



Обзор основных источников сырья промышленной органической химии

Углекислотное сырье

1. Состав и классификация каменных углей
2. Основные методы переработки каменного угля

Состав органической массы некоторых видов топлива по процентному содержанию в ней углерода, кислорода, азота и водорода изменяются следующим образом:

Вид топлива	С, %	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	-	-

Степень углефикации ископаемых твердых топлив

Топливо	Торф	Бурые угли	Каменные угли	Антрацит
Степень углефикации, % мас.	58–62	67–75	76–92	93–96

Важнейшие характеристиками каменных углей:

1. Зольность.
2. Влажность
3. Сернистость
4. Выход летучих веществ
5. 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	–

По назначению и условиям процессы переработки твердого топлива подразделяются на три типа:

- Пиролиз (сухая перегонка)
- Газификация
- Гидрогенизация.

ПИРОЛИЗ (СУХАЯ ПЕРЕГОНКА)

называется процесс нагревания твердого топлива без доступа воздуха с целью получения из него твердых, жидких и газообразных продуктов различного назначения

Полукоксование проводят при 500 – 580 С с целью получения искусственного жидкого и газообразного топлива транспортабельного и более ценного, чем исходное твердое топливо.

Продуктами полукоксования являются:

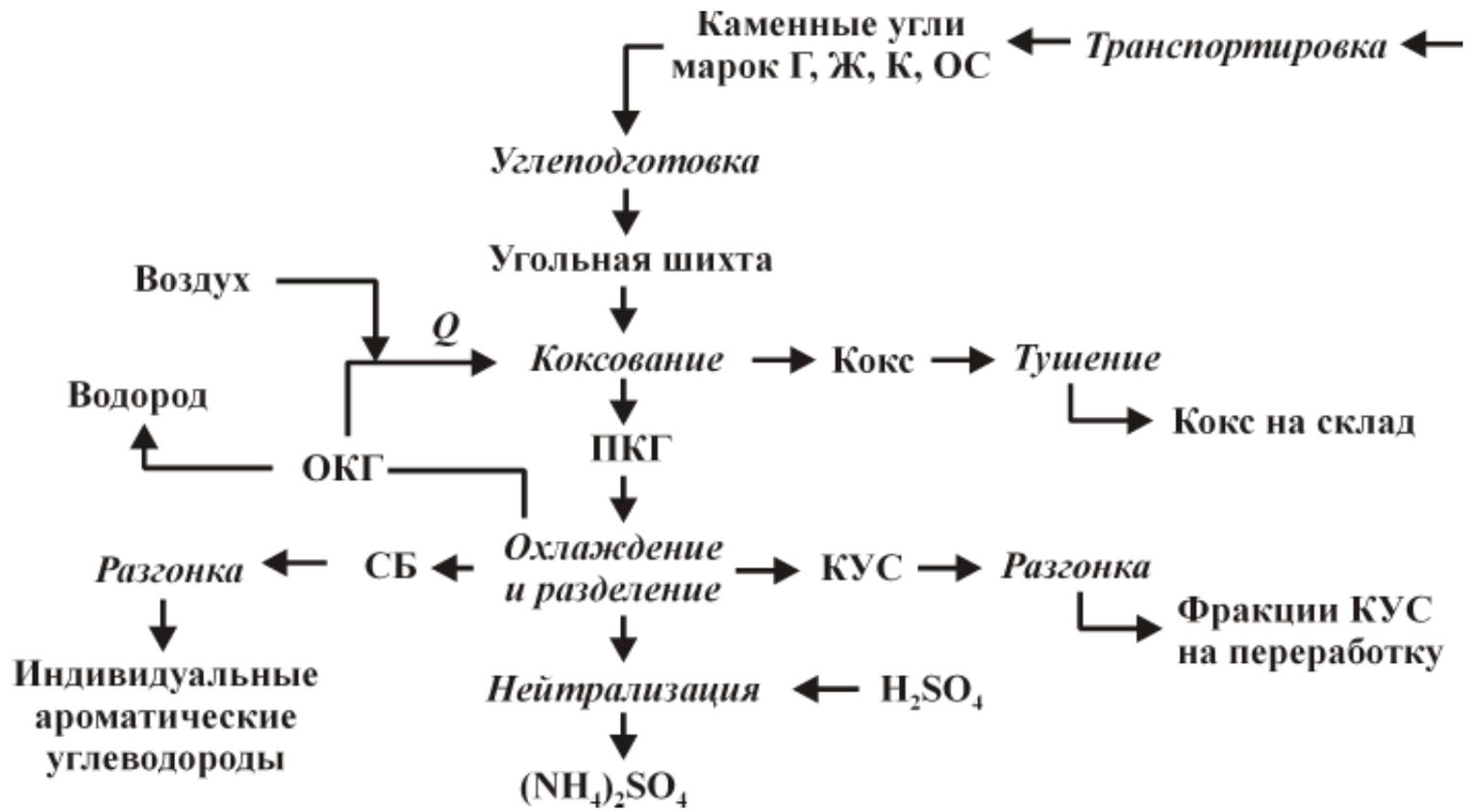
- горючий газ, используемый в качестве топлива с высокой теплотой сгорания и сырья для органического синтеза;
- смола, служащая источником получения моторных топлив, растворителей и мономеров;
- полукокс, используемый как местное топливо и добавка к шихте для коксования.

