

# Пиролиз нефтяного сырья

- Пиролиз – крекинг, но при более высокой температуре (700–800 °С) и атмосферном давлении.
- Назначение процесса: до недавнего времени получение ароматических углеводородов (бензол, толуол и др.), поэтому процесс назывался *высокотемпературной ароматизацией*. В настоящее время производство низших олефинов, преимущественно этилена, являющихся ценным сырьем (мономером) для синтеза важнейших нефтехимических продуктов

# Продукты пиролиза нефтяного сырья

Этилен

Оксид  
этилена

Этиловый  
спирт

Полиэтилен

Стирол

Пластмассы

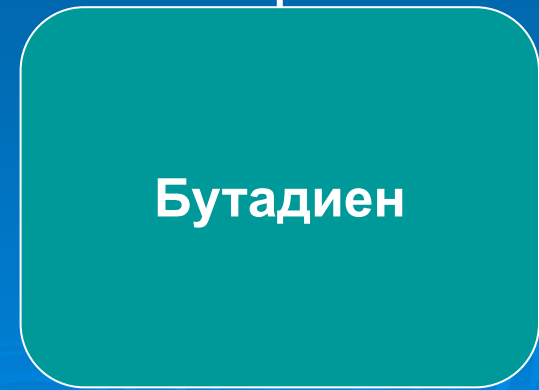
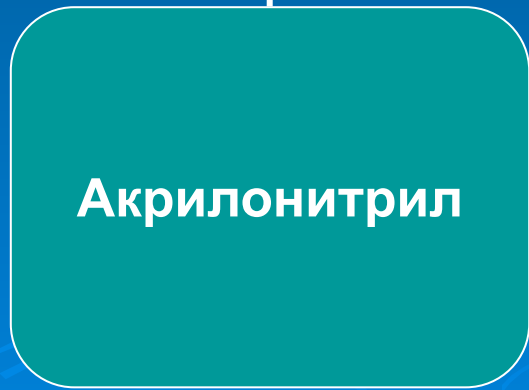
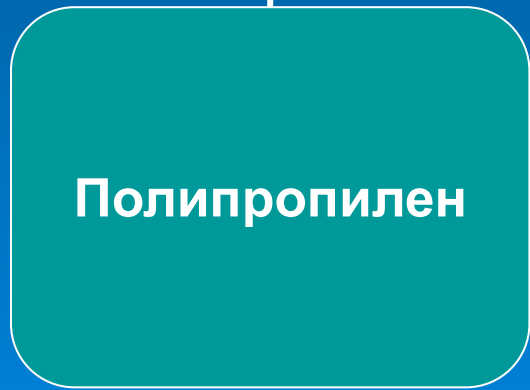
# Продукты пиролиза нефтяного сырья

