

# Продукты органического синтеза и их применение

---

Лекция 1

# Сырьевая база промышленной органической химии. Области применения органических веществ.

Сырьевая база промышленности органического синтеза :

- сырье растительного и животного происхождения
- твердые горючие ископаемые
- нефть и природный газ

## 1. Сырье растительного и животного происхождения

### 1.1 Жиры и масла, которые состоят из смешанных триглицеридов жирных кислот

Известно более 1300 различных природных жиров, которые по происхождению делят на животные и растительные (масла), отличающихся друг от друга составом и физико-химическими свойствами.

*Жиры растительные* подразделяются на твердые (не содержащие летучих кислот – масло какао и содержащие летучие кислоты – кокосовое масло) и жидкие (содержащие оксикислоты с разным количеством двойных связей, высыхающие с разной скоростью, – тунговое, льняное, маковое и другие масла). Растительные жиры используются в пищевой промышленности, в производстве пленкообразователей, для изготовления мыла, для жирования кож, изготовления лекарственных препаратов.

## 1.2 Лесохимическое и растительное сырье

Один из наиболее многотоннажных продуктов «химического использования» древесины – *древесная целлюлоза*.



### Химические продукты, получаемые из древесины

В процессе химической переработки древесины образуется ряд побочных продуктов: *сахаристые вещества* (пентозы, гексозы, ванилин), *смолы*, *терпены*, *скипидар*, *канифоль*, *талловое масло*, *дубильные вещества*, *эфирные масла* и др.

## 2. Углекислотное сырье

Твердые топлива, используемые как источник энергии и сырье для химического производства, подразделяются на топлива естественного происхождения – *природные* (торф, бурые и каменные угли, антрацит, горючие сланцы) и топлива искусственного происхождения – *синтетические* (каменноугольный, торфяной и нефтяной кокс, брикеты и угольная пыль).

превращение древесины в уголь протекает в следующем порядке: *дерево – торф – бурый уголь – каменный уголь – антрацит*.

Состав органической массы углей

Вид топлива	C, %	O + N, %	H, %
Дерево	50	44	6
Торф	55–64	39–35	5–7
Бурый уголь	60–75	34–17	4–8
Каменный уголь	78–90	19–4	4–6
Антрацит	94–98	3–1	1–3
Графит	100	–	–

## *каменные угли различной природы.*

В состав органической части каменных углей входят битумы, гуминовые кислоты и остаточный уголь

Важнейшими характеристиками каменных углей являются: зольность, влажность, сернистость, выход летучих веществ, коксуемость.

### Технологическая классификация углей

Марка угля		Выход летучих веществ, %	Толщина пластического слоя, мм
Наименование	Обозначение		
Длиннопламенный	Д	42	–
Газовый	Г	35	6–15
Жирный	Ж	35–27	13–20
Коксовый	К	27–18	14–20
Отощенный спекающ.	ОС	22–14	6–13
Тощий	Т	17–19	–
Антрацит	А	9	–

## Процессы переработки твердого топлива – пиролиз, гидрогенизация, газификация.

### Различают:

- низкотемпературный пиролиз (*полукоксование при 500-580 °С*), используемый для получения искусственного жидкого (смола, полукокс) и газообразного (горючий газ) топлива
- высокотемпературный пиролиз (*коксование при 900-1200 °С*), проводимый с целью получения кокса, горючих газов и сырья для химической промышленности.

*прямой коксовый газ (ПКГ)* - сложная смесь газообразных и парообразных при температуре коксования веществ различной природы

Основные компоненты ПКГ

Вещество	Содержание, г/м <sup>3</sup>
Пары воды (пирогенетической и влаги шихты)	250–450
Каменноугольная смола (пары)	80–150
Ароматические углеводороды	30–40
Аммиак	8–13
Нафталин	до 10
Сероводород	6–40
Цианистый водород	0,5–2,5

*Гидрогенизация (гидрирование) твердого топлива – деструктивный каталитический процесс, протекающий при температуре 400–560 °С под давлением водорода 20–70 МПа. В качестве катализаторов используют контактные массы на основе соединений молибдена, никеля или железа с различными активаторами (например,  $\text{MoO}_3 + \text{NiS}$  – катализатор;  $\text{CaO} + \text{BaO}$  – активатор;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – носитель).*

Метод гидрогенизации обеспечивает получение около 75 % сырой нефти, в отличие от сухой перегонки каменного угля, которая дает лишь 8–10 % смолы от веса взятого угля. Выход жидких и газообразных продуктов гидрирования твердого топлива существенно зависит от содержания в нем летучих веществ, т. е. от степени его углефикации. Угли с высокой степенью углефикации (антрацит, тощие угли) не могут быть использованы в качестве сырья для гидрогенизации. Из топлив для этой цели пригодны бурые или каменные угли с отношением водород/углерод не ниже 0,06 и содержанием золы не более 0,13 мас. дол.