Коксованием называется разновидность сухой перегонки (пиролиза) каменного угля, проводимая при 900 – 1200 °С с целью получения кокса, горючих газов и сырья для химической промышленности.

Существует два типа коксохимических предприятий:

- заводы с полным циклом коксохимического производства, размещаемые отдельно от металлургических предприятий;
- коксохимические цеха (производства), входящие в состав металлургических комбинатов, и размещаемые на одной площадке с ними

Общая схема коксохимического производства



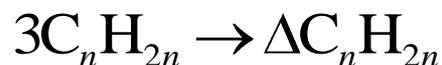
В процессе первичных превращений из угольной шихты выделяются первичный газ и пары первичной смолы и образуется кокс.

К вторичным реакциям, которые протекают при контакте выделившихся первичного газа и первичной смолы с нагретой стенкой печи, относятся:

- реакции крекинга алканов:



- реакции полимеризации алкенов:



- реакции дегидрогенизации нафтенов:



- реакции конденсации ароматических углеводородов, например:



- реакции образования карбенов с последующим превращением их в полукокс и кокс.

Последовательность процессов, протекающих в шихте при повышении температуры в печи, может быть представлена в следующем виде:

250 С Отщепление H_2O , CO , CO_2 , H_2 .

300 С Начало выделения КУС, выделение пирогенетической воды.

350 – 500 С Пластификация угольной шихты.

500 – 550 С Разложение органической части угля с выделением первичного газа и паров первичной смолы, спекание твердого остатка с образованием полукокса.

600 – 700 С Разложение полукокса и полное выделение летучих веществ.

700 С Упрочнение твердой массы и образование кокса.

