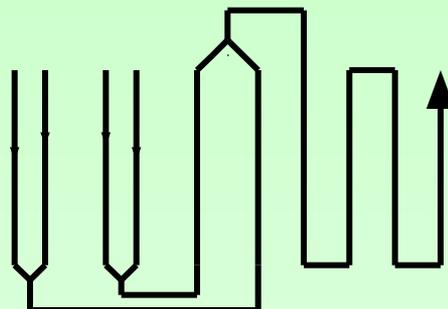
радиантные трубы не имеют калачей (одноходовой реактор) – продукты пиролиза проходят параллельно через множество труб уменьшенного диаметра, в результате:

- достигается уменьшенный перепад давления;
- уменьшается время пребывания в зоне реакции ($< 0,1$ с);
- повышается температура процесса (до 920°C);
- увеличивается выход этилена на 10-20%



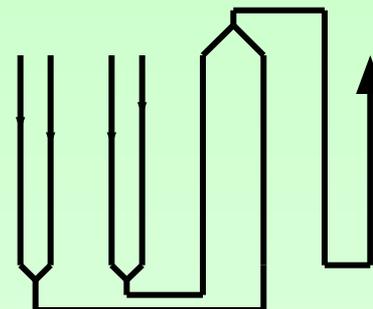
SRT – 1 ($\tau=0,73$ с)

125 труб*($d=9,5$ мм),
общая длина 75 м,
горизонтальный



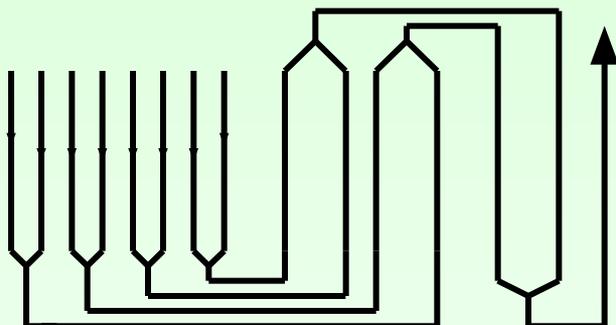
SRT – 2 ($\tau=0,60$ с)

65 труб*($d=8$ мм)
114 труб*($d=9$ мм)
159 труб*($d=9,5$ мм)
общая длина 78 м,
вертикальный



SRT – 3 ($\tau=0,40$ с)

85 труб *($d=8$ мм)
114 труб *($d=9$ мм)
159 труб *($d=9,5$ мм)



SRT - 4 ($\tau=0,35$ с)

Диаметры труб подбираются таким образом, чтобы массовая скорость в них с ходом реакции оставалась постоянной. Трубы малого диаметра – на входе, где температура ниже и вероятность закоксовывания меньше

Продукт пиролиза бензина	SRT – 1	SRT – 2	SRT – 3	SRT – 4
	%	%	%	%
CH_4	16,4	16,1	18,1	17,7
C_2H_4	25,3	26,8	28,5	28,7
C_3H_6	14,0	14,3	13,1	13,2
C_4H_6	3,0	3,8	4,0	4,1
C_4H_8	6,6	4,3	3,9	3,7



ЗИА вырабатывают водяной пар с давлением **7-12,5 МПа**

Производительность ЗИА
1,2 – 1,7 т в.п./т сырья

Массовая скорость продуктов в трубах ЗИА
50 -70 кг/(м²·с)

Теплонапряженность труб ЗИА
1670000 кДж/(м²·с)

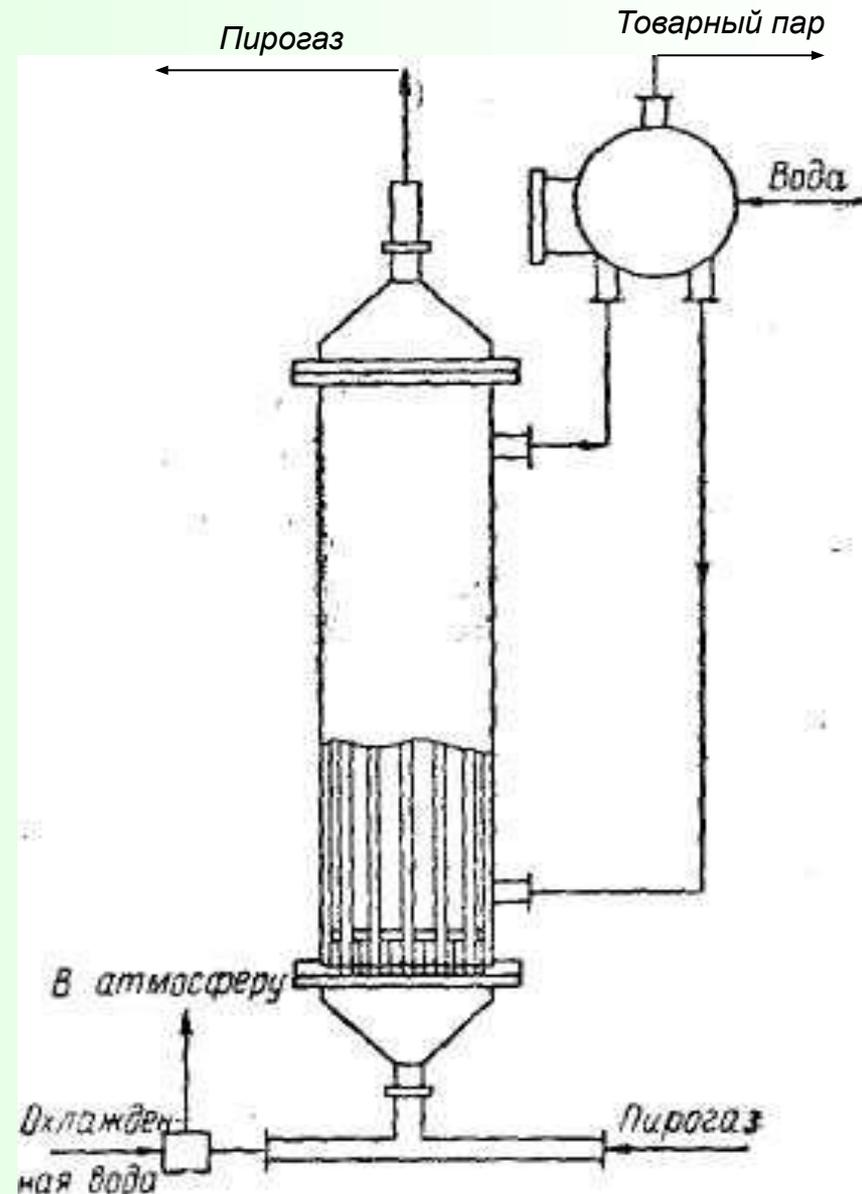
Время пребывания продуктов пиролиза в ЗИА **0,015 -0,030 с (но не более 0,08 с !)**

Перепад давления пирогаза по длине аппарата **0,02 – 0,035 МПа**

Диаметр труб в кожухотрубчатых аппаратах
30 – 40 мм

Длина труб в кожухотрубчатых аппаратах **4 - 5 м**

Количество труб – **до 100**



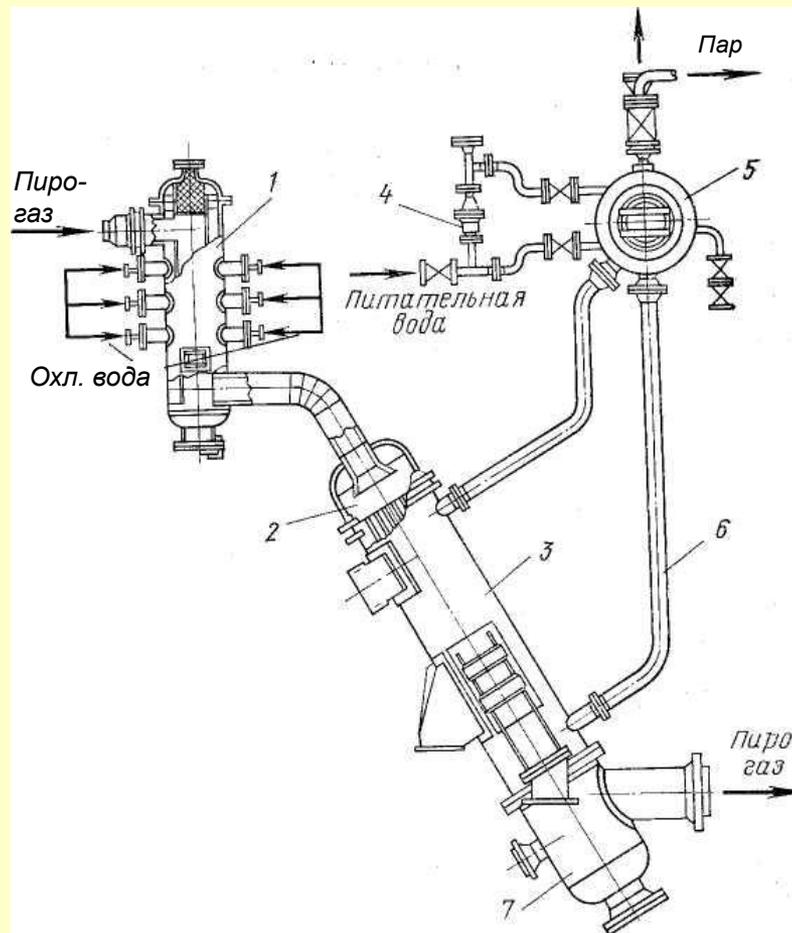
Закально-испарительный аппарат фирмы Borsig



Закально-испарительный аппарат (ЗИА)

- 1 — закалочная камера;
- 2 — входная зона;
- 3 — ЗИА;
- 4 — уровнемер;
- 5 — барабан-паросборник;
- 6 — трубопроводы для циркуляции воды;
- 7 — выходная зона

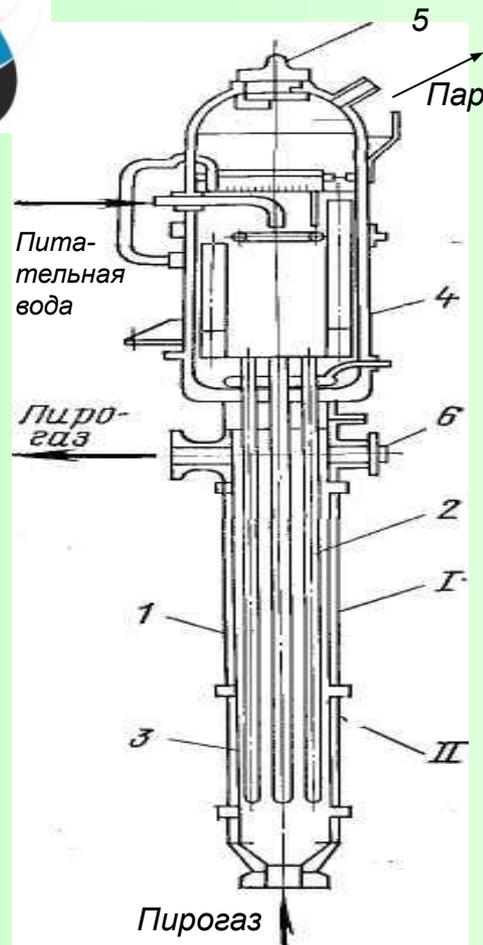
Конструкция ЗИА допускает ввод пирогаза с температурой до 680°C , для чего перед аппаратом 3 реакционная смесь подвергается водной закалке в закалочной камере 1. Температура, до которой пирогаз охлаждается в ЗИА, не менее 400°C . Трубный пучок длиной 4,5 м состоит из 101 трубок диаметром $32 \times 3,5$ мм, концы которых закреплены в трубных решетках; материал, трубок—сталь 20. Массовая скорость пирогаза в трубках около $34 \text{ кг}/(\text{м}^2\text{с})$. Межтрубное пространство ЗИА соединено с барабаном-паросборником 5 трубопроводами, образующими замкнутый контур естественной циркуляции. Расход питательной воды регулируется по ее уровню в барабане-паросборнике. Выработка пара давлением 2,8—3,0 МПа при охлаждении пирогаза с температурой после печи $750\text{—}800^{\circ}\text{C}$ составляет около 3,2 т/ч (0,4 т/т перерабатываемого бензина)



Закально-испарительный аппарат конструкции ВНИПИНефть:



Закально-испарительный аппарат (ЗИА)



Закально-испарительный аппарат фирмы «Mitsui»:

- / — секция утилизации тепла;
- // — закалочная секция;
- 1 — наружный кожух;
- 2 — теплообменные трубки;
- 3 — распорка; 4 — паросборник;
- 5 — люк; 6 — смотровой штуцер

Аппарат состоит из паросборника и теплообменной секции, включающей утилизационную (I) и закалочную (II) части.

Пирогаз поднимается между теплопередающими трубками и выходит через выходной штуцер.

Трубы удерживаются на некотором расстоянии друг от друга с помощью распорок, установленных по всей длине закалочной секции и выполняющих роль дополнительного теплопередающего экрана.

Питательная вода подводится через циклон в паросборник по внутренним трубкам, стекает в низ аппарата, испаряется и поднимается по кольцевому пространству между внутренней и теплоотводящей трубками.

Пар отделяется в пароотделителе и выводится сверху.

Конструкция вводной части обеспечивает равномерное распределение пирогаза по периметру аппарата.

По сравнению с другими конструкциями высокий коэффициент теплопередачи от пирогаза в ЗИА фирмы «Mitsui» определяет и высокую температуру стенки теплоотдающих труб, что приводит к снижению отложений кокса.

Даже при жестком пиролизе бензина продолжительность пробега ЗИА достигает 3—4 мес.

Паросборник и теплообменная секция объединены, теплообменные и внутренние трубки, по которым стекает вода, не имеют поворотов.

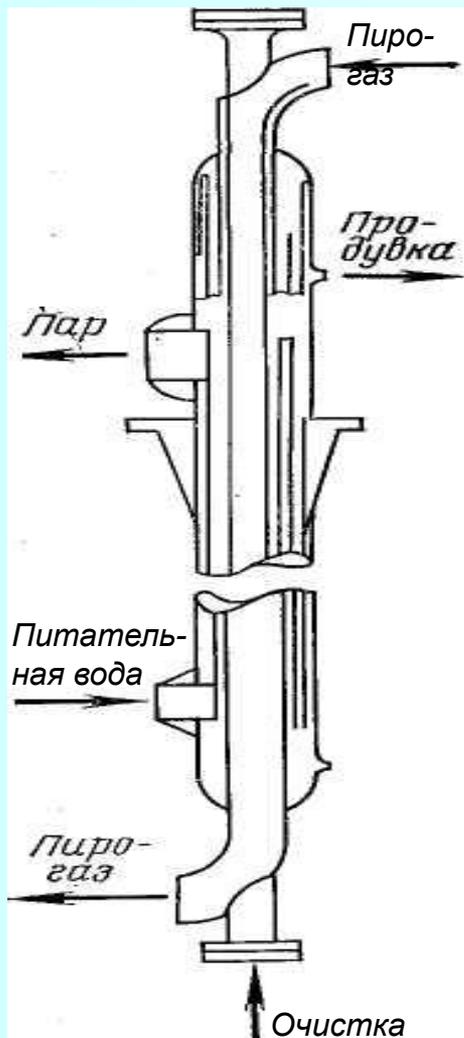
Такая конструкция компактна, позволяет проводить очистку аппарата от твердых отложений одновременно с выжигом кокса из печи при удалении из него воды и подаче паровоздушной смеси при 650 °С. Кокс выжигается из ЗИА в течение 24 ч.



Закально-испарительный аппарат (ЗИА)

Создание многопоточных печей, работающих при высокой температуре (870—920 °С) и малом времени пребывания сырья в зоне реакции, привело к необходимости разработки новой системы охлаждения, отличной от традиционной более быстрым охлаждением пирогаза.

Такая система включает **ультраселективный закально-испарительный аппарат «USX»** типа «труба в трубе», который последовательно соединен с кожухотрубным ЗИА. Каждый змеевик печи соединяется с одним аппаратом «USX»; затем 8 потоков объединяются и поступают в один кожухотрубный ЗИА. Диаметр внутренней трубы 90—140 мм, длина 10—13 м; большой диаметр внутренней трубы обеспечивает незначительный перепад давления (0,01 МПа) при высокой массовой скорости пирогаза и делает аппарат малочувствительным к отложению твердых соединений.



Время пребывания пирогаза от выхода из змеевика и до прекращения реакции пиролиза составляет **менее 0,015 с.**

Температура на выходе из аппарата «USX» равна 520 °С, из ЗИА — 324°, 370° и 400 °С для бензина, керосина и газойля, соответственно.

Двухстадийная закально-теплообменная система позволяет наряду с получением высоких выходов целевых продуктов рекуперировать максимальное количество тепла пирогаза.



Подготовка питательной воды для ЗИА

- Обезмасливание загрязненного нефтепродуктами парового конденсата на фильтре с активированным углем;
- Удаление гидроксидов железа и меди с помощью фильтра, заполненного сульфогглем;
- Обессоливание (удаление солей кремниевой кислоты, меди, железа) на фильтрах с ионитами (АВ-17-8, КУ-2-8);
- Деаэрация (химическая – гидразин и термическая);
- Подача аммиачной воды или фосфатирование для уменьшения углекислотной коррозии



Лекция 7

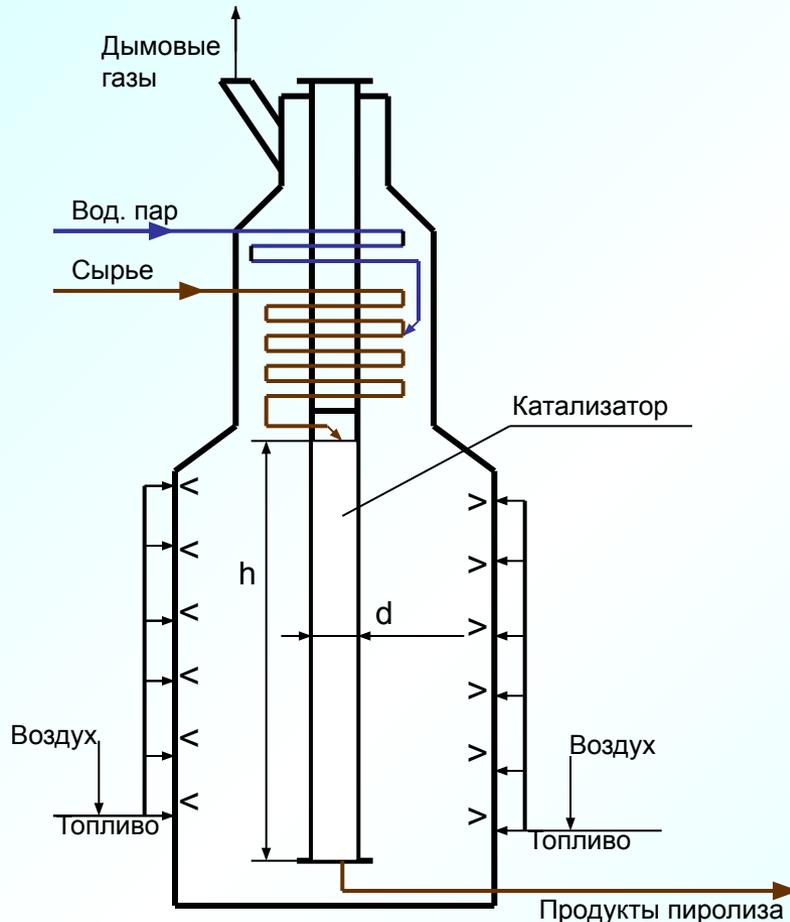
Нетрадиционные методы пиролиза



I. Пиролиз в присутствии гетерогенных катализаторов

Сырье – прямогонный бензин

Печь пиролиза – цилиндрическая вертикальная; время реакции 1-2 с.



Наиболее эффективный катализатор **KVO_3 / корунд**
(KVO_3 – 2,5 ÷ 5,0 %; H_3BO_3 – 1,5 ÷ 2,0 %
(модификатор, снижает коксообразование);
пробег без регенерации -1500-2000 ч.
 $h = 3$ м; $d = 0,1$ м
Время контакта = 0,1 -1,0 с.
Т-ра 650 – 800⁰С

НЕДОСТАТКИ ПРОЦЕССА

1. Закоксовывание катализатора (за счет ускорения вторичных реакций).
2. Недостаточная механическая прочность носителя (*превращается в пыль!!!*)



Пиролиз прямогонного бензина на различных катализаторах (в лабораторном прямоточном реакторе)

Показатель	Катализатор					
	I	II	III	IV	V	VI
Температура, °C	780	780	750	850	650	840-850
Время контакта, с	0,1	0,1 – 0,2	0,4	0,68	-	0,5 – 0,6
Водяной пар, %	100	100	200	102	-	50
Выход, %						
H_2/CH_4	1,8/14,4	1,4/20,4	1,0/10,0	2,5/17,3	0,8/3,3	0,9/15,5
C_2H_6	1,7	7,5	-	1,8	3,4	4,2
C_2H_4	39,9	38,3	30,5	36,3	31,2	28,7
C_3H_8	0,5	0,3	-	0,9	2,5	0,3
C_3H_6	14,1	16,3	16,3	13,4	26,2	14,8
ΣC_4H_{10}	0,3	-	-	-	2,2	0,5
ΣC_4H_8	3,4	0,6	4,1	1,0	10,9	5,1
C_4H_6	6,0	1,9	1,3	4,8	-	4,3
Степень газообразования, %	83,8	88,1	75,9	80,1	80,3	75,2

I – 20% KVO_3 /корунд; II- (20% ZnO + 5% K_2O) / пемза; III- (88% Fe_2O_3 + 7% Cr_2O_3); IV- (CaO + Al_2O_3); V- морденит, модифицированный $Ni(20\%)$ / аморфный алюмосиликат; VI- жесткий термический пиролиз



II.Высокотемпературный пиролиз с использованием газообразных теплоносителей (гомогенный высокотемпературный пиролиз)

Теплоносители – водяной пар, дымовые газы, H_2 . Температура - 1200 – 2000⁰С.

(Выход этилена на 5 -12% выше, чем при обычном пиролизе)

Показатель	Бензин	Атмосферный газойль	Вакуумный газойль	Широкая фракция легкой аравийской нефти
Плотность, кг/м ³	716,1	820,3	923,0	628,0
Пределы выкипания, ⁰ С	32 - 149	149 - 343	343 - 566	32 - 566
Выход, %				
Этилен	37,5	30,9	26,4	31,7
Пропилен	15,8	10,7	10,5	11,6
Фракция C ₄	10,2	8,1	7,4	7,8
Фракция (H ₂ + CH ₄)	13,9	11,7	11,6	11,5
Пироконденсат	16,8	20,2	11,4	19,5
в т.ч.				
Бензол-толуол-ксилолы	8,4	9,6	6,0	9,3
Фракция > 200 ⁰ С	5,8	18,4	32,7	17,9



III. Гомогенно-иницированный пиролиз (IA – HCl; IB – H₂O₂; II – термический пиролиз)

Показатель	Пропан			Прямогонный бензин (35 – 165°C)			Атмосферный газойль (190 – 360°C)		
	IA	IB	II	IA	IB	II	IA	IB	II
Температура, °C	800	800	840	800	800	840	820	820	840
Время пребывания, с	0,4	0,4	-	0,3	0,2	0,4	0,3	0,3	0,5
Водяной пар : сырье	1 : 1	1 : 1	0,4 : 1	1 : 1	1 : 1	0,5 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Инициатор : сырье	0,001:1	0,01:1	-	0,001:1	0,01:1	-	0,001:1	0,01:1	-
Выход, %									
Метан	18,4	17,8	24,6	16,4	15,8	15,8	12,9	13,2	10,6
Этилен	47,4	45,3	36,2	40,2	38,5	27,5	27,8	29,6	23,0
Пропилен	15,3	15,1	14,2	11,3	10,2	13,2	8,0	7,8	14,5
Бутадиен	3,0	3,4	1,3	4,5	5,1	3,1	4,6	3,2	4,1
Σ(C ₂ -C ₄) ненасыщ.	66,2	66,0	51,7	60,1	58,8	48,1	43,9	44,0	47,3



IV. Пиролиз в расплаве металлов или неорганических солей

Пиролиз в аппаратах с жидким теплоносителем

— в основу положен принцип, так называемой, «острой струи», образующейся при вдувании струи газа — углеводородного сырья на поверхность расплава, где при этом получается гидродинамическая впадина (лунка), в которой интенсивно протекают тепло- и массообмен.

В аппарате с жидким теплоносителем (свинцом) в интервале температур реакции 640—950°C найдено, что **при пиролизе прямогонного бензина могут быть получены выходы этилена до 38%, при пиролизе сырой нефти — до 22%**; из нефти образуются также 20—30% твердых продуктов (сажа и кокс).

Недостатки пиролиза углеводородного сырья в присутствии расплавленного теплоносителя

-необходимость нагрева и циркуляции теплоносителя,
-сложность отделения его от продуктов реакции.