Пропилен

Полипропилен

Акрилонитрил

Бутадиен



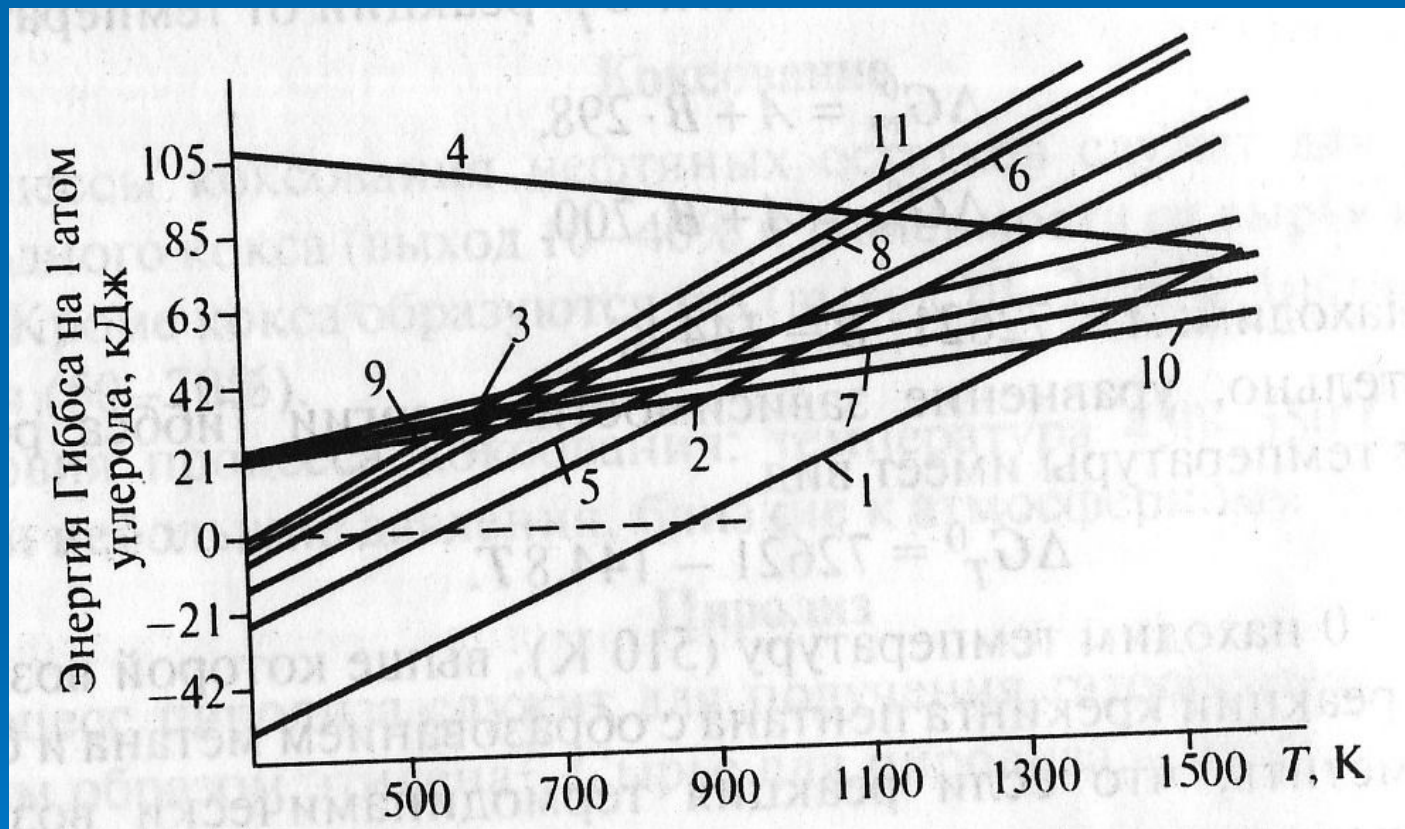
# Сырье

- Газообразные и жидкие углеводороды: газы, легкие бензиновые фракции, газоконденсаты, рафинаты каталитического риформинга, реже керосино-газойлевые фракции

# Направления использования жидких продуктов пиролиза

- Получение бензола и других ароматических углеводородов
- Получение нефтеполимерных смол
- Получение котельных топлив
- Получения сырья для производства технического углерода
- Получение пеков
- Получение высококачественных коксов

# Термическая стабильность углеводородов



Зависимость энергии Гиббса образования углеводородов от температуры: 1 –  $\text{CH}_4$ ; 2, 5 –  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; 6, 8, 11 –  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ; 3 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; 7, 9, 10 – арены; 4 –  $\text{C}_2\text{H}_2$

# Термодинамика реакций крекинга и пиролиза

- Термодинамическая вероятность протекания химической реакции определяется величиной изменения в процессе свободной энергии Гиббса  $\Delta G_T^0$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{4,575T}$$

# *Кинетика и механизм*

- В настоящее время принят радикально-цепной механизм термической деструкции: инициирование, продолжение и обрыв цепи.



