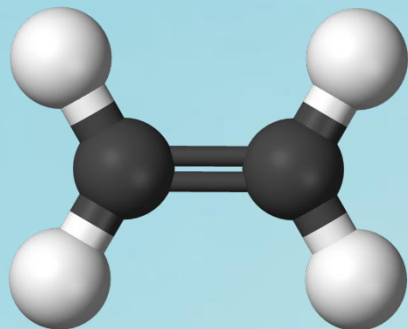


МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«КНИТУ»  
Кафедра ТООНС



Тема презентации:

# «Пиролиз. Современная мировая структура сырья»



# Актуальность

**Пиролиз** - это термическое разложение УВ, в ходе которого получают низшие олефины (этилен и пропилен).

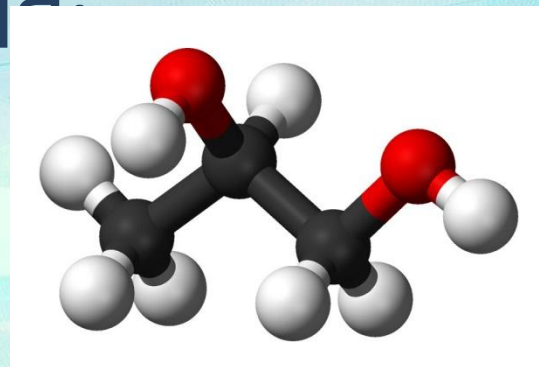
**Этилен** – важнейший мономер промышленного органического синтеза. На основе этилена осуществляется промышленное производство:

- ✓ полиэтилена низкого и высокого давл
- ✓ этанола;
- ✓ окиси этилена;
- ✓ этилбензола;
- ✓ ацетальдегида;
- ✓ хлорпроизводных и др.



**Пропилен** в больших количествах используется для получения

- ✓ изопропилбензола;
- ✓ полипропилена;
- ✓ изопропилового спирта;
- ✓ окиси пропилена;
- ✓ глицерина и др.

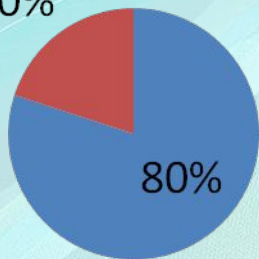


Наряду с производством этилена и пропилена, процесс пиролиза является основным источником дивинила, выделяемого из сопутствующей пиролизной С4 фракции и бензола, получаемого из жидких продуктов пиролиза

### Производство дивинила

■ Пиролиз ■ Другое

20%

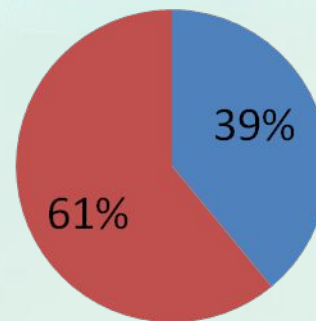


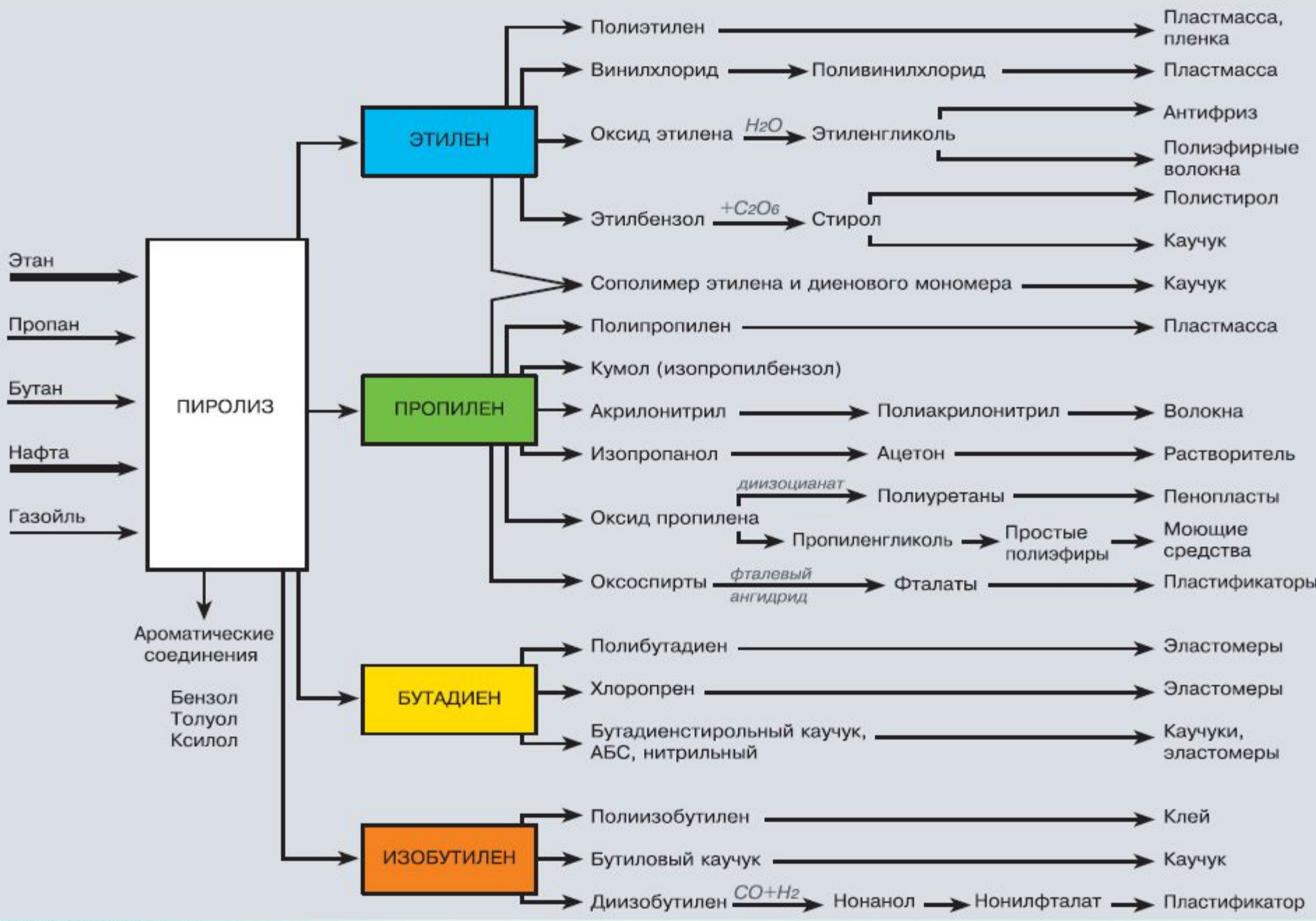
### Производство бензола

■ Пиролиз ■ Другое

39%

61%

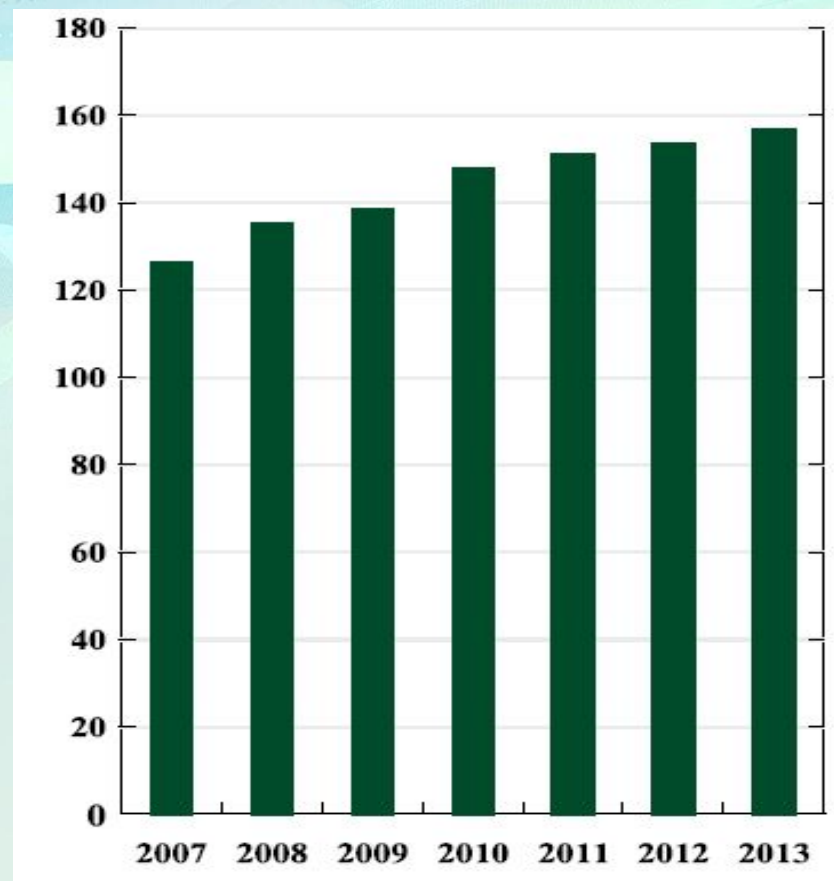




# Зарубежные производители этилена

Мировые мощности по производству этилена неуклонно растут в последние годы. Динамика развития мировых мощностей этилена в 2007–2013 гг. приведена на рис.

Рисунок. Динамика развития мировых мощностей по производству этилена в 2007-2013 гг., млн тонн



# Крупнейшие в мире комплексы по производству этилена

Компания	Расположение	Мощность, тыс.т/г
ExxonMobil Chemical	о-в Джуронг, Сингапур	3500
Formosa Petrochemical	Майляо, Тайвань	2935
Nova Chemicals	Жоффр, Альберта, Канада	2812
Arabian Petrochemical	Эль-Джубайль, Саудовская Аравия	2250
ExxonMobil Chemical	Бейтаун, Техас, США	2197
Chevron Philips Chemical	Суини, Техас, США	1865
Dow Chemical	Торнёзен, Нидерланды	1800
Ineos Olefins&Polymers	Чоколит-Байоу, Техас, США	1752
Equistar Chemicals	Ченнелвью, Техас, США	1750
Yanbu Petrochemical	Янбу, Саудовская Аравия	1705

\*На 1 января 2014

# Ожидаемый прирост мощностей по производству этилена, тыс.т/г

Расположение	Компания	2015	2016	2017
Алжир, Арзев	Total/Sonatrach	1100		
Египет, Александрия	Egyptian Ethylene and Derivatives	460		
Индия, Дахей, штат Гуджарат	Oil&Natural Gas Corp.	1100		
Мексика, Нанчиталь	Braskem/Idesa		1000	
Катар, промышленная зона Рас-Лаффан	Qatar Petroleum/ExxonMobil	1600		
Россия, Нижнекамск	Нижнекамскнефтехим	1000		
США, Бейтаун, Техас	Chevron Phillips Chemical		1500	
США, Бейтаун, Техас	ExxonMobil		1550	
США, Инглсайд, Техас	Ingleside Ethylene			544
США, Корпус-Кристи, Техас	LyondellBasell	363		
США, Лейк-Чарльз, Луизиана	Sasol			1500
США, Лейк-Чарльз, Луизиана	Westlake Chemical			113
США, Фрипорт, Техас	Dow Chemical			1500
США, Чэннелвью, Техас	LyondellBasell	552		
<b>Всего</b>		<b>6175</b>	<b>4050</b>	<b>3657</b>



# Компании-производители этилена в России

Наименование компании	Местонахождение	Мощность, тыс. тонн в год
ПАО "Казаньоргсинтез"	Республика Татарстан, г.Казань	640
ПАО "Нижнекамскнефтехим"	Республика Татарстан, г.Нижнекамск	600
ООО "Ставролен"	Ставропольский край, г.Буденновск	350
ООО "Сибур-Кстово"	Нижегородская область, г.Кстово	300
ПАО "Газпром нефтехим Салават"	Республика Башкортостан, г.Салават	300
ПАО "Ангарский завод полимеров"	Иркутская область, г.Ангарск	300
ООО "Томскнефтехим"	г.Томск	300
ООО "УК САНОРС"	Самарская область, г.Новокуйбышевск	150
ПАО "Уфаоргсинтез"	Республика Башкортостан, г.Уфа	100
ЗАО "Сибур-Химпром"	г.Пермь	45

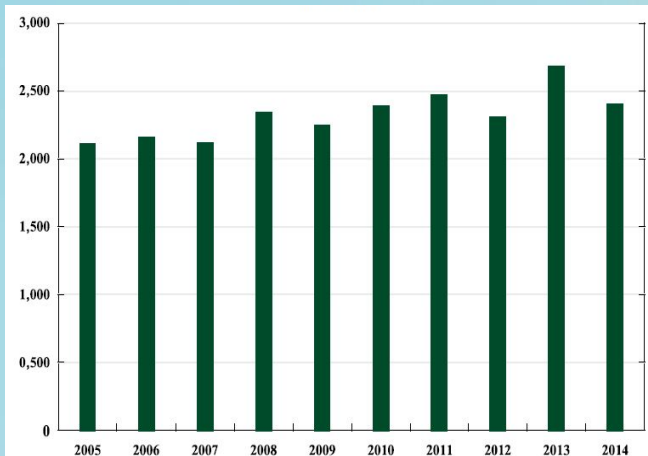
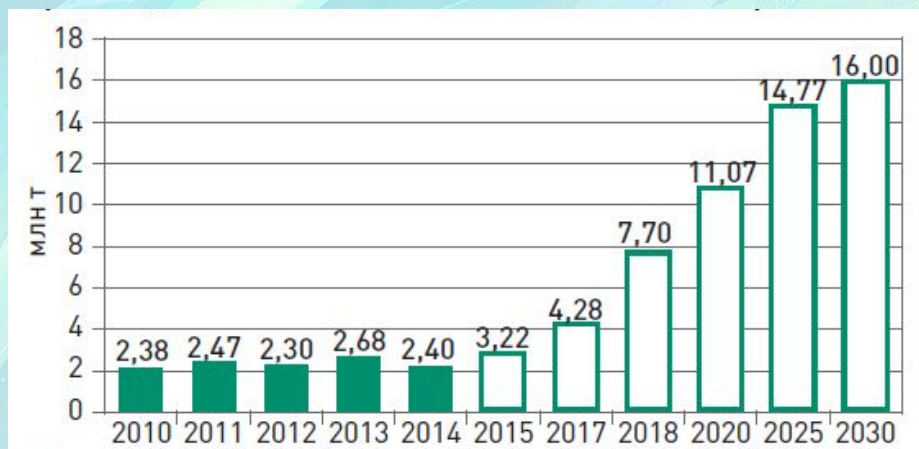


Рисунок. Динамика производства этилена в России в 2005-2014 гг., млн тонн

Нехватка мощностей по производству мономеров (этилена и пропилена) – «узкое место» в российской нефтехимии. Эта проблема нашла свое отражение в утвержденной Минпромторгом и Минэнерго:

- ✓ «Стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года»,
- ✓ «План развития газо- и нефтехимии России на период 2030 года». В рамках этого в стране ожидается ввод ряда мощностей по производству этилена и его производных



■ - данные Росстата  
 □ - прогноз по «Стратегии развития химического и нефтехимического комплекса РФ на период до 2030 года»

Рисунок . Производство этилена в России : статистика и прогноз

Все инвестиционные проекты по наращиванию мощностей пиролиза можно условно разделить на две категории:

- **модернизация существующих установок.** Главные преимущества - сравнительно небольшие затраты и возможность реализации проекта в сжатые сроки. Недостаток - ограниченные возможности по наращиванию

**мощностей.**  
**Строительство новых масштабных производств мощностью от 1 млн т/г и более.** Такие проекты соответствуют мировому тренду и способны решить проблемы нехватки сырья для полимерной промышленности, но они затратны и долгосрочны.