Пиролиз углеводородов в присутствии расплавов, но с внешним подводом тепла, например пиролиз в трубчатых печах с дисперсионным или дисперсионно-кольцевым течением расплава.

Расплав в этих процессах улучшает теплопередачу между разогретой стенкой реактора и потоком и замедляет (или предотвращает в случае дисперсионно-кольцевого течения при наличии пленки расплава на стенке реактора) отложение кокса в зоне реакции.

- В качестве расплава солей используют эвтектическую смесь, состоящую из Na_2CO_3 , K_2CO_3 и Li_2CO_3 , с низкой температурой плавления и относительно высокой термостойкостью. В схеме процесса применяют обычную трубчатую печь, снабженную системой циркуляции расплава солей. Внутренние стенки реактора покрыты пленкой расплава, движущегося в дисперсионно-кольцевом режиме в одном направлении с потоком сырья, поэтому кокс на них не отлагается. В реакционных змеевиках из испытанных материалов можно перерабатывать лишь малосернистые нефти с содержанием серы не более 0,2%, чтобы избежать коррозии аппаратуры.

Условия пиролиза: расход сырья 3 кг/ч, температура стенки змеевика на выходе 800 °С, отношение пар : сырье 1,33, расплав : сырье 2,0, время пребывания 0,55—0,6 с.

Выход этилена составляет 27,8% при пиролизе бензина и 25,2% при пиролизе нефти.

Недостатки: высокое содержание CO и CO_2 в продуктах пиролиза, относительно низкая теплопроводность солевой пленки расплава, значительная кратность циркуляции расплава и повышенный расход пара.



V. Термоконтактный пиролиз

- **Процесс фирмы «Lurgi»** - подогретая в печи до 345—400 °С сырая нефть вместе с водяным паром поступает в реактор с псевдоожиженным слоем теплоносителя — мелкоизмельченного горячего песка. Температура пиролиза 705—845 °С, время контакта 0,3—0,5 с.

Теплоноситель нагревается в пневмоподъемнике в восходящем слое за счет дымовых газов сжигания котельного топлива. Из реактора он непрерывно отводится и подается в пневмоподъемник-регенератор. После выжигания кокса нагретый песок возвращается в реактор.

Недостатки: значительный унос песка из реактора и засорение им всей последующей системы охлаждения пирогаза и выделения жидких продуктов пиролиза; истирание огнеупорной футеровки циркулирующим песком.

- **Процесс пиролиза в псевдоожиженном слое порошкообразного кокса (без его циркуляции) («BASF»)** - тепло для реакции обеспечивается за счет сжигания части сырья в псевдоожиженном слое коксовых частиц путем вдувания кислорода и пара под распределительную решетку реактора.

Температура пиролиза в реакционной зоне 700-750°С.

Отношение пар : сырье1 : 1.

- Фирмой BASF разработан также процесс пиролиза нефти с циркулирующим псевдоожиженным коксом. Тепло для пиролиза генерируется в регенераторе за счет сжигания избытка кокса, образующегося при пиролизе. Псевдоожижение осуществляется воздухом.

Выход (при пиролизе нефти) этилена (21—23%), пропилена (11—12%).



V. Термоконтактный пиролиз (продолжение)

Для пиролиза остатков вакуумной перегонки нефти («Gulf Oil Chemical», «Gulf Canada» и «Stone and Webster») - термический регенеративный процесс пиролиза ТРП. Процесс отличается низким отношением пар: сырье (0,2—0,4), возможностью пиролиза тяжелых нефтяных фракций и рецикла насыщенных углеводородов. Процесс проводится при непосредственном контакте сырья с горячим порошкообразным теплоносителем в «разреженном слое» (низкая объемная концентрация теплоносителя) при 870—980 °С, времени контакта 0,25 с, что соизмеримо со временем реакции в трубчатых печах пиролиза, отношении пар : сырье, равном (0,2÷0,4) : 1.

Система циркуляции порошкообразного теплоносителя в процессе термического регенеративного пиролиза аналогична таковой в процессе каталитического крекинга «флюид» с лифт-реактором.

Преимуществом процесса является постоянство давления, по величине соответствующего давлению на выходе из трубчатой печи пиролиза.

Автотермический пиролиз нефти – счет сжигания части сырья или жидких продуктов пиролиза – опытные установки (выход этилена ~ 25%, ацетилен ~ 3%)

- Пиролиз тяжелых нефтяных остатков («Petroleum and Chemical») в циклически работающих реакторах, футерованных огнеупорным материалом. В процессе «Паккал» распыленное сырье подают сверху на слой раскаленной (выше 1200°С) насадки. Цикл работы реактора — **четыре минуты** — включает подачу распыленного сырья и пара, продувку и регенерацию.

При температуре пиролиза нефтяного остатка 1000°С выход этилена составлял 21—22%, пропилена 7% наряду с пеком (13%) и коксом (8%).

- Пиролиз мазута и нефти (ВНИИ НП) ведется в псевдооживленном слое порошкообразного кокса и может осуществляться в двух вариантах: в общем слое или с предварительным разделением сырья на легкую и тяжелую фракции.

Пиролиз дистиллятной фракции ведется в прямоточном реакторе при повышенной температуре (750— 800 °С) и времени контакта 0,4—1,0 с.

Пиролиз остатка — при более низкой температуре (650—750°С) и времени контакта 10 с (селективный пиролиз).

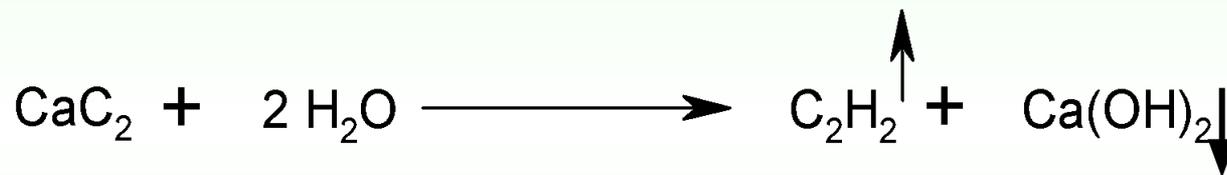
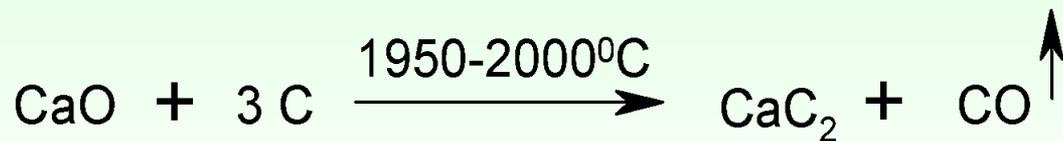
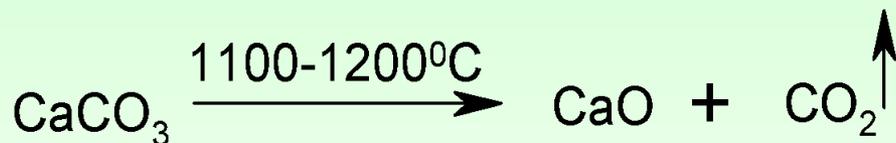
Выход продуктов (на сырье) селективного пиролиза мазута составляет: 21—22% этилена, 12— 13% пропилена, 1,9—2,2% бутадиена-1,3.



Производство ацетиленна



Карбидный метод производства ацетилена



Скорость разложения карбида кальция водой зависит:

- от температуры воды;
- от поверхности соприкосновения карбида с водой;
- от чистоты карбида.

Чем выше значение каждого из этих факторов, тем быстрее и полнее идет реакция взаимодействия карбида с водой.

При разложении **1 кг** химически чистого карбида кальция выделяется **414,6 ккал**;

Для разложения **1 кг** химически чистого карбида кальция нужно затратить **0,562 кг** воды; при этом образуется **1,156 кг** гидрата окиси кальция и **0,406 кг** ацетилена.

На практике разложение карбида кальция производят при большом (10—20 л/кг) избытке воды. Избыточная вода поглощает тепло реакции.



Разложение карбида кальция водой на заводах осуществляется в аппаратах специальной конструкции, называемых ацетиленовыми генераторами.

Два основных типа генераторов:

- Мокрые - процесс разложения карбида кальция происходит в избытке воды, нагреваемой за счет теплоты реакции; в этих генераторах гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получается в виде жидкого известкового молока (шлама);
- Сухие - разложение карбида кальция протекает в малом (**1 л/кг**) количестве воды, а тепло реакции расходуется на испарение воды; известь получается при этом в виде тонкого сухого порошка (пушонки).

Устройство мокрых генераторов проще, чем сухих (бесшламовых), поэтому они получили большее распространение.

Сухие генераторы имеют свои преимущества — отсутствие больших количеств шлама, меньшие размеры, снижение потерь и т. д.

Концентрация ацетилена на выходе из генераторов **99%!!!**

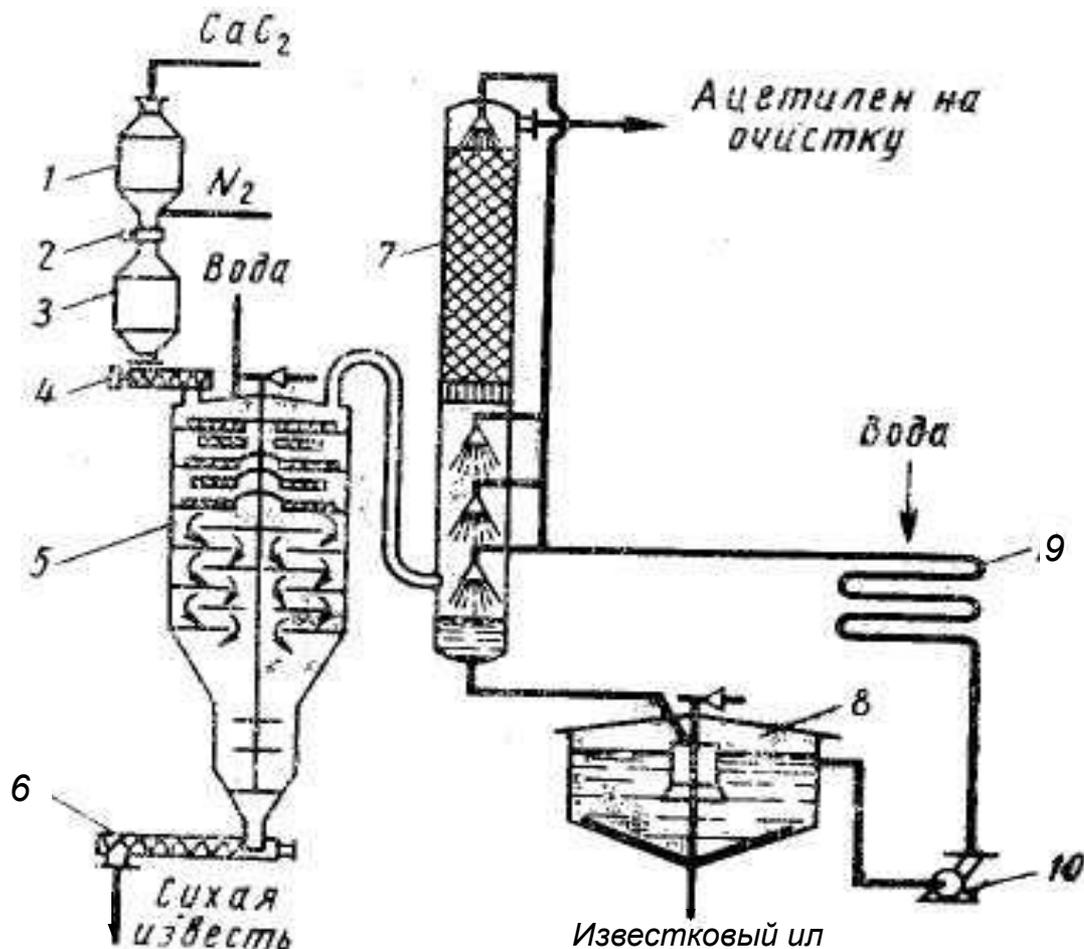
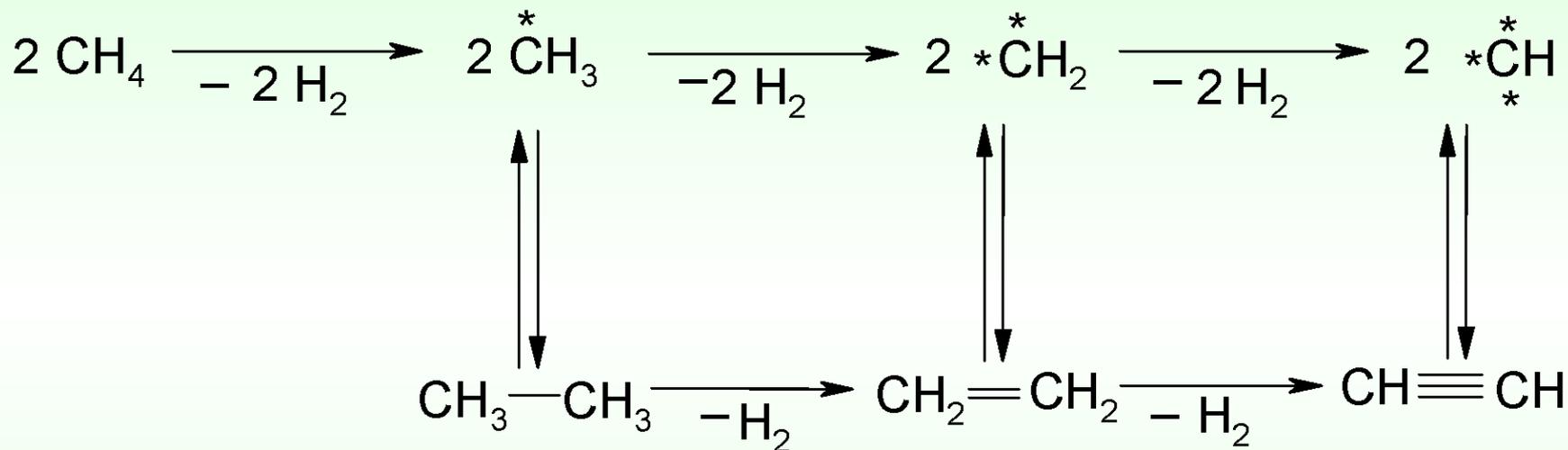


Схема получения ацетилена в сухом генераторе:

- 1 — приемный бункер; 2 — автоматический затвор; 3 — буферный бункер;
- 4 — шнековый питатель; 5 — «сухой» ацетиленовый генератор;
- 6 — шнек для удаления сухой извести; 7 — охлаждающий скруббер;
- 8 — отстойник; 9 — холодильник; 10 — насос



Производство ацетилена пиролизом углеводородного сырья



Побочные продукты: бензол, метилацетилен, винилацетилен, диацетилен, сажа и пр;
при окислительном и гомогенном пиролизе – оксид и диоксид углерода

**t > 1500° С –
для метана**

**t > 1200° С –
для жидких
углеводородов**



1. **Регенеративный пиролиз в печах с огнеупорной насадкой:** ее сперва разогревают топочными газами, а затем через раскаленную насадку пропускают пиролизуемое сырье. Эти периоды чередуются. (Содержание ацетилена **11-14%**).
2. **Электрокрекинг при помощи вольтовой дуги:** углеводородное сырье подвергают пиролизу в электродуговых печах при напряжении между электродами 1000 В. Затраты электроэнергии доходят до 13 000 кВт-ч на 1 т ацетилена, что составляет главный недостаток метода. (Содержание ацетилена **11-14%**).
3. **Гомогенный пиролиз:** сырье вводят в поток горячего топочного газа, полученного сжиганием метана в кислороде и имеющего температуру 2000 °С. Этот метод можно комбинировать с другими процессами пиролиза, если в горячие газы первой степени пиролиза вводить пары жидких углеводородов, для расщепления которых в ацетилен требуется более низкая температура. Возможно совместное получение ацетилена и этилена. (Содержание ацетилена **7 -9 %**).
4. **Окислительный пиролиз:** экзотермическая реакция горения углеводородов и эндотермический процесс пиролиза совмещены в одном аппарате. (Содержание ацетилена **7 – 9 %**).

Наиболее экономичным является окислительный пиролиз.



Для выделения и очистки ацетилена используют его свойство лучше, чем другие компоненты реакционных газов, растворяться в некоторых агентах:

- в метаноле или ацетоне при -70°C ;
- в диметилформамиде и N-метилпирролидоне при 20°C .

Сначала газ освобождают от сажи, затем от ароматических соединений и гомологов ацетилена (форабсорбция), после чего поглощают ацетилен. Очистку его ведут путем ступенчатой десорбции.

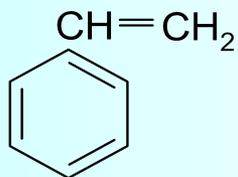
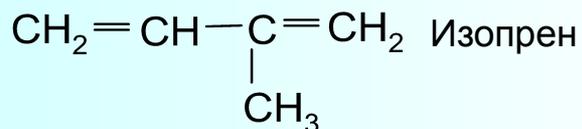
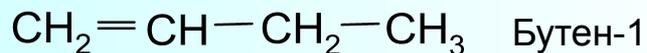
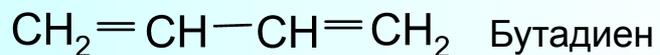
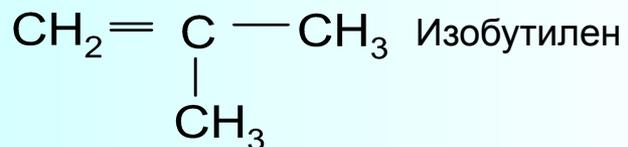


Лекция 8

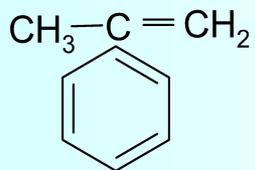
Дегидрирование насыщенных углеводородов



Дегидрирование – процесс производства моноолефинов и диолефинов



Стирол



α-метилстирол

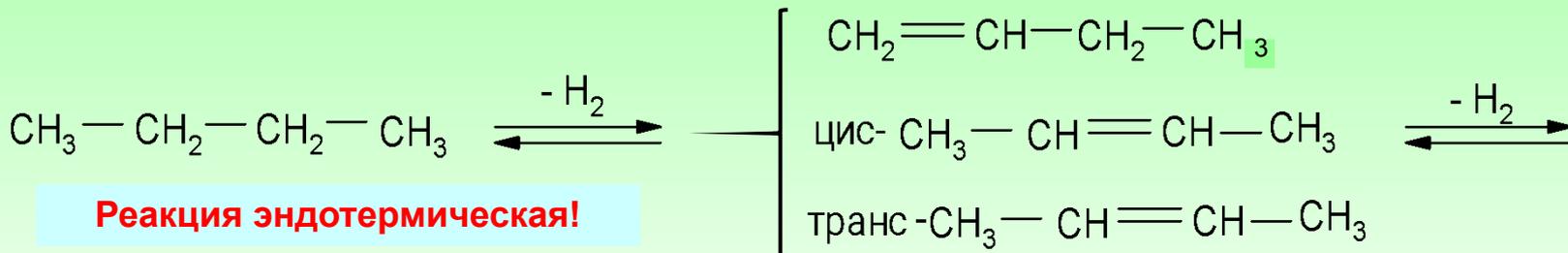
В настоящее время мировое производство бутадиена составляет ~ **9 млн т/год**, к 2010 г. ~ **11,2 млн т**

Растет спрос на **изобутилен** (МТБЭ, БК), на **бутен -1** (ЛПЭНП)

Перепроизводство стирола, **падает** спрос на изопрен

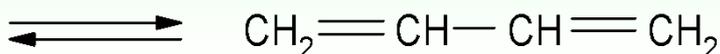


Двухстадийное дегидрирование н-бутана (изо-пентана)



Реакция эндотермическая!

Побочные реакции: крекинг, коксообразование



Катализатор – металлы VIII группы, оксиды металлов, сложные оксидные, сульфидные, фосфорсодержащие.

Носитель – оксид алюминия

I стадия дегидрирования

Микросферический (пылевидный) катализатор (5-19%) $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Уд. поверхность 80-100 м²/г **Вода – кат. яд!!!**

Псевдооживленный («кипящий») слой

Т-ра = 550 – 600°C; P = 0,03 – 0,3 МПа

K = 30 – 40%; C = 70 -80%; B = 35 – 40%

Регенерация

Температура ≤ 650°C, при более высокой температуре оксиды переходят в неактивную форму

II стадия дегидрирования

Катализатор: $\text{Ca}_8\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$, стабилизированный Cr_2O_3 или Fe_2O_3 (70-87%) + K_2O (10-27%) + Cr_2O_3 (3%)

Неподвижный слой, катализатор

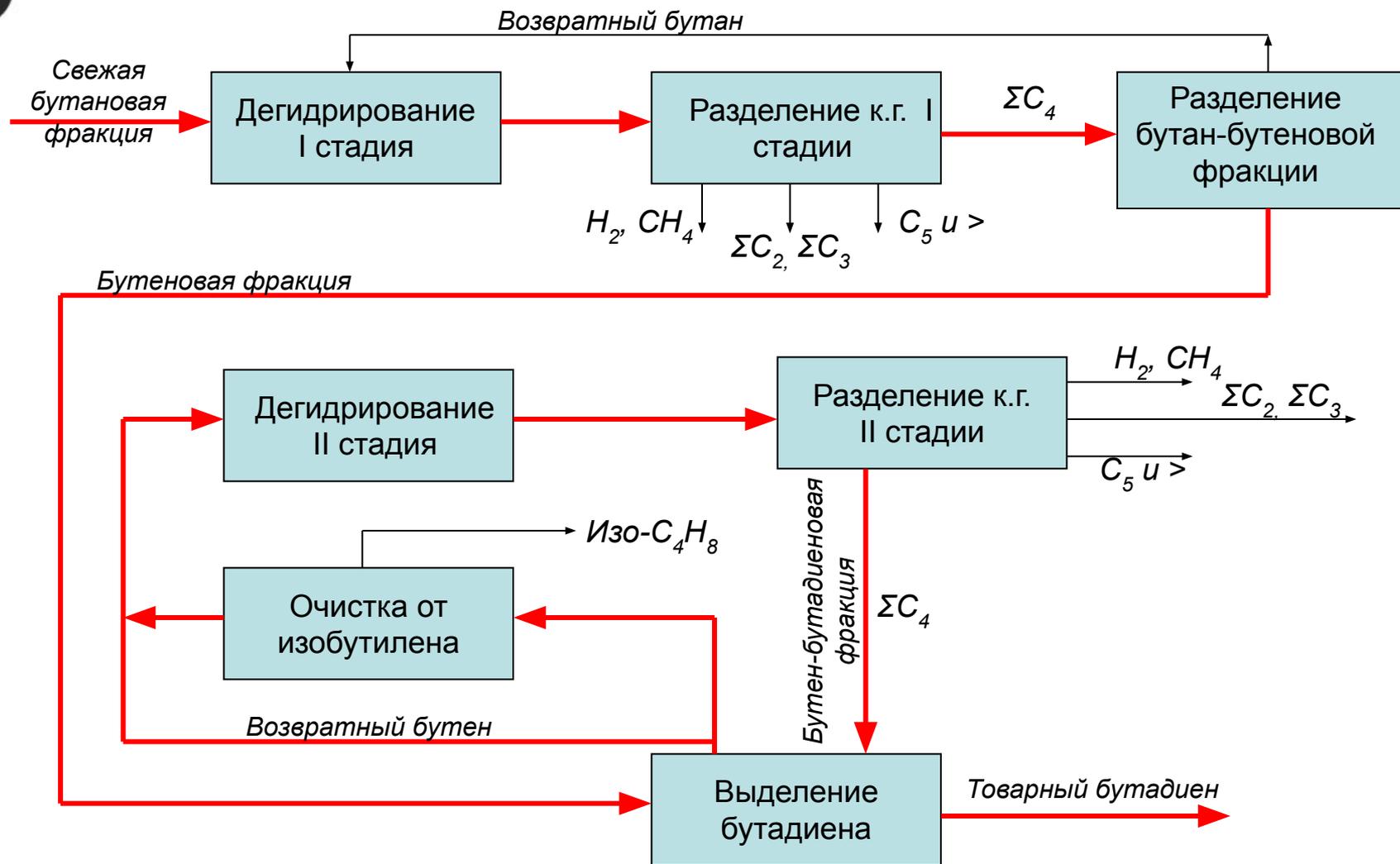
нечувствителен к в.п., адиабатический реактор