# Основные стадии

- инициирование – распад углеводородов на радикалы – происходит преимущественно по связи С–С (крекинг), при более высоких температурах – по связи С–Н (пиролиз). При температуре 400–500 °С разрыв углеводородной цепи идет посередине, по более слабым связям:



# Основные стадии

□ продолжение цепи:

□ а) замещение:

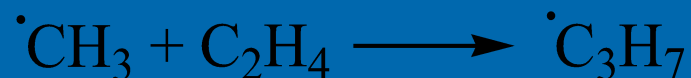


□ б) распад радикалов с образованием ненасыщенных молекул:



# Основные стадии

- в) присоединение радикалов по кратной связи:



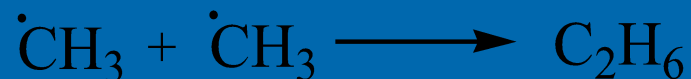
- г) изомеризация свободных радикалов:



# Основные стадии

□ обрыв цепи:

□ а) реакции рекомбинации:



□ б) реакции диспропорционирования:



# Кинетика

- Реакции термического разложения обычно описываются уравнением 1-го порядка:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x)$$

где  $x$  – доля превращенного сырья;

$\tau$  – время;

$a$  – количество исходного сырья.

# *Кинетика процесса с учетом тормозящего влияния продуктов распада*

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k(a-x)}{a-\beta(a-x)}$$

$\beta$  – постоянная, характеризующая степень торможения.

# Основные типы реакции для углеводородов различных классов

- Превращение алканов – реакция распада по связи С–С с образованием алкена и алкана:

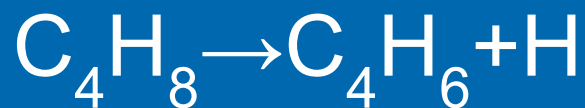


- Превращение алкенов. а) уплотнения  $nC_nH_{2n} \rightarrow (C_nH_{2n})_n$  при низкой температуре и высоком давлении; б) распада алкенов при высоких температурах по правилу связи



# Основные типы реакций для углеводородов различных классов

- в) дегидрирования алкенов:



2

- Превращение циклоалканов:

- а) деалкилирование (или разрыв боковых алкильных цепей)

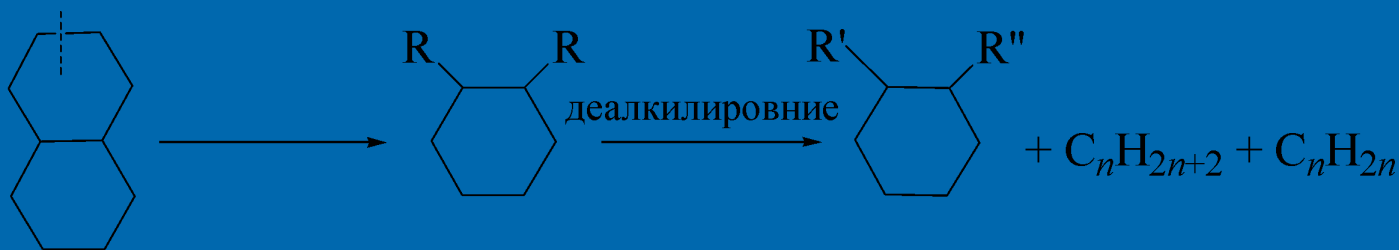
- б) дегидрирование кольца с образованием циклоалкенов и аренов:



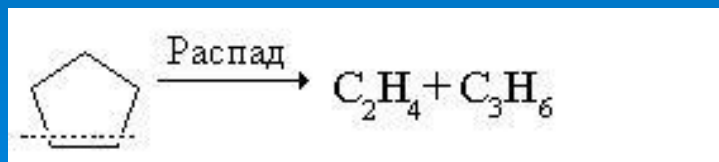


# Основные типы реакций для углеводородов различных классов

- в) частичная или полная дегидроциклизация:

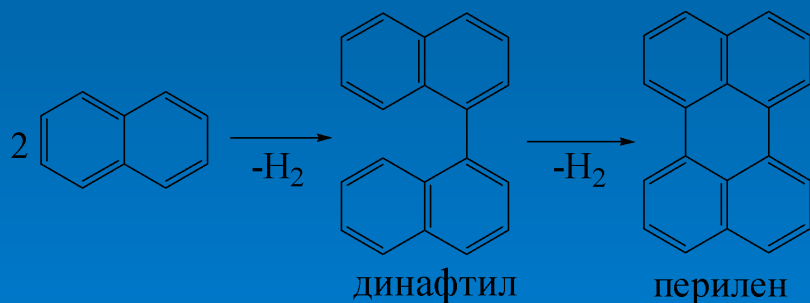


- г) распад моноциклических циклоалканов:



# Основные типы реакций для углеводородов различных классов

- Превращение аренов:
- деалкилирование преимущественно в  $\beta$ -положение
- конденсация



## *Основные типы реакций для углеводородов различных классов*

- Превращение серосодержащих соединений: разложение с выделением  $\text{H}_2\text{S}$ , меркаптанов и углеводородных осколков, либо накопление в высокомолекулярных продуктах.

# Формализованная схема превращений

Парафины



Олефины



Ароматические  
углеводороды

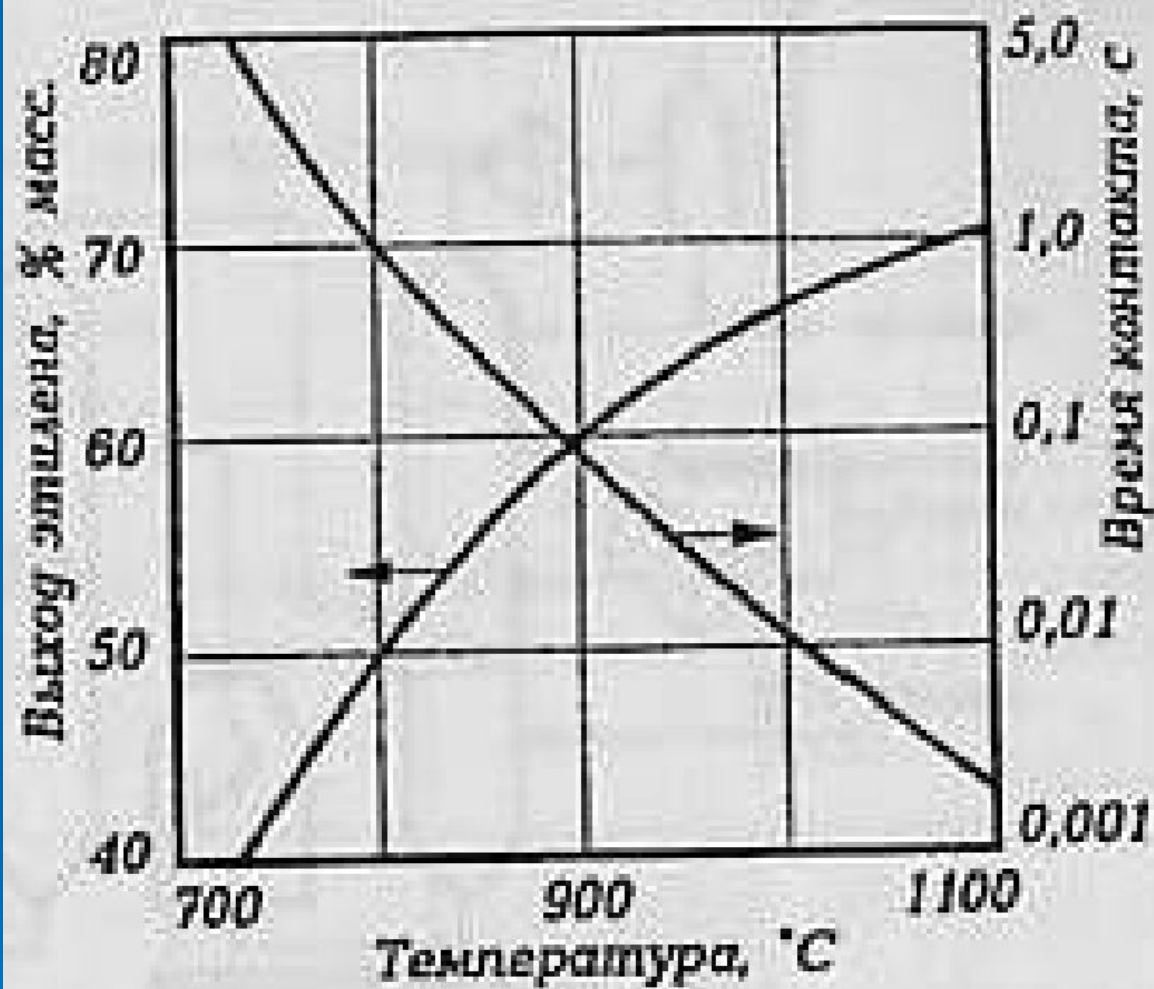
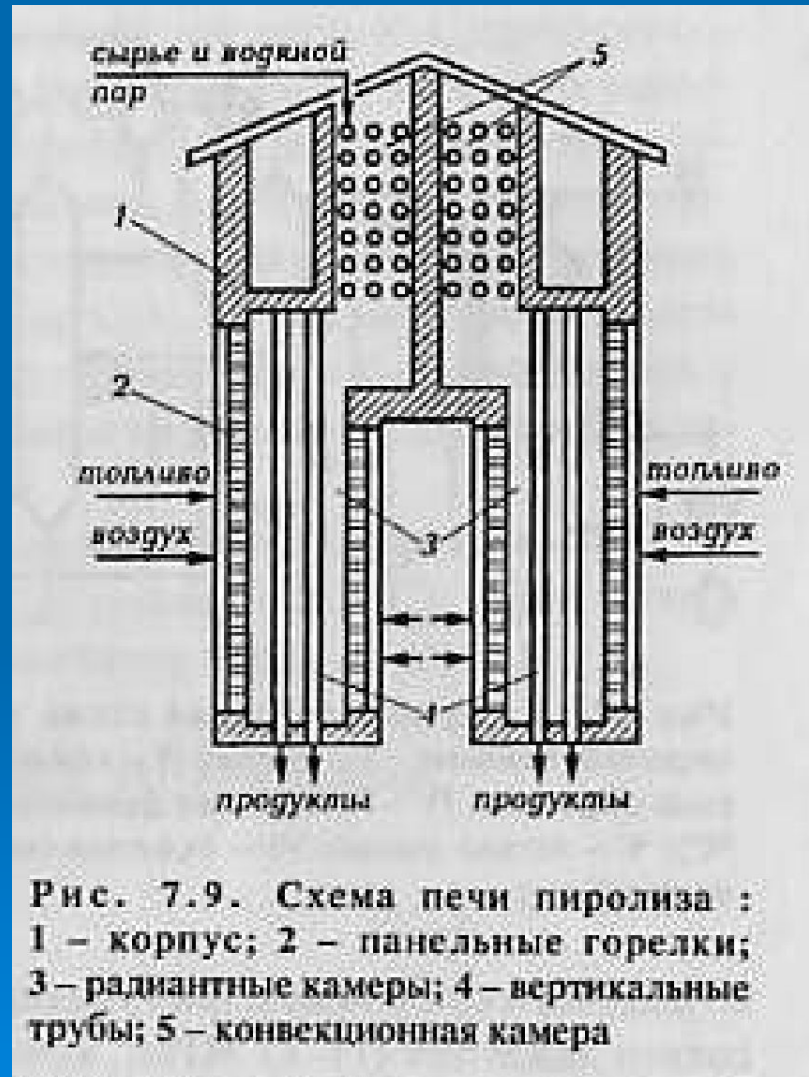