Основные компоненты ПКГ

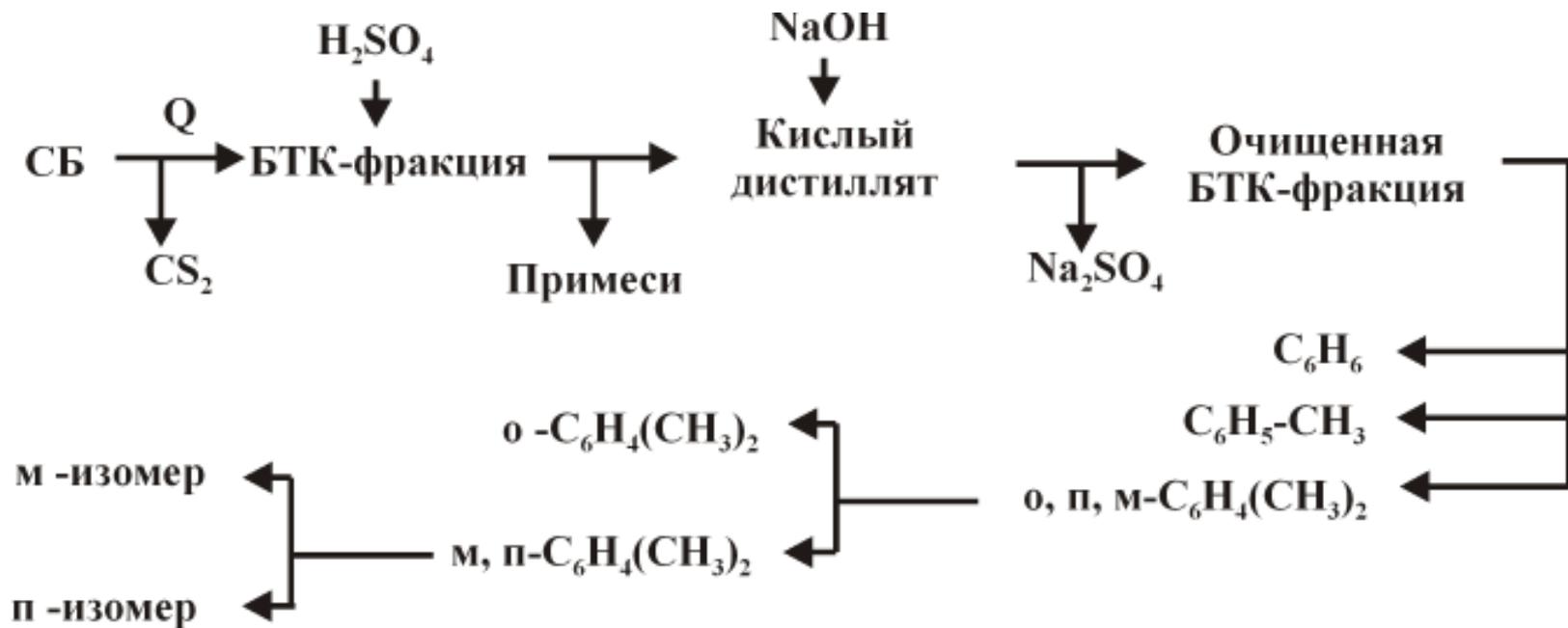
Вещество	Содержание, г/м ³
Пары воды (пирогенетической и влаги шихты)	250 – 450
Каменноугольная смола (пары)	80 – 150
Ароматические углеводороды	30 – 40
Аммиак	8 – 13
Нафталин	до 10
Сероводород	6 – 40
Цианистый водород	0.5 – 2.5



Состав сырого бензола

Класс соединений	Важнейшие представители	Содержание, % мас.
Ароматические углеводороды	Бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, триметилбензол	80 – 95
Непредельные соединения	Стирол, циклопентен, циклогексен, инден, кумарон	5 – 15
Сернистые соединения	Сероводород, сероуглерод, тиофен, метилтиофен, диметилтиофен	0.2 – 2
Алканы и циклоалканы	Циклопентан, метилциклопентан, циклогексан, гексан, гептан	0.3 – 2

Принципиальная схема переработки СБ



ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ КУС

Вещество	Содерж.% мас.	Вещество	Содерж.% мас.
Нафталин	8 – 12	Флуорантен	2.2 – 3.3
Гомологи нафталина	3.7	Пирен	1.2 – 2.1
Флуорен	1.2 – 2	Хризен	2
Фенантрен	4 – 5	Дифенил	0.2 – 0.4
Антрацен	1 – 1.3	Хинолин и гомологи	2 – 3
Карбазол	1.2 – 1.5	Аценафтен	1.4 – 1.8
Оксибензол	0.2 – 0.5	Дифениленоксид	0.6 – 0.8
Крезолы	0.6 – 1.2	Пиридин и гомологи	0.5 – 1.5

Выход фракций при разгонке КУС

Название фракции	Интервал отбора, °С	Выход, % от КУС
Легкая	170	0.5 – 1
Фенольная	170 – 210	2 – 4
Нафталиновая	210 – 230	9 – 12
Поглотительная	230 – 270	7 – 10
Антраценовая	270 – 360	19 – 25
Пек	360	55 – 60

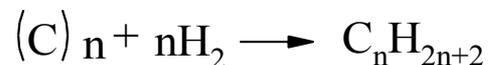
Общая схема переработки фракций КУС



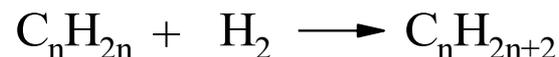
ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ (ГИДРИРОВАНИЕ)

называется процесс превращения органической части топлива в жидкие продукты, обогащенные водородом и используемые как жидкое топливо.