Т-ра = 580 – 620°C; В.п : сырье = (18÷24) : 1

K = 40-50%; C = 80-90%; B = 35-45%



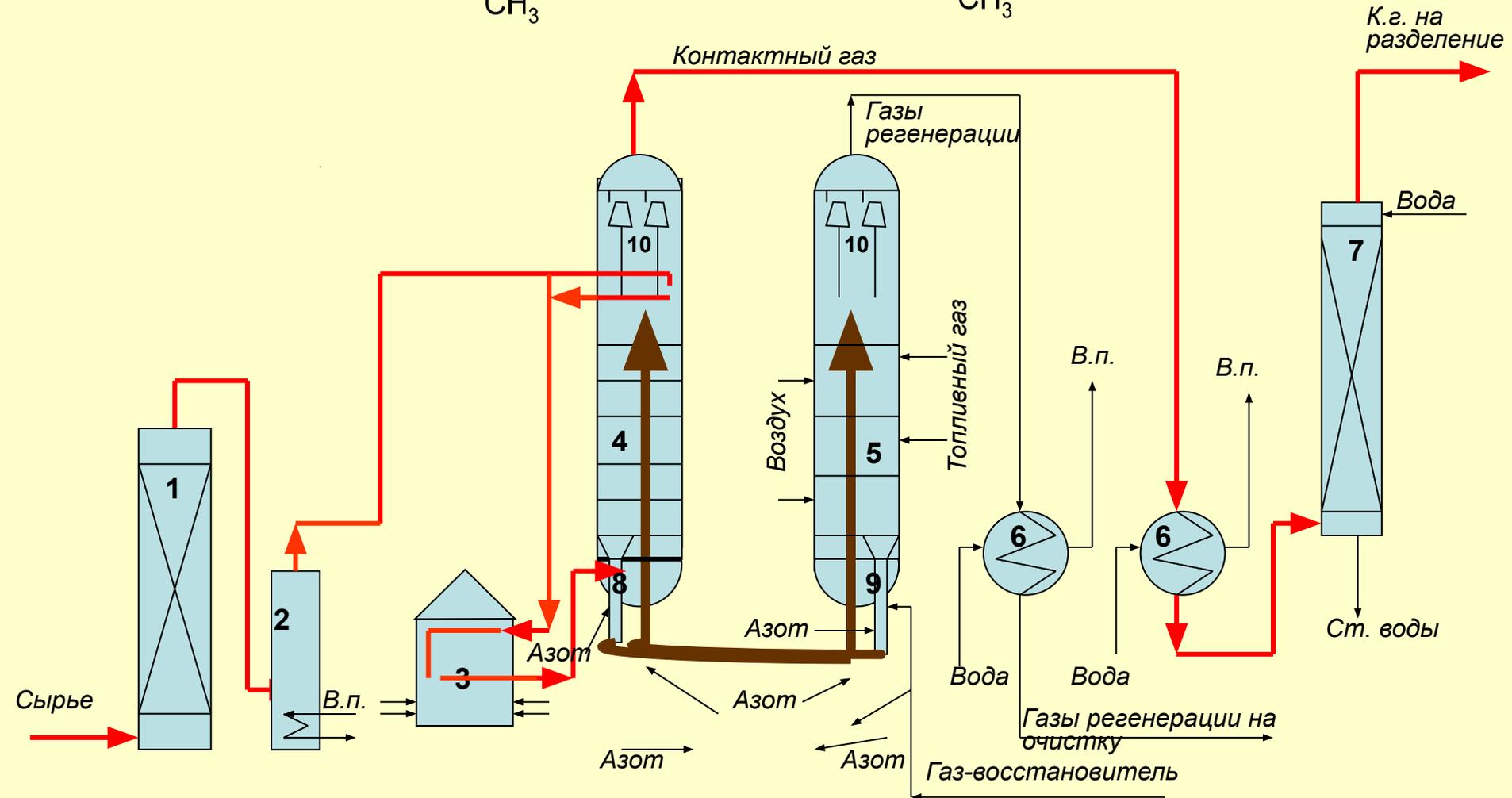
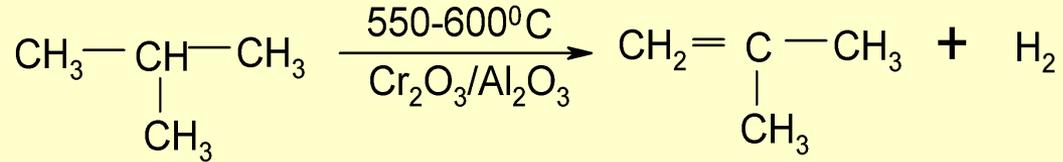
Поточная схема двухстадийного дегидрирования n-бутана



Процесс **неконкурентноспособен**, очень велики затраты на производство, с/с бутадиена, полученного одностадийным дегидрированием и особенно процессом пиролиза существенно ниже

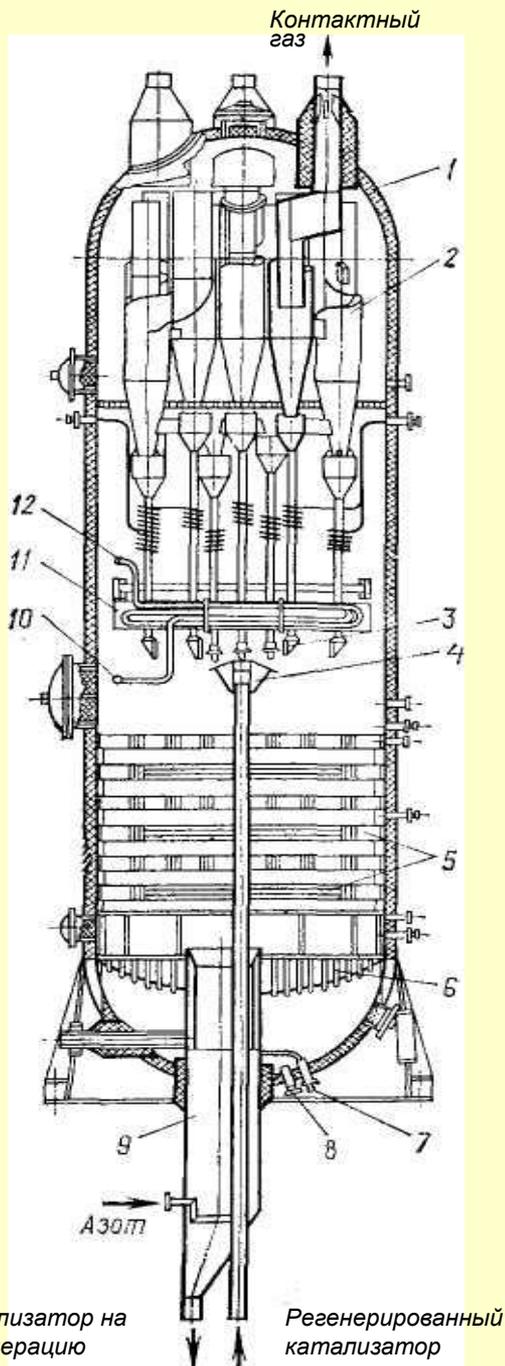


Производство изобутилена (2-метилпропена)



Принципиальная технологическая схема дегидрирования изобутана в кипящем слое

1 – осушитель; 2 – испаритель; 3 – печь; 4 – реактор; 5 – регенератор; 6 – котел-утилизатор; 7 – скруббер; 8 – стакан-десорбер; 9 – стакан – восстановитель; 10 – циклоны.



Реактор установки дегидрирования изо-бутана в псевдооживленном слое с параллельным расположением аппаратов

- 1 — корпус;
- 2 — циклоны (обычно трехступенчатые);
- 3 - клапаны-мигалки;
- 4 — отражатель;
- 5 — секционирующие решетки;
- 6 — газораспределительная решетка;
- 7 — штуцер для подачи азота в стакан-десорбер;
- 8 — штуцер опорожнения;
- 9 — стакан-десорбер;
- 10 — штуцер для ввода охлаждающего сырья;
- 11 — закалочный змеевик;
- 12 — штуцер для вывода охлаждающего сырья.

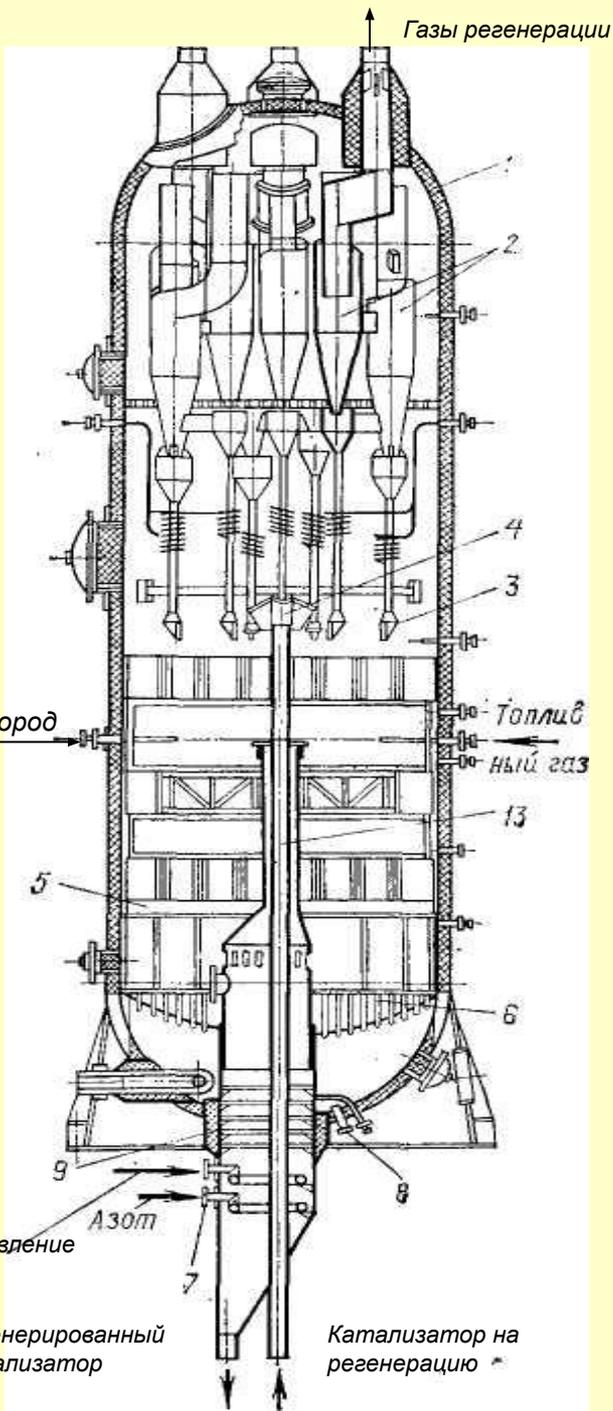
Реактор адиабатического типа – температура обеспечивается предварительным подогревом сырья и скоростью циркуляции регенерированного катализатора

Секционирование:

- уменьшает степень продольного перемешивания;
- предотвращает унос катализатора;
- «отбивает» пары воды на 1-2 верхних секциях

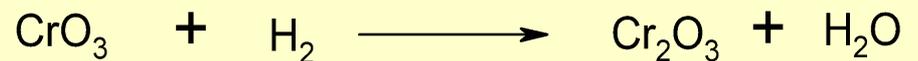
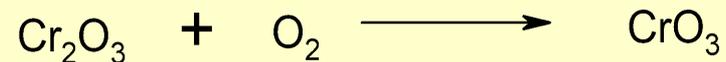
Катализатор на
регенерацию

Регенерированный
катализатор



Регенератор установки дегидрирования изо-бутана в псевдоожиженном слое с параллельным расположением аппаратов

- 1 — корпус;
- 2 — циклоны (обычно трехступенчатые);
- 3 — клапаны-мигалки;
- 4 — отражатель;
- 5 — секционирующие решетки;
- 6 — газораспределительная решетка;
- 7 — штуцер для подачи азота;
- 8 — штуцер опорожнения;
- 9 — десорбер-восстановитель;
- 13 — пневмоподъемник





Производство стирола и α -метилстирола

Мировое производство стирола > 22 млн. т/г в т.ч.:

- в США > 4 млн т/г

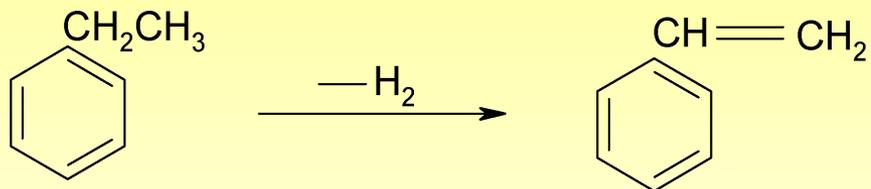
- в России ~ **500 тыс т/г** (ОАО «Нижекамскнефтехим»,
ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», ЗАО «СИБУР-Химпром»,
ОАО «Пластик», ОАО «Ангарский завод полимеров»)

Мировое производство α -метилстирола > 220 тыс. т/г в т.ч.:

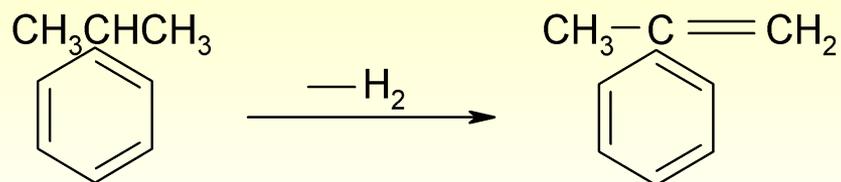
- В США ~ 75 тыс.т/г

- Европе ~ 61 тыс. т/г

В России α -метилстирол производится на след предприятиях: ЗАО «Нефтехимия» (г.Новокуйбышевск), ОАО «Уфанефтеоргсинтез», ОАО «Омский каучук», ООО «Саратоворгсинтез».



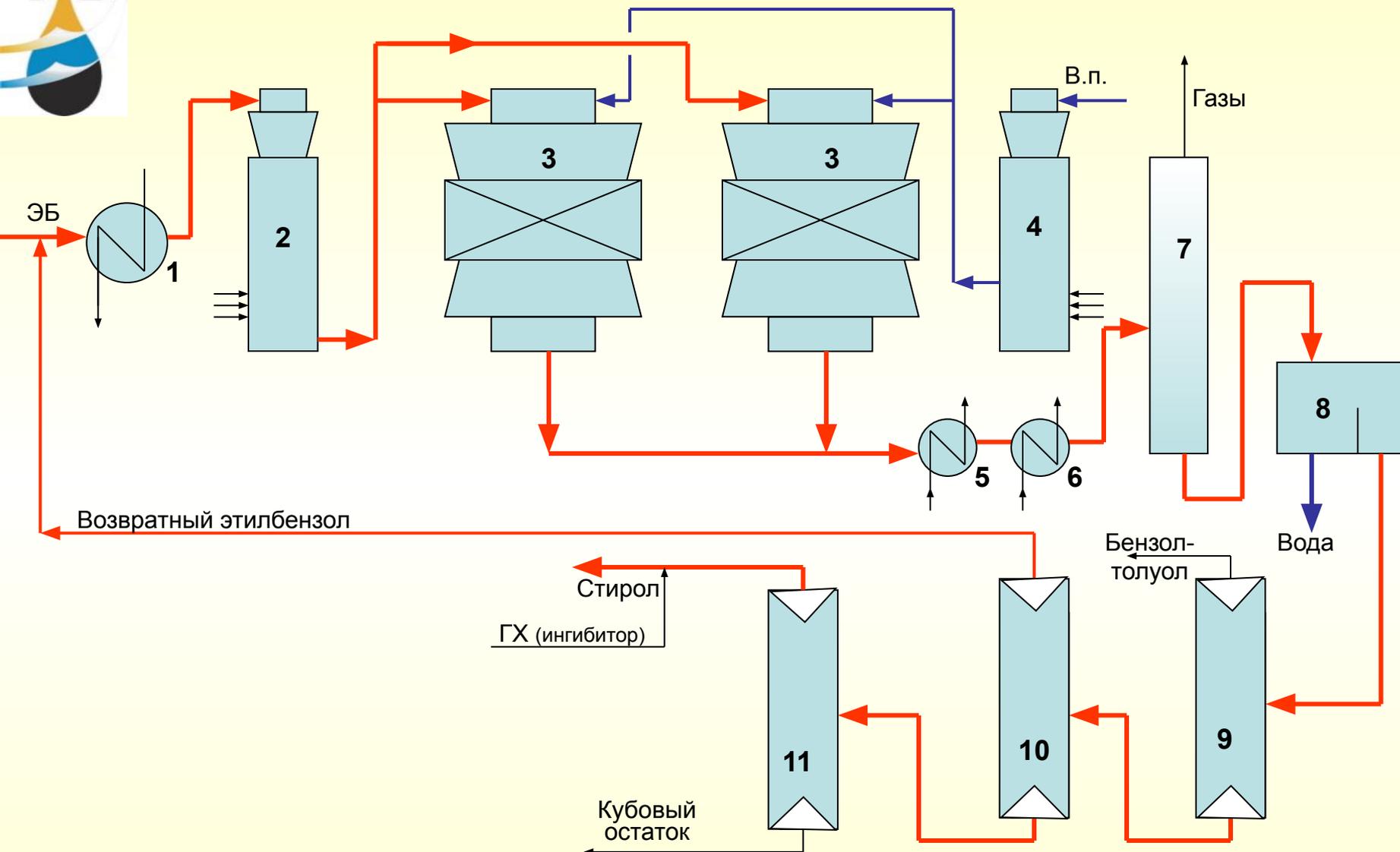
Побочные реакции –
расщепления (крекинга) и
уплотнения (коксообразования)



Катализатор – неподвижный слой

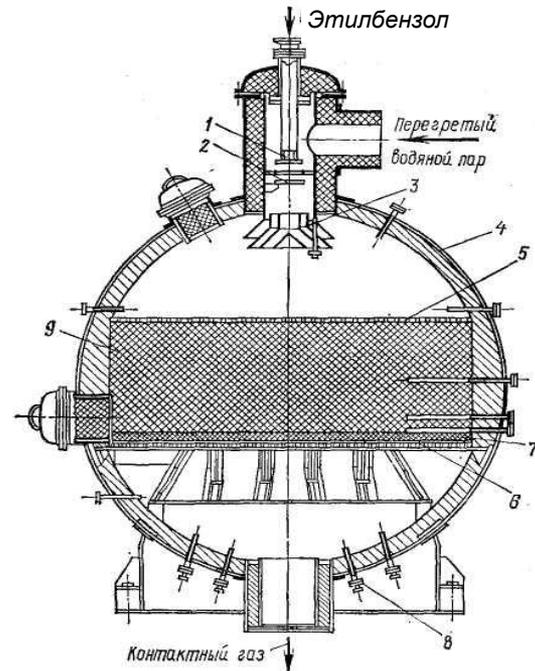
Fe_2O_3 с добавками K_2CO_3 ,
 Cr_2O_3 , K_2SiO_3

Условия	Стирол	α -Метилстирол
Температура, $^{\circ}\text{C}$	600 - 615	550 - 580
Объемная скорость, ч^{-1}	0,3 – 0,5	0,5 – 1,0
Мольное соотношение в.п. : у/в	(15 ÷ 17) : 1	(20 ÷ 24) : 1
К, %	50	60 - 70
С, %	87 - 88	91 - 93
В, %	44	45 - 50



Принципиальная технологическая схема дегидрирования этилбензола (изопропилбензола)

1 – испаритель; 2 – перегреватель ЭБ; 3 – реактор; 4 – перегреватель в.п.; 5 – котел-утилизатор;
6 – холодильник; 7 – сепаратор; 8 – отделитель; 9 -11 – вакуумные колонны



Реактор дегидрирования адиабатического типа

- 1 — завихритель; 2 — смеситель; 3 — распределитель потока газов; 4
— корпус; 5 — верхняя защитная решетка; 6 — нижняя опорная решетка; 7
— насадочные кольца; 8 — форсунки, распыляющие воду для закали; 9
— слой катализатора

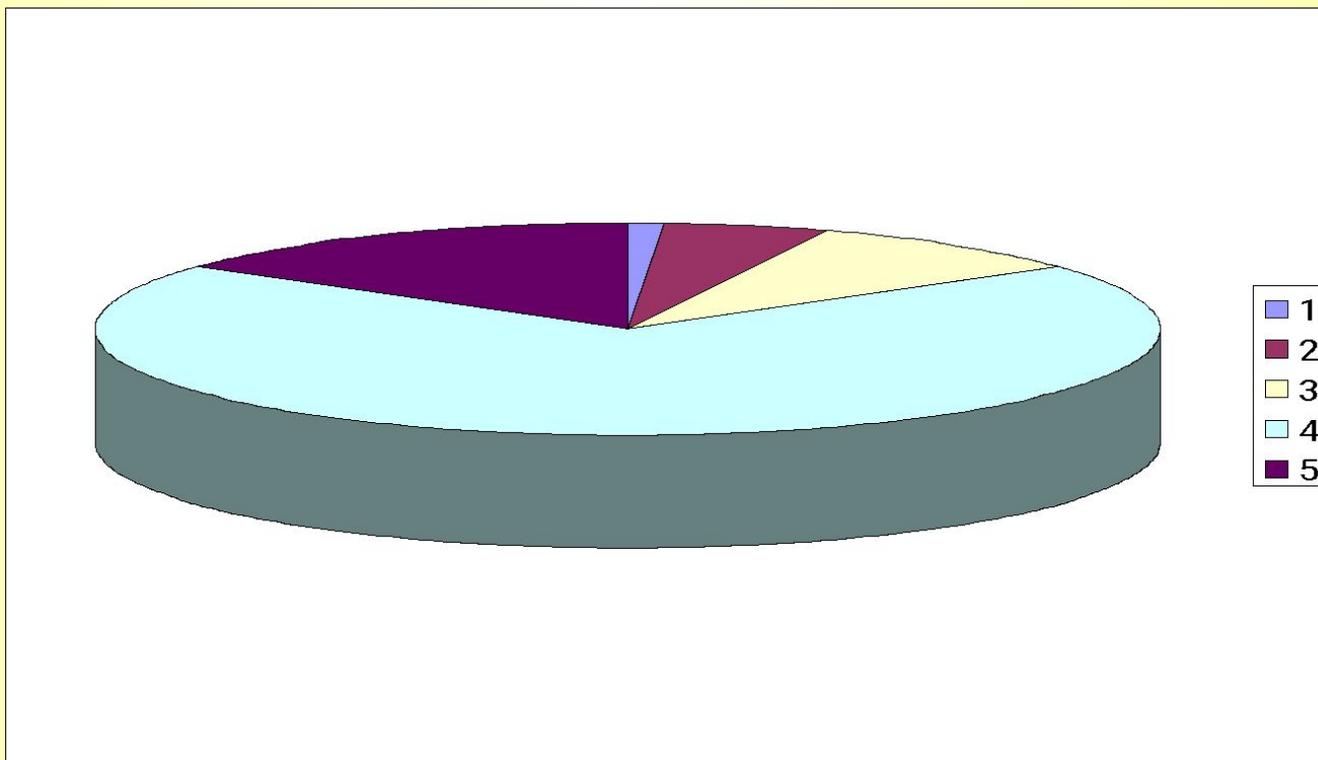
4

7

9



Направления использования стирола



1 - сополимер стирола с акрилонитрилом (САН)

2 - каучук бутадиен-стирольный (СКС)

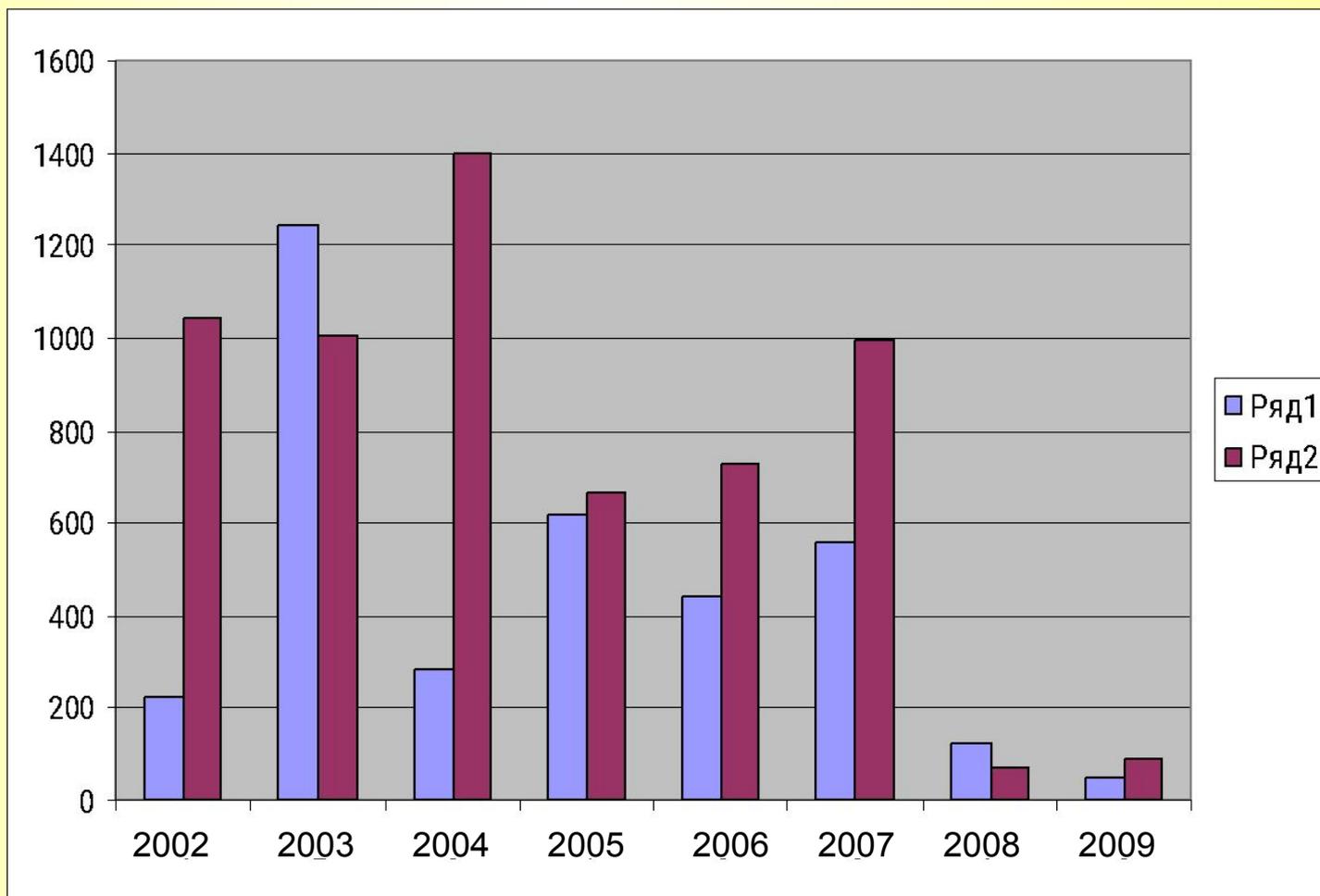
3 - сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиеномом (АБС)

