

**ПИРОЛИЗ
УГЛЕВОДОРОДНОГО
СЫРЬЯ**

ПЛАН ЛЕКЦИИ

- 1 Теоретические сведения**
- 2 Основные факторы процесса**
- 3 Разновидности процесса**
- 4 Пиролиз в трубчатых печах**
- 5 Области использования продуктов**

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Пиролиз

- наиболее жёсткая форма термических процессов
- термическое разложение органических соединений без доступа воздуха
- базовый процесс нефтехимии, на его основе получают около 75% нефтехимических продуктов

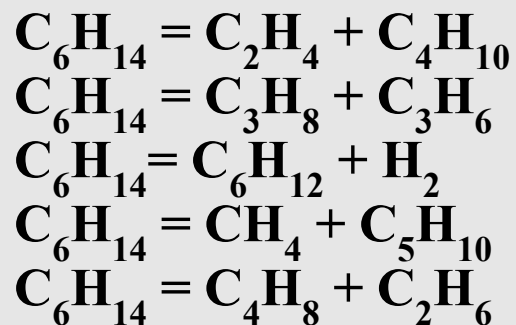
Назначение

- целевое - **этилен, пропилен**
- также получают - **бутилены и алкадиены, дивинил**
- жидкие продукты (пирооконденсат, тяжелая смола пиролиза (ТСП) - бензол, ароматические углеводороды, нефтеполимерные смолы, сырье технического углерода, кокса, компонент автобензина)

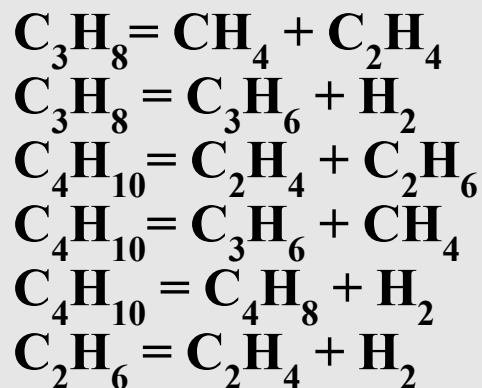
Пиролиз протекает по цепному радикальному механизму с короткими цепями

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

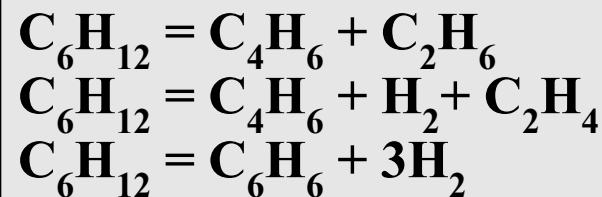
Пиролиз н-гексана



Полученные
предельные
углеводороды
разлагаются:

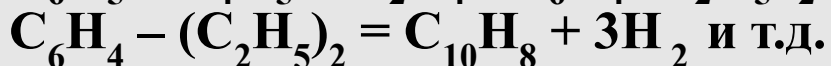
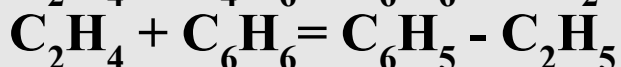
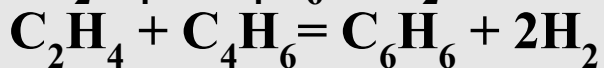
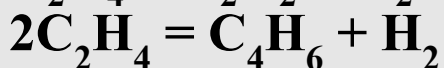


Пиролиз циклогексана Первичные реакции



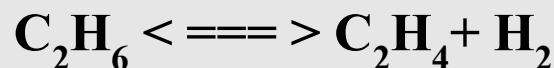
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Вторичные реакции (общие для обоих исходных углеводородов).



Пиролиз этана

Дегидрирование этана до этилена



Деметанизация



Процесс пиролиза происходит с поглощением тепла.

Теплота реакции пиролиза составляет:

- для бензиновых фракций – **270-300 ккал/кг (1131,3-1257 кДж/кг)** (на пропущенное сырье);
- для этановых фракций – **900 ккал/кг (3771 кДж/кг)** (на прореагировавшее сырье).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В области высоких температур наиболее стабильны олефины и ароматические углеводороды