- деструкции и деполимеризации высокомолекулярных структур угля



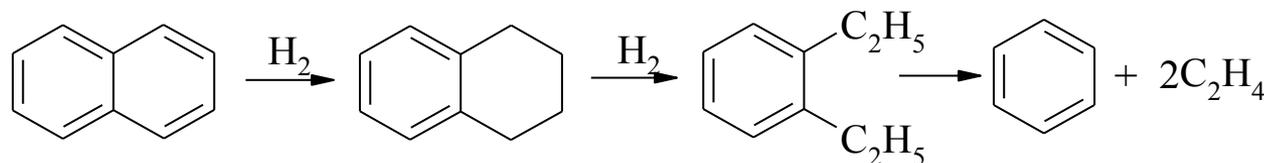
- гидрирования образовавшихся алкенов



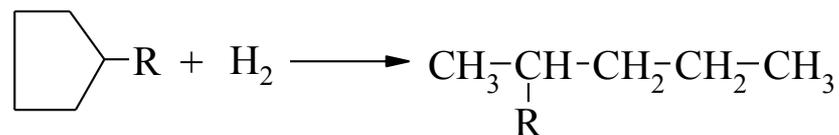
- деструкции высших алканов с последующим гидрированием алкенов и образованием алканов меньшей молекулярной массы

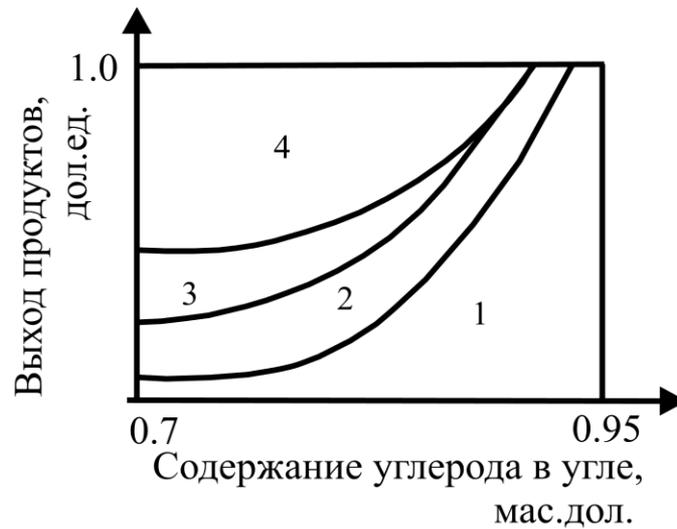


- гидрирования конденсированных ароматических систем с последующим разрывом цикла и деалкилированием



- раскрытия пятичленных циклов с образованием изоалканов





Зависимость выхода жидких и газообразных продуктов от
углефикации сырья

1 – нерастворимый остаток, 2 – пек, 3 – пирогенетическая вода, 4 – жидкие продукты и газ

ГАЗИФИКАЦИЯ

называется процесс превращения органической части топлива в горючие газы путем воздействия на него окислителей

Промышленные стационарные газогенераторные установки

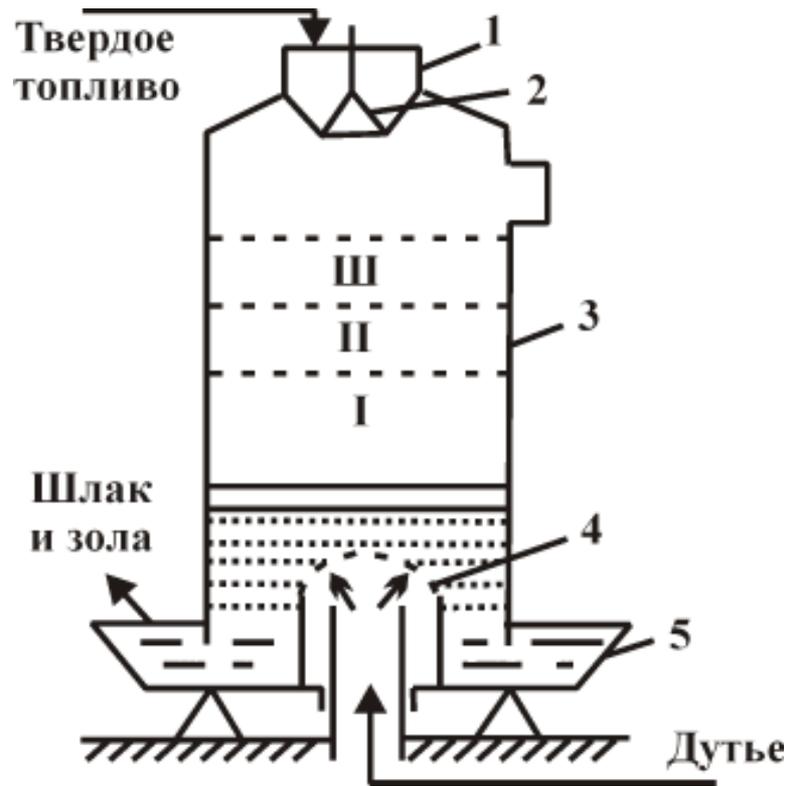
конструктивно классифицируются по следующим признакам:

а) по состоянию топлива в реакторе:

- с топливом в стационарном слое,
- с топливом в кипящем слое,
- с топливом во взвешенном состоянии;

б) по принципу подвода тепла в реактор:

- автотермические с использованием теплоты сгорания части газифицируемого топлива,
- автотермические с использованием внешнего тепла, в том числе, энергии атомных реакторов.



Газогенератор:

1– загрузочная коробочка, 2– конусный затвор, 3– шахта, 4– колосниковая решетка, 5– чаша. I– зона газификации, II– зона сухой перегонки, III– зона сушки топлива

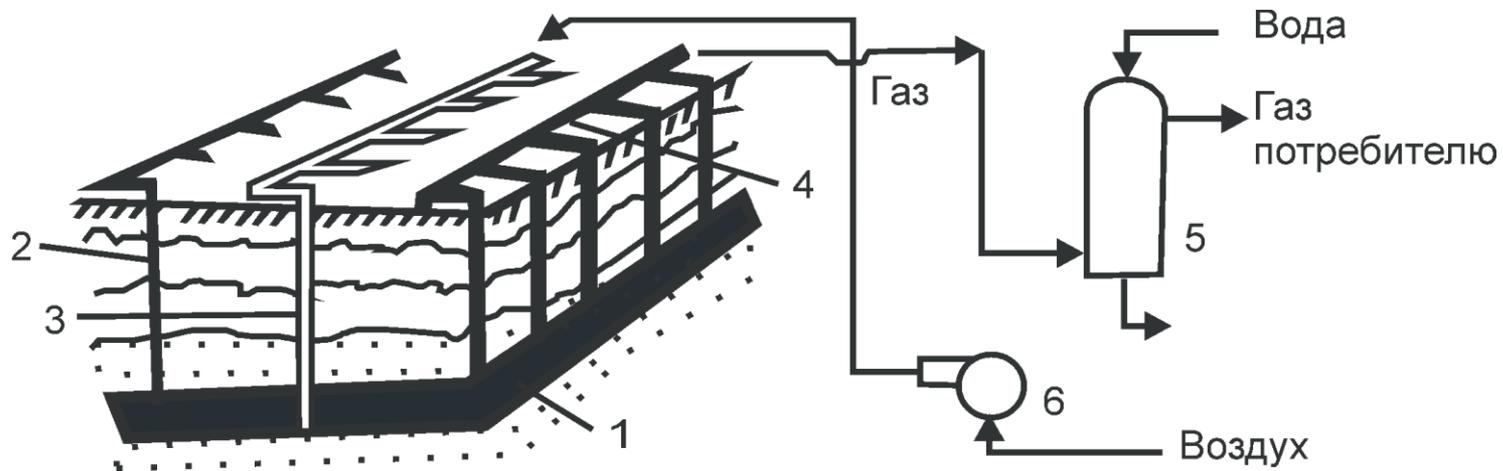


Схема подземной газификации угля (ПГУ):

1– угольный пласт, 2– газоотводящие скважины, 3– дутьевые скважины, 4– огневой (реакционный) канал, 5– скруббер для очистки газа, 6– воздуходувка

Энерготехнологическая схема использования каменного угля

