

Spis treści

Przedmowa / 13

I. Wstęp / 15

- A. Zakres pojęcia „Technologia podstawowych syntez organicznych” / 15
- B. Rys historyczny przemysłu syntez organicznych / 17
- C. Ogólne problemy i uwarunkowania rozwoju przemysłu syntez organicznych / 22
 - 1. Energetyczne uwarunkowania bazy surowcowej przemysłu syntez organicznych / 22
 - a. Surowce energochemiczne w przemyśle chemicznym / 22
 - b. Zmiany struktury zużycia energii pierwotnej / 24
 - c. Struktura energochłonności procesów syntezy organicznej / 27
 - 2. Systemy zintegrowane w przemyśle chemicznym / 30
 - 3. Nowa generacja procesów syntezy organicznej / 36
 - 4. Ograniczenia ekologiczne / 39
 - 5. Uwarunkowania lokalne rozwoju przemysłu syntez organicznych / 43

II. Surowce naturalne dla przemysłu syntez organicznych / 46

- A. Wybrane problemy terminologii / 46
- B. Wybrane podstawowe zagadnienia z zakresu geochemii złóż ropy naftowej i gazu ziemnego / 48
 - 1. Wprowadzenie / 48
 - 2. Organiczna teoria powstawania ropy naftowej i gazu ziemnego / 49
 - 3. Różnice i podobieństwa składu chemicznego organizmów żywych i substancji organicznej skał osadowych / 53
 - a. Wybrane informacje o składzie chemicznym organizmów żywych / 53
 - b. Skład i typy substancji organicznej skał osadowych / 59
 - 4. Stadia przemiany substancji organicznej skał osadowych w ropę naftową i gaz ziemny / 62
 - 5. Formowanie się złóż ropy naftowej i jej geochemiczna ewolucja / 70
 - a. Powstawanie złóż surowców węglowodorowych / 70
 - b. Geochemiczna ewolucja ropy naftowej / 75
 - c. Zasady oceny i klasyfikacji zasobów złożowych ropy naftowej i gazu ziemnego / 77

C. Gaz ziemny / 79

1. Skład i klasyfikacja gazów ziemnych / 79
2. Zasoby i wydobycie gazu ziemnego / 83
3. Regiony wydobycia i międzynarodowy handel gazem ziemnym / 85
4. Gaz płynny / 89

D. Ropa naftowa / 90

1. Skład chemiczny i klasyfikacja rop naftowych / 90
2. Zasoby i wydobycie ropy / 94
3. Łupki bitumiczne / 95
 - a. Charakterystyka i zasoby łupków bitumicznych / 95
 - b. Otrzymywanie oleju łupkowego z łupków bitumicznych / 98

E. Węgiel kamienny i brunatny / 99

1. Stadia uwęglania a skład i struktura paliw stałych / 99
 - a. Ogólna systematyka węgla / 99
 - b. Pochodzenie węgla humusowych / 100
 - c. Informacje ogólne o budowie węgla / 103
2. Zasoby i wydobycie węgla / 105

F. Biomasa jako surowiec — perspektywy i ograniczenia / 106

1. Wprowadzenie / 106
2. Produkty naturalne (z biomasy) jako źródło surowców do syntez chemicznych / 107
 - a. Tłuszcze i oleje / 107
 - b. Drewno / 108
 - c. Węglowodany / 110
 - d. Lateks z drzew kauczukowych / 111
3. Problemy rozwoju produkcji etanolu fermentacyjnego / 111

III. Wytwarzanie i wyodrębnianie węglowodorowych surowców do syntez organicznych / 113**A. Procesy oczyszczania i rozdzielania gazu ziemnego / 113**

1. Typy i zadania procesów przygotowania gazu ziemnego do transportu i przeróbki / 113
2. Ogólne problemy wyboru schematów technologicznych zakładów oczyszczania i rozdzielania gazu ziemnego / 118
3. Oczyszczanie gazu ziemnego i gazów przemysłowych z siarkowodoru i dwutlenku węgla / 121
 - a. Wprowadzenie / 121
 - b. Usuwanie H_2S i CO_2 przez absorpcję z reakcją chemiczną / 122Procesy etanoloaminowe / 122
Oczyszczanie diglikoloaminą (proces *Ekonamin*) / 124
Absorpcja w gorących roztworach soli alkalicznych / 125
 - c. Usuwanie H_2S i CO_2 przez absorpcję fizyczną. Proces *Rectisol* / 126
 - d. Proces *Sulfinol* / 130
 - e. Procesy łączące absorpcję siarkowodoru z jego utlenianiem do siarki / 131
 - f. Odsiarczanie gazu metodą adsorpcji na sitach molekularnych / 134