# Основные проекты развития мощностей по производству этилена в России на период до 2020 года, ТЫС.ТОНН

Компания	Наименование проекта	Год завершения проекта	Мощности по производству этилена, тыс. тонн в год
СИБУР	Строительство нефтехимического комплекса в ООО «Тобольск-Нефтехим»	2017	1200
СИБУР	Строительство Балтийского ГХК	2020	1400
СИБУР/Газпром	Строительство Балтийского НХК (район Усть-Луги)	2018	1650
СИБУР/ Газпром	Строительство Саянского ГХК на базе ОАО «Саянскхимпласт»	2016	610
СИБУР/ Газпром	Строительство Приморского ГХК	2019	1400
СИБУР/ГНС	Создание нефтехимического комплекса на базе ПАО «Газпром нефтехим Салават»	2017	730
Казаньоргсинтез	Строительство производства ЭП-400	2020	340
Нижнекамскнефтехим	Строительство нового комплекса олефинов и полиолефинов	2019	1000

# Новые проекты по производству этилена в России

Название предприятия	Город	Сырье	Планируемые мощности	Год запуска	Общая мощность к 2030 году, тыс.т/г
Амурский ГХК (СИБУР)	Благовещенск	Этан	2000	2021-2024	1200
Новоуренгойский ГХК (Газпром)	Новый Уренгой	Компоненты природного газа	400	2017	400
ВНХК (Роснефть)	Находка	СУГ, ШФЛУ, нефта	1400	2022	1400
Запсибнефтехим (СИБУР)	Тобольск	ШФЛУ	1500	2020	1500

# ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПИРОЛИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА В РТ

«Нижнекамскнефтехим» в рамках выполнения стратегической программы до 2020 года планирует построить олефиновый комплекс мощностью по этилену 1 млн т/г последующим производством полиолефинов. Первая попытка начать проект была предпринята еще 2008 году, но оказалась неудачной из-за финансового кризиса. В текущих неблагоприятных экономических условиях НКНХ все же планирует приступить к строительству.

Другой крупный нефтехимический завод ТАИФа – «Казаньоргсинтез»- также прорабатывал варианты расширения производства пиролиза. Но ограниченная сырьевая база региона вряд ли позволит построить в Татарстане два новых масштабных нефтехимических завода.

# СЫРЬЕВАЯ БАЗА



Сырье для пиролиза весьма разнообразно: от газообразных углеводородов (этана, пропана) до тяжелых дистиллятов и сырой нефти.

При выборе сырья пиролиза учитывают :

- соотношение потребностей в получаемых продуктах;
- доступность тех или иных фракций переработки нефти и газа.

# Сырье пиролиза жидких и газообразных углеводородов

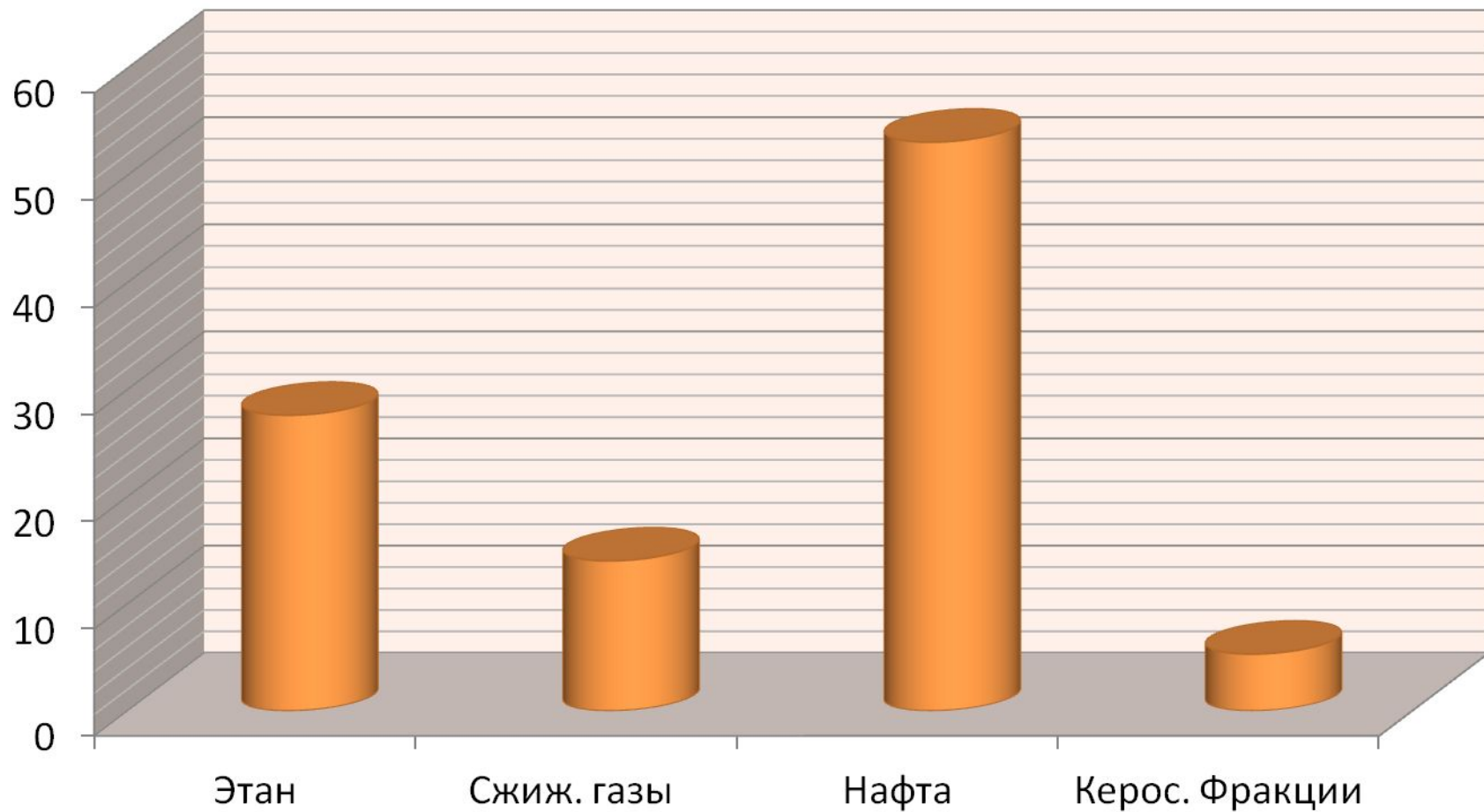
Сырьем в процессах пиролиза служат газообразные и жидкие углеводороды:

- Газы
- легкие бензиновые фракции
- газовые конденсаты
- рафинаты каталитического риформинга
- керосино-газойлевые фракции

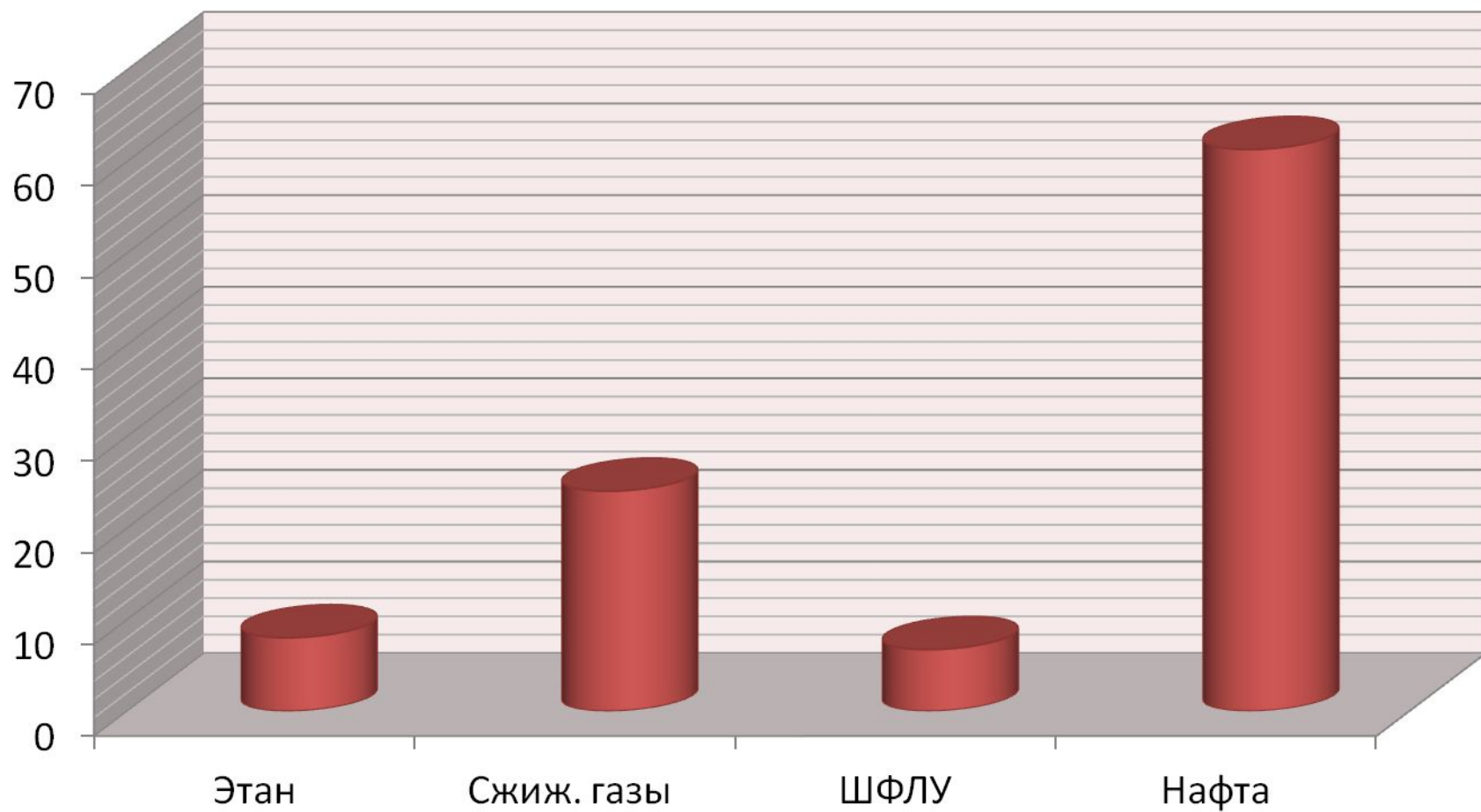




# Мировая структура сырья

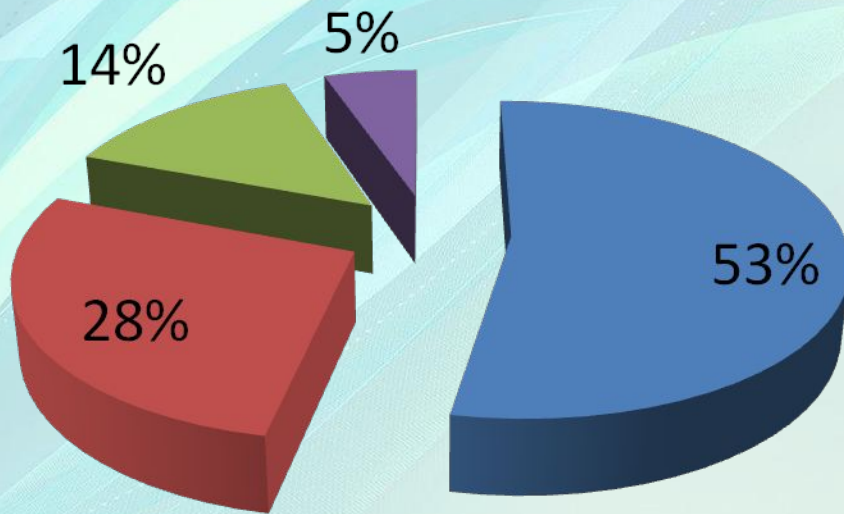


# Структура сырья пиролиза в России



# СОВРЕМЕННАЯ МИРОВАЯ СТРУКТУРА СЫРЬЯ ПИРОЛИЗА

- прямогонный бензин (нафта)
- этан
- сжиженные газы (пропан, бутан)
- гидроочищенные керосино-газойлевые фракции



Преобладающее сырье в:

США – этан – 49,1 %

Канаде – этан – 69,7 %

Германии – нафта – 57,4 %

Китае – нафта – 73,3 %

Франции – нафта – 60,0 %

Японии – нафта – 80,3 %

## СТРУКТУРА СЫРЬЯ ПИРОЛИЗА В РОССИИ



# Сырье на разных предприятиях

Предприятие	Город	Сырье
Нижнекамскнефтехим (ТАИФ)	Нижнекамск	СУГ( сжиженные углеводородные газы), ШФЛУ, нефтя
Казаньоргсинтез (ТАИФ)	Казань	Этан, СУГ
Сибур-Кстово (СИБУР)	Кстово	Нефтя, СУГ
Ставролен (ЛУКОЙЛ)	Буденновск	СУГ, ШФЛУ, нефтя
Газпром нефтехим Салават (Газпром)	Салават	СУГ, ШФЛУ, нефтя
Ангарский завод полимеров (Роснефть)	Ангарск	СУГ, ШФЛУ, нефтя
Томскнефтехим (СИБУР)	Томск	ШФЛУ
Уфаоргсинтез (Башнефть)	Уфа	СУГ, нефтя
СИБУР- Химпром (СИБУР)	Пермь	СУГ