*Газификацией твердого топлива* (ГТТ) - процесс превращения органической части топлива в горючие газы путем воздействия на него окислителей. ГТТ это негетерогенный некаталитический процесс. Он включает последовательные стадии диффузии газообразного окислителя, массопередачи и химических реакций неполного окисления.

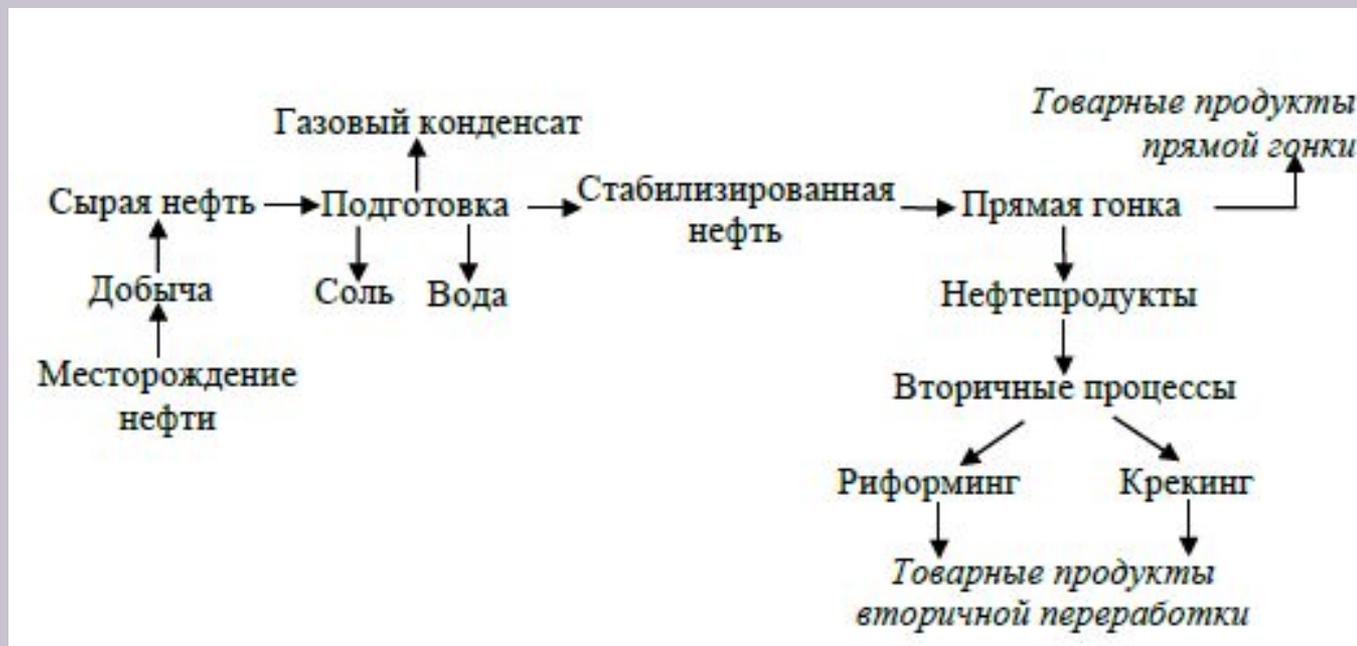
Технологическая схема и режим процесса ГТТ зависят от состава генераторного газа и назначения газогенераторной установки. В настоящее время в мире эксплуатируются сотни промышленных стационарных газогенераторных установок, которые конструктивно классифицируются по следующим признакам: *по состоянию топлива в реакторе* (с топливом в стационарном слое, с топливом в кипящем слое, с топливом во взвешенном состоянии) и *по принципу подвода тепла в реактор* (автотермические с использованием теплоты сгорания части газифицируемого топлива и автотермические с использованием внешнего тепла, в том числе энергии атомных реакторов).

Прогрессивным направлением в ГТТ стали процессы плазмохимической переработки углей. *Плазмохимические процессы в угольной промышленности* – это экологически чистые технологии, используемые для получения из каменного угля синтез-газа, восстановительных газов, ацетилена и других продуктов

### 3. Нефтехимическое сырье

**Сырая нефть и ее характеристики.** Большинство нефтей - это маслянистые жидкости от темно-коричневого до темно-бурого цвета, который зависит от содержания в них окрашенных смолистых веществ. Плотность нефтей составляет 0,82-0,90 т/м<sup>3</sup>, температура затвердевания лежит в пределах от минус 20 °С до плюс 20 °С. Вязкость нефтей значительно выше вязкости воды. Элементный состав нефтей: углерод 84-87 %, водород 12-14 %, сера 0,1-5 %, кислород и азот (в сумме) до 1,0 %.