Рис. 7.8. Максимальный выход этилена при пиролизе этана в интервале 730–1100 °C

# Промышленное оформление процесса



# Промышленное оформление процесса

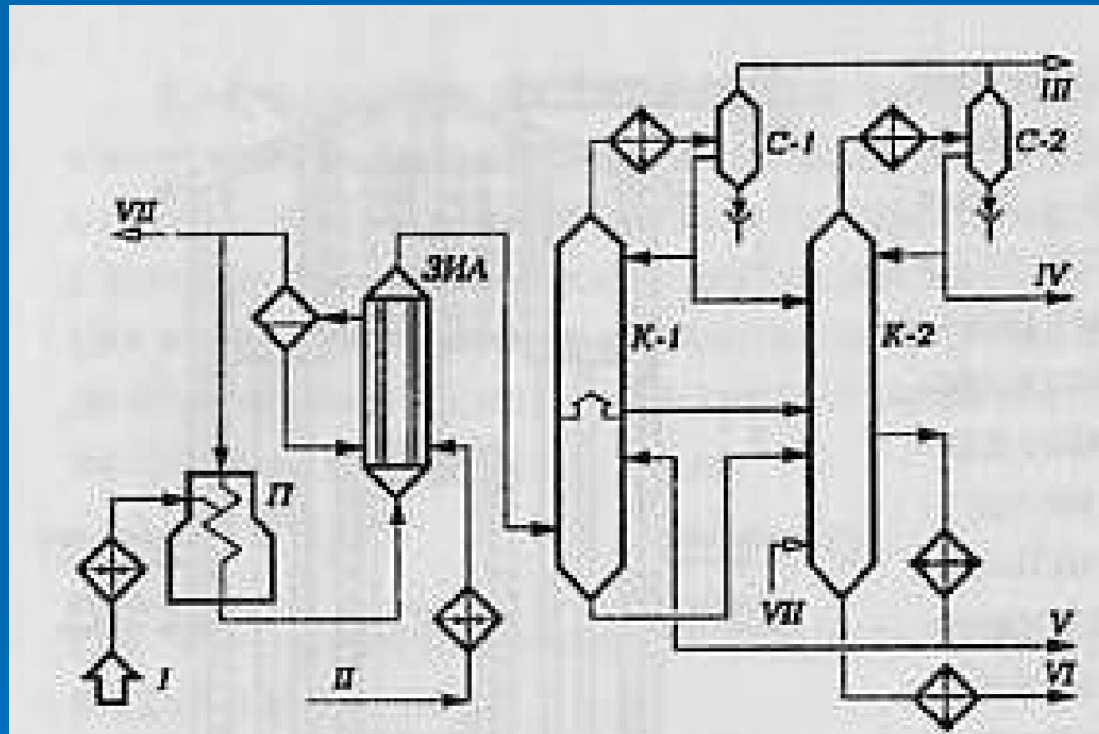


Рис. 7.10. Принципиальная схема установки пиролиза бензина : I – сырье; II – конденсат; III – газы пиролиза; IV – бензиновая фракция (н.к. – 150 °С); V – легкая смола; VI – тяжелая смола; VII – водяной пар



Материальный баланс установки ЭП-300, % масс.

Продукты

Водород-метановая фракция	17,7
Этилен	25,5
Пропилен	16,2
Пропан	1,0
Бутан-бутилены	12,2
Фракция н.к. – 150 °С	19,9
150–250 °С	1,5
Остаток > 250 °С	3,3
Потери	2,7