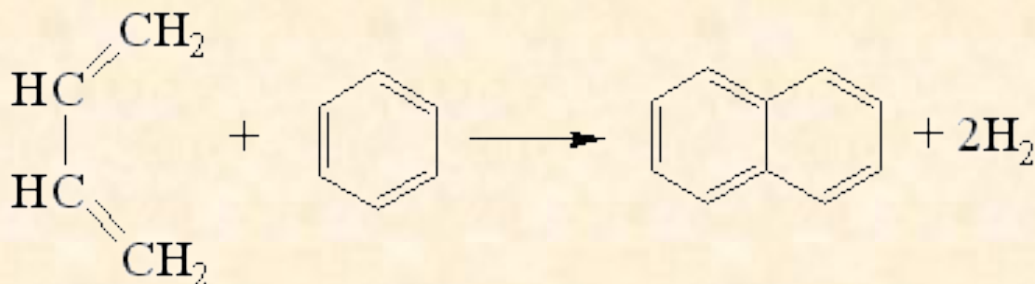
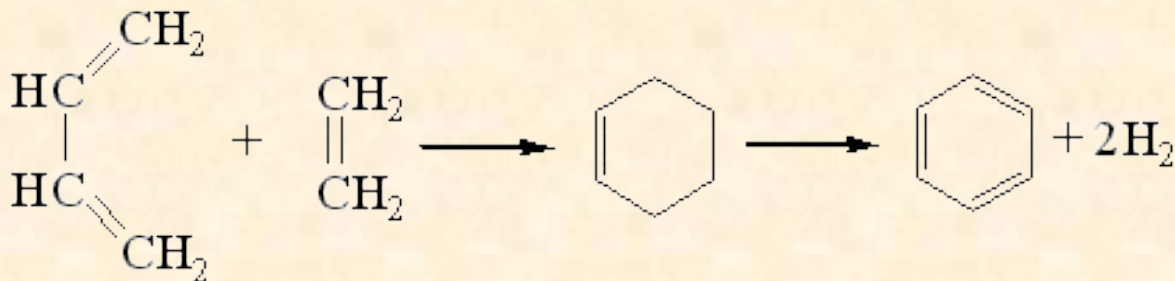
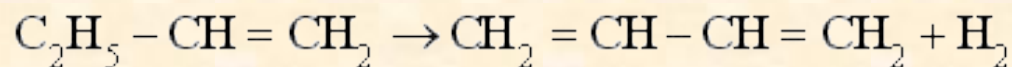
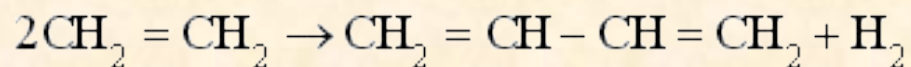
Энергия активации в процессах уплотнения ниже, чем в реакциях расщепления, поэтому *пиролиз на олефины* желательно вести при высокой температуре и малом времени контакта

Интервал

- **790-1120°C** – является термодинамически возможным для получения этилена из этана
- **660-930°C** – для получения этилена из пропана

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В результате термической сополимеризации непредельных образуются циклоолефины, которые дегидрируются до ароматических углеводородов (процесс образования пироконденсата и смолы пиролиза)



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Реакции пропекают с увеличением объема – предпочтительнее низкое давление в реакционной зоне (низкое парциальное давление продуктов)

Для уменьшения роли *реакций уплотнения* пиролиза – максимально низкое давление

Результаты пиролиза оцениваются по выходу целевого продукта (этилена или пропилена)

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Сырьё

Любая углеводородная фракция

- Попутные газы нефтедобычи и технологические газы нефтепереработки
- Газовые бензины
- Прямогонные бензины
- Более тяжелые углеводородные фракции (керосин, дизельное топливо, вакуумный газойль и др. вплоть до остатков)

Наилучшее сырьё – углеводородные газы и легкие жидкие углеводороды (прямогонный бензин)

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Наибольший выход газа может дать

- газообразное сырье – этан, пропан, н-бутан
- жидкое сырье – бензин парафинового основания

Ароматические углеводороды в сырье – снижают газообразование из-за высокой термической стабильности этих углеводородов

Би- и полициклические углеводороды тормозят образованию легких олефинов

Для каждого вида сырья – существует оптимальное сочетание

температуры и продолжительности пиролиза

Чем выше ММ сырья – тем менее жесткий процесс пиролиза, выше выход жидких углеводородов

Вид сырья определяется:

- Ресурсами
- Спросом на продукты

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Основное сырье

- в США – этан.

- в России и Западной Европе – бензин

Также вовлекается в качестве сырья по миру:

Этан	50 %
Прямогонный бензин	10-15 %
Пропан	10-15 %
Бутаны	20 %
Газойли	10 %

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

2 Температура и продолжительность процесса (время пребывания сырья в змеевике печи)

Фактор жесткости

$$f = t\tau^{0,06}$$

t – температура, °С

τ – время _ контакта, с

Пиролиз *жидкого сырья* для получения максимального выхода этилена – требует *более низких температур*