№	Страна	Мощности по производству этилена, тыс. т/г 1 января 2015 года
1	США	28 426,0
2	Китай	13 878,0
3	Саудовская Аравия	13 155,0
4	Япония	6 645,0
5	Германия	5 757,0
6	Южная Корея	5 630,0
7	Канада	5 235,0
8	Иран	4 734,0
9	Китай, Тайвань	4540,0
10	Нидерланды	4037,0
11	Сингапур	3 980,0
12	ОАЭ	3 550,0
13	Таиланд	3 532,0
14	Бразилия	3 500,0
15	Россия	3490,0

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА

ПИРОЛИЗ - термическое расщепление углеводородов ( $>700^{\circ}\text{C}$ ) - является основным поставщиком сырья для нефтехимической промышленности и полимерной химии

## СЫРЬЕ

В качестве сырья пиролиза используют углеводородные газы (этан, пропан, бутан), легкие бензиновые фракции, газоконденсаты, рафинаты каталитического риформинга, керосиновые и газойлевые фракции нефти. Ведутся работы по использованию в этом процессе нефти и нефтяных остатков. Более предпочтительно использование легкого сырья (газы  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ , бензин, лигроин, керосин), поскольку оно обеспечивает больший выход целевых продуктов

## ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА

По агрегатному состоянию подразделяются на газообразные (пирогаз), жидкие (смола пиролиза) и твердые (кокс, сажа) вещества

## ЦЕЛЕВЫЕ ПРОДУКТЫ –

низкомолекулярные олефиновые углеводороды (этилен, пропилен)

# Химизм процесса пиролиза

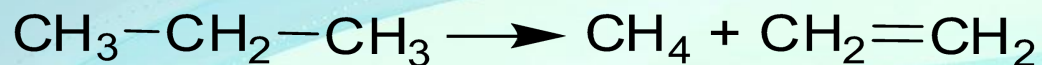
При пиролизе, термическом разложении углеводородов, происходят реакции, которые можно разделить на первичные и вторичные





**Первичные (основные) реакции – реакции расщепления углеводородов – могут идти в двух направлениях:**

1. Разрыв цепи по связи С–С с образованием предельных и непредельных углеводородов,



2. Разрыв связей С–Н (дегидрирование):



Первое направление термодинамически более вероятно, так как энергия разрыва связей С–С меньше энергии разрыва связи С–Н (347 и 420 кДж/моль соответственно). **Как первое, так и второе направления первичных реакций протекают с поглощением тепла и увеличением объема; им благоприятствуют высокие температуры и низкие давления!!!!.**

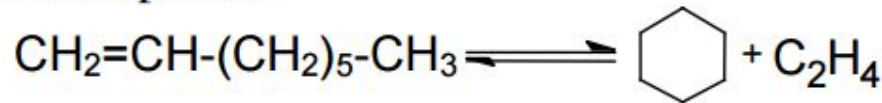
Вторичные реакции, наоборот, протекают с выделением тепла и уменьшением объёма, т.е. при повышенных давлениях и сравнительно невысоких температурах!!!

## ВТОРИЧНЫЕ РЕАКЦИИ

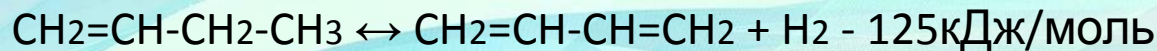
- олигомеризация олефинов:



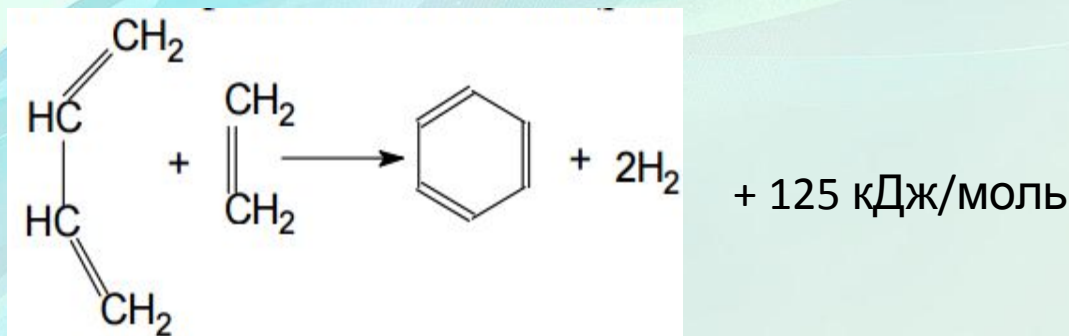
- циклизация олефинов:



- дегидрирование олефинов с образованием диенов:



- конденсация олефинов с диенами (реакция Дильса-Альдера):



- реакции уплотнения олефинов, диенов и ароматических углеводородов, в итоге приводящих к получению многоядерных ароматических соединений и кокса по схеме:

*ароматические + диеновые (олефиновые) углеводороды → многоядерная ароматика → пек → кокс*

Таким образом, пиролиз — сложный химический процесс, при котором протекают две группы реакций: реакции расщепления углеводородов по углерод-углеродным связям и реакции уплотнения.

- Чрезмерное развитие первых реакций приводит к повышенному газообразованию,
- Развитие вторых — к накоплению жидких продуктов (смолы) и кокса.

# МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА

Пиролиз протекает по свободно-радикальному механизму и, как все цепные процессы, включает три основные стадии:

инициирование

рост цепи

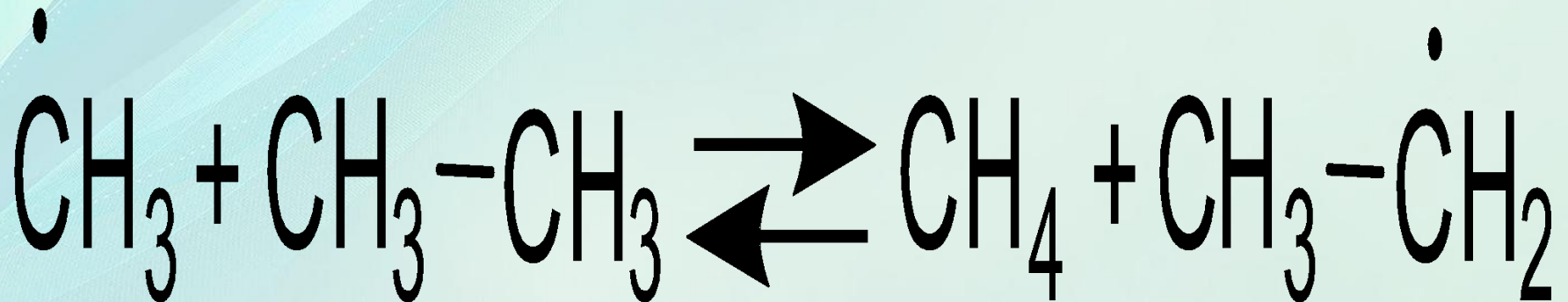
обрыв цепи

**Пиролиз** — высокотемпературная переработка углеводородного сырья для получения продуктов с меньшей молекулярной массой. Пиролиз углеводородного сырья протекает по радикально-цепному механизму, который ускоряется химическими инициаторами и замедляется ингибиторами процесса.

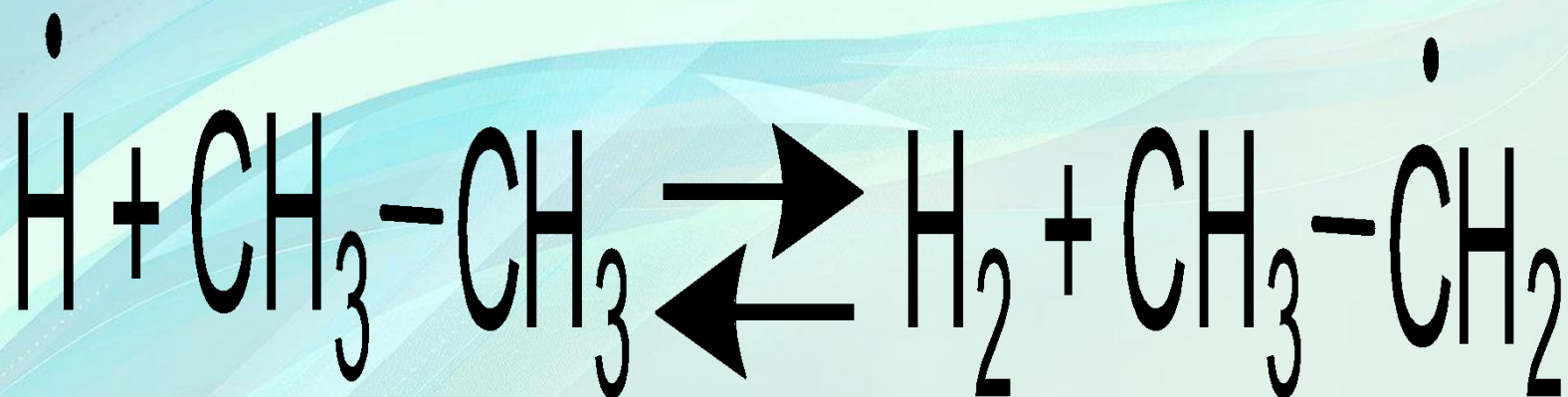
*Инициирование цепи.* Первой стадией пиролиза является мономолекулярное гомолитическое расщепление более слабой связи С–С с образованием двух метильных радикалов, например:



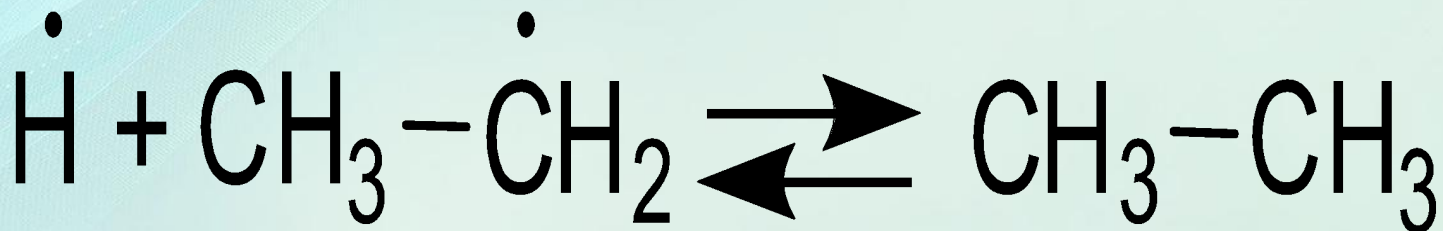
Далее идет передача цепи:



*Продолжение цепи:*



Обрыв цепи:



# ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИИ ПИРОЛИЗА

КАТЕГОРИИ КЛАССИФИКАЦИИ	ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КЛАСС РЕАКЦИИ
Химизм и тип механизма	Сложная обратимая реакция, протекающая с увеличением объема. Механизм цепной свободно-радикальный
Фазовое состояние реагентов	Гомогенная газофазная реакция
Величина и знак теплового эффекта	Сильноэндотермическая реакция. (Вторичные реакции экзотермичны)

Технологическая классификация реакций пиролиза позволяет выявить наиболее важные свойства этой химической системы:

**ОБРАТИМОСТЬ - ГОМОГЕННОСТЬ - ВЫСОКАЯ ЭНДОТЕРМИЧНОСТЬ - РАДИКАЛЬНЫЙ ТИП ЧАСТИЦ**

Подобное сочетание свойств при разработке технологии требует учета влияния на поведение реакционной системы совокупности ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ факторов.

## ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА УПРАВЛЯЮЩИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЦЕЛИ	КРИТЕРИИ	ФАКТОРЫ ПИРОЛИЗА
1. Смещение равновесия целевых реакций в сторону увеличения конверсии углеводородного сырья	$\alpha$	Температура, давление, концентрация сырья
2. Повышение селективности процесса	S	Температура, давление, концентрация катализаторов (инициаторов), время пребывания
3. Увеличение скорости реакции	$(-r_A)$	Температура, давление, концентрация сырья

# ТЕМПЕРАТУРА

1.  $\alpha=f(T)$  --- конверсия

Для обратимых эндотермических реакций равновесие при повышении температуры смещается вправо, то есть в сторону увеличения конверсии. Равновесие обратимых экзотермических побочных реакций смещается влево. Следовательно, **температуру в данном процессе следует рассматривать как положительный фактор.**

2.  $S=f(T)$  - селективность

Все реакции ускоряются при увеличении температуры, однако образовавшиеся на первой стадии процесса олефины можно рассматривать как промежуточные продукты при их дальнейшем превращении во вторичных реакциях парафин  $\rightarrow$  олефин  $\rightarrow$  олигомер и т.д. Поэтому выход целевых продуктов будет иметь максимум на кривой температурной зависимости, а выход побочных продуктов возрастет. Следовательно, **селективность с ростом температуры должна уменьшаться.**

3.  $(-r_A)_{ин}=f(T)$  скорость реакции

Реакции инициирования цепи сильно эндотермичны и протекают с высокими энергиями активации, поэтому **с увеличением температуры их скорость должна возрастет.**



В промышленных условиях процесс пиролиза проводят при температуре **750–830 °C** в зависимости от вида используемого сырья и режима работы установки.

-Для пиролиза жидкого сырья требуется более мягкий температурный режим (**750 °C**),

-Для пиролиза газообразного сырья более жесткий (**800–850 °C**).

# ВРЕМЯ

## ПРЕБЫВАНИЯ

Время пребывания сырья в зоне реакции, особенно для высокотемпературных процессов, является вторым после температуры фактором, который определяет конверсию и выход продуктов. Чем выше скорость подачи, тем меньше время пребывания.

$$1. \alpha = f(\tau)$$

**Достижение равновесия определяется кинетикой реакции, и в этом смысле необходимо какое-то время для его достижения.**

$$2. S = f(\tau)$$

Влияние времени пребывания на селективность аналогично воздействию температуры: выходы целевых продуктов должны иметь максимумы на кинетических кривых. **При недостаточном времени пребывания будет наблюдаться прокок сырьем, т.е. уменьшение конверсии, при избыточном – расходование целевого продукта на вторичные реакции** в результате чего возрастает коксообразование и уменьшается выход олефиновых углеводородов. Кроме того, за это время может быть достигнуто состояние термодинамического равновесия, сопровождающегося разложением первичных и вторичных продуктов на кокс и водород. **Поэтому при пиролизе ограничивают конверсию сырья (жесткость до 50–70%).**

### 3. $(-r_A)_{ин} = f(T)$

Время пребывания сырья в зоне реакции можно рассчитать по уравнению Аррениуса. При  $800^{\circ}\text{C}$  оно составит 0,36 с. При его уменьшении сырье не успевает нагреться до температуры, необходимой для разрыва связей  $\text{-C-C-}$  и  $\text{-C-H-}$ , что отрицательно скажется прежде всего на скорости реакции инициирования. Увеличение времени пребывания сверх заданного значения может привести к расходованию целевых олефинов в реакциях распада высших олефинов на радикалы и увеличению скорости инициирования за счет реакций распада высших олефинов на радикалы.