4 - полистирол и пенополистирол

5 - другое



Рост мировых мощностей по производству стирола и спроса на стирол (тыс.т)

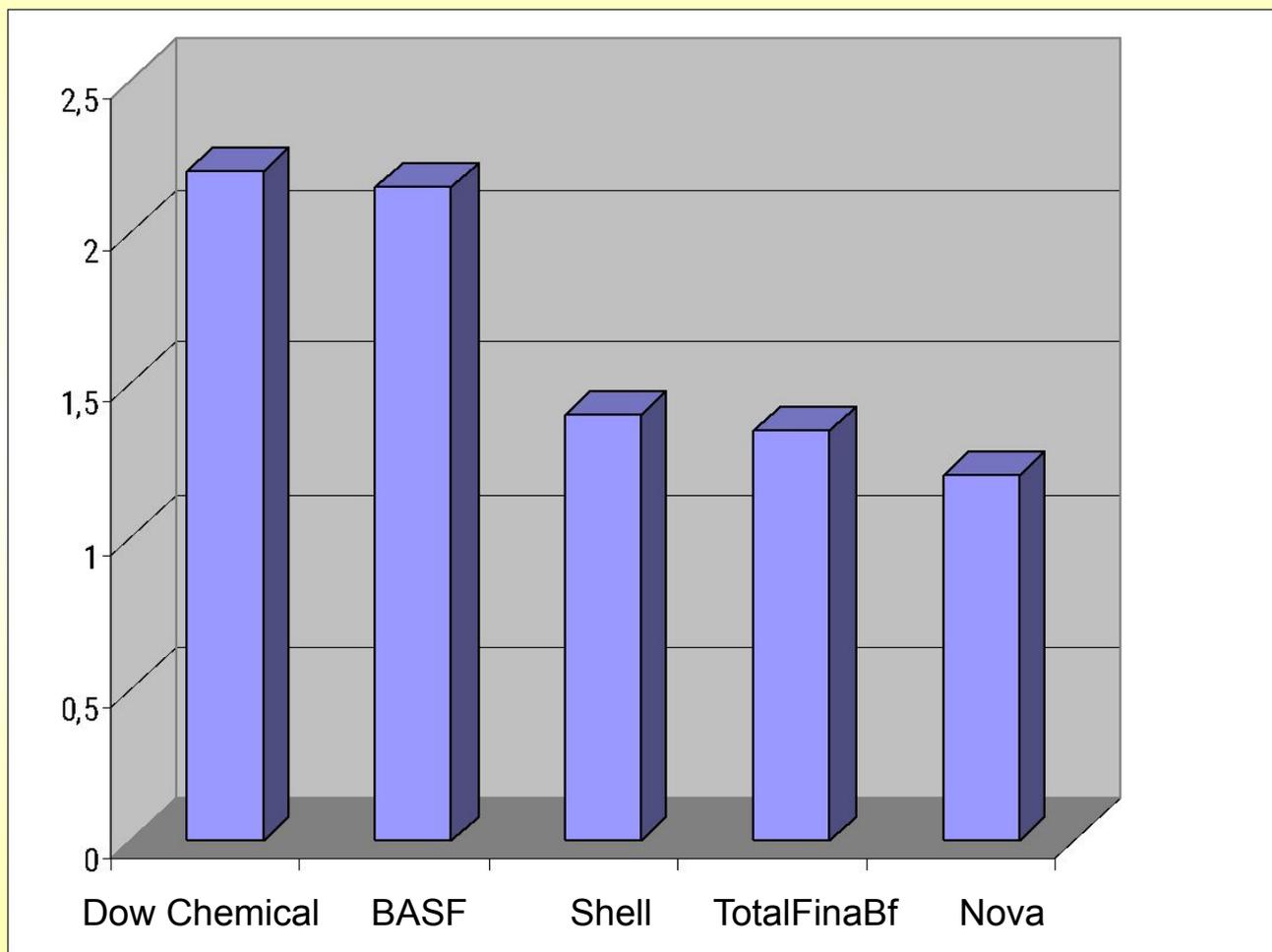


Ряд 1 – рост производства

Ряд 2 – рост спроса



Крупнейшие производители стирола в мире



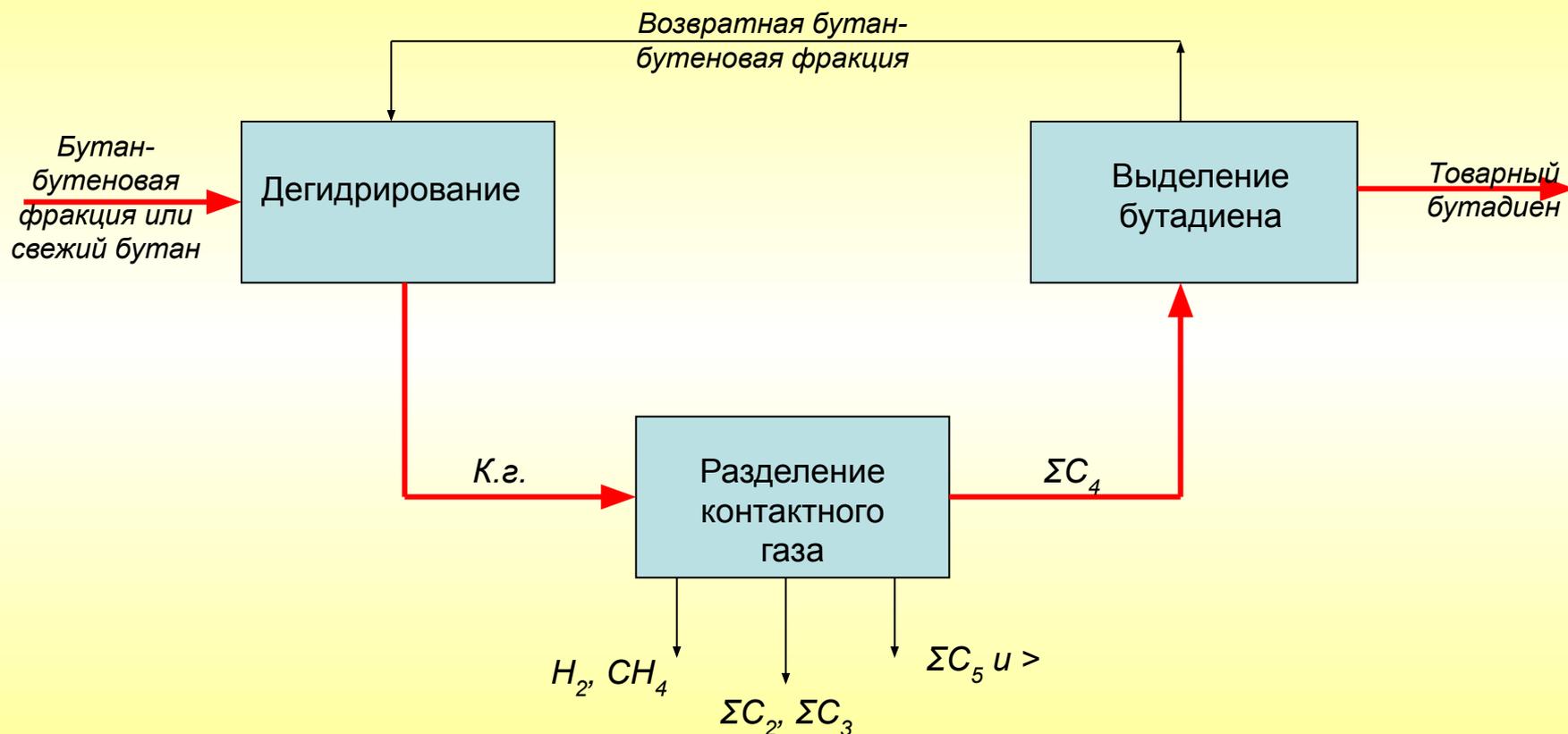


Лекция 9

Дегидрирование насыщенных углеводородов (*продолжение*)



Одностадийное дегидрирование н-бутана (изо-пентана)



Поточная схема

Разделение контактного газа дегидрирования и выделение бутадиена –
самостоятельно!!!



Процесс фирмы Гудри

Катализатор – (18-20%) $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (вода –яд!!!)

Неподвижный слой таблетированного катализатора. Уд. поверхность 60 -160 м²/г.
Катализатор предварительно обрабатывается водяным паром при 760⁰С в течение 10
-20 часов для обеспечения необходимого соотношения скоростей дегидрирования н-
бутана и н-бутенов (Скорость дегидрирования н-бутана **в 25 раз ниже**, чем бутенов)
Срок службы катализатора – 2 года.

Расход н-бутана составляет 1,9 т на 1 т бутадиена (при двухстадийном – 2,2÷2,4 т/т)

$$\text{Степень одностадийности} = \frac{\% \text{ н бутенов в к.г.}}{\% \text{ н-бутенов в загрузке}} * 100 \rightarrow \geq 100\%$$

Реактор регенеративного типа - тепла регенерации должно хватить для осуществления реакции дегидрирования (выжиг кокса и сжигание топлива).

Для лучшей аккумуляции тепла катализатор смешивается в соотношении 1 : 3 с плавленным оксидом алюминия (алундом), который обладает повышенной теплоемкостью.

Условия процесса

Т-ра реакции = 595 -625⁰С

P = 0,015 – 0,020 МПа (вакуумные эжекторы)

Т-ра регенерации = 620 – 630⁰С
(регенерация дымовыми газами с
содержанием кислорода 18 – 18%)

K = 19-20%; C = 56-57%; B = 50-52% (с
учетом рецикла)

5 – 8 реакторов

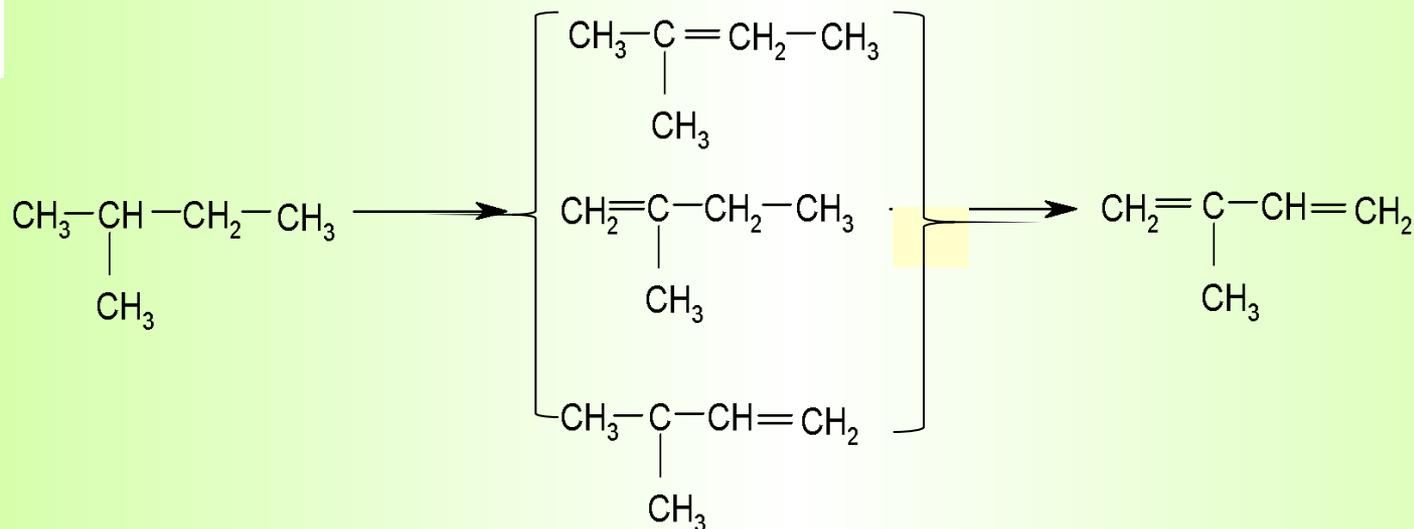
<u>Контактирование</u>	– 5 мин.
Продувка в.п.	– 1,5 – 1,8 мин.
Регенерация	– 5 – 9 мин.
Эвакуация газов регенерации	– 1,5 – 2,7 мин.
Итого:	15 – 21 мин



Методы производства изопрена



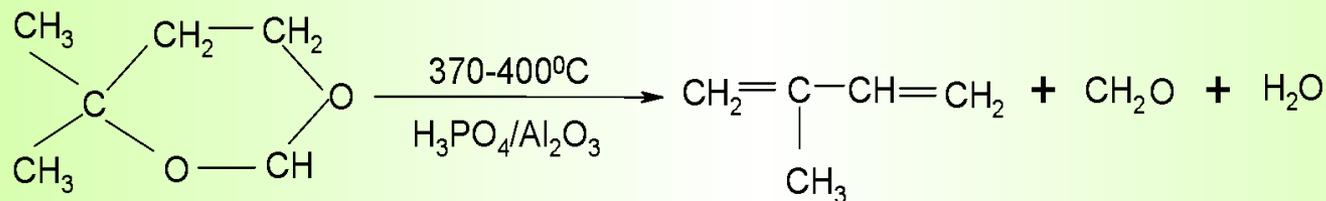
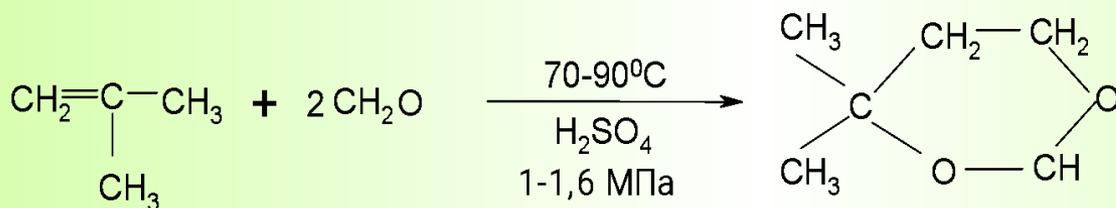
1. Дегидрирование изо – пентана и изо-пентенов (изо-амиленов)



K = 88-92%

B = 66-68%

2. Производство изопрена из изобутена и формальдегида



K = 90%

B = 70-75%



Производство высших олефиновых углеводородов



Мировое производство линейных α -олефинов (ЛАО) превышает
2,5 млн т/г

85% производства – "Amoco", "Shevron", "ShellChemicals"

В России ~ **200 тт/г** ОАО «Нижнекамскнефтехим»

Основные области применения ЛАО

- $C_4 - C_8$ – полимеры (полибутены) и сополимеры с этиленом (ЛПЭНП)
- $C_6 - C_8$ – жирные кислоты с низкой мол. массой и меркаптаны
- $C_6 - C_{10}$ – спирты для пластификаторов (ВЖС + Фталевый ангидрид)
- $C_8 - C_{12}$ – всесезонные синтетические смазочные масла (полиолефиновые и алкилбензольные), ПАВ
- $C_{14} - C_{16}$ – синтетические смазки и добавки, ПАВ, моющие средства и амины
- $C_{16} - C_{18}$ – добавки для смазочных масел (полифункциональные алкилсалицилаты, алкилфенолы, сукцинимиды) и биоразлагаемые ПАВ
- $C_{20} - C_{30+}$ - химикаты для масел и заменители воска



I. Крекинг парафинов

Аппаратурное оформление – аналогичное обычному термическому крекингу

Температура ~ **550⁰С**, разбавление водяным паром

К = 25-30%, В = 70%

Содержание линейных α -олефинов в целевой фракции **90-95%**

II. Дегидрирование н-парафинов $C_{10} - C_{20}$

Сырье -керосино-газойлевая фракция

Предварительная тщательная очистка сырья от парафинов изо-строения на цеолитах
- процесс «Изосив».

Каталитическая и сернокислотная очистка от сернистых, азотистых и ароматических соединений (степень извлечения н-парафинов 97 – 98%)

Катализатор (**0,3 ÷ 0,7%**) Pt/Al_2O_3 , промотированный К, Li, As, Ge, (H_2S , H_2O – для повышения селективности)

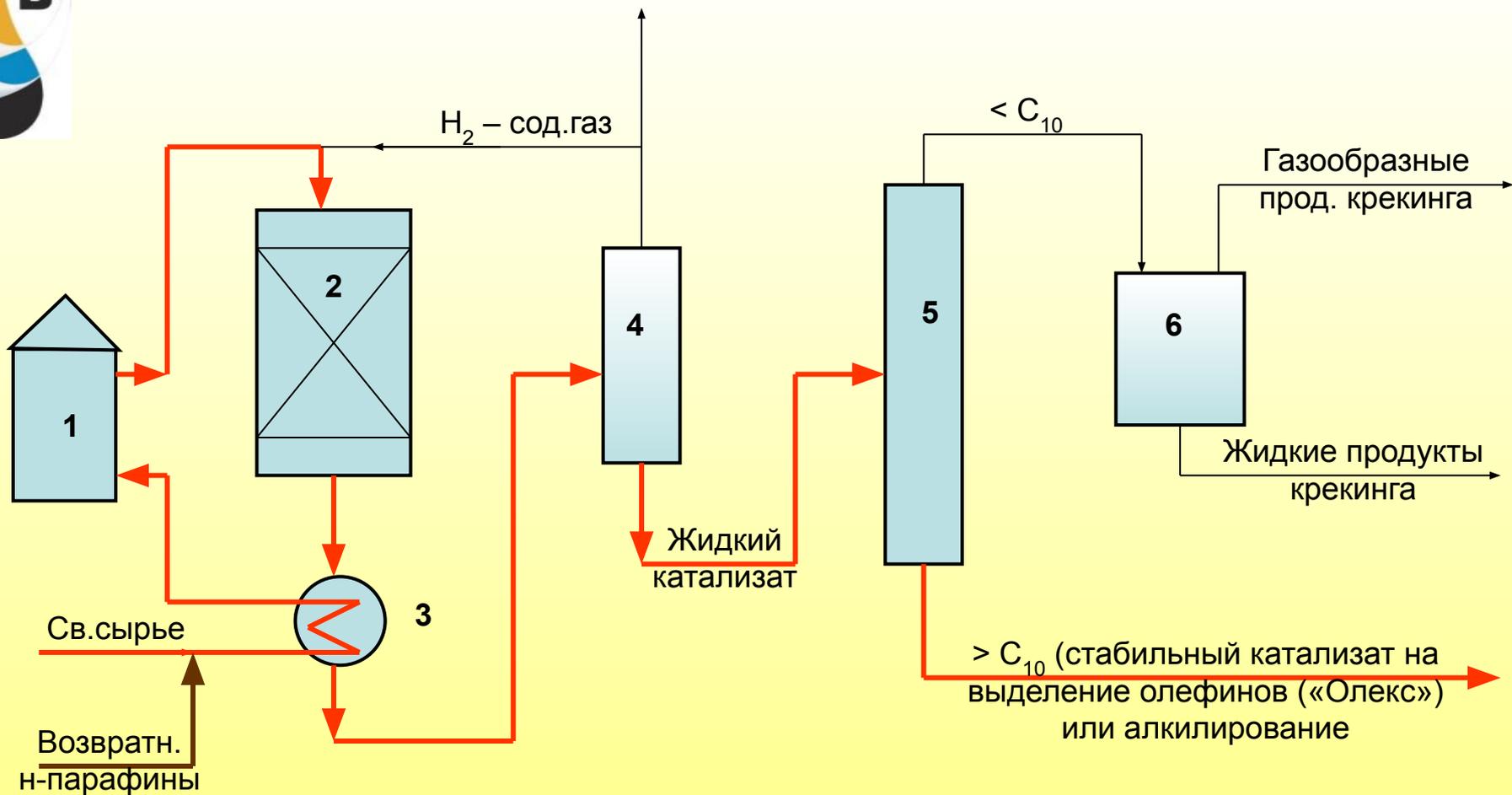
Температура = **450 – 480⁰С**; Давление = **0,1 ÷ 0,4 МПа**

H_2 : сырье = **(8 ÷ 10) : 1**

К = 10%; С = 90 – 95%; В = 95%

При малых конверсиях – высокий рецикл, при высоких конверсиях –большие потери парафинов, превращающихся в не утилизируемые смолы

Для выделения олефинов из катализата – адсорбция на цеолитах («Олекс») или использование в процессе алкилирования, после чего н-парафины возвращаются в виде рецикла на дегидрирование.