Температура (от вида сырья) – 600-900°С

Время пребывания – с 2 сек до 0,1-0,4 сек

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

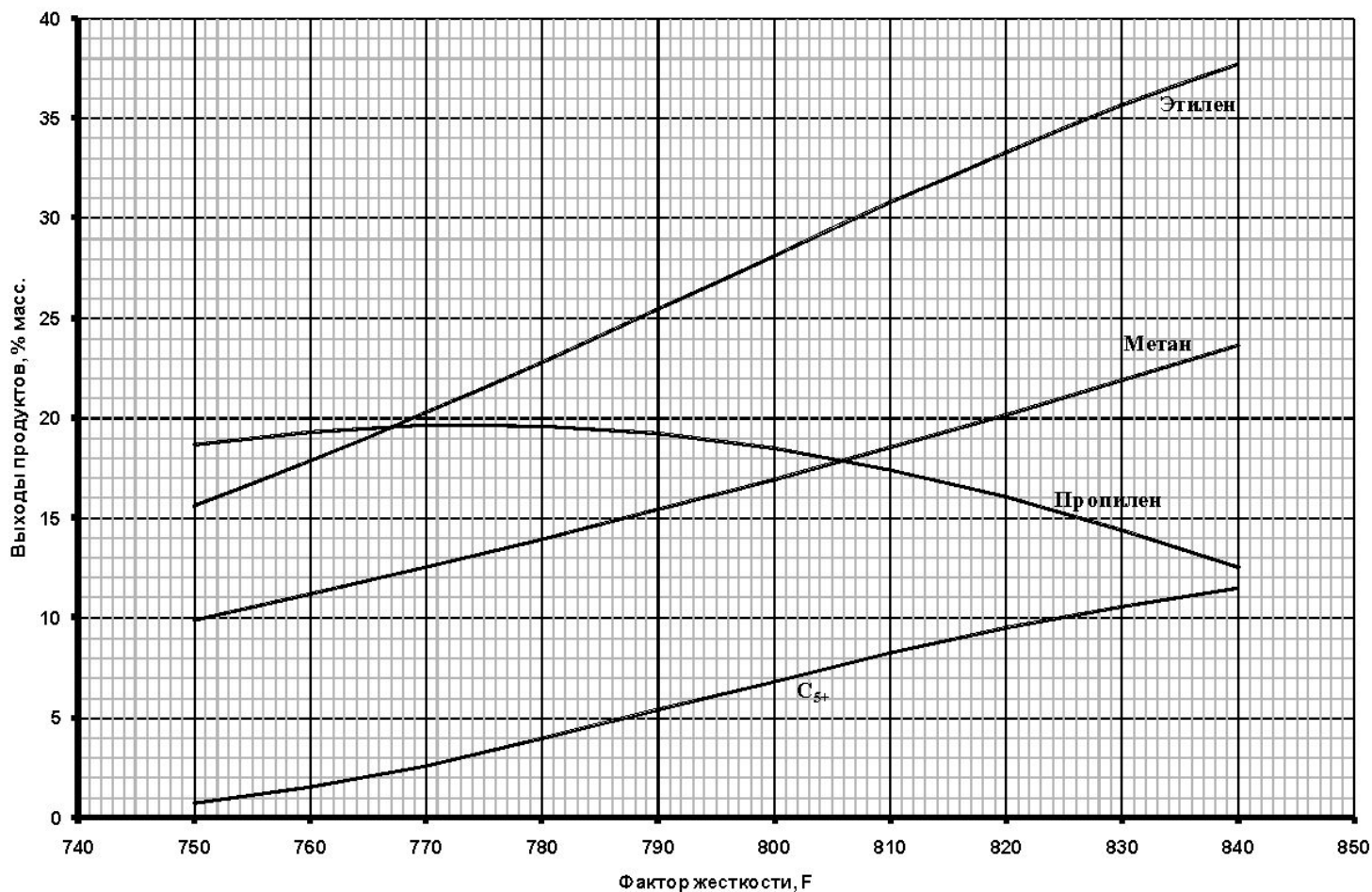
Выбор температуры определяется сырьем, целевым назначением, аппаратурным оформлением

Например: максимальный выход этилена из этана

Температура, оС	Время контакта, с
1000	0,01
900	0,08

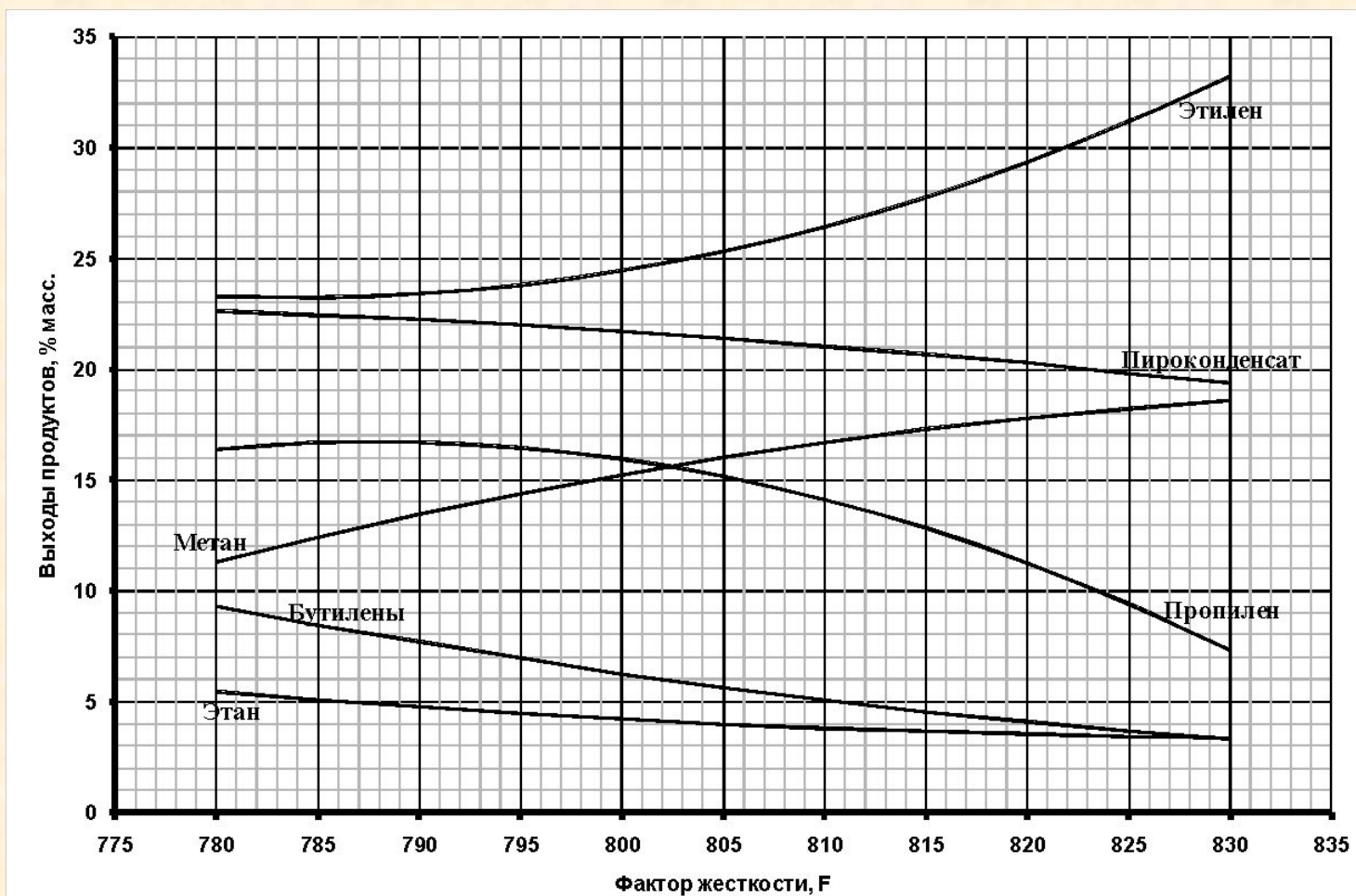
ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Зависимость выхода метана, этилена, пропилена и углеводородов C_{5+} от фактора жесткости при пиролизе пропана



ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Зависимость выхода этилена, пироконденсата, метана, пропилена, бутиленов и этана от фактора жесткости *при* пиролизе бензина



ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

3 Давление

Реакции распада лучше протекают в газовой фазе

Процесс с увеличением объема

Давление

- на выходе из печи - **0,1-0,25 МПа**
- на входе – *избыточное давление* для преодоления гидравлического сопротивления в трубах печи (**0,4-0,8 МПа**)

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

4 Водяной пар

- Для компенсации отрицательного влияния давления
- Турбулизатор потока
- Уменьшает парциальное давление углеводородов
- Для снижения реакций уплотнения

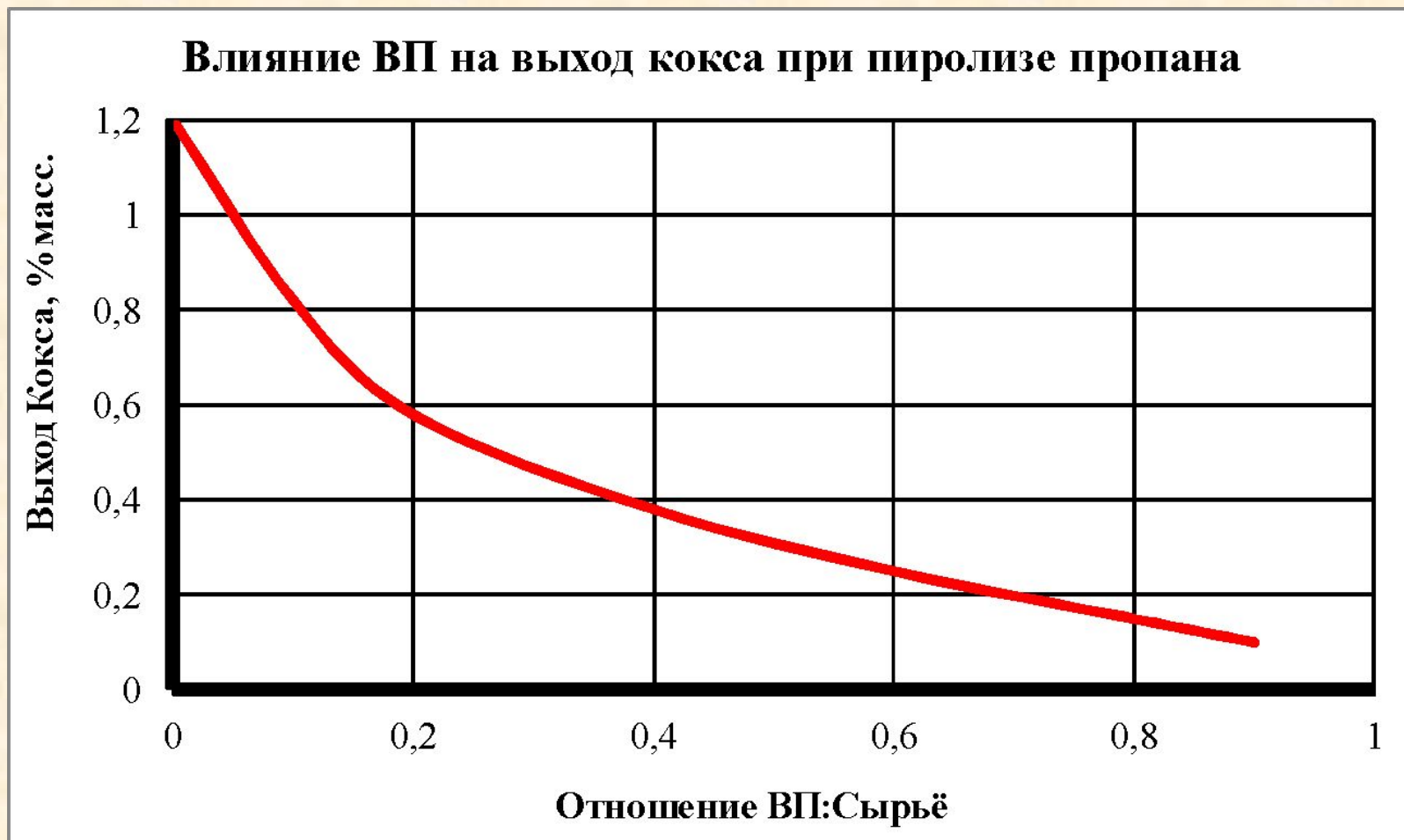
Соотношение пара к сырью - 0,3:1; 0,4:1; 0,5:1