# Зависимость выходов $V$ продуктов пиролиза прямогонного бензина от времени пребывания



Рисунок 1.3 – Зависимость выходов  $V$  продуктов пиролиза прямогонного бензина от времени пребывания  $\tau$  при температуре 800 °C

# ДАВЛЕНИЕ

1.  $\alpha = f(P)$

Целевые реакции крекинга и дегидрирования протекают с увеличением объема, поэтому равновесие смещается вправо при уменьшении давления. Вторичные реакции характеризуются уменьшением объема, и снижение давления приведет к смещению равновесия влево.

2.  $S = f(P)$

Повышение давления увеличивает время пребывания сырья в зоне реакции. Поэтому скорость вторичных реакций, протекающих по II порядку, возрастает. Следовательно, **при увеличении давления селективность процесса снижается.**

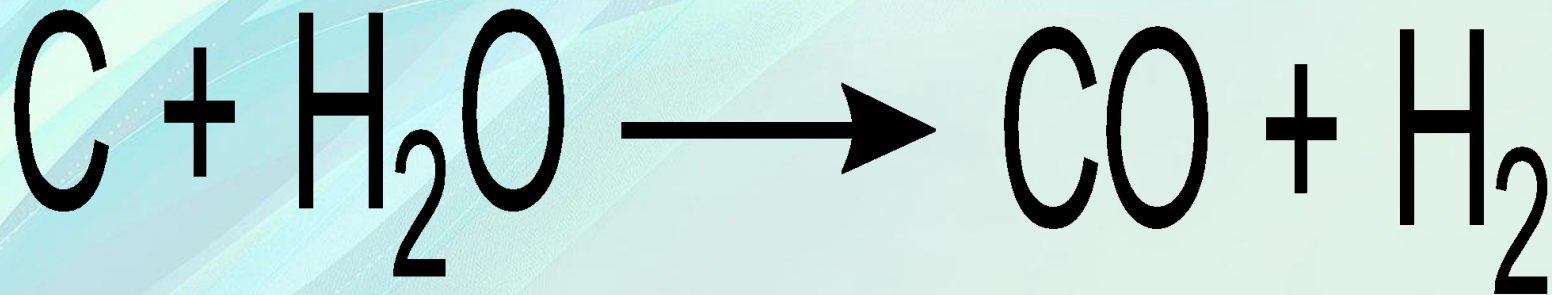
3.  $(-r_A)_{ин} = f(P)$

Реакции инициирования, протекающие по II порядку, ускоряются при увеличении давления. Однако при этом возрастают и скорости реакций рекомбинации и диспропорционирования радикалов.

Таким образом, характер влияния давления на критерии оптимизации однозначно определяет преимущества проведения реакций пиролиза при пониженном давлении. Однако, следует принять во внимание тот факт, что при промышленном оформлении процесса это условие трудно выполнимо из-за необходимости преодоления гидравлического сопротивления аппаратов и трубопроводов и соответствующей запорной арматуры, тем более что малое время пребывания обеспечивается лишь высокой скоростью подачи сырья. Возникает дилемма: необходимость поддержания повышенного давления на входе в печь приводит к ухудшению всех показателей процесса. **Решение проблемы подсказывает термодинамика: получить эффект**

Разбавление углеводородов водяным паром понижает их парциальное давление и тем самым способствует протеканию реакции инициирования и распада за счет подавления остальных реакций.

Дополнительно действие пара заключается в снижении точки росы тяжелых продуктов, предотвращении образования смолистых продуктов, подавлении коксообразования за счет пассивирования поверхности змеевиков, облегчении переноса тепла к реагентам и окислении кокса по реакции:





# Разбавление водяным паром

## Разбавление водяным паром при пиролизе:

- снижает парциальное давление углеводородов
- приводит к углублению процесса распада углеводородов
- снижает коксообразование
- снижает роль реакции полимеризации и конденсации.

Но при повышении расхода пара происходит удорожание процесса



В некоторых случаях сырье разбавляют метаном и водородом.

При использовании водорода выход олефинов возрастает на 20% и уменьшается коксообразование, а выход метана увеличивается.

Применение метана в качестве разбавителя приводит к увеличению выхода пропилена.

# КОНЦЕНТРАЦИЯ

## СЫРЬЯ

Согласно законам кинетики скорость реакции возрастает при повышении концентрации реагентов. С другой стороны, необходимость ввода разбавителя приводит к снижению концентрации реагентов. Однако на скорость реакций это не повлияет, так как она будет поддерживаться высокой за счет роста константы скорости с температурой. В случае пиролиза в качестве разбавителя используют перегретый водяной пар, который затем при конденсации легко отделяется от продуктов реакции.

1.  $\alpha = f(RH:H_2O)$

При уменьшении парциального давления сырья (RH) равновесие смещается в сторону увеличения конверсии.

2.  $S = f(RH:H_2O)$

Разбавление сырья снижает и концентрацию продуктов в реакционной смеси, а также сокращает время ее пребывания в реакционной зоне. Следовательно, разбавление сырья приведет к торможению побочных реакций, протекающих по 2-му порядку и потому зависящих от величины концентрации реагентов, что должно отразиться на росте селективности.

3.  $(-r_A)_{ин} = f(RH:H_2O)$

Реакции инициирования протекают по первому порядку, поэтому разбавление может повлиять на их скорость. С другой стороны, перегретый пар (900-1000°C) может служить дополнительным источником тепловой энергии для реакций термораспада углеводородного сырья. Оптимальный размер соотношения можно определить лишь экспериментально.

# СОСТАВ

## СЫРЬЯ

Анализ термодинамической стойкости энергий связей углеводородов позволяет расположить углеводороды по вероятности образования низших олефинов в следующий ряд: **n-парафины > нафтены > ароматические углеводороды.**

1.  $\alpha = f$  (состав сырья)

Равновесная конверсия для смеси углеводородов различной природы, вероятно, будет чисто статистической величиной, связанной с термостойкостью индивидуальных веществ.

2.  $S = f$  (состав сырья)

Селективность процесса будет также определяться структурно-групповым составом сырья.

3.  $(-r_A)_{ин} = f$  (состав сырья)

Скорость реакции инициирования определяется строением исходного углеводорода и рас

# КАТАЛИЗ

1.  $\alpha \neq f$  (катализатор)

Катализатор не смещает равновесия, он только ускоряет его достижение.

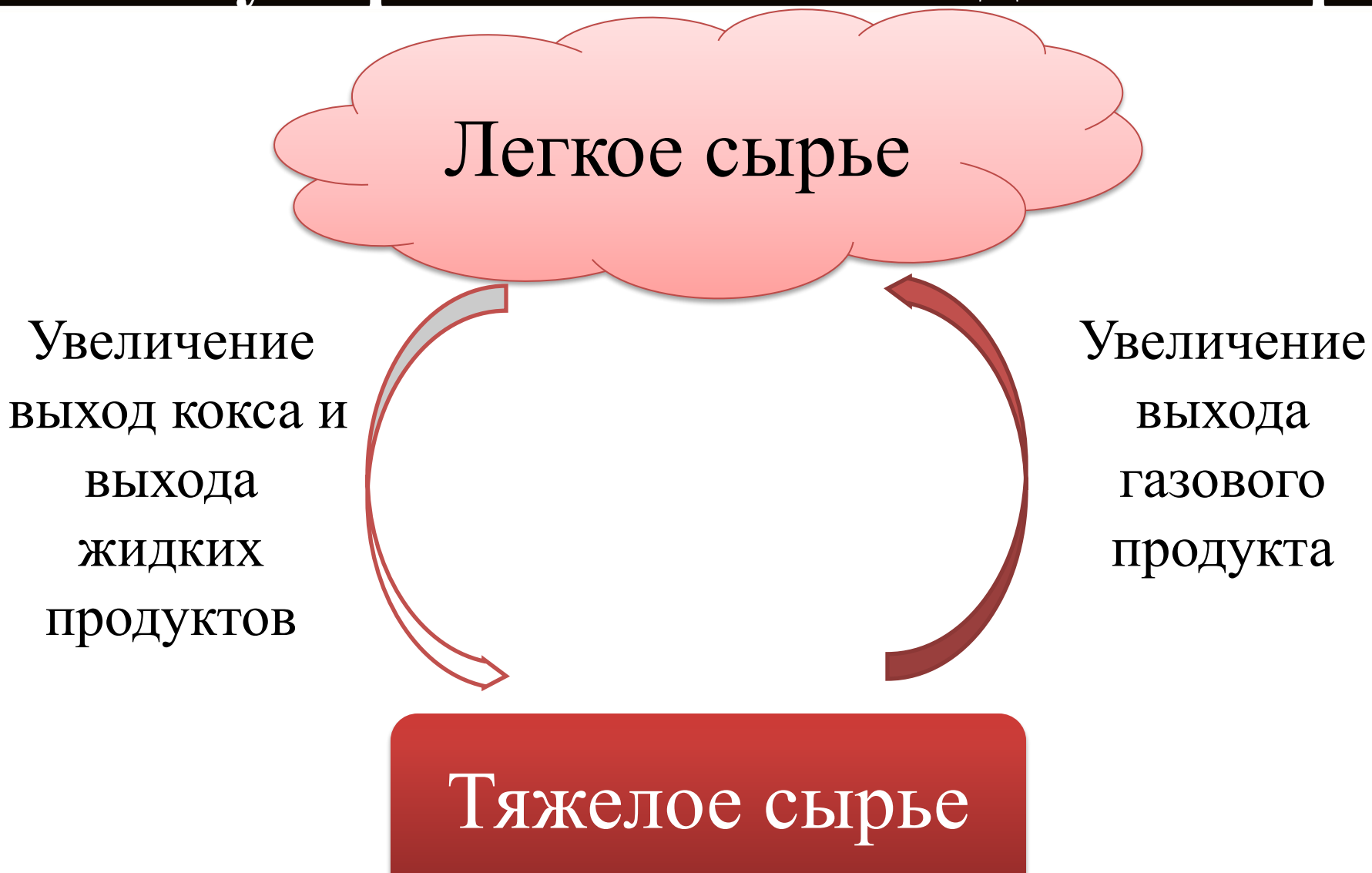
2.  $S = f$  (катализатор)

Каталитический пиролиз будет обладать преимуществом перед термическим, поскольку обеспечит более высокую селективность и более низкую температуру синтеза. Гомогенный катализ предпочтительнее гетерогенного, поскольку закоксовывание гетерогенного катализатора приведет к необходимости ввода в технологическую цепочку регенератора.

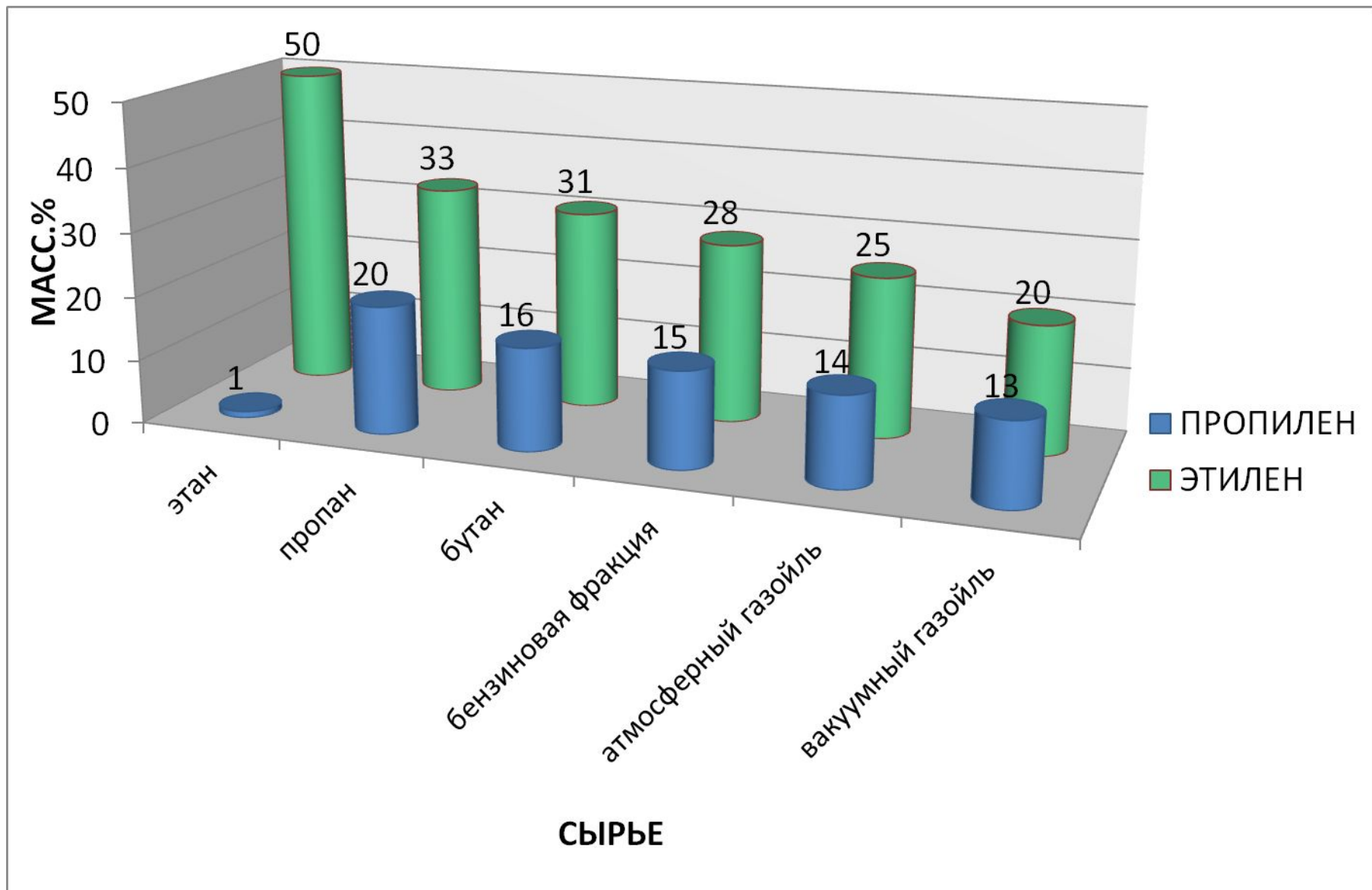
## (ИНИЦИИРОВАНИЕ)



# Зависимость состава продуктов от молекулярной массы исходного сырья



# ВЫХОД ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СЫРЬЯ



# Зависимость продуктов от класса исходного сырья



## Исходное сырьё

## Продукт

**Сырьё с высоким содержанием парафинов (до 85-90%) и высоким соотношением н-парафинов и суммы всех парафинов (0,6-0,7)**

**Максимальное количество этилена с минимальным образованием побочных продуктов**

**Углеводородное сырьё с большим содержанием нафтеновых УВ и малым количеством парафинов**

**Низкий выход этилена, но значительный выход фракции C<sub>4</sub>, в том числе бутадиена**

**Парафиновые углеводороды с разветвленной структурой молекул**

**Увеличивается выход пропилена, а при высоких температурах также аллен и метилацетилен**

**Бензиновая фракция**

**Пиролизный газ, жидкие продукты, ароматические углеводороды C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> и другие ценные компоненты**

# Технологические параметры процесса

**Термодинамика и кинетика диктуют следующие условия проведения пиролиза:**

— быстрый подвод значительного количества тепла;

— снижение парциального давления углеводородов;

— минимальное время контакта;

— минимальное время охлаждения газов пиролиза, выходящих из реактора



# КОКСООБРАЗОВАНИЕ

В результате наращивания мощностей установок пиролиза более остро стала ощущаться проблема закоксовывания реакторной и теплообменной аппаратуры. Из-за высоких температур газа, кокс непрерывно отлагается на стенках реактора, а также на теплообменниках технологической линии.