Технологическая схема производства высших олефинов дегидрированием парафиновых углеводородов (процесс «Пакол»)

1 – печь; 2 – реактор; 3 – теплообменник; 4 – сепаратор;
5 – колонна стабилизации; 6 – сборник-сепаратор



III. Олигомеризация низших олефинов

Катализаторы олигомеризации

1 – Кислые:

- Протонные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF и др.)
- Апротонные кислоты (AlCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 и др.)
- **Алюмосиликаты**
- «Твердые кислоты» (H_3PO_4 / кизельгур)

2 – Щелочные (**Na, K, Li**, их соли и гидриды – в виде дисперсий и на носителях)

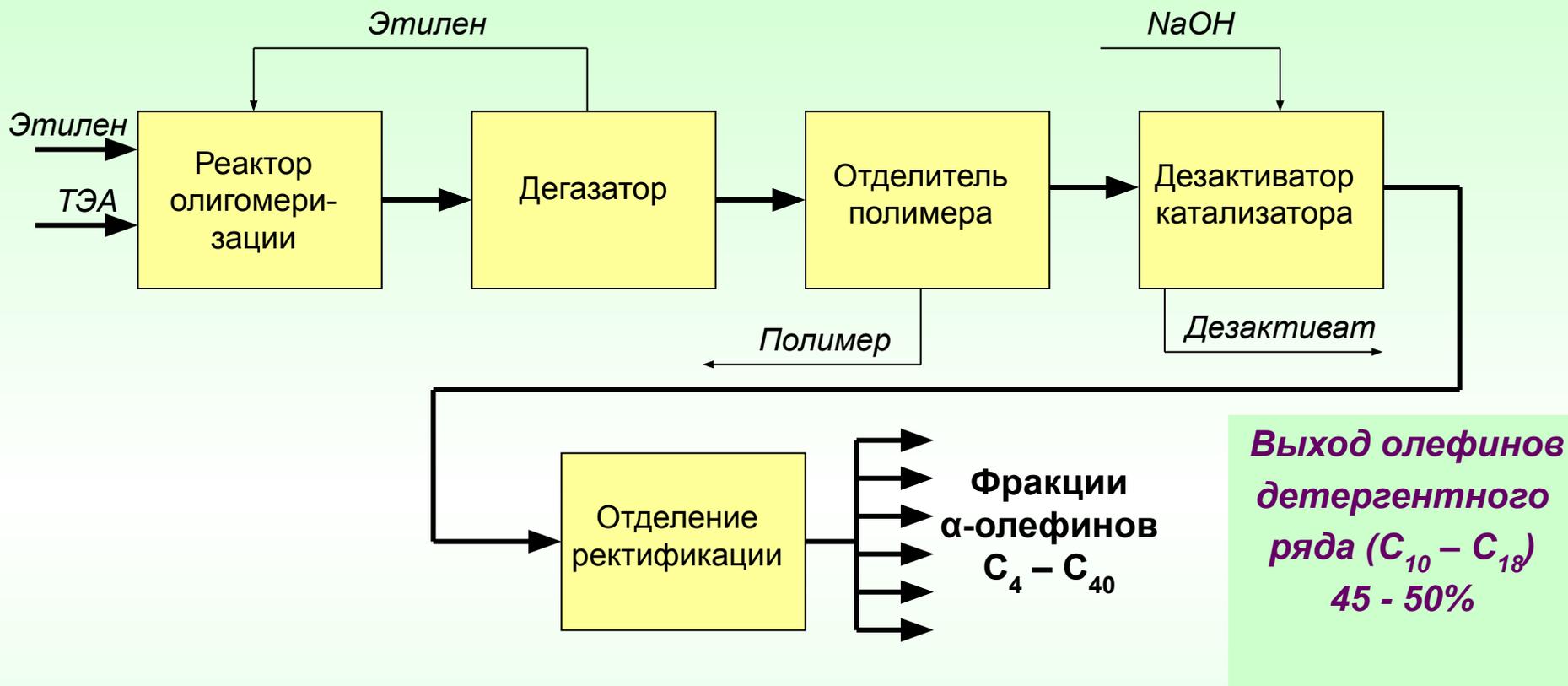
3 – Алюминийорганические AlR_3

4 – Комплексные катализаторы (типа Циглера-Натта) $\text{AlR}_3 + \text{MeCl}_x$

5 – Имобилизованные Ni- содержащие $[(\text{Al}_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}_3 - \text{NiCl}_2)$ на полимерных носителях]

6 – **NiO, CoO** на носителях

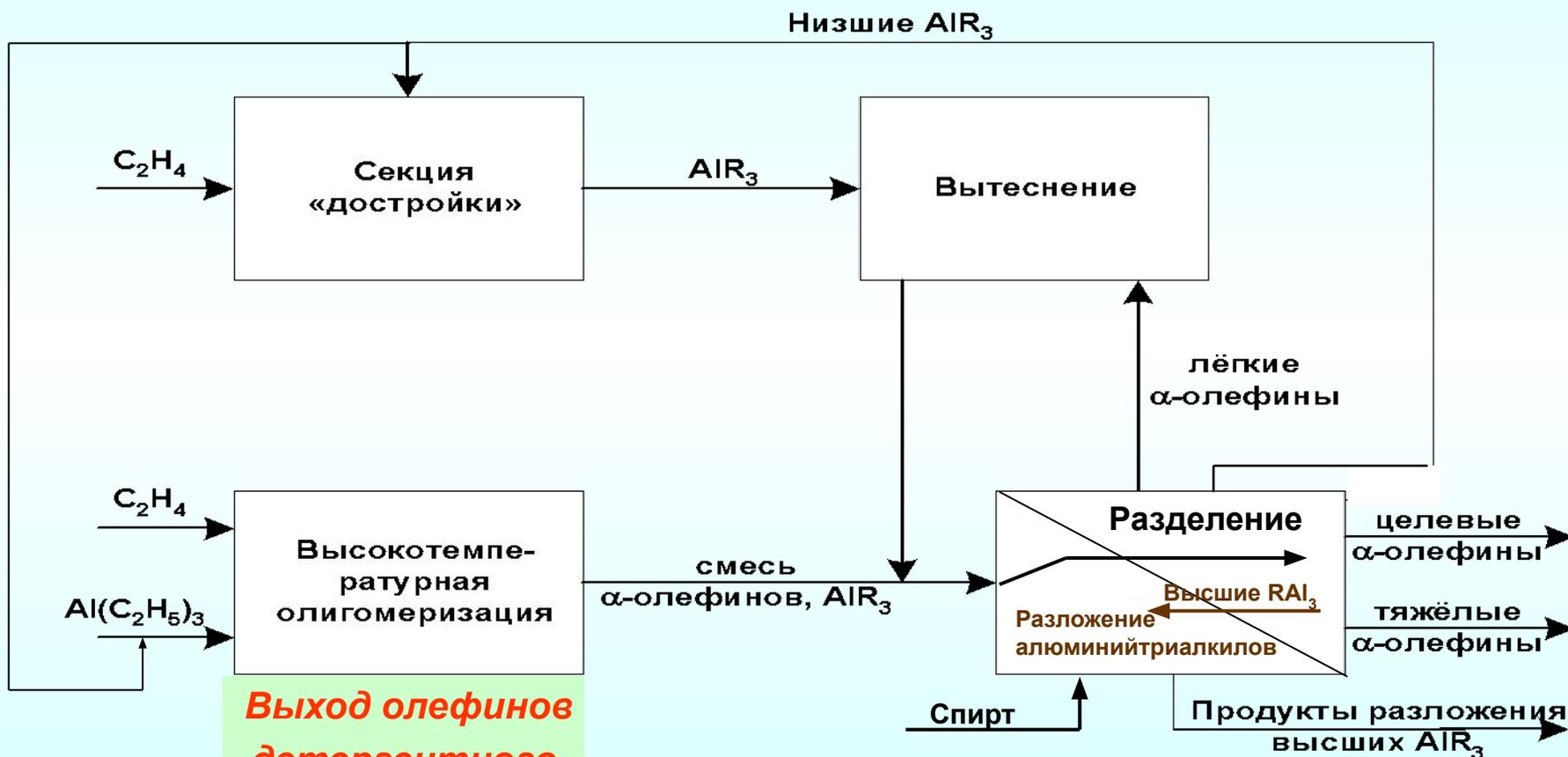
7 – Соли и комплексы **Re, Pd, Pt**



Принципиальная блок-схема процесса одностадийной олигомеризации этилена фирмы «Chevron»



Поточная схема двухстадийной высокотемпературной олигомеризации этилена на триэтилалюминии (процесс «Etyl Corp. – Amoco»)



**Выход олефинов
детергентного
ряда ($C_{10} - C_{18}$)
>80%**

**Схема сложная, капиталоемкая, но
очень высокое качество целевых продуктов (узкие
фр. и индивидуальные у/в) и мало отходов!**

Низкотемпературная олигомеризация этилена на комплексных металлоорганических катализаторах

Температура: $-20 \div 100^{\circ}\text{C}$

Давление: $0,1 - 5 \text{ МПа}$

Катализаторы Циглера –Натта $[\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$

(Вместо четыреххлористого титана часто берут соли Ni или Zr циклоалкилфосфиновых кислот или металлоценовые комплексы, содержащие атомы бора)

Растворитель: **сульфолан, ароматические у/в, фторированная ароматика и др.**

Фирмы «Shell», «Union Carbide», «UOP», «BP Chemical», «Du Pont», ИНХС им. И.М.Топчиева, ИХФ РАН, ОАО «Нижнекамскнефтехим», ОАО «Ставропольполимер»



Лекция 10

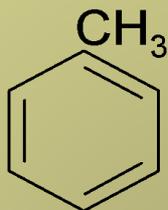
Производство ароматических углеводородов



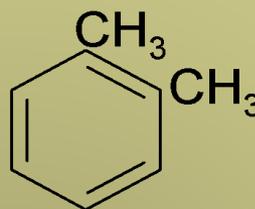
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



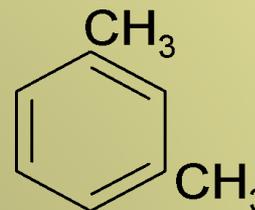
бензол



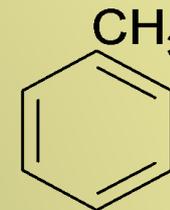
толуол



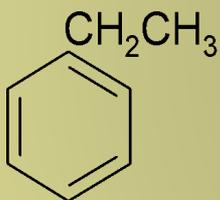
о-ксилол



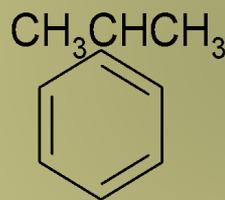
м-ксилол



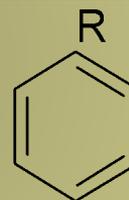
п-ксилол



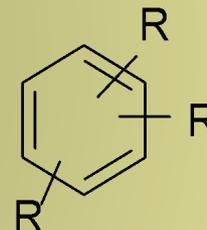
этилбензол



изопропилбензол
(кумол)



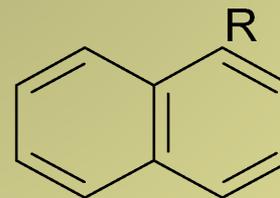
алкилбензол



полиалкилбензол



нафталин



алкилнафталин



Источники ароматических углеводородов

- Углеводородные фракции нефти
- Смола пиролиза
- Смола коксования (в России ~ 25% бензола производится металлургическими компаниями)
- Каталитический риформинг

Перспективные процессы производства ароматических углеводородов

- Ароматизация алканов и олефинов (Циклар-процесс)
- Ароматизация низкокипящих углеводородных фракций (ШФЛУ) на цеолитах
- Ароматизация метилового спирта



**Мировое производство бензола составляет
~ 35 млн. т/год, в т.ч. в России ~ 1,4 млн.т/год
Прогноз на 2020 г. ~ 57 млн.т/год**

Структура производства бензола (%)

Процесс	США	Зап. Европа
Риформинг	50,0	17,2
Пиролиз	18,6	50,8
Гидродеалкилирование и диспропорционирование	23,7	19,5
Выделение из нефтяных дистилятов	2,7	7,4
Импорт	5,0	5,1

За счет ужесточения требований по содержанию бензола в бензине и ароматических углеводородов в ДТ нефтепереработка дает дополнительно более 1 млн т/ год бензола в США и 1,3 млн т/год в Европе и Японии



Основное производство бензола в России

«Нижнекамскнефтехим» - 23%

«Сибнефть – Омский НПЗ» - 16%

«Салаватнефтеоргсинтез» - 15%

«Сибурнефтехим» - 8%

«Западно-Сибирский металлургический комбинат» - 8%

«Алтай – кокс» - 4%

«Новолипецкий металлургический комбинат» - 4%



Структура потребления бензола (%)

Направление	США	Зап. Европа	Япония	РФ
Этилбензол	50,6	48,0	57,0	38,0
Изопропилбензол	23,4	21,8	14,5	21,0
Циклогексан	13,1	13,7	21,0	32,0
Нитробензол	8,1	9,2	-	-
Малеиновый ангидрид	-	1,2	-	-
Хлорбензол	1,8	1,9	-	-
Высшие алкилбензолы	2,2	3,1	-	-
Прочее	0,8	1,1	7,5	9,0



Структура потребления толуола (%)

Направление	США	Зап. Европа
Бензол	73,4	47,0
Фенол	-	4,6
Диизоцианаты	6,8	11,1
Бензойная кислота	2,3	-
Растворитель	7,2	26,8
Прочее	8,1	10,5
Импорт	2,2	-



Состав ксилольных фракций (%)

Компонент	Каталитический риформинг	Пиролиз
О-КСИЛОЛ $t_{\text{кип}} = 144^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{пл}} = -25^{\circ}\text{C}$	17-22	16-19
М-КСИЛОЛ $t_{\text{кип}} = 139,1^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{пл}} = -47,9^{\circ}\text{C}$	40-45	23-26
П-КСИЛОЛ $t_{\text{кип}} = 138,3^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{пл}} = +13,2^{\circ}\text{C}$	16-20	10-12
ЭТИЛБЕНЗОЛ $t_{\text{кип}} = 136,2^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{пл}} = -95^{\circ}\text{C}$	17-22	43-51



Потребление ксилолов

п-Ксилол → *терефталевая кислота* → *полиэтилентерефталат*

о-Ксилол → *фталевый ангидрид* → *смолы, красители, лекарственные препараты*

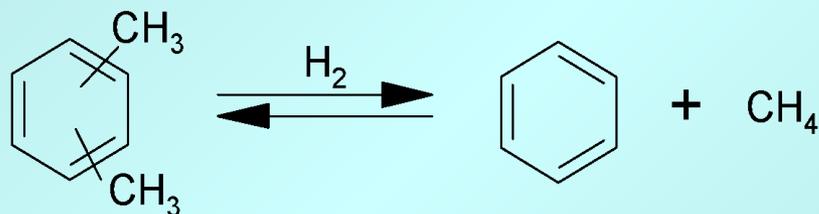
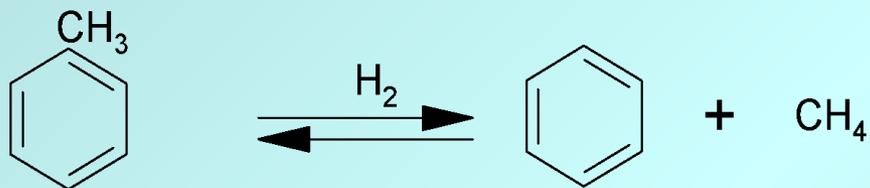
м-Ксилол → *изомеризация в п-ксилол и о-ксилол;*



изофталеваая кислота → *смолы, красители, лекарственные препараты*



Термическое гидродеалкилирование



Условия процесса: 700 – 800⁰С; 2,8 – 3,2 МПа; 0,1 с; H₂ : у/в = (7,6 ÷ 10) : 1

Добавляются 15 – 30 ppm сероводорода или этилмеркаптана для пассивирования металла реактора с целью ингибирования разрыва ароматического кольца

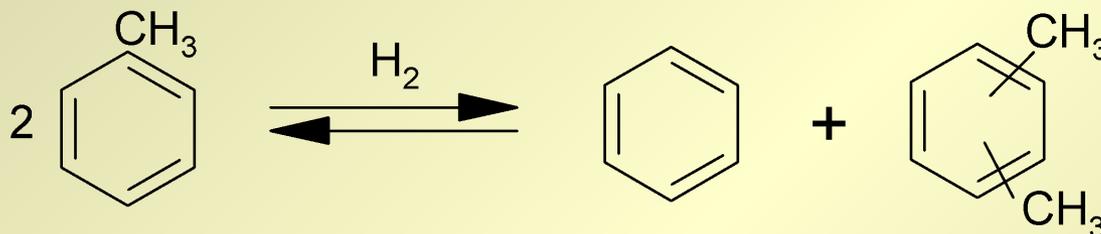
Реактор – пустотелый колонный аппарат адиабатического типа (d = 2,25 м; h = 16,72 м; V = 39 м³), в нижнюю часть загружены керамические шарики для распределения потока газа.

Реакция **экзотермическая**, температура на входе в реактор 700⁰С, на выходе из реактора 800⁰С

K = 90%; C = 95%



Каталитическое диспропорционирование



Условия процесса: цеолит ZSM-5; 500°C; 3 МПа; H_2 : у/в = 6 : 1

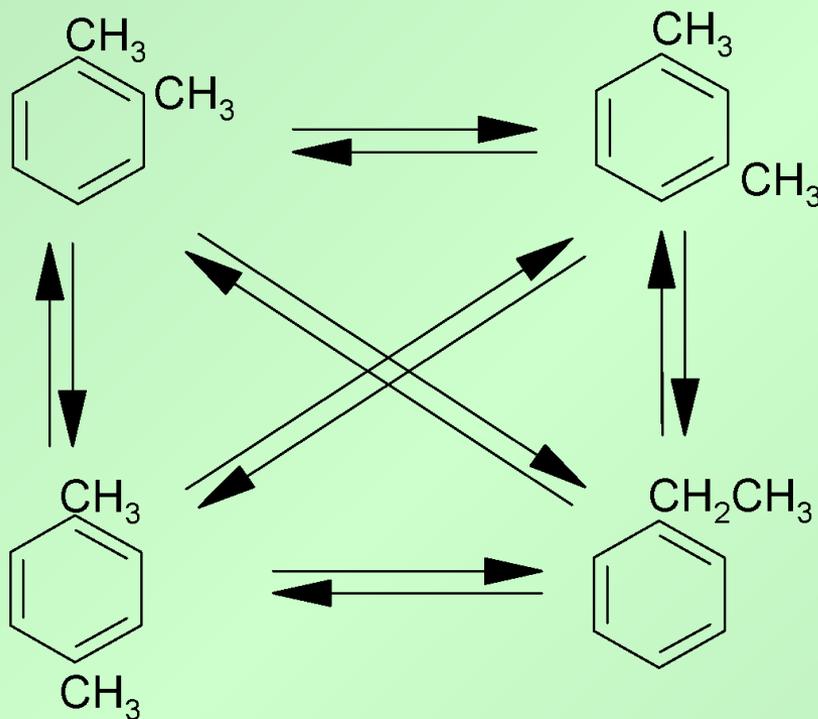
Срок службы катализатора без регенерации ~ 6 мес.
(затем – окислительная регенерация)

Реактор с неподвижным слоем катализатора ($d = 4,25$ м; $h = 12,66$ м; $V = 105,55$ м³)

K = 40%



Изомеризация ксилолов



Условия процесса: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (промоторы Cl, F) или цеолиты; $370 - 450^\circ\text{C}$;
 1 МПа ; $\text{H}_2 : \text{y/v} = 6 : 1$

К = 35%

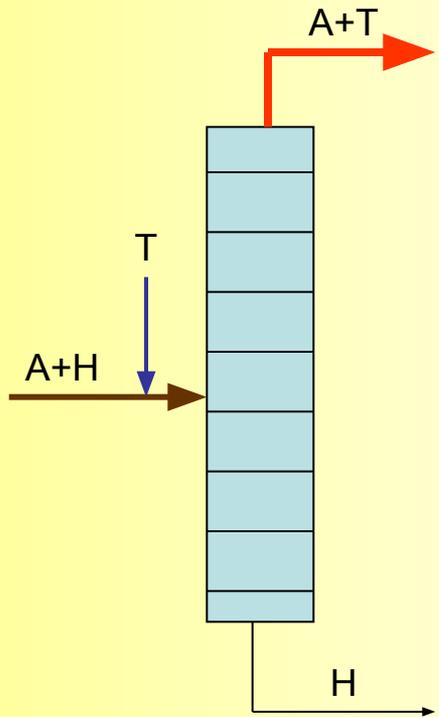


Комплекс «Ароматика»

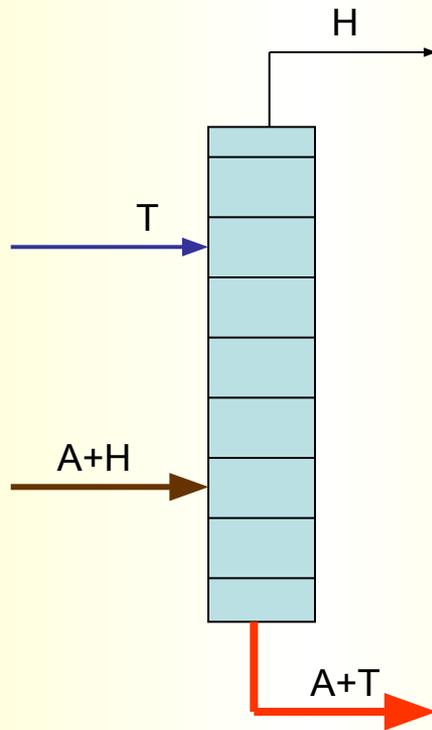


Лекция 11

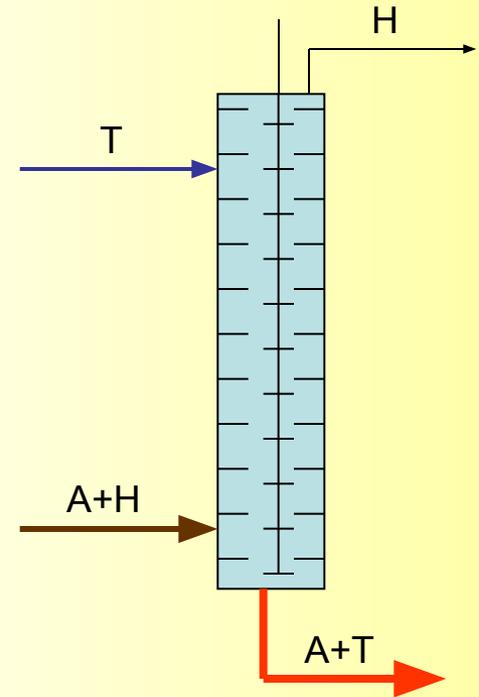
Выделение и разделение ароматических углеводородов



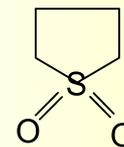
Азеотропная перегонка



Экстрактивная перегонка



Селективная экстракция



Сульфолан, **76 – 99°C**;
экстрагент : сырье = **3,2 : 1**
Высота колонны ~ 40 м, диаметр ~
2,5 м (гравитационные,
вибрационные, диско-роторные)

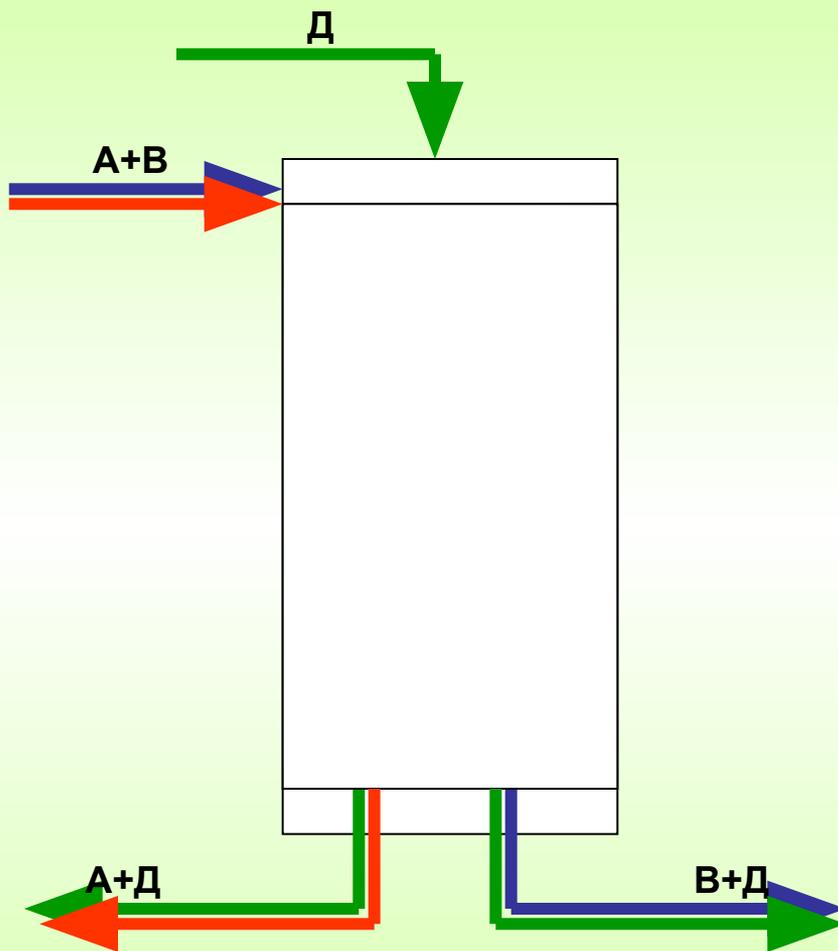


Схема разделения двухкомпонентной смеси методом адсорбции в неподвижном слое адсорбента