В нефти различают *углеводородную часть* (углеводороды: парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафтено-ароматические, нафтено-ароматические, ароматические), *неуглеводородную часть* (кислородные соединения: фенолы, нафтеновые кислоты, гетероциклы; азотистые: производные пиридина и хинолина, амины; сернистые: тиофен, тиоспирты и тиоэфиры; минеральные примеси).



**Общая схема переработки нефти**

**Подготовка** извлеченной из недр нефти заключается в удалении из нее механических примесей, растворенных солей, воды и стабилизации по составу. Эти операции проводят как непосредственно на нефтяных промыслах, так и на нефтеперерабатывающих заводах.

**Первичная переработка нефти** заключается в разделении ее на отдельные фракции (дистилляты), каждая из которых представляет смесь углеводородов. Первичная переработка является физическим процессом и не затрагивает химической природы и строения, содержащихся в нефти соединений. Важнейшим из первичных процессов является *прямая гонка нефти*.

Продуктами прямой гонки на атмосферных установках являются моторные топлива (бензин, авиационный керосин), дизельное топливо и значительное количество остатка - мазута. На атмосферно-вакуумных установках - бензин, керосин, дизельное топливо, мазут, смазочные масла, гудрон.

**Вторичная нефтепереработка** представляет собой химические процессы, сопровождающиеся деструктивными превращениями содержащихся в нефтепродуктах углеводородов. Вторичные процессы нефтепереработки весьма многообразны. Они подразделяются: *по состоянию перерабатываемого сырья* - жидкофазные и газофазные процессы, *по условиям протекания* - термические и каталитические процессы; *по назначению* - крекинг, риформинг, алкилирование, полимеризация, изомеризация.



**Риформинг** - процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, водорода или бензина с повышенным содержанием ароматических углеводородов. Процесс риформинга основывается на изменении молекулярной структуры углеводородов и проводится в присутствии катализаторов (высокой активностью и селективностью обладают полиметаллические катализаторы, содержащие платину, кадмий и рений).

## 4. Газохимическое сырье

Природным газом называют газ, состоящий главным образом из естественной смеси углеводородов различного состава и строения, добытый из подземных месторождений с глубины от 0,1 до 5 км. Чаще всего встречаются газы трех типов:

- *Природные газы*, месторождения которых не связаны с месторождениями нефти; состоят преимущественно из метана с незначительным содержанием других низших алканов, оксида углерода и азота.
- *Попутные газы*, которые растворены в нефти и выделяются при понижении давления в процессе извлечения нефти из скважины или находятся над скоплениями ее в виде «газовой шапки»; попутные газы содержат значительное количество алканов от этана до пентана и выше, при относительно низком содержании метана.
- *Газы газоконденсатных месторождений*, обогащенные жидкими легкокипящими углеводородами, которые отделяются от газа при снижении давления в виде жидкой фазы-конденсата. По составу занимают промежуточное место.

Состав газов природного происхождения (% об.)

Вид газа	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , He
Природный	98,9	0,3	0,2	0,1	–	0,5
Попутный	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8	–
Газоконденсатный	84,7	4,6	1,6	0,8	1,9	6,4

## Методы разделения природного газа:

*Низкотемпературная конденсация*, при которой газ в результате охлаждения превращается в двухфазную систему, механически затем разделяемую на жидкость и газ. В качестве охлаждающих агентов используются вода, жидкий аммиак и сжиженные этан и пропан. В некоторых случаях конденсация сочетается со сжатием газа, что способствует сжижению тяжелокипящих компонентов разделяемого газа.

*Абсорбция* - процесс, в котором отдельные компоненты газа извлекаются из него при охлаждении жидкими углеводородами с последующей десорбцией полученных растворов в отпарной колонне-десорбере. Для уменьшения потерь абсорбента в виде паров с газом применяют двухступенчатую абсорбцию: в качестве основного абсорбента используется бензин, а выходящий после первой ступени абсорбции газ дополнительно промывается тяжело кипящим газойлем, который извлекает из газа бензин.

*Низкотемпературная ректификация*, при которой предварительно охлажденный газ в смеси с образовавшимся конденсатом разделяется под давлением в ректификационной колонне. Обычно ректификация завершает процесс разделения газообразного топлива и применяется для получения индивидуальных углеводородов высокой чистоты.

## Методы переработки природного газа:

пиролиз, конверсия, окисление, гидрирование и дегидрирование, гидратация, алкилирование, сульфирование, нитрование, хлорирование, карбонилирование и др