Образуется гидравлическое сопротивление, препятствующее движению потока газов пиролиза

Отложения становятся настолько большими, что аппаратура требует чистки

Уменьшается теплопередача между металлом трубы и технологическим газом

Увеличивается перепад давления в реакторе

Уменьшается эффективный объем реакционной зоны, что приводит к уменьшению выхода продукта

Необходимость увеличения температуры на входе и в змеевиках

Образование кокса является результатом последовательных превращений ароматических углеводородов в карбоиды через промежуточные соединения, постепенно обедняющиеся водородом. В случае, когда ароматические углеводороды при пиролизе превращаются в продукты конденсации и разложения, образование карбоидов идет по нескольким каналам: по одним быстрее, по другим медленнее. При этом схема коксообразования может выглядеть следующим образом:





При температурах промышленного пиролиза – от 650 до 900 °С – может формироваться кокс трех типов, отличающихся строением (макроструктурой):

- ▶ волокнистый нитевидный ленточный (дентрит) или игольчатый;
- ▶ слоистый анизотропный;
- ▶ аморфный сажеобразный, изотропный

**Факторы, влияющие  
на скорость  
отложения кокса**

диаметр  
(внутренний) труб

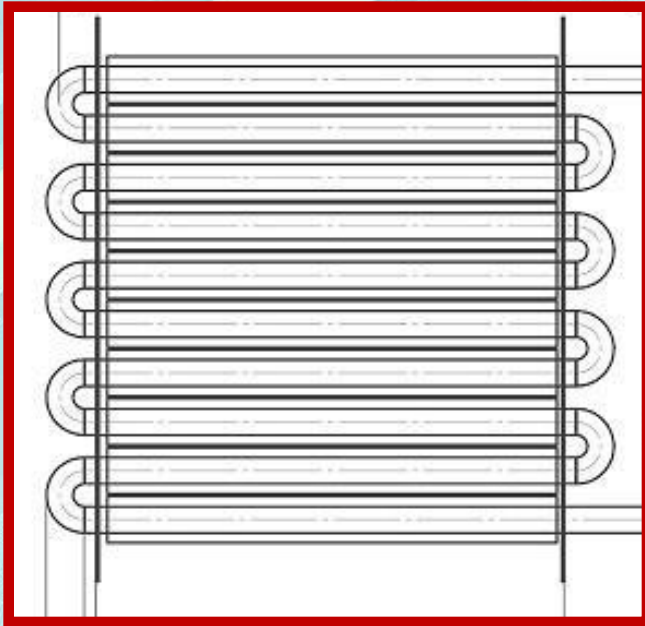
подвод тепла по  
длине и периметру  
поперечного сечения  
реакционных труб

материал реактора  
пиролиза

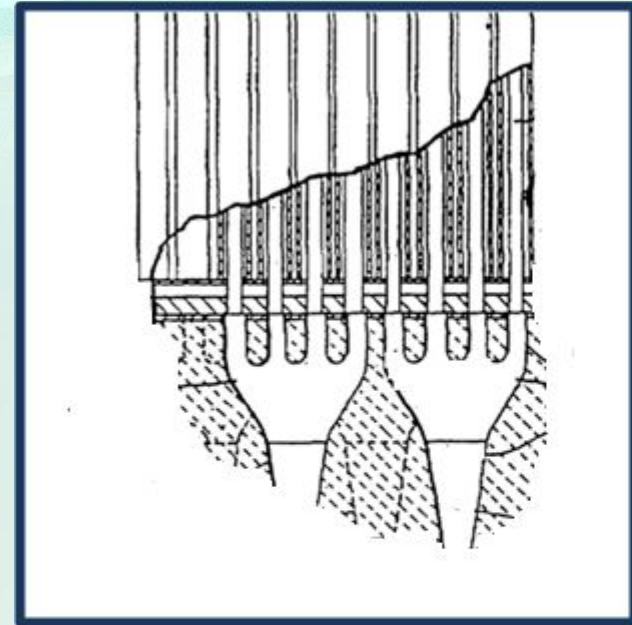
состояние  
поверхности  
реактора

# ФАКТОРЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КОКСООБРАЗОВАНИЕ

В установках предыдущих поколений пирозмеевики представляли собой длинную трубу постоянного диаметра, согнутую на равные части (в змеевик) для уменьшения размеров печи, теперь пирозмеевики изготавливаются из большого количества труб (10—20) малого диаметра, которые объединяются в общие трубы на входе смеси и на выходе, и, в итоге, на выходе змеевик оканчивается 1—2 трубой значительно большего диаметра. В таких пирозмеевиках достигается высокая теплонапряженность (перепад температур) на начальном участке и низкая — на конце, где высокая температура стенки трубы нежелательно вызывает высокое коксообразование.



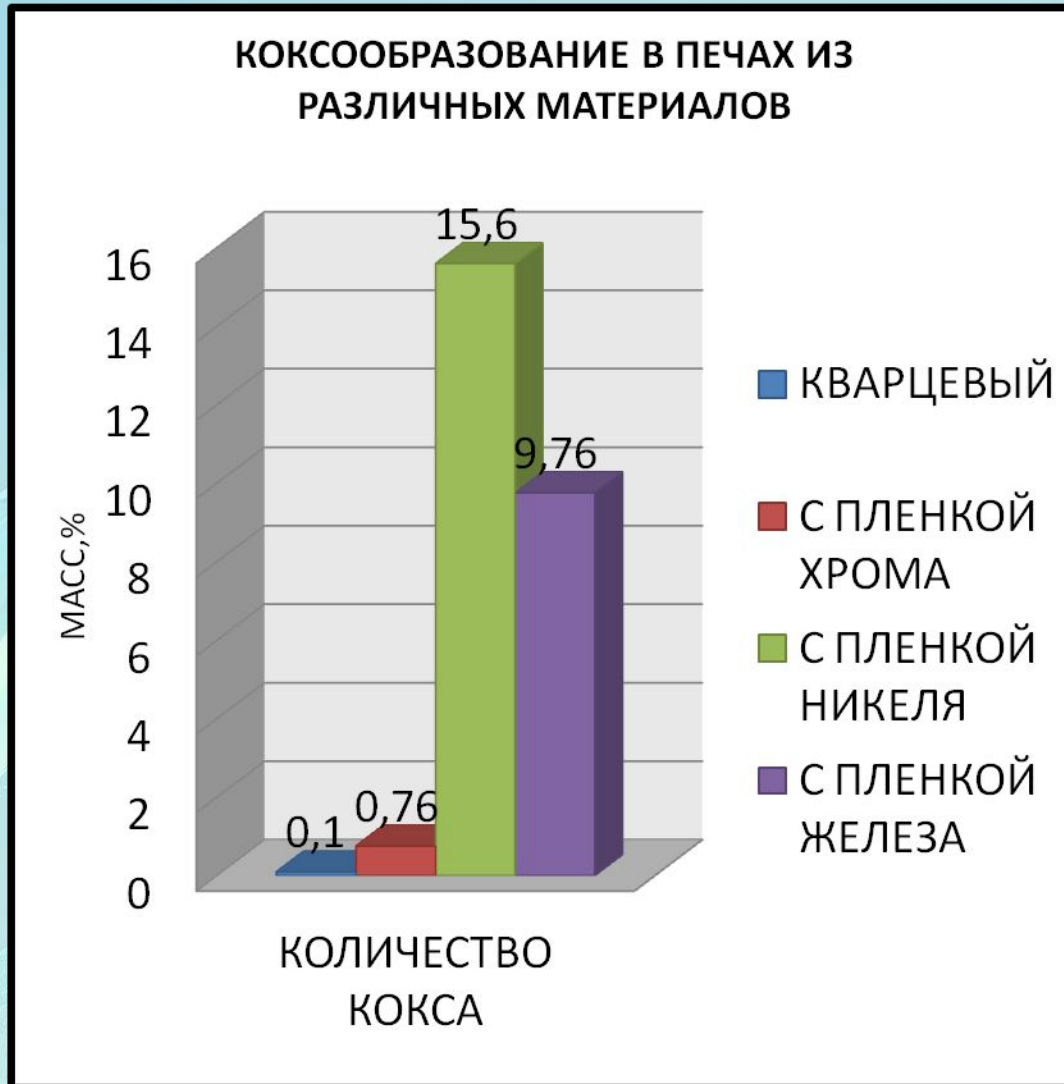
СТАРАЯ  
КОНСТРУКЦИЯ



НОВАЯ  
КОНСТРУКЦИЯ

# ПОВЕРХНОСТЬ ПИРОЗМЕЕВИКОВ

Так как в состав материала пиролизных установок входит сравнительно небольшое количество компонентов, то можно установить влияние каждого компонента стали на процесс коксообразования.

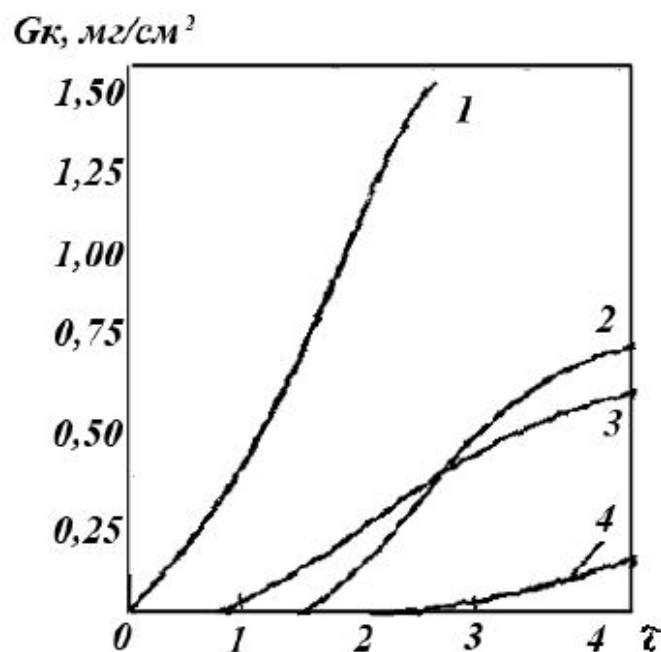


По сравнению с кварцем все представленные металлы оказывают каталитическое влияние на процесс коксообразования. Таким образом, ряд активности материала реактора по отношению к коксообразованию выглядит следующим образом:

**$Ni > Fe > Cr > \text{кварц}$ .**

Максимальное коксообразование (при прочих равных условиях пиролиза) наблюдается на поверхности никеля и железа.

## Зависимость коксоотложения на поверхности труб из различного материала при пиролизе бензола (700 С) от продолжительности опыта



1 – никель; 2 – сталь 18X8Н; 3 – сталь НК-40 (X2421Н);  
4 – сплав инконель (X2263Н)

Наиболее активным катализатором коксообразования является никель (нанесенный на медь). На стали X18H8 отлагается наименьшее количество кокса. Наличие в сплавах хрома снижает отложение кокса при пиролизе

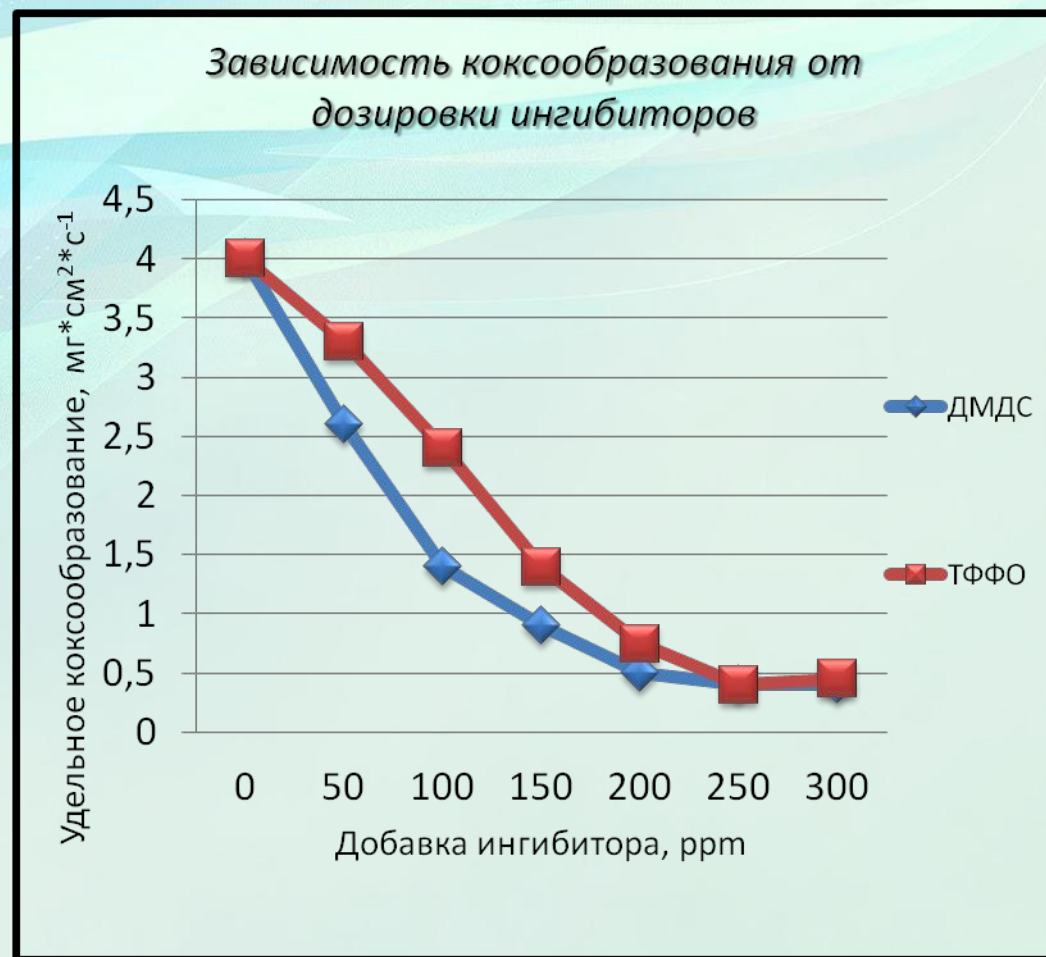
# ИНГИБИТОРЫ

Принцип действия данных агентов состоит в том, что при попадании в зону реакции происходит их термическое разложение с выделением различных соединений. Действие этих продуктов двояко: с одной стороны, они образуют на поверхности металла труб пленку, изолирующую металл от сырья и тем самым препятствуя каталитическому коксообразованию; с другой — участвуют в гомогенных радикальных реакциях в газовой фазе, что также уменьшает коксообразование.