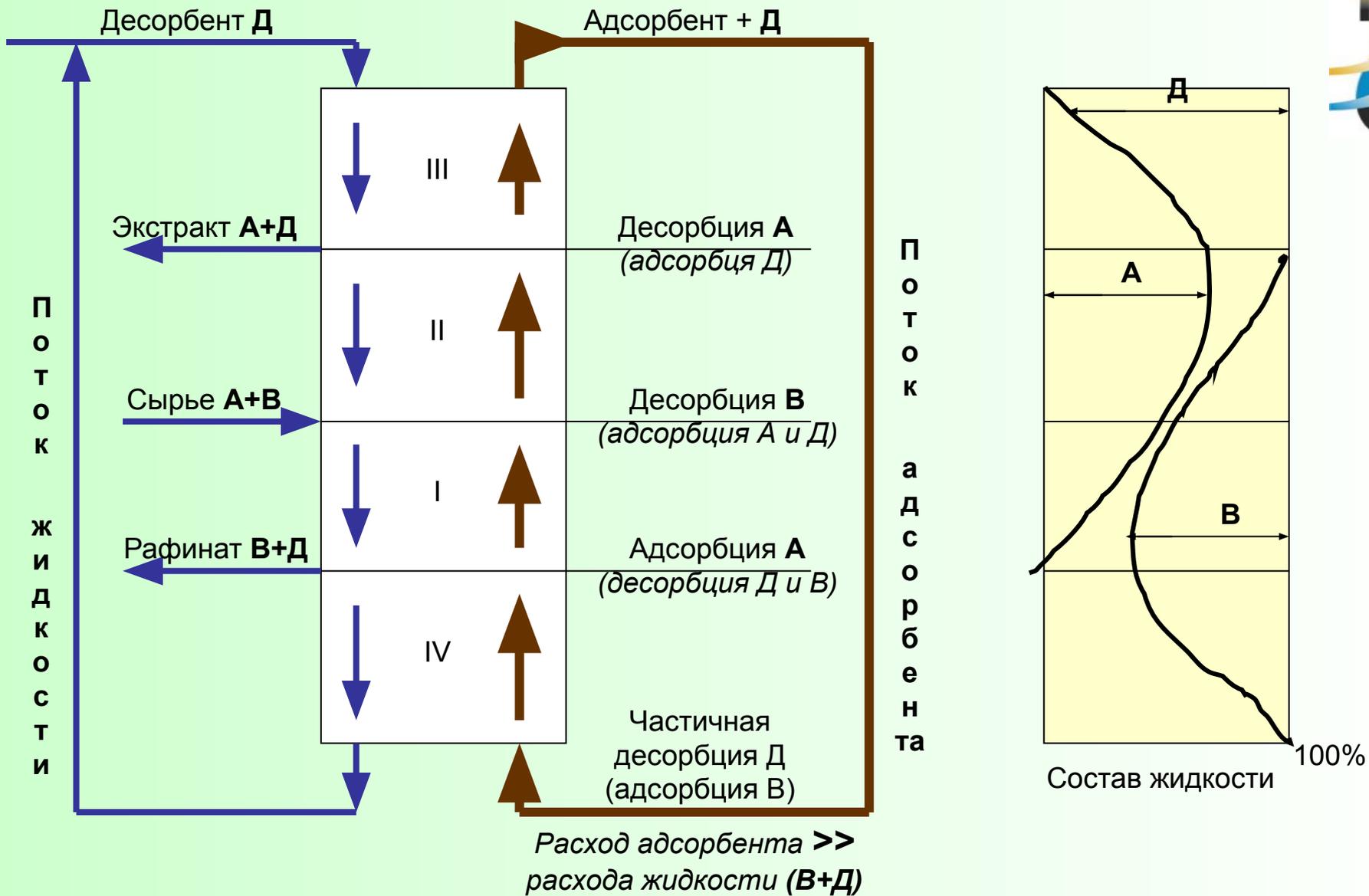
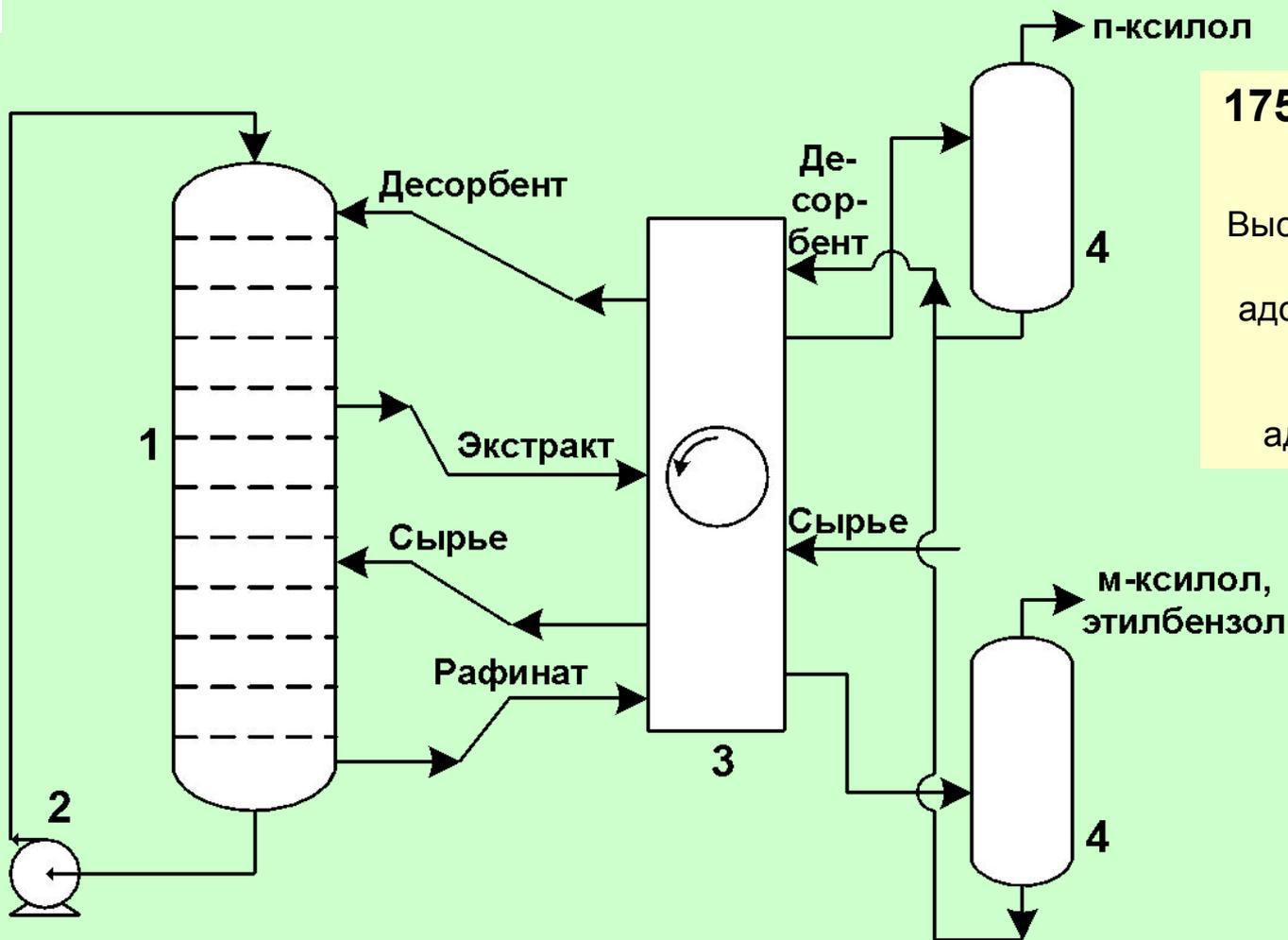


Схема разделения двухкомпонентной смеси путем адсорбции на циркулирующем слое адсорбента



Адсорбционное разделение ксилолов

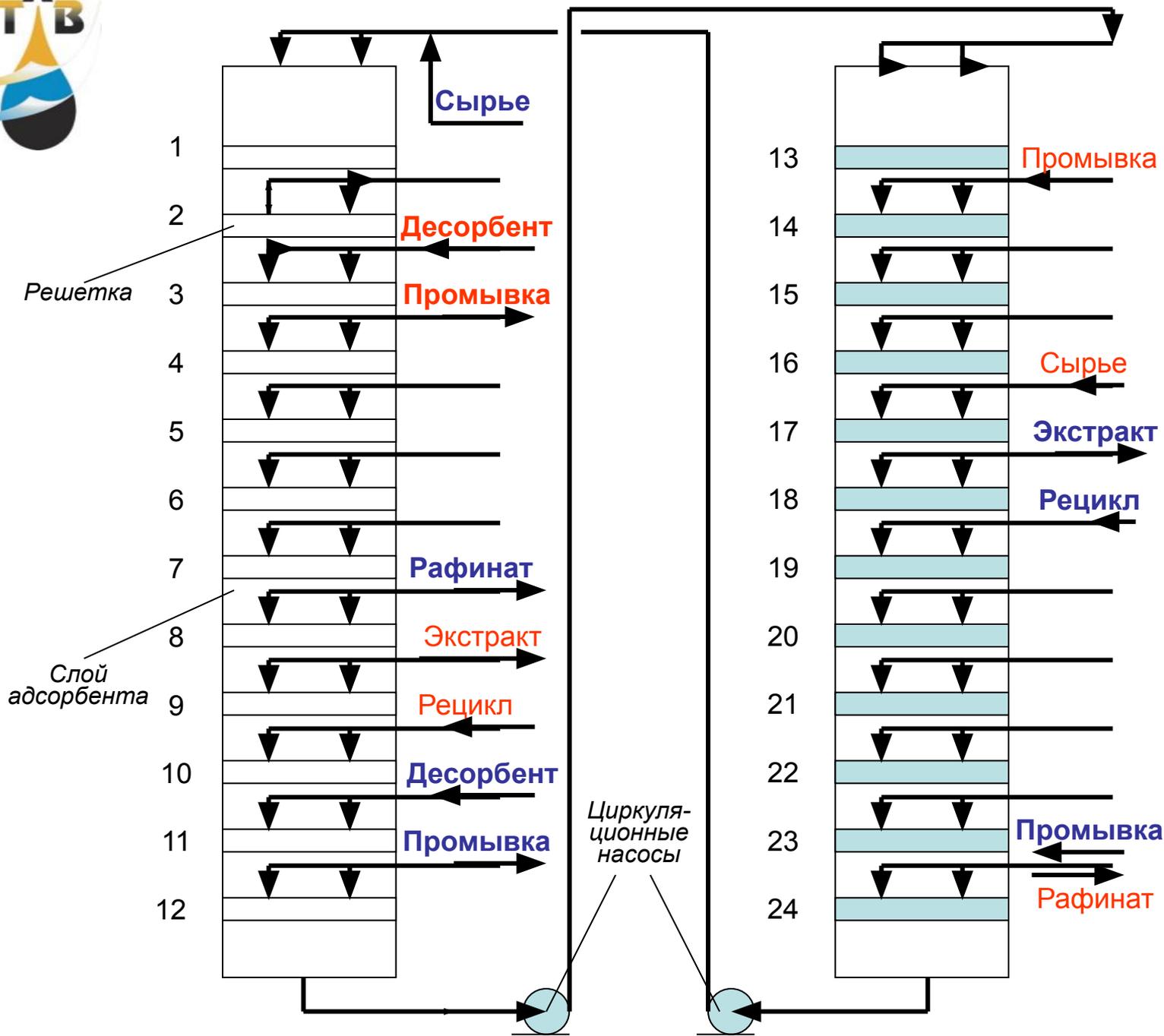


175-180⁰С; 0,7 – 1,0 МПа
Высота адсорбера ~30 м
Высота каждой адсорбционной камеры ~ 1,2 м
Общий объем адсорбента ~ 720 м³

Цеолит ВаХ
Срок службы адсорбента **3 – 8 лет**

Адсорбционное разделение ксилолов.

- 1 - адсорбер с псевдодвижущимся слоем адсорбента (цеолит ZSM-5);
- 2 - насос; 3 - поворотный клапан; 4 - ректификационная колонна

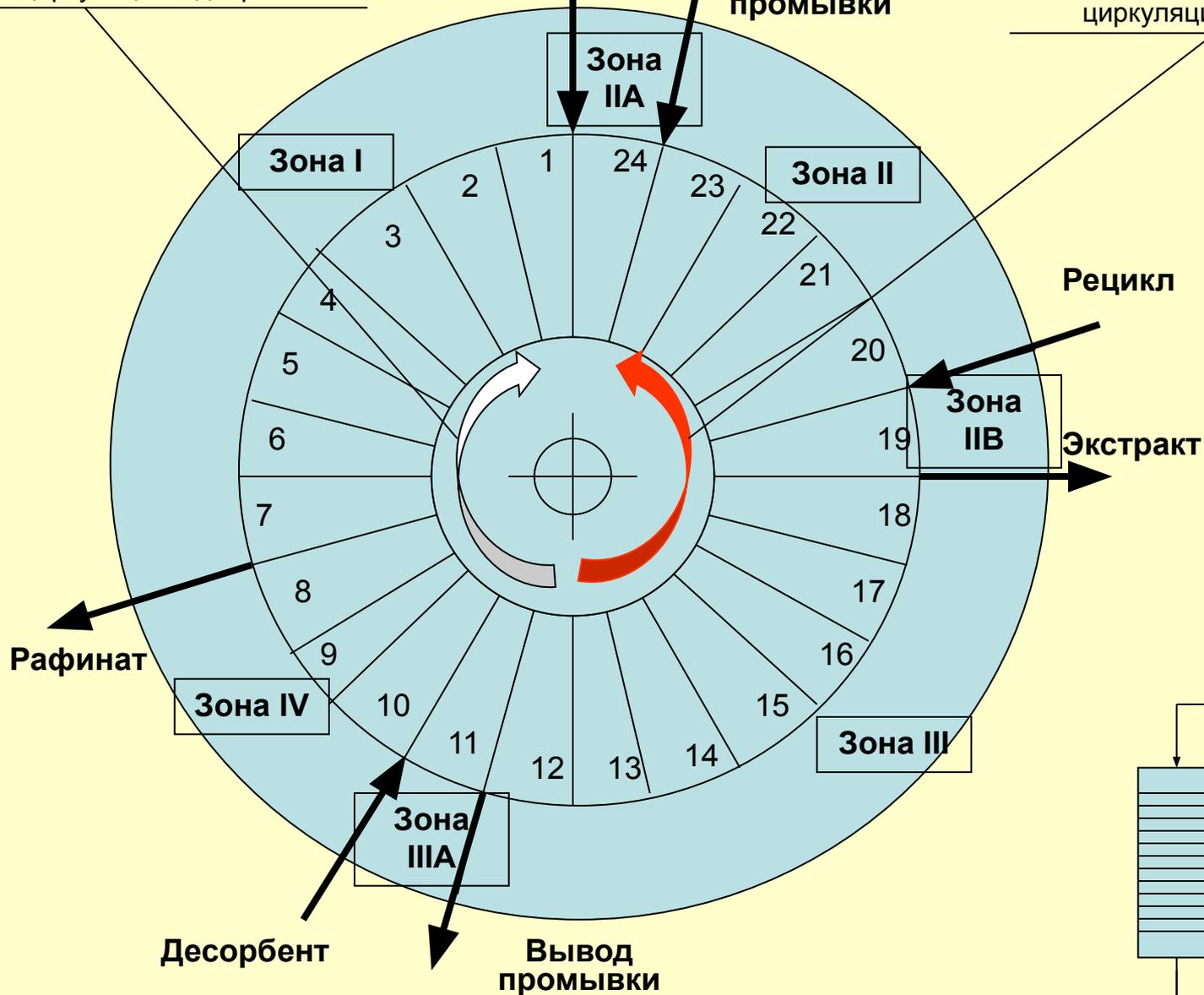


Направление, имитирующее циркуляцию адсорбента

Сырье

Ввод промывки

Направление, имитирующее циркуляцию жидкости



Тороидальная модель адсорбционных камер



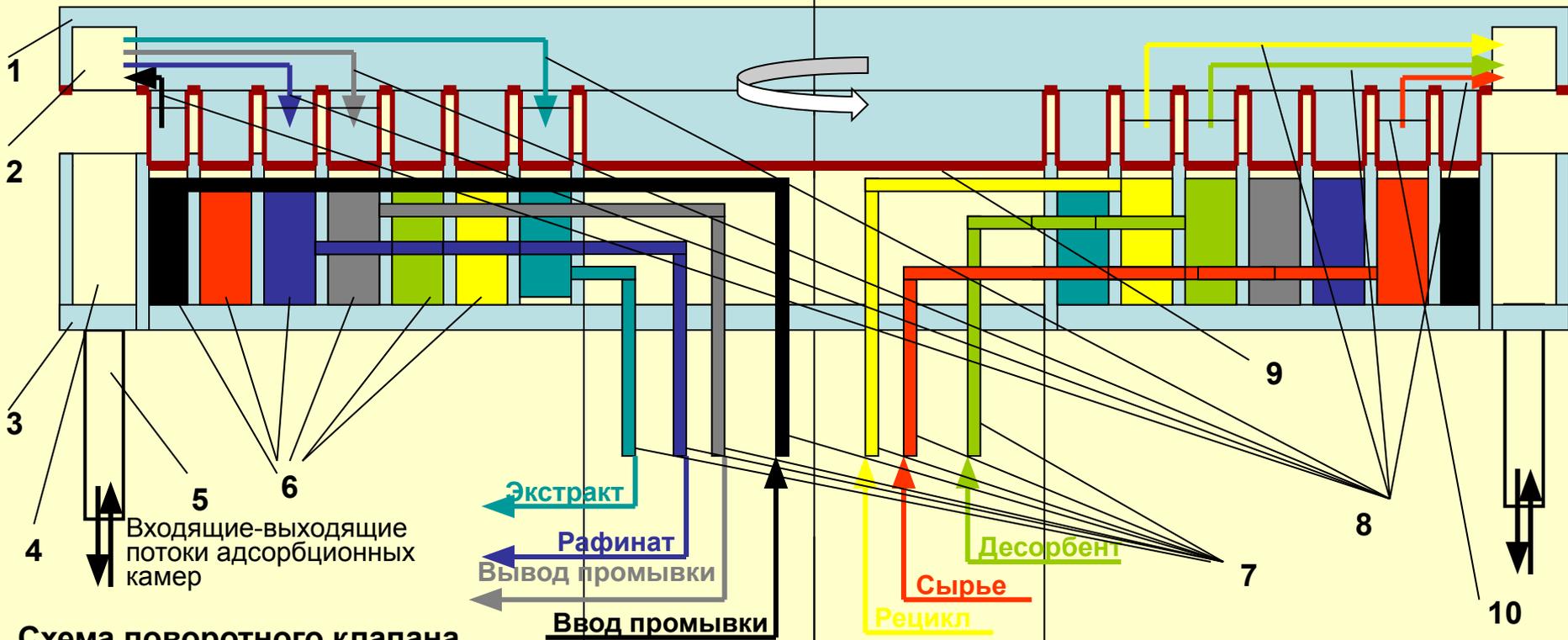
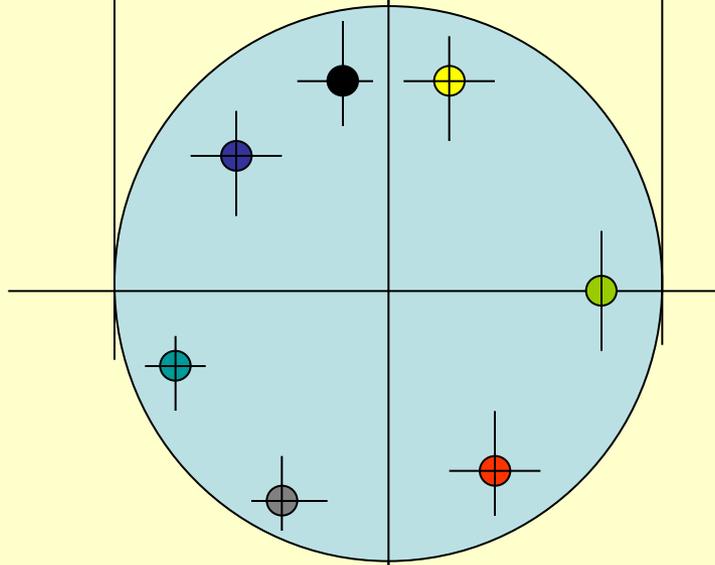


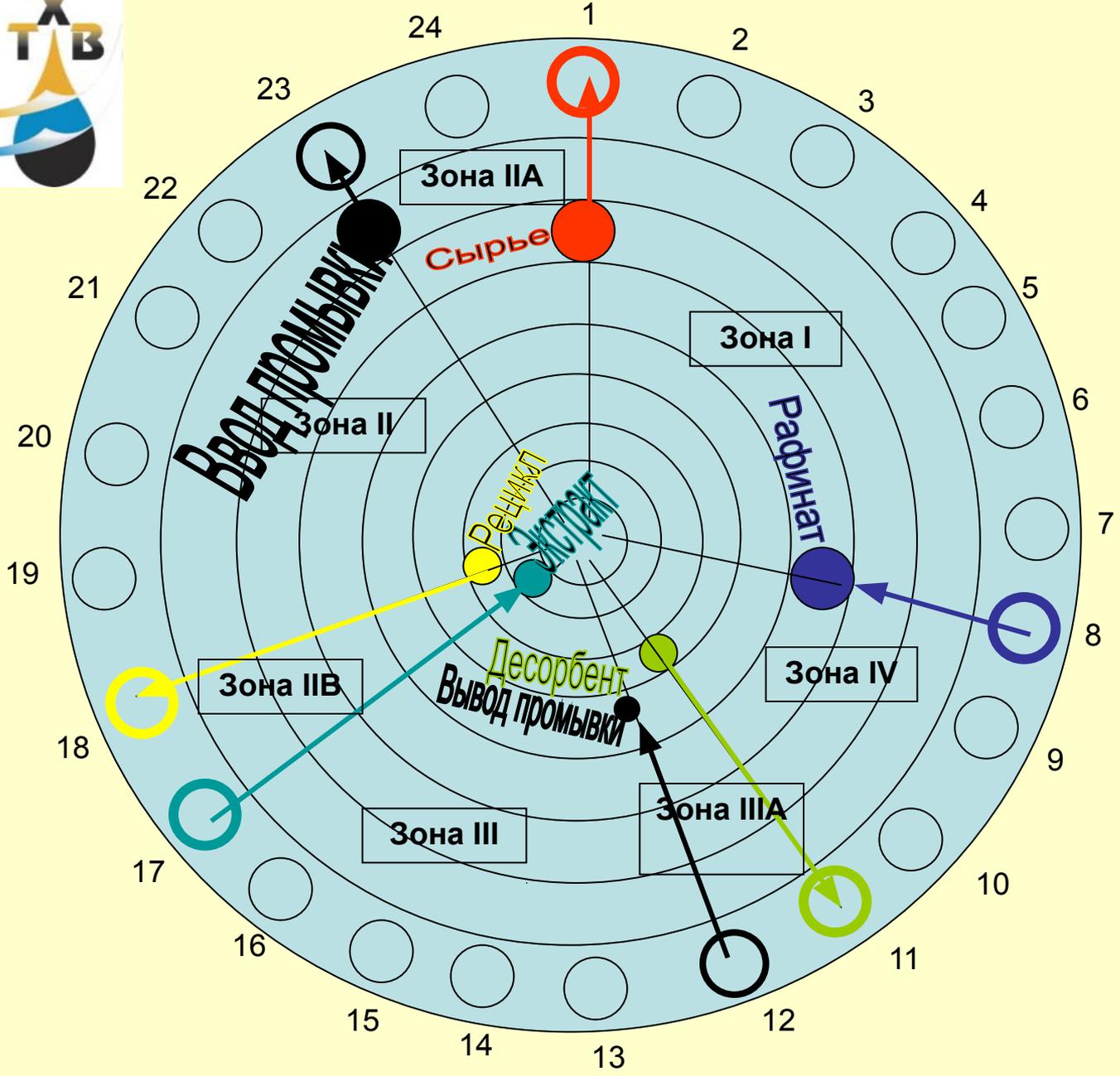
Схема поворотного клапана

- 1 – Ротор
- 2 – Входные-выходные отверстия по периметру ротора (24 шт.)
- 3 – Статор
- 4 – Входные-выходные отверстия по периметру статора (24 шт.)
- 5 - Входные-выходные трубопроводы по периметру статора (24 шт.)
- 6 - Концентрические канавки в статоре для каждого вида жидкостных потоков



- 7- Трубопроводы центральной части статора (7 шт)
- 8 – Трубопроводы ротора (7 шт.)
- 9 – Тefлоновая прокладка ротора
- 10 – Выемки в концентрических выступах ротора





Поворотный клапан ($d = 1,6$ м) с тефлоновой прокладкой между ротором и статором (нанесена на ротор)
Срок службы прокладки 5-8 лет лет).

Через каждые **2 – 3 мин.** ротор клапана поворачивается в течение **2 – 3 сек.** ~ на **15°**

Все трубы выходят из нижней части клапана (статора) :

- 7 - из середины;
- 24 – по внешнему периметру клапана

Модель распределительного поворотного клапана



В 2008-2009 гг. проведена реконструкция комплекса «Ароматика» в г. Омске.

За более чем 20–летний период эксплуатации чистота п-ксилола снизилась до 99,7% (в Уфе – 99,75%, в Турции -99,8%)

Проведена замена реакторов и катализатора на установке кат. риформинга, замена адсорбента на новый более эффективный **(срок службы до 15 лет)**, замена поворотного клапана, систем трубопроводов, автоматизированной системы управления установкой адсорбционного разделения, замена реактора и катализатора на установке изомеризации ксилолов и др.