С утяжелением сырья – расход пара возрастает

Пиролиз этана	10 % ВП на сырьё
Пиролиз бензина	50 % ВП на сырьё
Пиролиз тяжёлых фракций	до 200 % ВП на сырьё

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

4 Водяной пар



ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Степень превращения сырья за один пропуск

Этан – 60%

Пропан – 92%

Н-бутан – 96%

РАЗНОВИДНОСТИ ПРОЦЕССА

- 1 Каталитический пиролиз**
- 2 Гидропиролиз**
- 2 Термоконтактный пиролиз**
- 3 Пиролиз в потоке газообразного теплоносителя**
- 4 Пиролиз в трубчатых печах**

ПИРОЛИЗ В ТРУБЧАТЫХ ПЕЧАХ

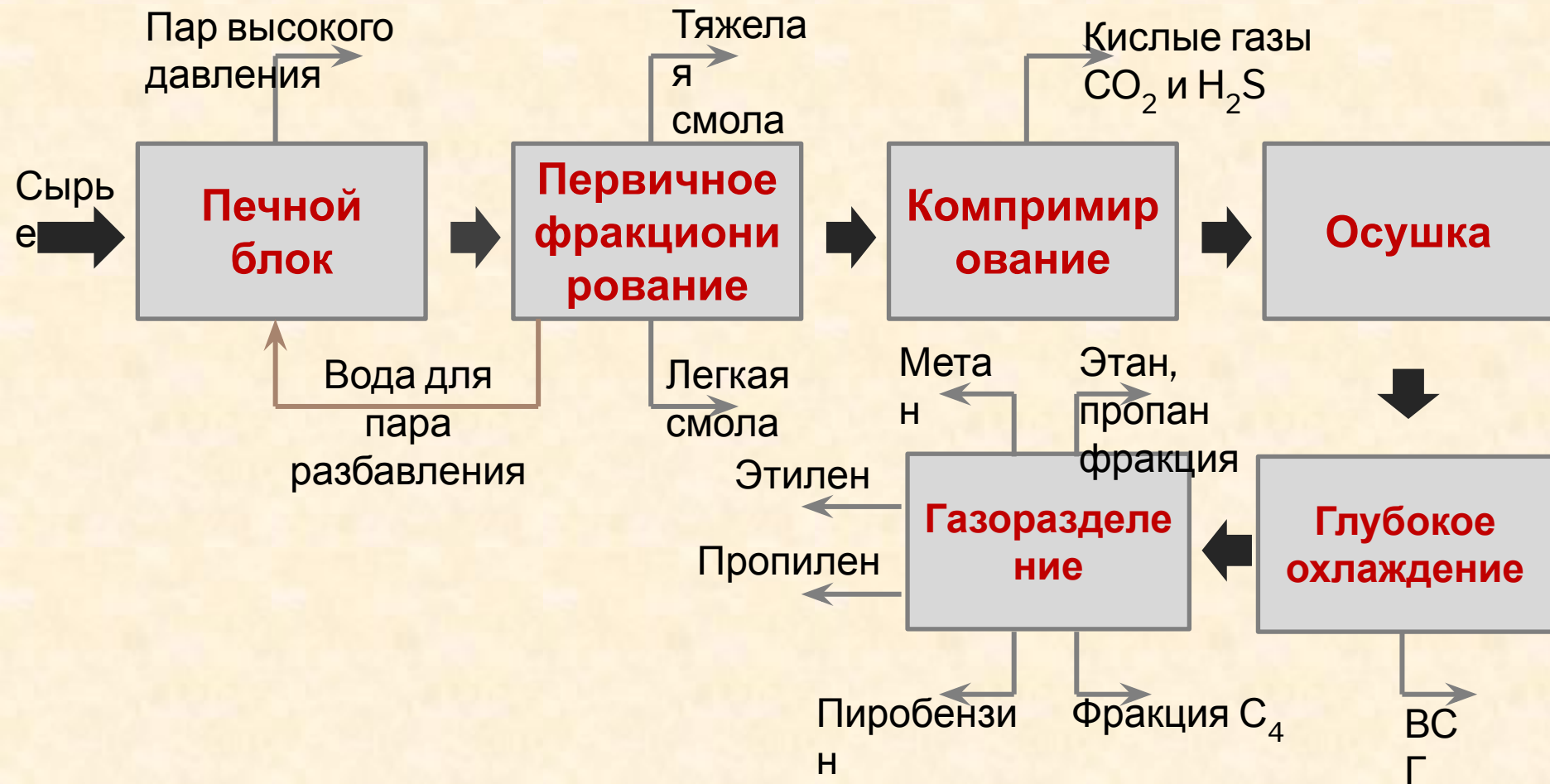
Основные трудности процесса

- Необходимость четкого регулирования *продолжительности реакции*
- *Отложение кокса и сажи* в реакционной зоне и при быстром охлаждении пирогаза (в закалочном аппарате)
- Необходимость применения *жароупорных материалов*
- *Ограничение пропускной способности установки* (большой удельный объем реакционной смеси, обусловлен высокой температурой, низким давлением и разбавлением сырья водяным паром)