Добавки серосодержащих соединений при пиролизе углеводородов по сравнению с фосфорсодержащими в большей степени снижают отложения кокса и увеличивают выход низших олефинов.

**Для подавления коксообразования наиболее эффективными являются диметилдисульфид и трифенилфосфиноксид которые снижают коксообразование на 85-87%.**

Недостатком ДМДС и ТФФО является высокая цена и отсутствие их производства в России. Они импортируются либо из стран ЕС, либо из Китая. В настоящее время ДМДС производства Arkema или Chevron Phillips использует ПАО «Казаньоргсинез» и ПАО





# Способы снижения коксообразования и коксоотложения

Основными путями снижения отложения кокса в реакторах пиролиза являются следующие:

уменьшение парциального давления пиролизуемого сырья за счет разбавления сырья водяным паром;

механическая обработка внутренней поверхности центробежнолитых труб змеевика печи и создание на поверхности защитных пленок;

применение различных добавок – ингибиторов коксообразования

Материалы, снижающие отложения кокса:

оксид хрома

соединения кремния

соединения алюминия

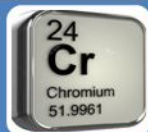
соединения титана

соединения ниобия

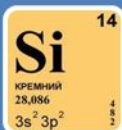
# Материал внутреннего (защитного) слоя при двухслойном изготовлении труб должен содержать:



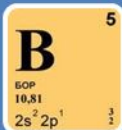
не более 1,5 %



до 40 %



2 – 5 %



до 5 %



не более 2%

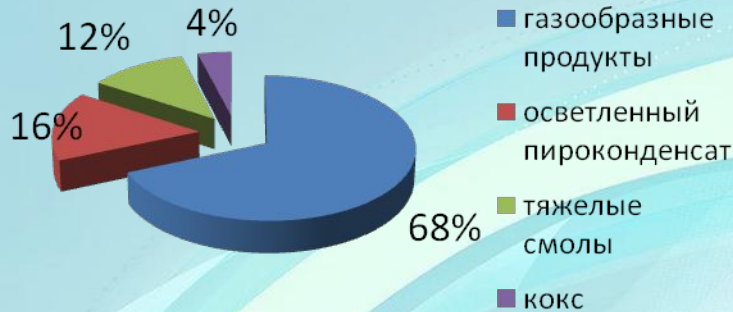
# ВОДЯНОЙ ПАР

При проведении процесса пиролиза сырье обычно разбавляют водяным паром для снижения в зоне реакции парциального давления паров сырья и целевых продуктов. Снижение парциального давления способствует увеличению выхода продуктов реакции и уменьшению количества образующихся смол и кокса. Для различных видов сырья требуется различное разбавление водяным паром:

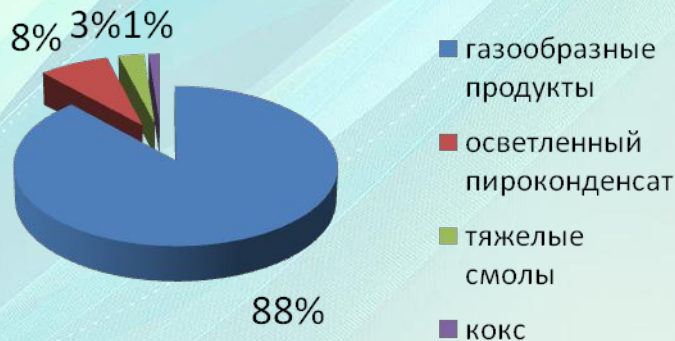
<b>СЫРЬЕ</b>	<b>КОЛИЧЕСТВО ВОДЯНОГО ПАРА, %</b>
<b>ЭТАН</b>	20-40
<b>ПРОПАН</b>	20-40
<b>БУТАН</b>	25-50
<b>БЕНЗИНОВАЯ ФРАКЦИЯ</b>	25-60
<b>АТМОСФЕРНЫЙ ГАЗОЙЛЬ</b>	50-80
<b>ВАКУУМНЫЙ ГАЗОЙЛЬ</b>	600-100

Использование предварительно обработанной микроволновым излучением технологической воды для разбавления углеводородов приводит к ускорению первичных реакций расщепления углеводородов с замедлением скоростей вторичных реакций типа Дильса Альдера, поликонденсации, приводящих к образованию бензола, алкилароматики, тяжелых смол и в дальнейшем к образованию сложных многоядерных ароматических углеводородов - кокса.

### необработанная вода



### обработанная МВИ вода



Газовая часть продуктов пиролиза в основном увеличивается за счет увеличения выходов метана, этилена и пропилена на 1,5 %, 2,0 %, 1,0 % масс, соответственно.

	<u>НО</u> <u>В</u>	<u>МВ</u> <u>И</u>
<i>мета</i> <b>Н</b>	13,74	15,27
<i>этиле</i> <b>Н</b>	27,75	29,64
<i>пропиле</i> <b>Н</b>	16,74	17,60

● масс.%

# Выходы некоторых продуктов на современных установках

## ПИРОЛИЗА

Компоненты	Сырье пиролиза — Этан	Сырье пиролиза — Бутан	Сырье пиролиза — Прямогонный бензин	Сырье пиролиза — Гидроочищенный керосин	Сырье пиролиза — Гидроочищенный газойль
Водород	3,51	1,29	0,98	0,70	0,66
Метан	4,30	21,60	16,10	11,90	10,45
Ацетилен	0,30	0,88	0,78	0,39	0,42
Этилен	48,00	37,77	30,30	25,95	22,25
Этан	39,36	5,09	3,50	3,25	3,00
Пропилен	1,33	17,28	13,90	13,65	13,45
Дивинил	1,10	3,56	5,23	4,97	4,32
Бутены	0,27	1,52	3,71	3,88	4,20
Бензол	0,59	2,52	6,65	6,55	6,69
Толуол	0,11	0,60	3,01	5,00	2,27
Тяжелая смола	0,13	0,57	5,18	9,08	21,96

# ВОДЯНОЙ ПАР

При проведении процесса пиролиза сырье обычно разбавляют водяным паром для снижения в зоне реакции парциального давления паров сырья и целевых продуктов. Снижение парциального давления способствует увеличению выхода продуктов реакции и уменьшению количества образующихся смол и кокса. Для различных видов сырья требуется различное разбавление водяным паром:

<b>СЫРЬЕ</b>	<b>КОЛИЧЕСТВО ВОДЯНОГО ПАРА, %</b>
<b>ЭТАН</b>	20-40
<b>ПРОПАН</b>	20-40
<b>БУТАН</b>	25-50
<b>БЕНЗИНОВАЯ ФРАКЦИЯ</b>	25-60
<b>АТМОСФЕРНЫЙ ГАЗОЙЛЬ</b>	50-80
<b>ВАКУУМНЫЙ ГАЗОЙЛЬ</b>	600-100

Пиролизная (этиленовая) установка обычно включает следующие **блоки** (секции):

-пиролиза сырья,

компрессии,

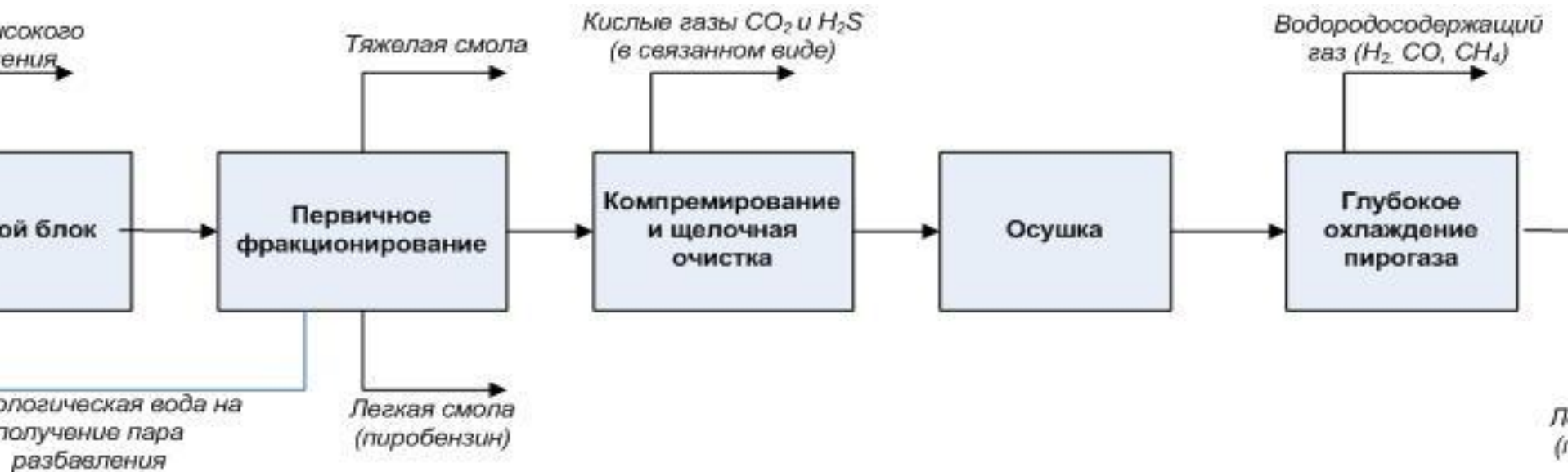
очистки и осушки пирогаза,

газоразделения пирогаза,

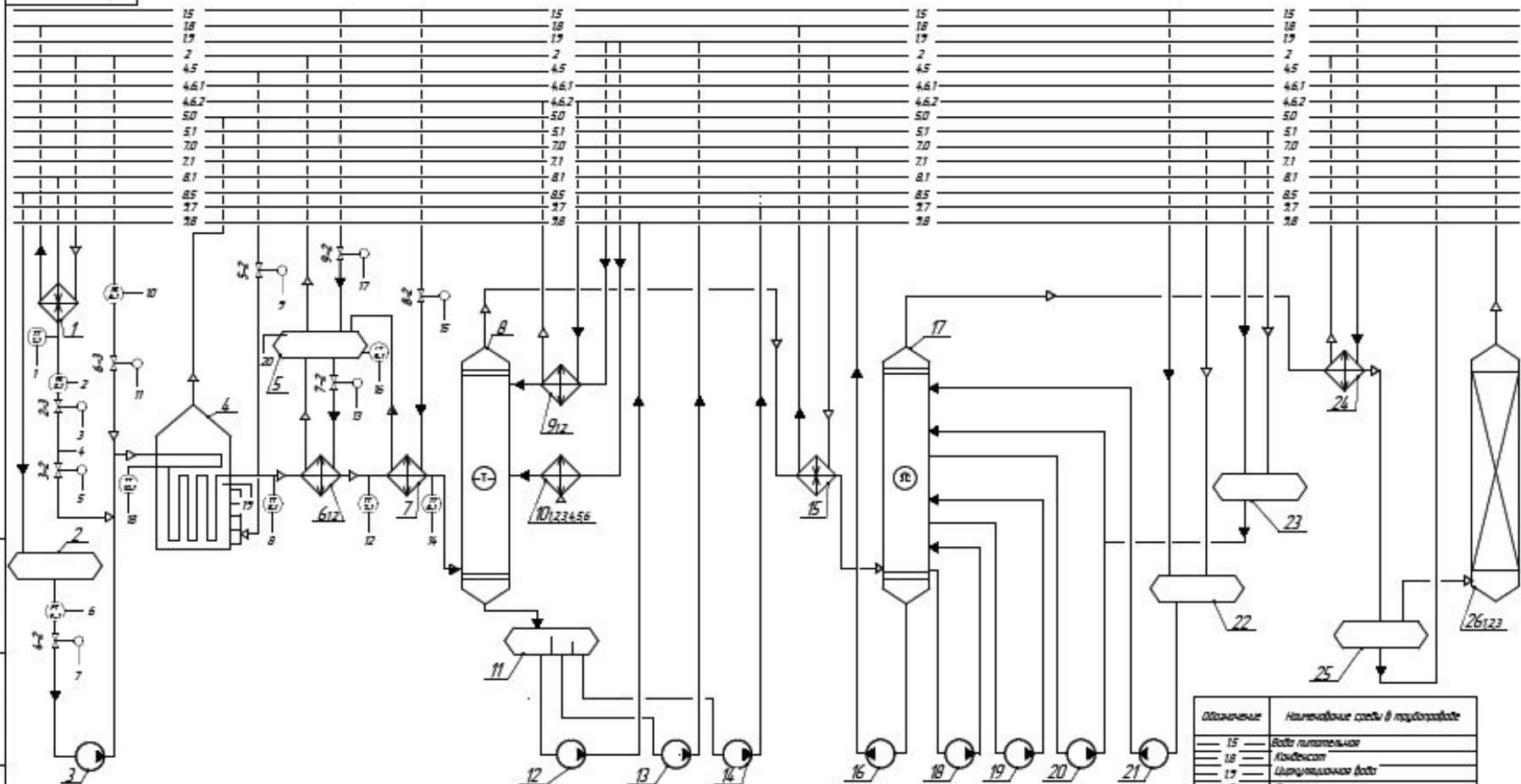
переработки пиролизной смолы.