4. Osuszanie gazów węglowodorowych / 137
 - a. Wprowadzenie / 137
 - b. Osuszanie gazów metodą absorpcji w roztworach glikoli etylenowych / 139
 - c. Osuszanie adsorpcyjne / 141
 5. Odgazolinowanie gazu ziemnego i stabilizacja ciekłych frakcji węglowodorowych / 143
 - a. Wprowadzenie / 143
 - b. Odgazolinowanie gazu ziemnego metodą absorpcyjną / 144
 - c. Odgazolinowanie metodą niskotemperaturowej kondensacji i rektyfikacji / 147
 - d. Stabilizacja benzyn / 149
 6. Rozdzielanie gazowych frakcji węglowodorowych otrzymanych z gazów ziemnych / 150
- B. Wytwarzanie surowców węglowodorowych w procesach przemysłu rafineryjno-petrochemicznego / 152**
1. Wprowadzenie / 152
 2. Pierwotna przeróbka ropy naftowej / 153
 - a. Przygotowanie ropy do przeróbki (osuszanie i odsalanie) / 153
 - b. Instalacje destylacji rurowo-wieżowej (DRW) / 155
Wprowadzenie / 155
Aparatura instalacji DRW / 157
Schemat technologiczny i parametry pracy dwustopniowej instalacji DRW / 159
Ogólne zasady eksploatacji instalacji DRW / 162
Kompleksowa instalacja DRW / 163
 - c. Kierunki dalszej przeróbki produktów DRW / 165
 - d. Problemy głębokości przeróbki ropy i wyboru schematu technologicznego rafinerii / 166
 3. Procesy termiczne w przeróbce ropy naftowej / 173
 - a. Rodzaje procesów termicznej przeróbki surowców węglowodorowych / 173
 - b. Podstawy termodynamiki termicznego rozkładu węglowodorów / 175
 - c. Energia wiązań C—C i C—H / 181
 - d. Mechanizm reakcji przebiegających w procesach krakingu termicznego i pirolizy / 185
Wprowadzenie. Typy mechanizmu dysocjacji wiązań / 185
Radnikowo-łańcuchowy mechanizm reakcji termicznego rozkładu węglowodorów / 187
Reakcje wtórne / 191
 - e. Procesy termiczne w przeróbce pozostałości naftowych / 192
 4. Przemysłowe procesy pirolizy olefinowej / 195
 - a. Metody i wielkość produkcji olefin oraz ich znaczenie jako surowców do syntez / 195
 - b. Problemy wyboru surowców pirolizy / 200
 - c. Wpływ parametrów na przebieg pirolizy węglowodorów / 202
Wprowadzenie. Pojęcia podstawowe / 202
Rodzaj i skład surowców / 205
Temperatura / 208