В результате чистота п-ксилола повысилась до 99,94% (самый чистый в мире!), а производительность по п-ксилолу может быть увеличена до 240 тт/год



Лекция 12

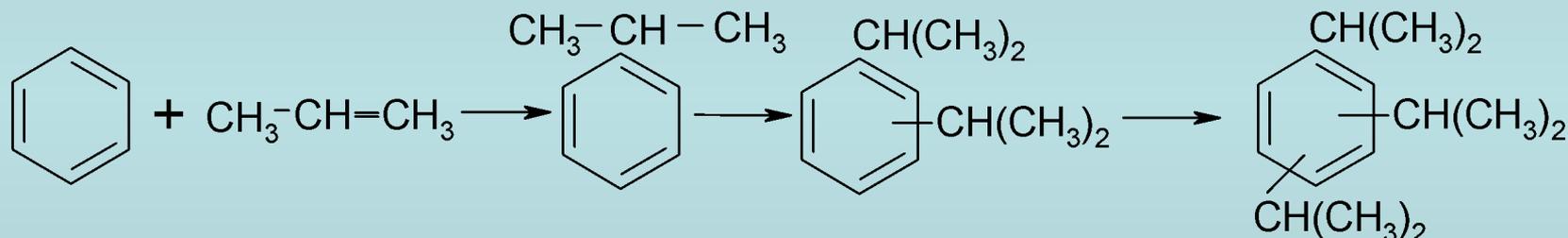
Алкилирование ароматических углеводородов



АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ

1.АЛКИЛИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ:

- - низшие олефины (этилен, пропилен)
- - высшие α -олефины
- - хлорпарафины
- - спирты



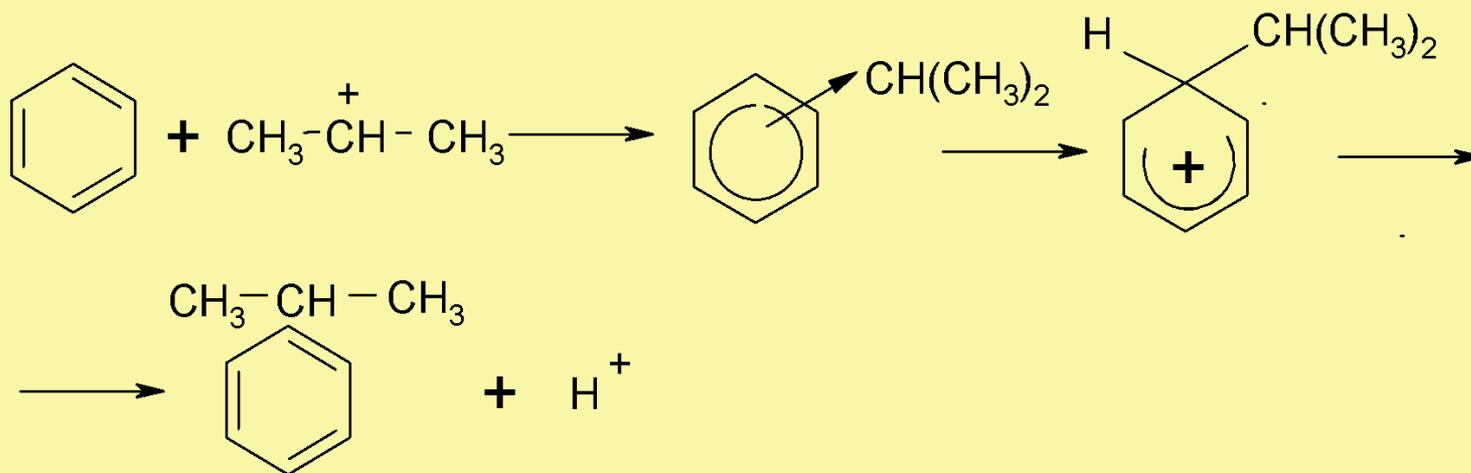
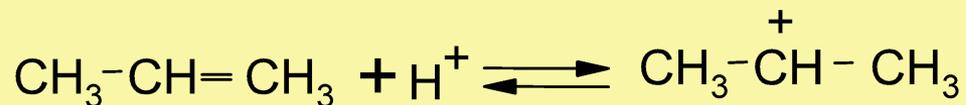
2.КАТАЛИЗАТОРЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ:

- - протонные кислоты (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HF) ($t \leq 100$ °C)
- - H_3PO_4 на кизельгуре ($t = 200-300$ °C)
- - апротонные кислоты ($AlCl_3$, BF_3 , $TiCl_4$) ($t = 80-130$ °C)
- - алюмосиликаты ($t = 250-300-400$ °C)
- - ионообменные смолы ($60-100$ °C)



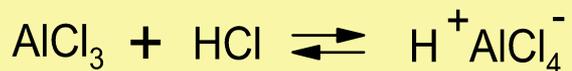
3.МЕХАНИЗМ АЛКИЛИРОВАНИЯ – *КАРБОНИЙ-ИОННЫЙ*

- Протонные кислоты

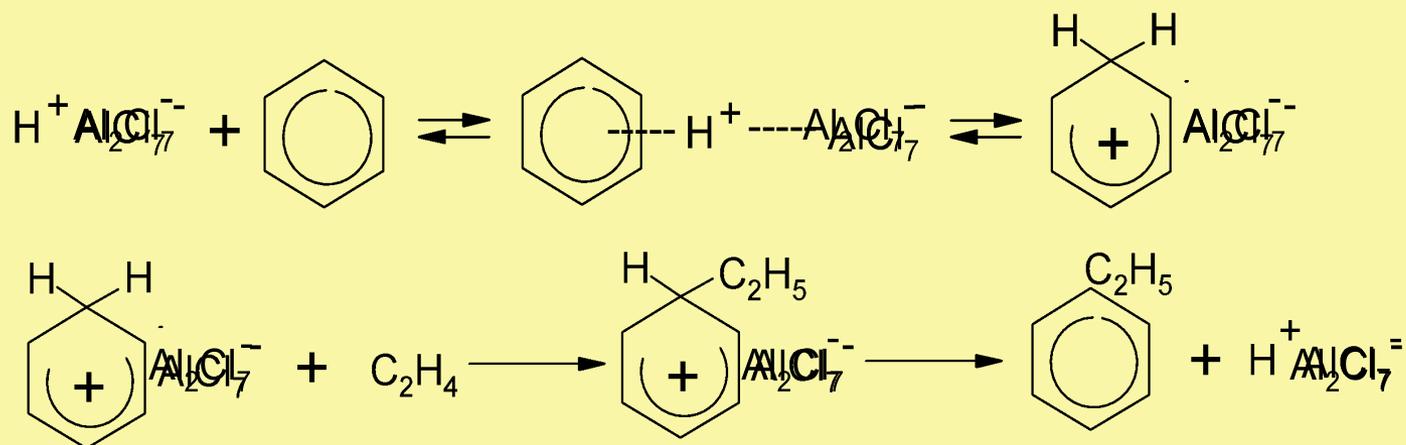
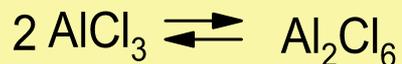




Апротонные кислоты

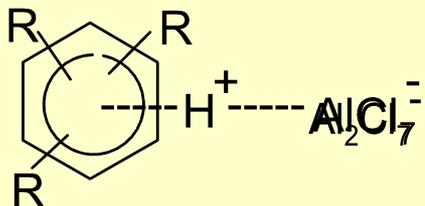


Или





Практически каталитический комплекс только с бензолом выделить не удастся!



-гетерогенный катализатор, частично растворим в бензоле

Для этилбензола (ЭБ) наибольшей активностью обладает комплекс следующего состава :

AlCl₃ - 27%

C₆H₆ - 33%

C₆H₅C₂H₅ } - 18%

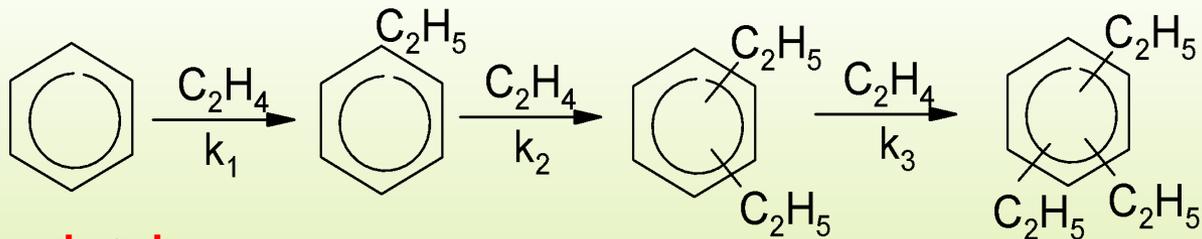
C₆H₄(C₂H₅)₂ } - 22%

C₆H₃(C₂H₅)₃

Время образования каталитического комплекса:

- при 20⁰C – 45 мин.

- при 60⁰C – 10 мин.



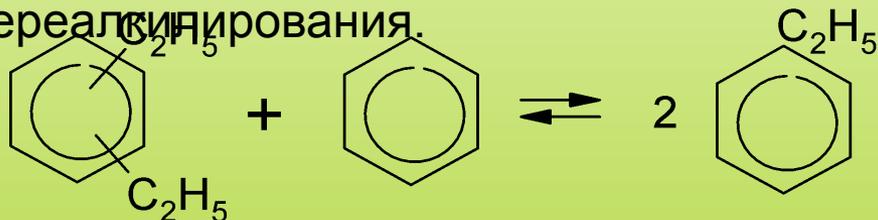
$Q = 98$ кДж/моль

$k_2 > k_1$

В присутствии протонных кислот – необратимое алкилирование.

Содержание моноалкилбензола – **25-30%**

В присутствии $AlCl_3$ и на цеолитах - реакция переалкилирования.



$Q = 27$ кДж/моль

Содержание моноалкилбензола – **до 50%**

Для отвода тепла и уменьшения количества полиалкилбензолов (ПАБ) избыток

бензола по отношению к олефину составляет:

(6÷7) : 1 - $AlCl_3$, цеолиты

10 : 1 - H_3PO_4

$K_{\text{проп.}} = 99\%$



Побочные реакции:

- Олигомеризация олефинов (загрязнение конечного продукта!)
- Образование парафинов (присоединение гидрид-иона к олигомерам)
- Алкилирование бензола высшими α -олефинами

Количество образующихся побочных продуктов зависит от концентрации катализатора и температуры:

- с увеличением концентрации катализатора возрастает количество побочных продуктов;
- с повышением температуры снижается количество побочных продуктов

Расход на 1 т ИПБ:

Бензол – 692 кг

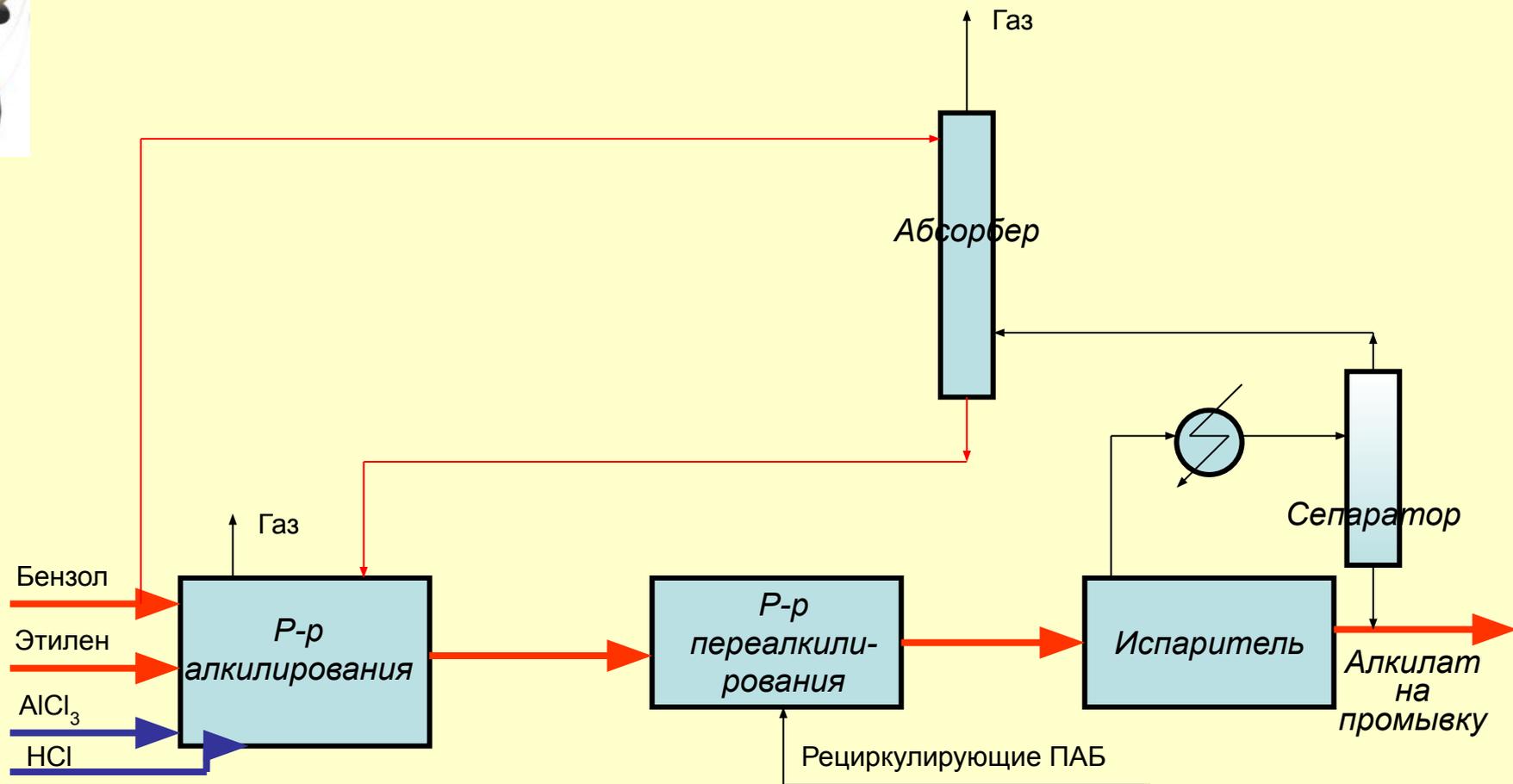
Пропилен – 372 кг

AlCl_3 - 5,5 кг

Производительность реакционного объема:

- до 400 кг/м³·ч для ЭБ

- до 700 кг/м³·ч для ИПБ



Поточная схема высокотемпературного гомогенного алкилирования бензола этиленом (Monsanto) (Производительность по ЭБ -765 тт/год; по ИПБ – 840 тт/год)

Малое кол-во AlCl_3 (в 6-10 раз меньше традиционного) → кат. комплекс полностью растворим в р.м. ; не рециркулирует, а используется для получения водного раствора (коагулянт для очистки сточных вод)

$T_{\text{ра}} = 150 - 200^\circ\text{C}$; Время реакции ~ 30 с.

Уменьшение количества ПАБ и смол.



Расходные показатели (Monsanto)

Расход сырья, кг/кг

Этилен – 0,267

Бензол – 0,742

Пропилен – 0,355

Бензол – 0,656

Расход катализатора и реагентов, г/кг ЭБ

AlCl_3 – 1,9

HCl (безв.) – 0,6

Щелочь (безв.) – 0,65

Расход кг/кг ИПБ

(классический вариант):

Пропилен – 0,372

Бензол – 0,692

AlCl_3 - 5,5 г

Расход на 1 кг ЭБ

Пар (1,4 МПа, кг – 0,08

Топливо, кДж/ч – 1900

Охл. вода, кг – 50,1

Эл. энергия, кВт·ч – 0,013

Побочная продукция, кг/кг ЭБ

Пар – 0,99

25%-ный р-р AlCl_3 – 0,008

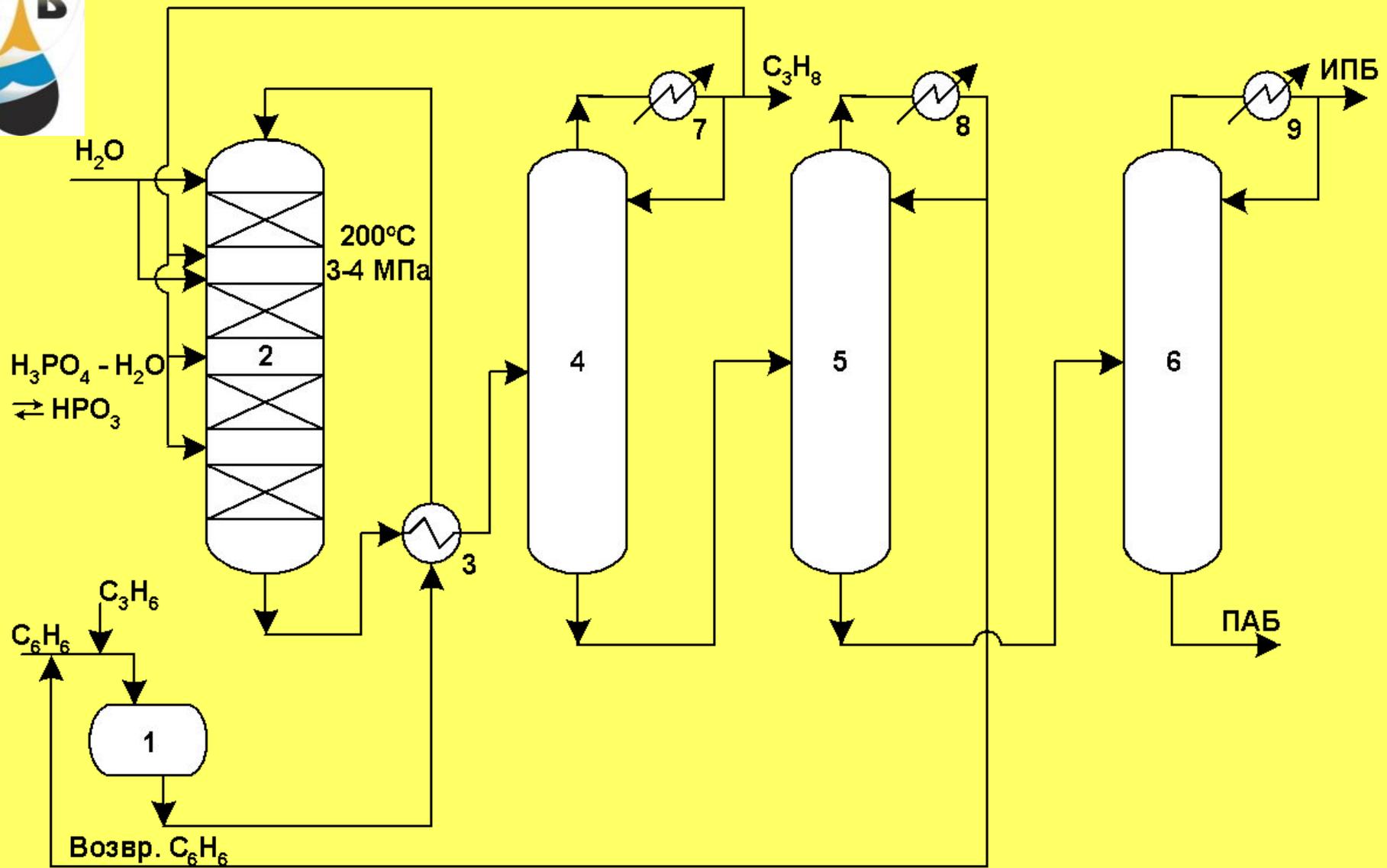


<i>Преимущества</i>	<i>Недостатки</i>
1. Низкие температуры (80-130⁰С)	1. Коррозионная среда, необходимость нейтрализации
2. Олигомеры поглощаются каталитическим комплексом	2. Необходимость утилизации отработанного каталитического комплекса
3. Повышенный выход моноалкилбензола за счет реакции переалкилирования	3. Большое количество сточных вод !



Лекция 13

Алкилирование ароматических углеводородов



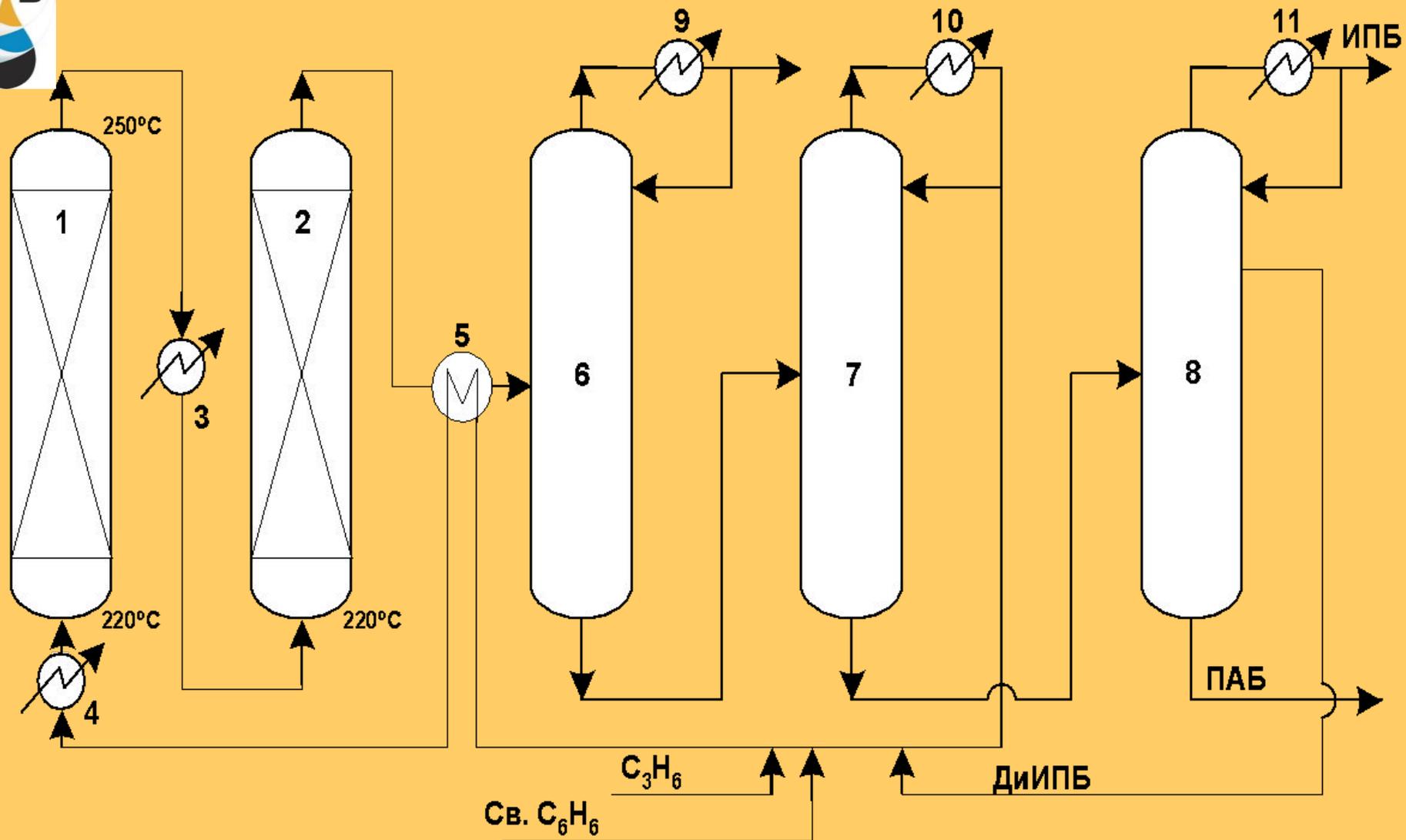
Алкилирование бензола пропиленом в присутствии H_3PO_4 ($C_6H_6 : C_3H_6 = 10 : 1$)

1 - смешительная ёмкость; 2 - алкилятор; 3 - теплообменник; 4,5,6 - ректификационные колонны; 7,8,9 - холодильники



H_3PO_4 /кизельгур

<i>Преимущества</i>	<i>Недостатки</i>
1. Отсутствие коррозии и сточных вод	1. Повышенная температура (200-300⁰С) и давление (3-4 МПа)
2. Срок службы катализатора – 3 года	2. Снижение выхода моноалкилбензола вследствие отсутствия реакции переалкилирования
3. Усовершенствованный катализатор позволяет существенно снизить образование тетрамеров пропилена.	3. Образование тетрамеров пропилена (до 1%) – необходимость гидроочистки ИШБ
4. Возможность использования для алкилирования <u>фракции С₃</u>	4. Отдельный реактор переалкилирования (AlCl_3)



Алкилирование бензола пропиленом на цеолитах [C₆H₆ : C₃H₆ = (6 : 1) ÷ (10 : 1)]

1,2 - реакторы; 3,9,10,11 - холодильники; 4,5 - теплообменники; 6,7,8 - ректификационные колонны