# Блок-схема установки пиролиза

## Основные узлы процесса пиролиза







По месту	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Проборы на щите оператора		⊕	⊕																		
Вентиль ОВ																					
ПВ																					

Обозначение	Наименование средств в производстве
15	Вода питьевая
18	Конденсат
19	Циркуляционная вода
2	Пар
4.5	МВФ
4.1	Песок
4.2	Гравий
5.0	Тяжелые шлаки
5.1	Легкие
7.0	Обработанная целлюлоза и целлюлозные шлаки
7.1	Целлюлозные шлаки
8.1	Этаповая фракция
8.5	ФМОС
9.7	Водока слюды
9.8	Тяжелая слюда

БПЛУПЭРР.25.00.00.00 С6				Лист	Кол-во	Страна
Исполнитель	И.И.И.	Лист	1	Страна	Россия	
Проверенный	И.И.И.	Лист	1	Страна	Россия	
Составитель	И.И.И.	Лист	1	Страна	Россия	
Специальность	И.И.И.	Лист	1	Страна	Россия	
Дата	И.И.И.	Лист	1	Страна	Россия	
Контракт	И.И.И.	Лист	1	Страна	Россия	
Итого	И.И.И.	Лист	1	Страна	Россия	

# Описание технологической

## схемы

Сырье-этановая фракция поступает из узла подготовки этана, нагревается в т/о 1 до температуры 70°C. Перед поступлением в змеевик, этан смешивается с паром разбавления. Водяной пар к сырью добавляется для снижения парциального давления углеводородных паров и уменьшения коксообразования. Количество подаваемого пара составляет 30% от количества подаваемого сырья. Ингибитор коксообразования (диметилдисульфид) добавляется для снижения скорости коксообразования и уменьшения концентрации углекислого газа в пирогазе.

В конвекционной камере этан нагревается до 560°C, а в радиантной камере происходит его нагрев до 830°C и разложение с образованием пирогаза. Для прекращения дальнейшего разложения после печей, пирогаз с температурой 830°C поступает в трубное пространство ЗИА 1 ступени- 6, где происходит резкое снижение температуры пирогаза до 400°C, за счет испарения питательной воды в межтрубном пространстве с образованием пара.

После ЗИА 1 ступени пирогаз поступает в трубное пространство ЗИА 2 ступени- 7, где охлаждается питательной водой. Питательная вода подается в барабан-паросборник 5 откуда поступает в ЗИА 1 ступени. Перед поступлением в емкость 5 питательная вода подогревается в теплообменнике 7 пирогазом, поступающим после ЗИА. Полученный пар из паросборника 5 направляется в цеховой коллектор пара.

Пирогаз после ЗИА 2 ступени с температурой 200°C поступает в нижнюю часть колонны водной промывки пирогаза 8. Пирогаз отмывается от кокса, смол и охлаждается циркуляционной водой, поступающей в среднюю часть с воздушных холодильников 10. Из куба колонны отбирается вода и жидкие продукты пиролиза, которые поступают в емкость-отстойник 11. Очищенный и охлажденный пирогаз уходит с верха колонны 8.

Пирогаз после водной промывки проходит через подогреватель 15, где нагревается до 60°C водяным паром и поступает в нижнюю часть щелочной колонны 17, которая оборудована тарелками колпачкового типа. В верхней части пирогаз отмывается от остатков щелочи циркуляционной питательной водой.

Пирогаз после щелочной очистки с температурой 50°C поступает на осушку предварительно пройдя водяной холодильник 24 где охлаждается до 35°C. Охлажденный пирогаз далее поступает в сепаратор 25, где из газа выделяется конденсат, образовавшийся при охлаждении. Пирогаз поступает в осушитель 26. В

# КОМПРИМИРОВАНИЕ И ОСУШКА ГАЗА



**Компримирование производится во избежание перегрева газа при фракционировании, что привело бы к полимеризации диенов и высших олефинов.**



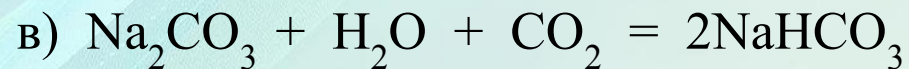
**Осушка необходима для предотвращения образования кристаллогидратов – кристаллических комплексов типа  $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и т. д. Кристаллогидраты затрудняют транспорт газа, а при разделении газа пиролиза выпадение кристаллогидратов и льда может вызвать забивание аппаратуры и нарушение нормальной работы газодифференцирующей установки.**

**Поскольку температура газа после компримирования зависит от степени сжатия, компримирование во избежание перегрева газа и полимеризации олефинов, диенов и ацетиленовых углеводородов осуществляют в четырех- или пятиступенчатых компрессорах. Температура газа между ступенями не должна превышать 100-110 °С. Для сжатия газа применяют турбокомпрессоры, которые более экономичны и надежны по сравнению с поршневыми.**

## ОЧИСТКА ПИРОГАЗА

**ЦЕЛЬ** → Очистка пирогаза от сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и двуокиси углерода ( $\text{CO}_2$ ) 10% раствором щелочи ( $\text{NaOH}$ ).

### ХИМИЗМ



# ИСТОЧНИК СЕРОВОДОРОДА



Сернистые соединения в пирогазе представлены в основном сероводородом, зависимости от общего содержания серы в сырье может изменяться от тысячных до десятых долей процента

Сероводород образуется при пиролизе также в том случае, когда в целях предотвращения коксообразования используются серосодержащие ингибиторы.

Содержание сернистых соединений должно быть  $< 1$  мг/м<sup>3</sup> в пересчете на серу

## **Диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ )**

**Содержание диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) в пирогазе также может колебаться в широких пределах - от нескольких тысячных до нескольких десятых долей процента, в некоторых случаях превышает 1% мас.**

**Появление  $\text{CO}_2$  в газах пиролиза зависит от многих факторов. Для легких видов сырья (этан, пропан, ШФЛУ)  $\text{CO}_2$  часто содержится непосредственно в исходном сырье до пиролиза.**

**Наличие в пирогазе сероводорода и двуокиси углерода вызывает коррозию аппаратуры и трубопроводов. Кроме того, эти примеси должны быть практически исключены из товарных этилена и пропилена.**

## КОМПРИМИРОВАНИЕ, ОЧИСТКА И ОСУШКА ГАЗА

После каждой ступени компримирования газ подвергают охлаждению и сепарации. Межступенчатое охлаждение и сепарация необходимы для отделения сконденсировавшихся углеводородов и воды. Промежуточное охлаждение осуществляют водой до 27-30 °С или пропиленом до 15-16 °С, после последней ступени только пропиленом.

**Ниже 15 °С газ охлаждать нельзя во избежание образования кристаллогидратов.**

Осушители- твердые адсорбенты – синтетические цеолиты, обладающие высокой поглотительной способностью и селективно адсорбирующие молекулы определенного размера.

### Осушка газа :

- в периодически работающих колоннах
- цикл работы осушителя 24-36 ч.

На осушку подают охлажденный газ, имеющий температуру 5-15 °С (в зависимости от условий образования гидратов).

При повышении температуры осушки влагоёмкость адсорбента снижается.

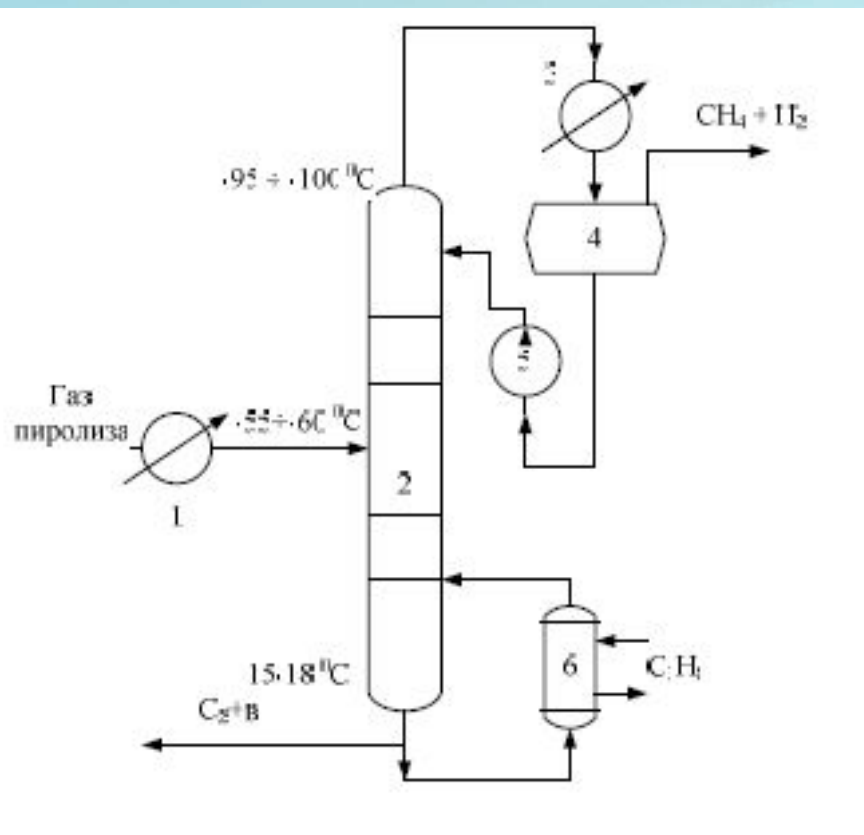
# Фракционирование пирогаза

Для разделения пирогаза применяются следующие методы:

- Метод НТР (конденсационно-ректификационный);
- Абсорбционно-ректификационный метод.



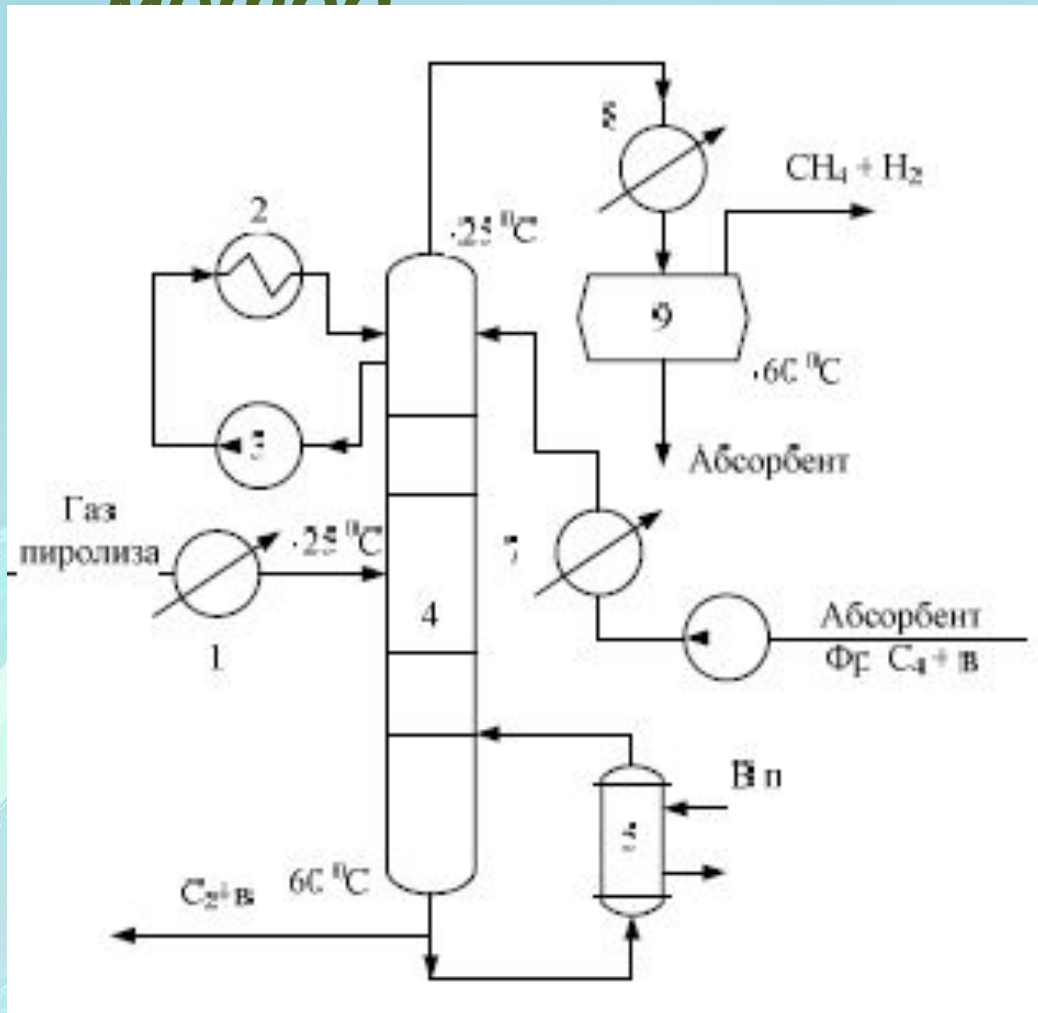
# Конденсационно-ректификационный метод



При КРМ МВФ выделяется при температурах от  $-90$  до  $-110^{\circ}\text{C}$  с использованием легкого абсорбента – фракции С4. При разделении пирогаза при высоком давлении КРМ и АРМ различаются в основном лишь схемой и режимом работы колонны выделения МВФ.

При КРМ отделение метановодородной фракции и выделение этилена и пропилена, осуществляется конденсацией с последующей ректификацией под давлением с применением различных холодильных циклов

# Абсорбционно-ректификационный метод



При АРМ МВФ выделяется при температурах от  $-20$  до  $-30^{\circ}\text{C}$  с использованием легкого абсорбента – фракции  $\text{C}_4$ . При АРМ метановая колонна представляет собой фракционирующий абсорбер.

Все компоненты тяжелее метана извлекаются из газа абсорбцией при низких температурах, а затем выделяют этилен и пропилен ректификацией. (АРМ)

## Переработка жидких продуктов пиролиза

При производстве низших олефинов (этилена, пропилена) при пиролизе углеводородного сырья образуются жидкие продукты с температурой кипения 28–450 °С и выше.

Получаемые жидкие продукты в количестве 2–8% при пиролизе газов, 20–25% при пиролизе бензина, 35–40% при пиролизе газойля содержат:

1.- 60–90% ароматических углеводородов – бензола, толуола, ксилола, алкилбен

золов  $C_8-C_9$ , нафталина и других конденсированных ароматических углеводородов

.

2. ациклические и циклические диены (дивинил, изопрен, пиперилен, циклопентадиен, и др), олефины, винилароматические углеводороды (стирол,  $\alpha$ -метилстирол), а также примеси парафинов и нафтен.

Жидкие продукты пиролиза, выделенные после охлаждения и закалки пирогаза, делят на

- **пироконденсат (легкая смола)**, пределы выкипания 28–220 °С, иногда до 270 °С

- **и тяжелые фракции (тяжелая смола)** с температурой выкипания до 450 °С.