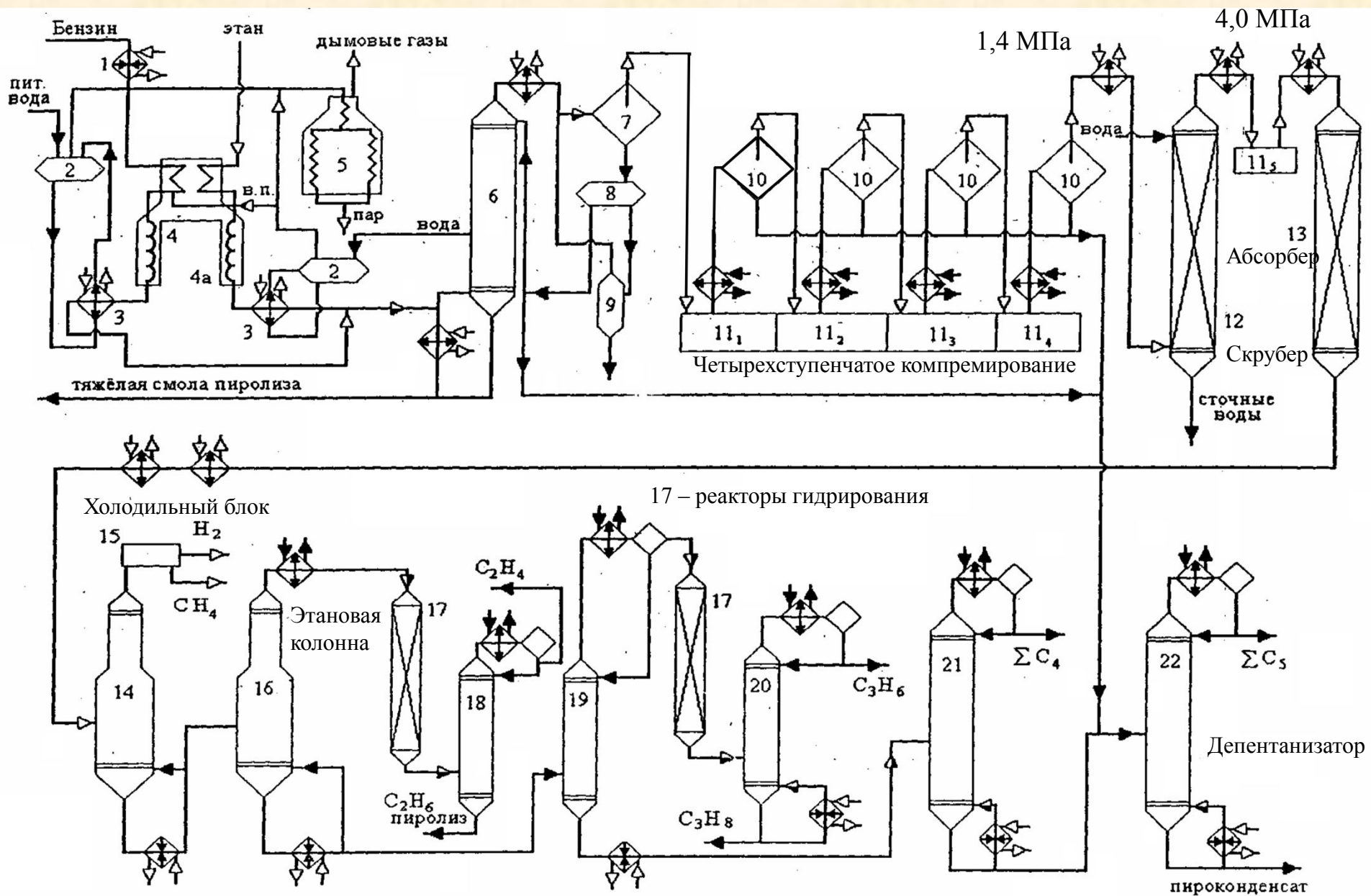
Требуется несколько печей пиролиза для увеличения производительности установки (8-10 шт.)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ

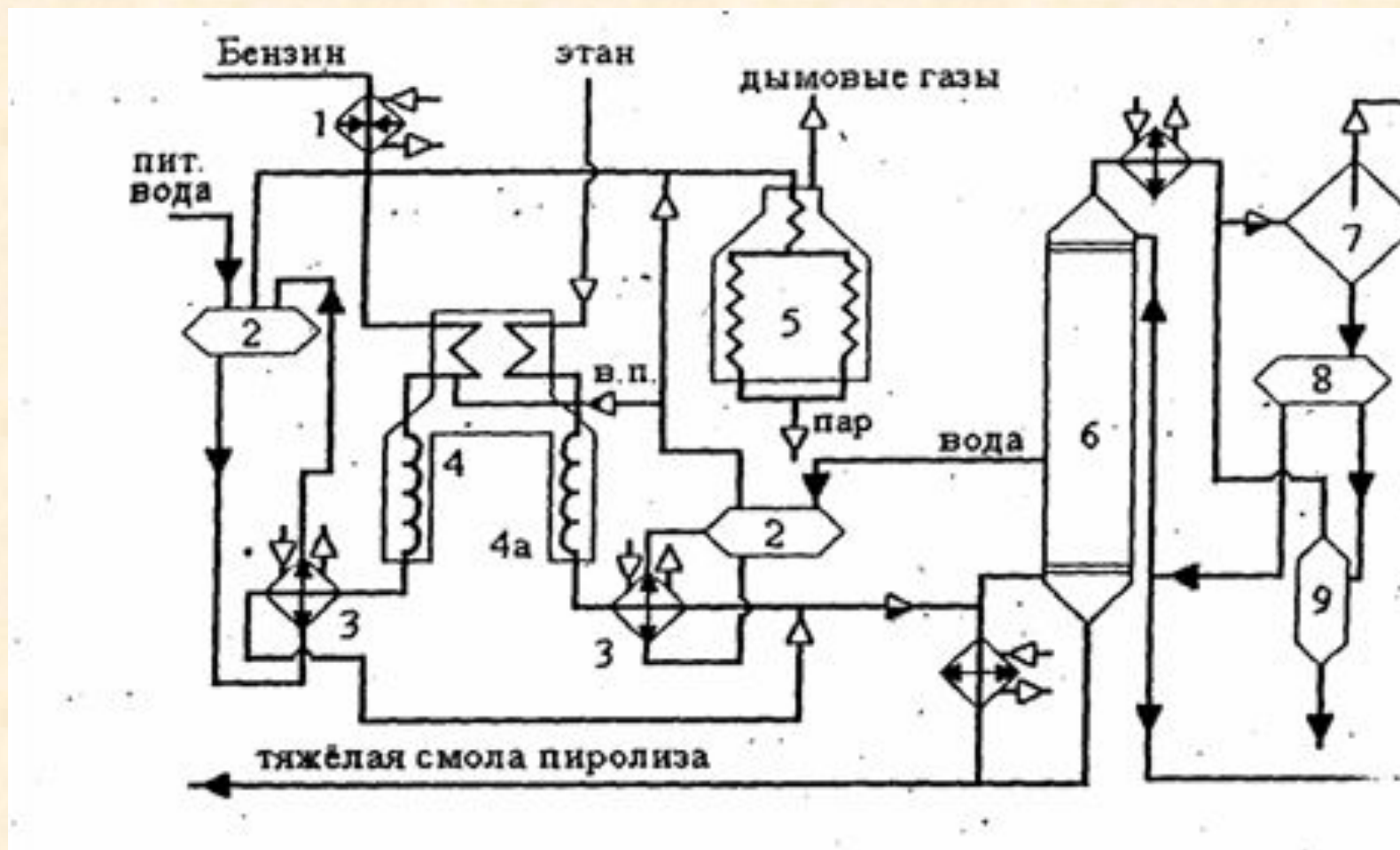
Пиролиз в трубчатых печах



ПИРОЛИЗ В ТРУБЧАТЫХ ПЕЧАХ



ПИРОЛИЗ В ТРУБЧАТЫХ ПЕЧАХ



КОНСТРУКЦИЯ ПЕЧЕЙ

Печь состоит из двух секций — радиантной и конвекционной.

Радиантная секция – горелки, пирозмеевики, обогреваемые радиацией, вытяжной вентилятор с шибером.

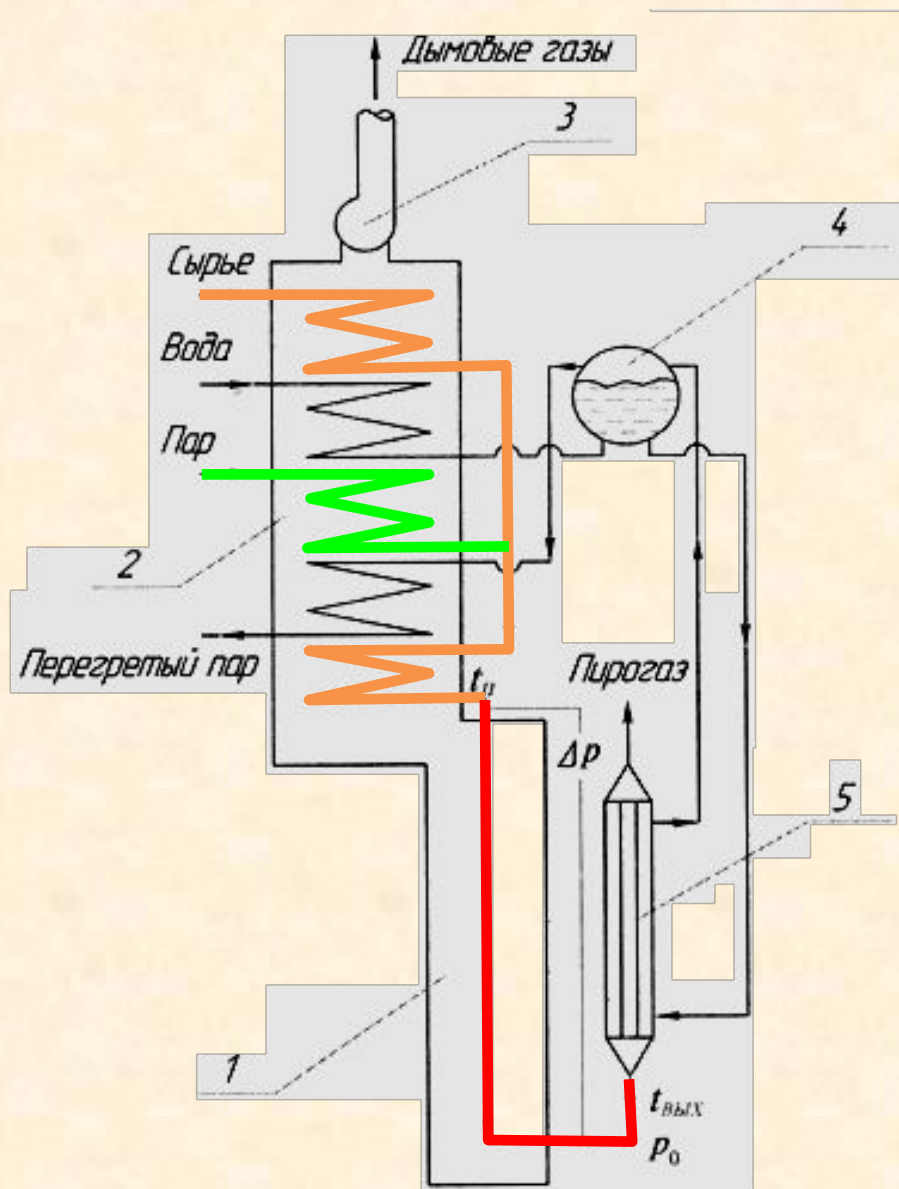
Конвекционная секция - нагрев сырья, водяного пара разбавления, нагрев котловой питательной воды, модуль перегрева насыщенного пара, вытяжной вентилятор с шибером.