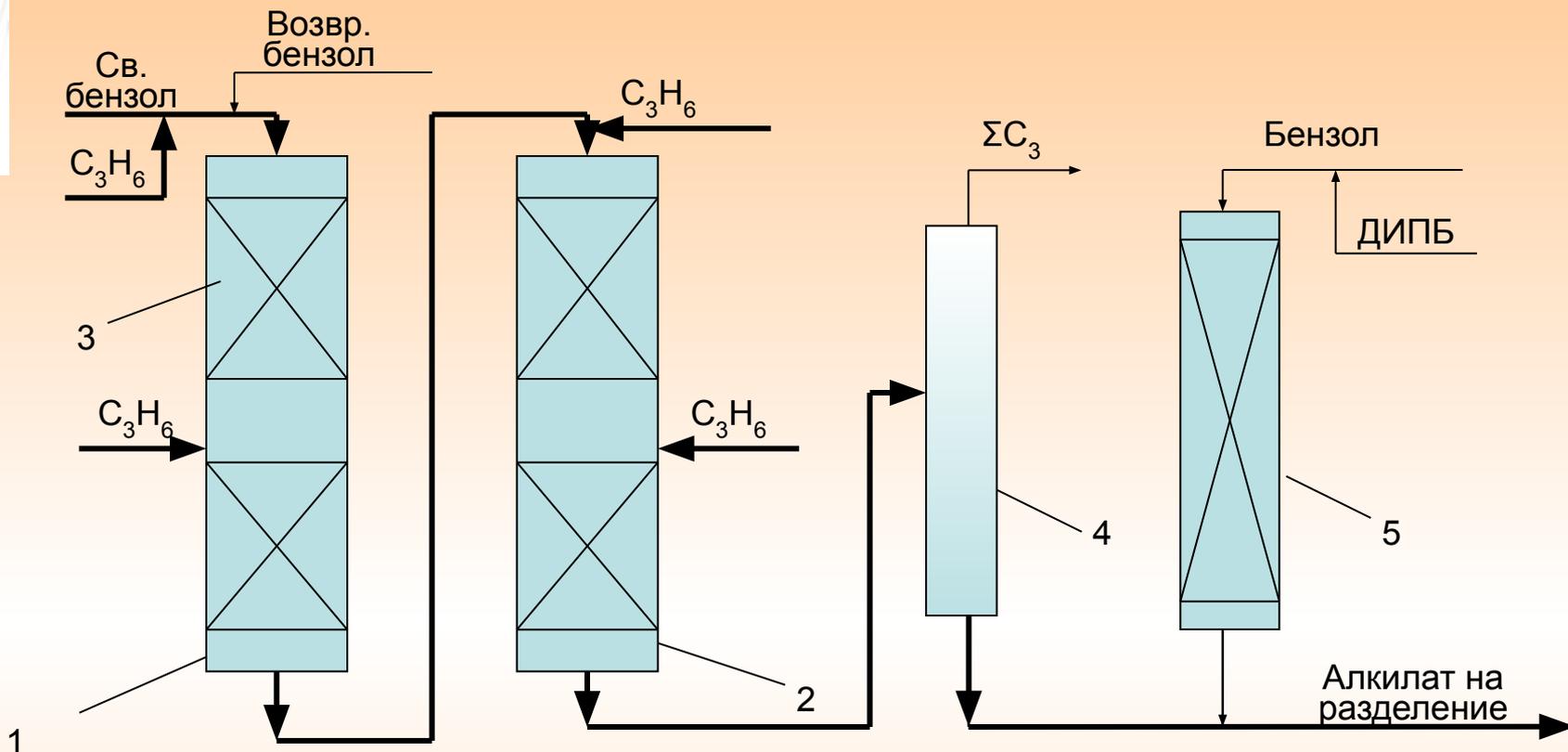


Цеолиты

Цеолит фирмы Union Carbide SK-500



<i>Преимущества</i>	<i>Недостатки</i>
1. Отсутствие коррозии и сточных вод	1. Повышенная температуры (250-400⁰С)
2. Возможность регенерации катализатора	2. Необходимость гидроочистки ИШБ от тетрамеров пропилена
3. Возможность использования для алкилирования <u>фракции</u> <u>C₃</u>	
4. Повышенный выход моноалкилбензола за счет реакции переалкилирования	



Модифицированный метод алкилирования на цеолитах «Q-max» фирмы UOP

1,2 – реактор-алкилатор; 3 – слой цеолита; 4 – депропанизатор; 5- реактор переалкилирования

Межрегенерационный пробег катализатора – **2 года**
Общий срок службы **> 6 лет**

$V = 99,6\%$; Степень чистоты $99,97\%$

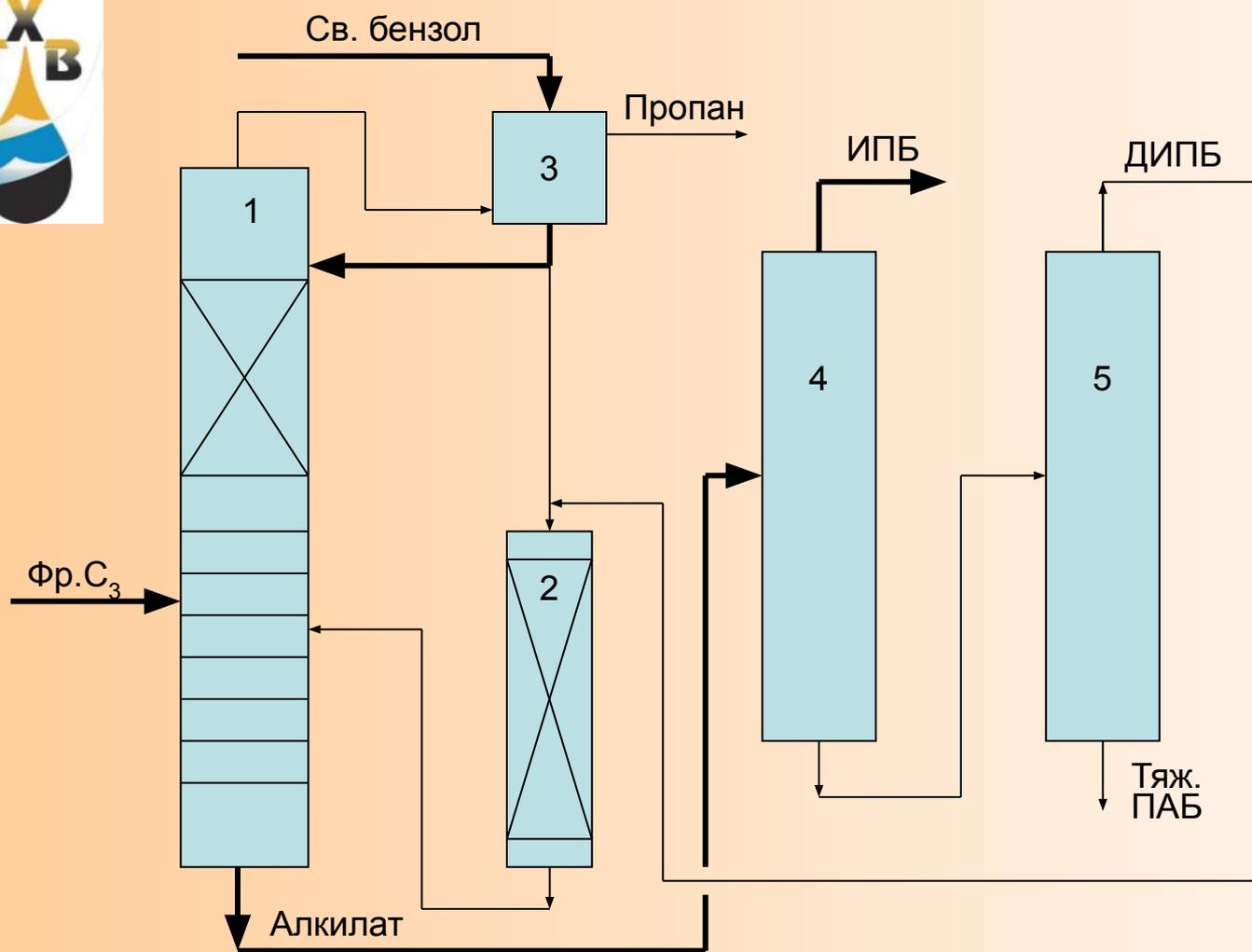
Расход на 1 т ИПБ

Бензол – **660 кг**
Фр.С₃ (75%) - **480 кг**
Эл.эн. - **11 кВт-ч**

Расход кг/т ИПБ

(классический вариант):

Пропилен – **372**
Бензол – **692**



Концентрация пропилена в жидкой фазе очень низкая ($< 0,1\%$), отношение бензол: пропилен очень высокое - недостижимое в условиях обычного реактора.
В результате сводятся практически к **0** побочные процессы олигомеризации и связанные с ними

$V = 99,8\%$
Степень чистоты
 $99,95\% \text{ и } >$

Совмещенный реакционно-ректификационный процесс алкилирования (каталитическая дистилляция) фирмы «ABBLummus Global/Chemical Resarch»

- 1 – реактор каталитической дистилляции; 2 – реактор переалкилирования;
- 3 – холодильник-конденсатор-сепаратор; 4,5 – ректификационные колонны

Усовершенствованный (деалюминированный) цеолит – частичная или полная замена Al на B

Расход на **1 т ИПБ**
Бензол – **651 кг**
Пропилен – **351 кг**
Эл.эн. – **3 кВт-ч**



Алкилирование бензола высшими α -олефинами ($C_8 - C_{26}$)

Мировые мощности по производству высших алкилбензолов ~ **3 млн т/год**

Степень загрузки ~ **80%**

Максимальная производственная мощность – 200 тт/год (Испания)

Распределение производственных мощностей по регионам:

Азия – 50%

Европа – 16%

Сев. и Лат. Америка – 31%

Африка – 3%

В России – 60 тт/год (Кириши), строится установка 30 тт/год (Татарстан)

Применение

$Ar(C_{12}-C_{14})$ – производство СМС (ЛАС – линейные алкилсульфонаты)

$Ar(C_{14}-C_{16})$ – гидравлические жидкости

$Ar(C_{20}-C_{26})$ и Ar -ди($C_{10}-C_{12}$) – для производства сульфонатных присадок к маслам

Ar -поли(C_8-C_{14}) – для синтеза низкозастывающих масел



Для получения высших линейных алкилбензолов (ЛАБ) можно использовать:

- олигомеры этилена
- α -олефины и «внутренние» олефины, полученные крекингом n-парафинов
- хлорпарафины

Катализаторы: HF, BF₃, AlCl₃, H₃PO₄, КУ-2, **цеолиты**

Кременчугский НПЗ

Цеолит Co-La-Ca-Na-Y

180°C, $v = 3 \text{ ч}^{-1}$

$K_{\text{олеф.}} \sim 94\%$

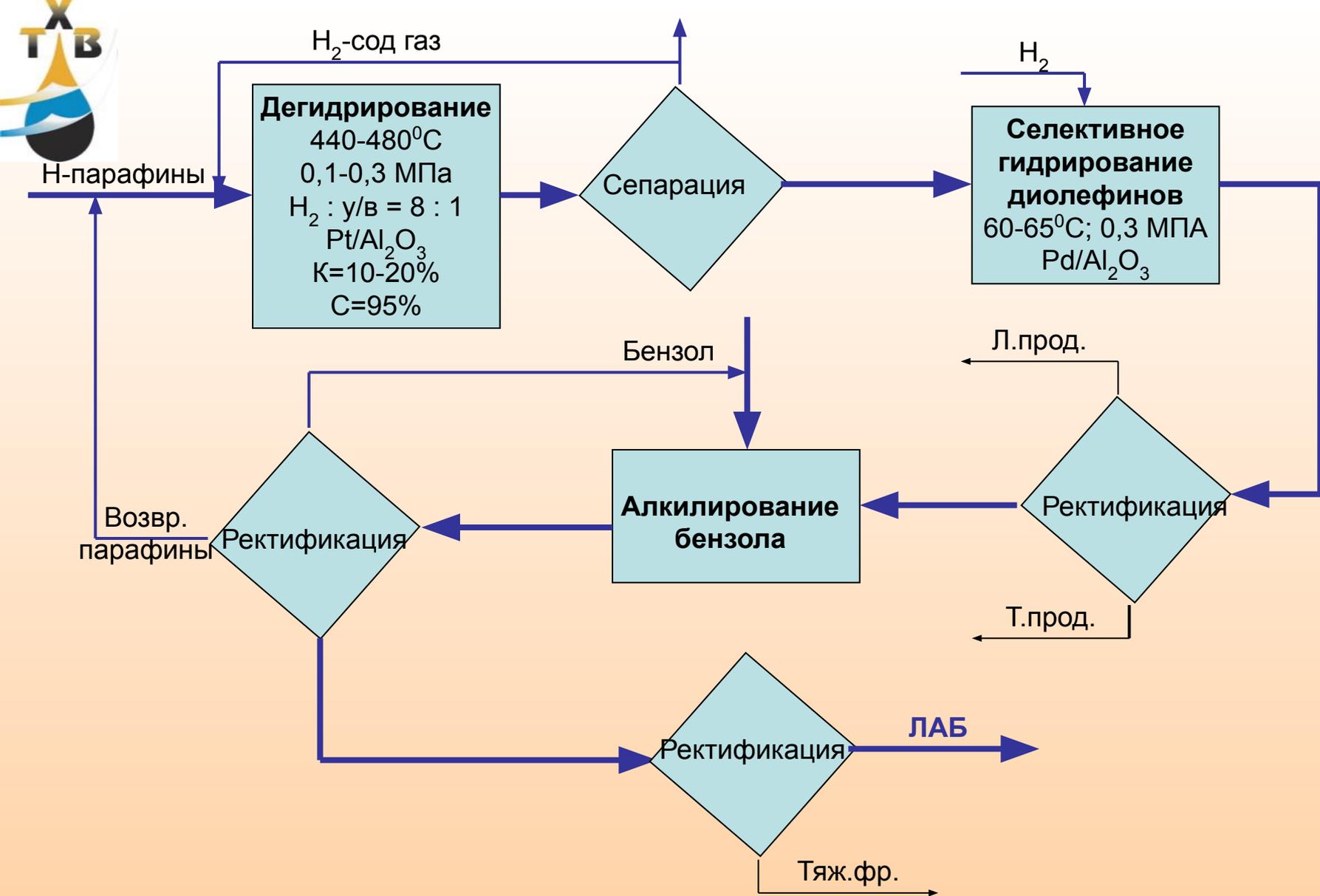
Современный процесс соединяет в единую цепь:

- дегидрирование n-парафинов
- селективное гидрирование диолефинов
- алкилирование бензола высшими α -олефинами

Расход на **1 т ЛАБ:**

Бензол - **340 кг**

Н-парафины – **810 кг**

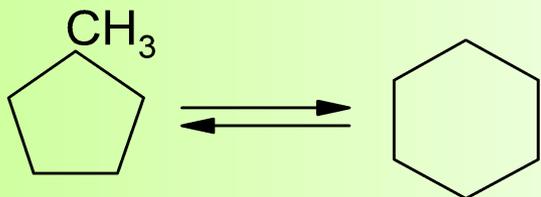


Поточная схема производства линейных алкилбензолов (ЛАБ)



Производство циклогексана

Изомеризация метилциклопентана



Сырье – фр. 66-85⁰С

Катализатор – $AlCl_3$

Температура – **80⁰С**

Сырой циклогексан содержит до 12% примесей бензола и метилциклопентана.

Очистка производится экстрактивной перегонкой и ректификацией.

Чистота конечного продукта – **99%**

Выделение из нефтяных фракций

Суммарное содержание циклогексана и метилциклопентана в бензиновых фракциях нефти и конденсата **4,5 – 12%**

Методы выделения циклогексана – самостоятельно!

Катализатор – **сульфиды Ni и Mo**
(*эффективны только на осерненном бензоле!*)

Температура **350-370⁰С**

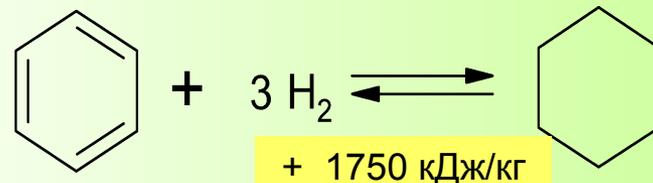
Давление **30 МПа**

K < 100%

Гидрирование бензола (жидкофазное, газофазное)

В мире – 29 установок мощностью **> 2 млн т/год**

Самая крупная установка – **100 тт/год** (Франция)



Катализатор - **Ni Ренея**
(суспендированный),
(Ni, Pt, Rh) / (Cr_2O_3 , кизельгур, Al_2O_3)
(*чувствительность к примесям тиофена!*)

Температура **150 – 280⁰С**

Давление **0,6 - 5 МПа**

H_2 : бензол = (8÷12) : 1

K = 100%; C ~ 100%

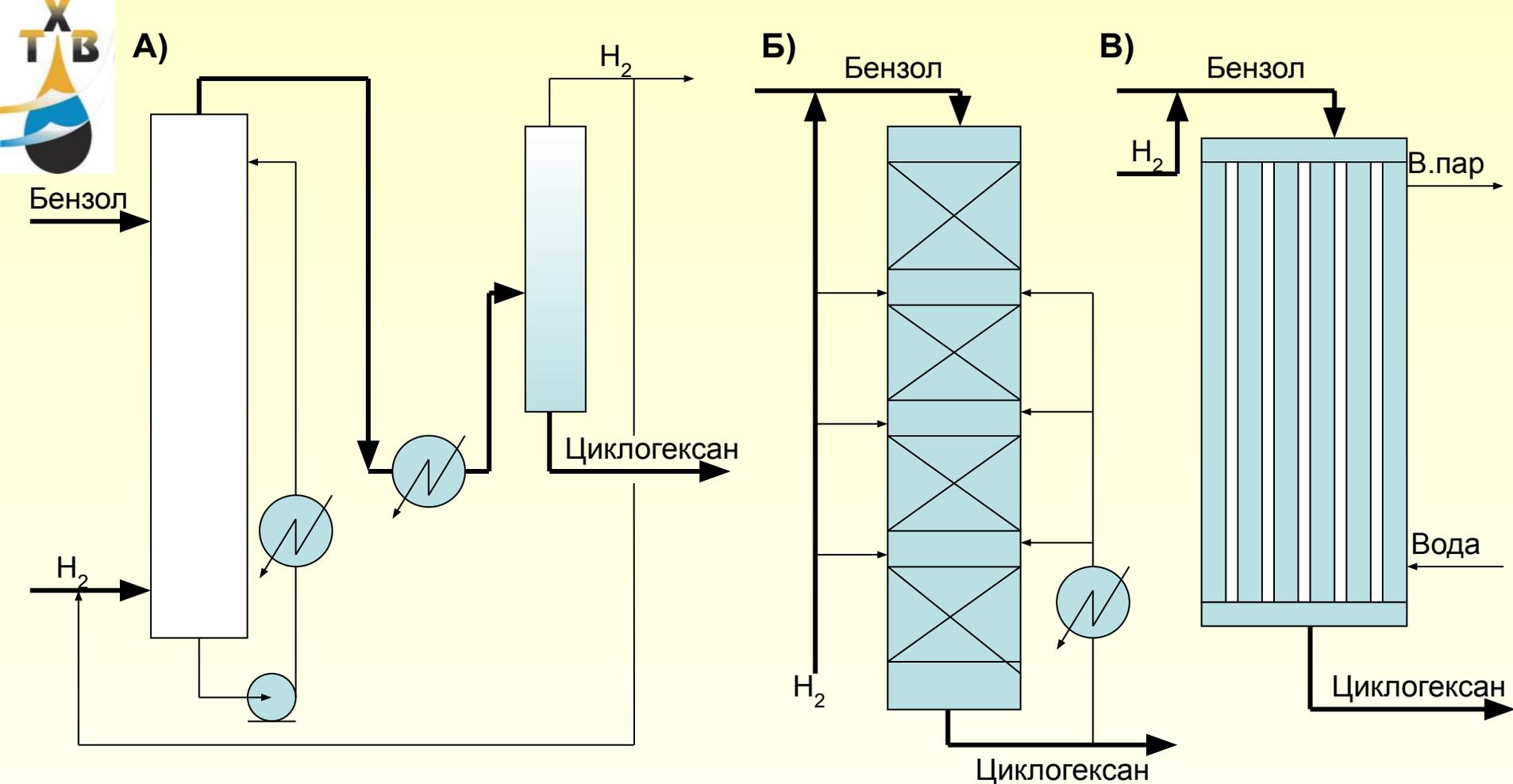
Чистота циклогексана (без ректификации) – **99,9%**



Никель Ренея, иначе «скелетный никель» — твёрдый микрокристаллический пористый никелевый [катализатор](#), иначе «скелетный никель» — твёрдый микрокристаллический пористый никелевый катализатор, используемый во многих химико-технологических процессах; способ его приготовления предложил в [1926 году](#) американский инженер Мюррей Реней.

Представляет собой серый высокодисперсный порошок (размер частиц обычно 400—800 нм), содержащий, помимо никеля, некоторое количество [алюминия](#) Представляет собой серый высокодисперсный порошок (размер частиц обычно 400—800 нм), содержащий, помимо никеля, некоторое количество алюминия (до 15 масс.%) и насыщенный [водородом](#) Представляет собой серый высокодисперсный порошок (размер частиц обычно 400—800 нм), содержащий, помимо никеля, некоторое количество алюминия (до 15 масс.%) и насыщенный водородом (до 33 ат.%). Частицы порошка имеют большое количество пор, вследствие чего удельная поверхность составляет около 100 м²/г. Никель Ренея [пирофорен](#) Представляет собой серый высокодисперсный порошок (размер частиц обычно 400—800 нм), содержащий, помимо никеля, некоторое количество алюминия (до 15 масс.%) и насыщенный водородом (до 33 ат.%). Частицы порошка имеют большое количество пор, вследствие чего удельная поверхность составляет около 100 м²/г. Никель Ренея пирофорен, то есть самовоспламеняется на воздухе при комнатной температуре, поэтому его хранят под слоем [воды](#), спирта либо бензина.

Никель Ренея широко применяется как катализатор разнообразных процессов [гидрирования](#) Никель Ренея широко применяется как катализатор разнообразных процессов гидрирования или [восстановления](#) Никель Ренея широко применяется как катализатор разнообразных процессов гидрирования или восстановления водородом органических соединений (например, гидрирования [аренов](#) Никель Ренея широко применяется как катализатор разнообразных процессов



Реакторы гидрирования бензола до циклогексана

A) Р-р с суспендированным катализатором (**никель Ренея**) – отвод тепла за счет испарения циклогексана и циркуляции реакционной массы через выносной холодильник

Б) Р-р колонного типа с неподвижным катализатором – отвод тепла за счет подачи охлажденного водорода и циркуляции части циклогексана

В) Р-р трубчатого типа – непрерывный отвод тепла за счет испарения воды в межтрубном пространстве

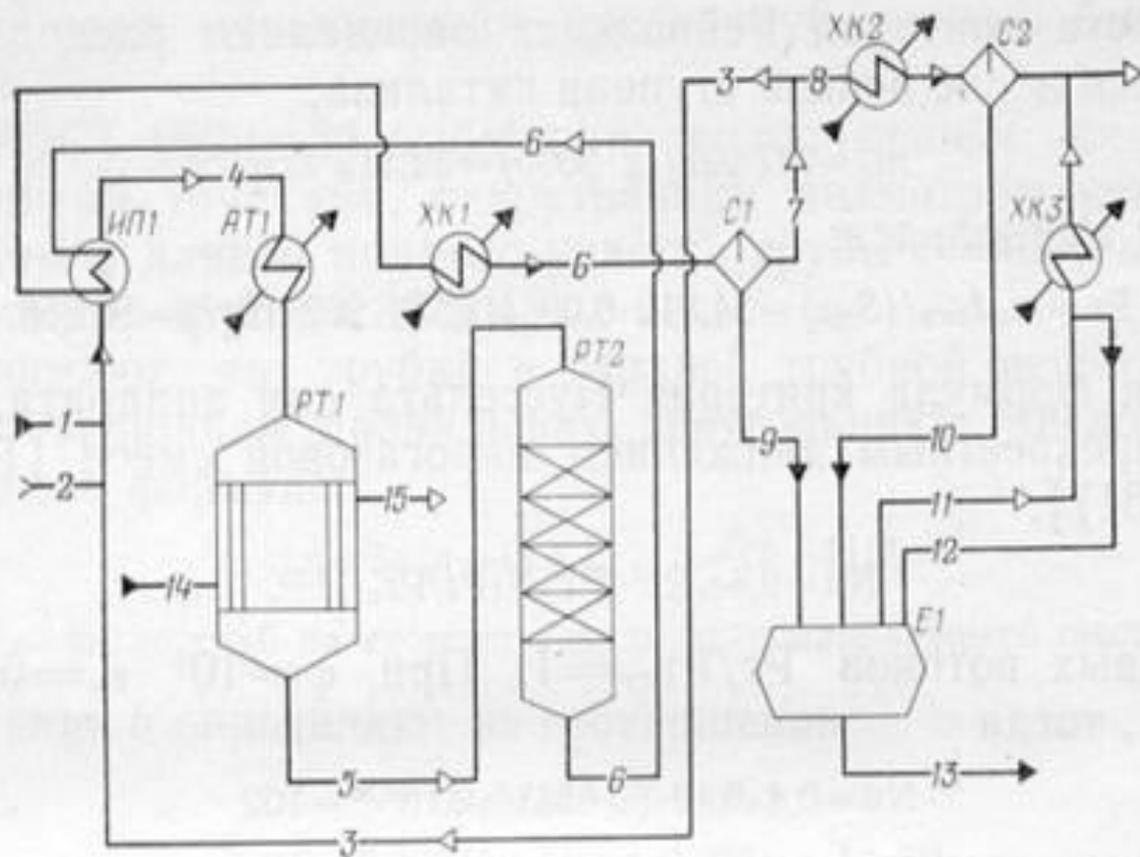


Рис. 13. Схема потоков процесса получения циклогексана:

1 — бензол; 2 — азотоводородная смесь; 3 — циркуляционный газ; 4—7 — газовая смесь; 8 — продувочные газы; 9, 10, 12 — циклогексан; 11 — танковые газы; 13 — готовый продукт; 14 — конденсат; 15 — водяной пар;

ИП1 — испаритель бензола; АТ1 — подогреватель; РТ1, РТ2 — реакторы; ХК1—ХК3 — холодильники-конденсаторы; С1, С2 — сепараторы; Е1 — сборник циклогексана