## Схема переработки жидких продуктов пиролиза

**пироконденсат,  
легкая смола  
пиролиза**

дивинил, изопрен

дициклопентадиен,  
циклопентадиен,  
циклопентен

высокоактивный

компонент

автобензина

бензол, толуол,

ксилолы

растворители

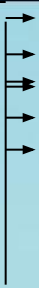
светлые

нефтеполимерные

смолы

стирол

пиропласт



нафталин, тетралин

алкилнафталин

аценафтен, флуорен

моторное топливо

сырье для технического углерода

сырье для электродного кокса

сырье для электродного пека

сырье для игольчатого кокса

темная нефтеполимерная смола

тяжелая смола  
пиролиза

Эти продукты можно извлечь методами экстрактивной дистилляции (группа  $C_4$ ), экстракции селективными растворителями (группа  $C_5$ ), низкотемпературной кристаллизацией и четкой ректификацией (ксилолы), а также используя гидрогенизационные процессы. Переработка побочных продуктов способствует снижению расходов на производство этилена, особенно если в качестве сырья используется нефть или тяжелые углеводороды.

# Аппаратурное оформление процесса пиролиза



Печь пиролиза состоит из 2-х камер:

1. Конвекционная секция – происходит нагрев сырья  $\sim 560^{\circ}\text{C}$ .

2. Радиантная секция - разложение УВ до пирогаза.

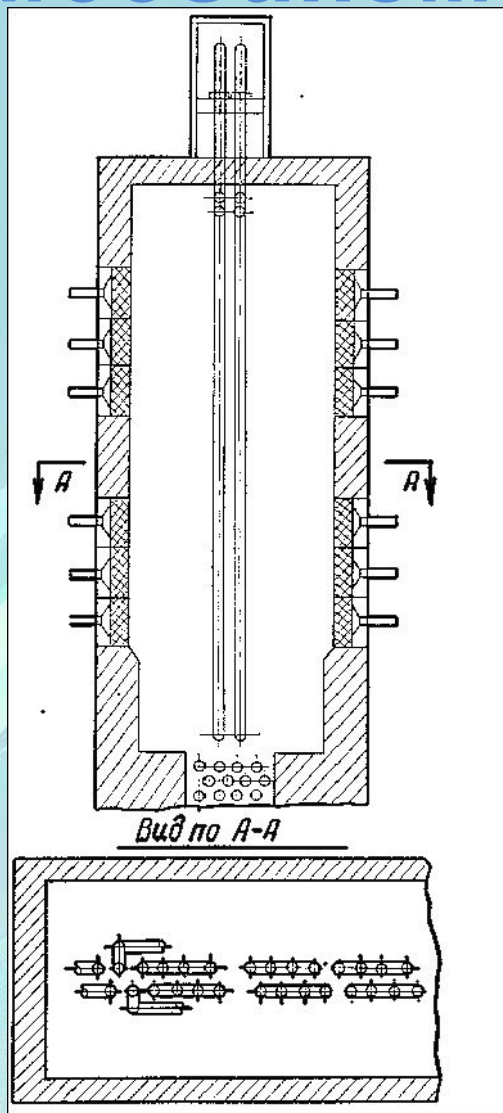


Первоначально печи пиролиза в конструктивном оформлении были аналогичны нагревательным печам нефтезаводских установок и отличались от них главным образом температурой: на выходе из змеевика она составляла 720 – 760 оС. Печи имели два потолка, змеевик был выполнен в качестве настенного экрана, что не обеспечивало высокие теплонапряженности поверхности труб из-за большой неравномерности подвода тепла.

Следующим этапом было размещение змеевика в середине топочной камеры на подвесках («елочках»), которые выводятся через потолок печи и крепятся к наружным балкам.

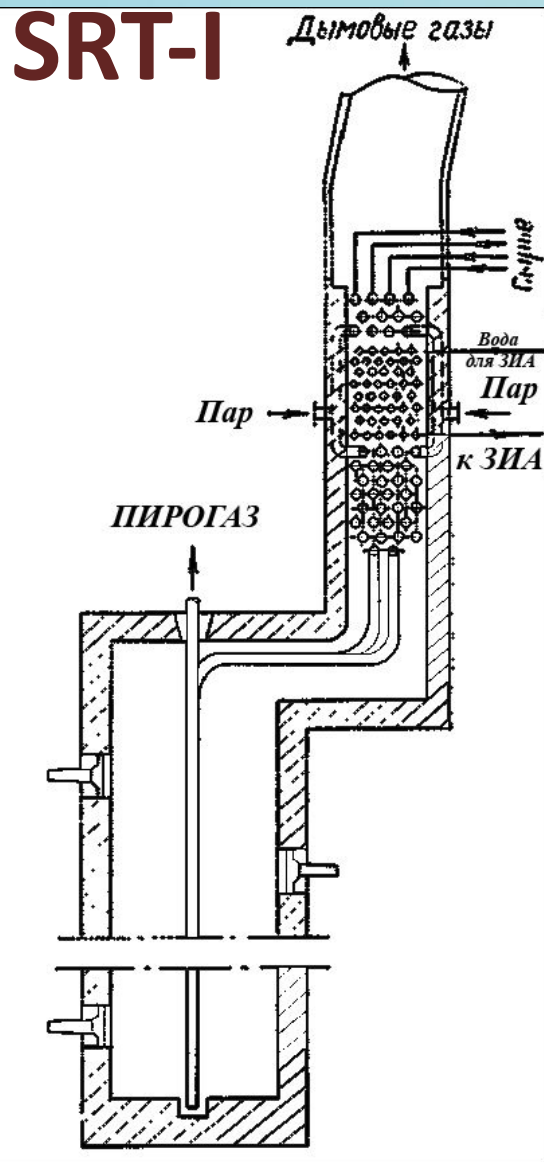
Трубные подвески, не защищенные от излучения и омывания топочными газами, нагреваясь до 1020 – 1060 оС, начинают коробиться. Для того, чтобы вести процесс при малом времени пребывания потока в змеевике и высокой теплонапряженности начали использовать трубы из более жаростойких сталей – типа X25H20 и X25H35, изготовленных методом центробежного литья. Поскольку эти трубы более хрупкие, то от горизонтальных перешли к вертикальным, свободно висящим змеевикам. Первые этиленовые установки, оснащенные печами с вертикальным расположением змеевиком, появились в середине 60-х годов XX века. Примером таких печей могут служить печь, разработанная Гипрокаучуком, и печь SRT-I фирмы «Lummus»

# Печь с вертикальным змеевиком (Гипрокаучук)



Печь конструкции Гипрокаучук предназначена для пиролиза жидкого сырья при температуре до 820 оС. Она имеет односекционную конвекционную зону; змеевики расположены в два ряда (по два в одной плоскости) и все четыре проходят вдоль всей топочной камеры. К каждой подвеске, расположенной под потолком топочной камеры, крепятся трубы двух змеевиков. Для уменьшения нагрузки на подвески они чередуются с опорами, расположенными снаружи над потолком печи. Такой способ крепления змеевиков ухудшает технологические условия их эксплуатации, поскольку около 15 % поверхности труб не облучается, время пребывания потока в них увеличивается до 1,8 с, повышается гидравлическое сопротивление. Максимальная температура стенки змеевика для печей, останавливаемых на выжиг кокса, не превышает 920 – 925 оС.

# Печь фирмы «Lumtus» типа



Змеевики печи SRT-I расположены однорядно в сравнительно узкой топочной камере, выше которой находится секционированная конвекционная зона. Трубные подвески вынесены из зоны облучения в потолочный канал, что существенно облегчает условия их эксплуатации. Змеевик рассчитан на проведение пиролиза при температуре до 850 оС. Пиролиз жидкого сырья в печах этого типа ведут обычно при температуре около 830 оС; время пребывания потока в змеевике составляет 0,75 с. В печах SRT-I пиролизу подвергают как бензиновые фракции, так и рецикловый этан (для последнего используют более длинный змеевик).

# ПЕЧЬ ПИРОЛИЗА «MILLISECOND»

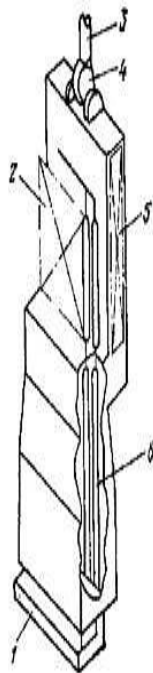


Рис. 2 – Схема печи пиролиза «Millisecond»:

1- подовые горелки, 2- система ЗИА первой ступени, 3- дымовая труба; 4- дымосос; 5- конвекционная зона; 6- многопоточный змеевик.

Фирма «Kellog» разработала многопоточную печь «Millisecond», которая позволяет вести пиролиз при температуре 900 – 930 оС и времени пребывания потока в трубах, равном 0,03 – 0,1 с. Змеевики этих печей представляют собой прямые трубы, соединенные на входе коллектором, через который поступает сырье с паром. На выходе два потока объединяются и поступают в закалочно-испарительный аппарат типа «труба в трубе». Поскольку время охлаждения пирогаза до температуры, при которой прекращаются вторичные реакции (обычно  $\leq 650$  оС) должно быть равным примерно 0,1 времени пребывания потока в змеевике, то только такая компоновка змеевиков и ЗИА возможна в данной печи, так как любой коллектор пирогаза резко

К основным усовершенствованиям технологии процесса пиролиза, реализованным в 1960-1970-х годах, относятся:

- ✓ конструирование и внедрение печей пиролиза с коротким временем пребывания сырья в реакционной зоне;
- ✓ переход с горизонтального на вертикальное расположение труб змеевика;
- ✓ разработка и включение в схемы печных блоков закалочно-испарительных аппаратов (ЗИА), позволяющих утилизировать тепло продуктов пиролиза с получением пара высокого давления, который используют для привода компрессоров.

# Эволюция

## змеевиков

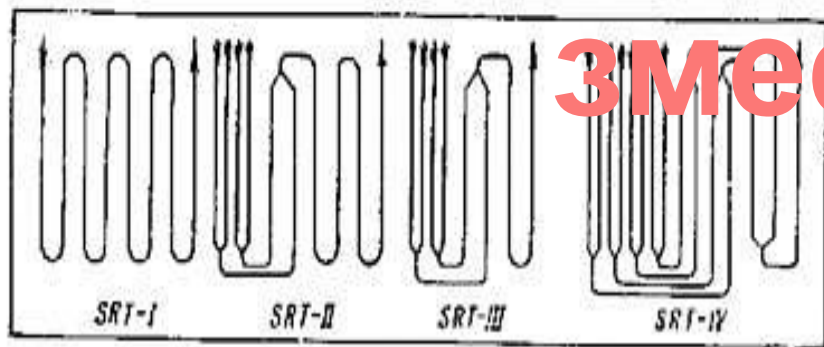


Рис. 3 – Эволюция змеевиков печей типа SRT

Переход от змеевиков постоянного диаметра к разветвленным и их дальнейшее развитие можно проследить на примере печей SRT.

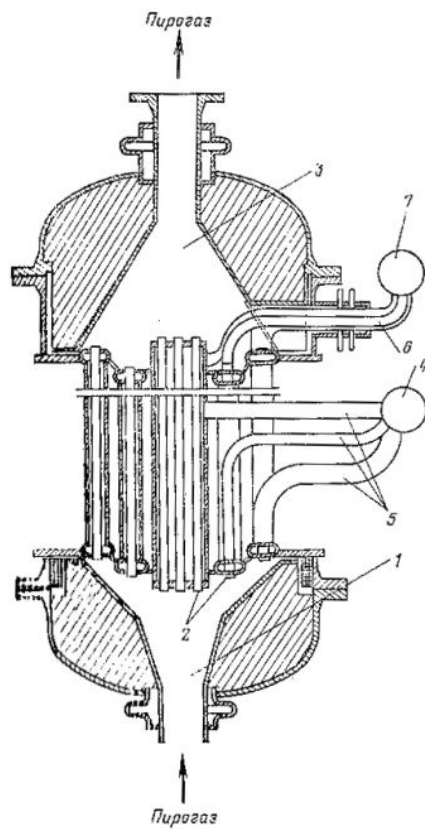
Змеевик печи SRT-II состоит из труб трех диаметров: 85×8, 114×9 и 159×9,5 мм. Четыре параллельных потока, пройдя трубы среднего диаметра, поступают в одну общую трубу. На входе в змеевик установлены трубы малого диаметра, а общая труба имеет большой диаметр, что обеспечивает небольшое увеличение сопротивления змеевика при коксовании и надежный выжиг кокса из него. Время реакции составляет 0,52 с. Один змеевик обеспечивает нагрузку по сырью 5,5 т/ч.

Змеевик печи SRT-III короче змеевика печи SRT-II за счет меньшей длины труб большого диаметра. Так как укороченный змеевик не может обеспечить такую же нагрузку по сырью и его конверсию, как змеевик печи SRT-II, то и трубы в нем несколько меньшего диаметра. Повышенная селективность в нем достигается за счет малого времени пребывания (0,4 с), более низкого парциального давления углеводородов и более высокой температуры пиролиза.

Модификация змеевика SRT-IV состоит из труб четырех диаметров. По сравнению с печью SRT-III он не дает существенного сокращения времени реакции (0,35 с), но при той же нагрузке имеет значительно большую поверхность на единицу объема змеевика, что обеспечивает достижение более высокой температуры при той же температуре стенки.

Продукт	Выход в змеевиках печи, %			
	SRT-I	SRT-II	SRT-III	SRT-IV
CH <sub>4</sub>	16,4	16,1	18,1	17,7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	25,3	26,8	28,5	28,7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	14,0	14,3	13,1	13,2
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	3,0	3,8	4,0	4,1
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	6,6	4,3	3,9	3,7

# ЗАКАЛОЧНО-ИСПАРИТЕЛЬНЫЕ АППАРАТЫ (ЗИА)



- 1 – горячая камера;
- 2 – охлаждающие трубки; 3 – холодная камера;
- 4 – коллектор питательной воды;
- 5 – водяные трубки;
- 6 – паротводящие трубки; 7 – паровой коллектор

Закально-испарительный аппарат фирмы «Schmidtsche»

Пирогаз охлаждается в трубах, выполненных в виде набора параллельных одноходовых теплообменников типа «труба в трубе» либо трубок Фильда. Пирогаз входит в аппарат через горячую камеру 1 и после охлаждения в трубках 2 попадает в холодную камеру 3. Питательная вода из коллектора 4 по трубкам 5 направляется на охлаждение в теплообменные элементы, испаряется и выводится в паровой коллектор 7.



# Основные трудности связанные с процессом пиролиза

Необходимость четкого регулирования продолжительности реакции, которая при высоких температурах составляет обычно доли секунды

Отложение кокса и сажи в реакционной зоне, необходимость быстрого охлаждения газа пиролиза в "закалочном" аппарате

Необходимость применения жароупорных сталей для изготовления труб змеевиков печей

Ограничение удельного объема реакционной смеси, обусловленного высокой температурой и разбавлением сырья водяным паром

**Спасибо за  
внимание!**