- Czas przebywania w przestrzeni reakcyjnej / 211
- Ostrość reżimu pirolizy / 213
- Ciśnienie cząstkowe węglowodorów / 216
- d. Wybrane problemy aparaturowe pirolizy / 217
- Piece pirolityczne / 217
- Wymienniki gwałtownego chłodzenia / 223
- e. Schemat przemysłowej instalacji pirolizy / 226
- f. Oczyszczanie i rozdzielanie gazów pirolitycznych / 229
- Wprowadzenie / 229
- Instalacje chłodnicze (tzw. cykle etylenowy i propylenowy) / 230
- Przygotowanie gazu pirolitycznego do rozdzielania / 232
- Właściwe rozdzielanie gazu pirolitycznego / 235
- Rozdzielanie frakcji C_4 / 241
- g. Przeróbka ciekłych produktów pirolizy / 244
- Kierunki wykorzystania ciekłych produktów pirolizy / 244
- Proces selektywnej (jednostopniowej) hydrrafinacji benzyn pirolitycznych / 247
- Dwustopniowa hydrrafinacja benzyny pirolitycznej / 249
- h. Postęp technologiczny w procesie pirolizy w piecach rurowych / 250
- i. Technologie pirolizy olefinowej z bezpośrednim doprowadzeniem ciepła / 253
- 5. Wybrane katalityczne procesy rozkładowe przemysłu rafineryjno-petrochemicznego / 254
 - a. Wytwarzanie olefin i butadienu metodą katalitycznego odwodornienia parafin / 254
 - Wprowadzenie / 254
 - Perspektywy rozwoju procesów produkcji olefin metodą odwodorniania parafin / 254
 - Proces *Catofin* (Houdry) / 256
 - Proces *Oleflex* (UOP) / 258
 - b. Katalityczny reforming benzyn / 259
 - Zasada i cel procesu / 259
 - Chemizm procesu / 261
 - Przygotowanie surowca do reformingu / 266
 - Przebieg i parametry klasycznego procesu reformingu benzyn / 267
 - Zalety bi- i polimetalicznych katalizatorów reformingu / 270
 - Niskociśnieniowe instalacje reformingu z cykliczną regeneracją katalizatora / 273
 - Instalacje reformingu z ciągłą cyrkulacją i regeneracją katalizatora / 275
 - Proces *Aromizing* / 278
 - c. Katalityczny kraking destylatów olejowych i pozostałości naftowych / 281
 - Wprowadzenie / 281
 - Chemizm i katalizatory procesu / 281
 - Przebieg procesu przemysłowego / 284
 - Kierunki rozwoju procesu krakingu katalitycznego / 288
 - d. Hydrokraking destylatów próżniowych i pozostałości / 289
 - Ogólne informacje o procesie / 289
 - Surowce i produkty procesu / 290
 - Powiązania procesu hydrokrakingu z innymi procesami rafineryjnymi / 291
- 6. Wytwarzanie węglowodorów aromatycznych metodami hydrodealkilowania, izomeryzacji i dysproporcjonowania / 292
 - a. Znaczenie i metody produkcji węglowodorów aromatycznych / 292
 - b. Hydrodealkilowanie węglowodorów alkiloaromatycznych / 295

- Chemizm procesu / 295
- Informacja ogólna o procesach przemysłowych / 297
- Produkcja benzenu metodą hydrodealkilowania toluenu / 297
- Hydrodealkilowanie benzyn pirolitycznych (proces *Pyrotol*) / 302
- Produkcja naftalenu petrochemicznego / 304
- c. Izomeryzacja węglowodorów alkiloaromatycznych C_8 / 306
- Wprowadzenie. Chemizm procesu / 306
- Procesy przemysłowe / 307
- d. Dysproporcjonowanie i transalkilowanie węglowodorów alkiloaromatycznych / 310
- e. Wydzielanie węglowodorów aromatycznych C_6 — C_8 z reformatów i innych frakcji naftowych / 312
- Wprowadzenie / 312
- Ekstrakcyjne wydzielanie węglowodorów aromatycznych z reformatu / 315
- Wydzielanie o-ksylenu i etylobenzenu z ksylenu technicznego / 319
- Wydzielanie p-ksylenu metodą krystalizacji / 321
- Metody selektywnego wydzielania p-ksylenu / 325
- f. Potencjalne źródła węglowodorów aromatycznych C_9 — C_{10} / 326
- 7. Wydzielanie węglowodorów *n*-parafinowych z frakcji naftowych / 327
 - a. Znaczenie produkcji *n*-parafin jako surowców do syntez organicznych / 327
 - b. Wydzielanie ciekłych *n*-parafin metodą adsorpcji na sitach molekularnych / 329
- Proces *Parex* / 329
- Proces *Molex* / 334
- Oczyszczanie wydzielonych frakcji *n*-parafin / 337
- c. Odparafinowanie produktów naftowych / 338
- Rodzaje stałych węglowodorów (wosków) naftowych / 338
- Cel i metody odparafinowania destylatów naftowych / 339
- Odparafinowanie metodą karbamidową / 340
- C. Wytwarzanie acetylenu / 343
 - 1. Acetylen jako surowiec do syntez / 343
 - 2. Wytwarzanie acetylenu z karbidu / 345
 - a. Wprowadzenie / 345
 - b. Produkcja acetylenu z karbidu metodą suchą / 347
 - 3. Wytwarzanie acetylenu z węglowodorów / 348
 - a. Wprowadzenie / 348
 - b. Piroliza acetylenowa w łuku elektrycznym / 350
 - c. Piroliza acetylenowa w piecach regeneracyjnych (proces *Wulffa*) / 352
 - d. Piroliza utleniająca węglowodorów / 353
 - Zasada i parametry pirolizy utleniającej / 353
 - Reaktory i procesy pirolizy utleniającej węglowodorów / 355
 - e. Piroliza w strumieniu przegrzanej pary wodnej / 359
 - f. Wydzielanie acetylenu z gazów pirolitycznych / 360
- D. Wytwarzanie surowców do syntez organicznych w przemyśle koksochemicznym / 362
 - 1. Koksowanie węgla kamiennego / 362
 - a. Wprowadzenie / 362
 - b. Parametry i przebieg procesu koksowania / 363
 - c. Chłodzenie i rozdzielanie surowego gazu koksowniczego / 367

2. Przeróbka surowego benzolu / 368
3. Przeróbka smoły węglowej / 369
 - a. Odwodnienie i destylacja smoły / 369
 - b. Przeróbka oleju karbolowego / 371
 - c. Przeróbka oleju naftalenowego / 374
 - d. Wykorzystanie oleju antracenowego / 375
- E. Zestawienie źródeł i metod wytwarzania wybranych węglowodorowych surowców do syntez / 376
- F. Wybrane problemy międzyzakładowego transportu i magazynowania surowców węglowodorowych / 379
 1. Wprowadzenie / 379
 - a. Istota koncepcji ośrodków petrochemicznych / 379
 - b. Rozwój podziemnego magazynowania produktów naftowych i surowców petrochemicznych / 380
 2. Międzyzakładowy transport i magazynowanie etylenu / 382
 - a. Sieci rurociągów etylenowych / 382
 - b. Specyfika rurociągowego transportu etylenu / 384
 - c. Podziemne magazynowanie etylenu w złożach soli / 385

IV. Wytwarzanie i oczyszczanie gazu syntezowego / 390

- A. Kierunki i perspektywy wykorzystania gazu syntezowego w przemyśle chemicznym i rafineryjnym / 390
 1. Gaz syntezowy jako surowiec do syntez / 390
 2. Znaczenie i metody produkcji wodoru / 395
- B. Wytwarzanie gazu syntezowego z surowców węglowodorowych / 397
 1. Konwersja węglowodorów lekkich z parą wodną / 397
 - a. Chemizm i parametry procesu / 397
 - b. Przebieg procesu przemysłowego / 400
Przygotowanie surowca / 400
Instalacja konwersji metanu z parą wodną / 402
Konwersja tlenku węgla z parą wodną / 407
 2. Utleniająca konwersja surowców węglowodorowych z parą wodną / 408
 - a. Chemizm i typy procesów utleniającej konwersji węglowodorów / 408
 - b. Utleniająca konwersja metanu z parą wodną / 409
 - c. Proces zgazowania pozostałości naftowych / 411
Zasada i znaczenie procesu / 411
Zgazowanie pozostałości naftowych metodą *Texaco* / 412
Proces *Shell* / 415
- C. Wytwarzanie gazu syntezowego metodą zgazowania węgla / 416
 1. Chemizm procesu zgazowania węgla / 416
 2. Przemysłowe procesy zgazowania węgla / 418
 - a. Wprowadzenie / 418
 - b. Przygotowanie wsadu węglowego i czynników zgazowujących / 424
 - c. Zgazowanie węgla metodą *Lurgi* / 425
 - d. Zgazowanie węgla w fazie fluidalnej (proces *Winklera*) / 429

- e. Przepływowe procesy zgazowania węgla / 430
 - Proces *Koppers-Totzek* / 430
 - Proces *Texaco* / 434
 - Proces *Krupp-Koppers* / 436
 - Proces *Saarberg-Otto* / 436
 - f. Odsiarczanie gazu syntezowego z procesów zgazowania węgla i pozostałości naftowych / 437
 - g. Różnice składów gazu z procesów zgazowania węgla lub pozostałości naftowych oraz z konwersji surowców węglowodorowych / 438
 - h. Przydatność różnych procesów zgazowania węgla w produkcji gazu syntezowego dla przemysłu chemicznego / 440
- D. Węgiel jako surowiec dla przemysłu chemicznego — perspektywy i ograniczenia / 442
- 1. Metody upłynniania węgla / 442
 - a. Pośrednie i bezpośrednie upłynnianie węgla / 442
 - b. Upłynnianie „pozorne” / 443
 - 2. Perspektywy procesów chemicznego przetwórstwa węgla / 444
 - a. Koksowanie i tzw. półkoksowanie / 444
 - b. Zgazowanie węgla / 446
 - 3. Ograniczoność roli węgla i dalsza dominująca rola surowców węglowodorowych w przemyśle chemicznym / 448
- Literatura / 450
- Skorowidz / 453