Печи многопоточные (4-6 параллельных потока) – для увеличения поверхности

КПД использования тепла **91 — 93 %**.



ПИРОЛИЗ В ТРУБЧАТЫХ ПЕЧАХ



- 1 – радиантная зона;
- 2 – конвекционная зона;
- 3 – дымовая труба;
- 4 – паросепаратор;
- 5 – закально-испарительный аппарат (ЗИА).

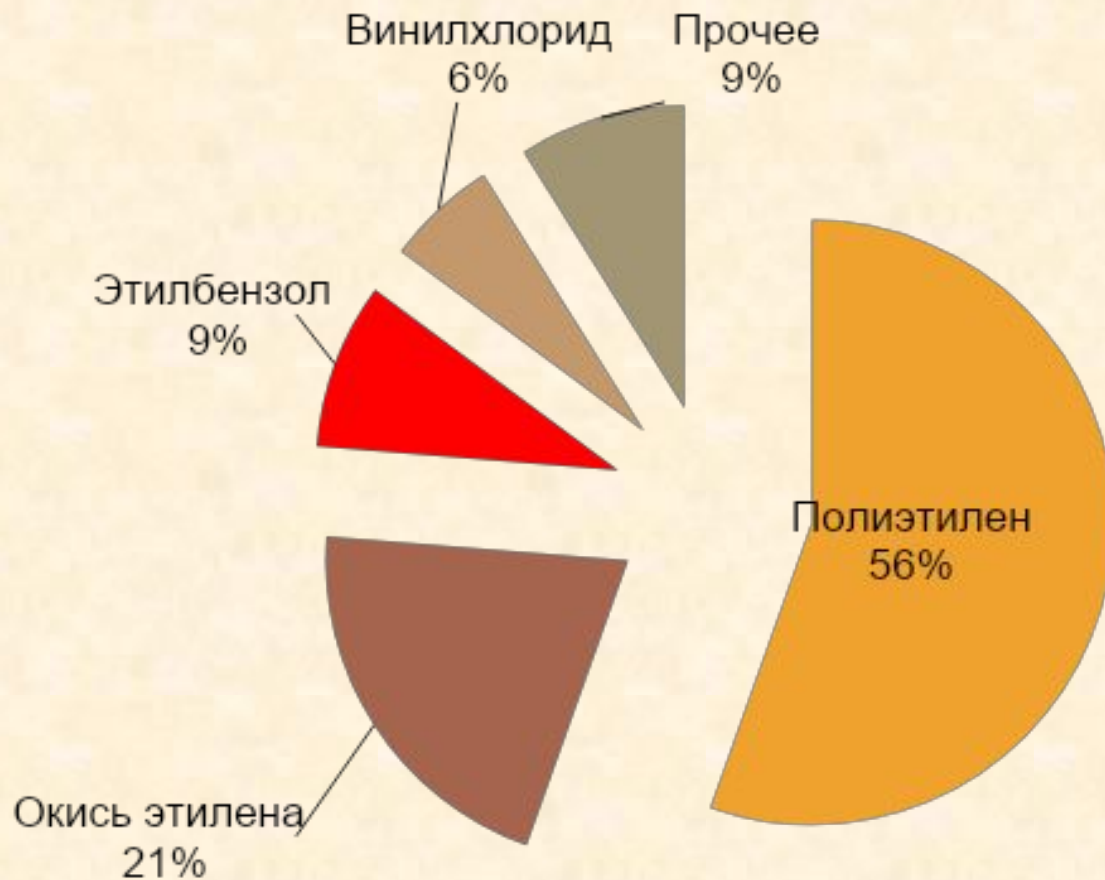
СЫРЬЕ ПРОЦЕССА И ВЫХОД ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

Компоненты	Этан	Бутан	Прямогонный бензин	Атмосферный газойль
Водород	3,4	1,3	1,0	0,7
Метан	3,4	21,6	16,6	11,5
Ацетилен	0,2	0,4	0,4	0,3
Этилен	48,7	37,8	29,3	25,0
Этан	39,3	5,1	4,0	3,4
Пропилен	1,1	17,3	16,4	14,5
Дивинил	1,1	3,6	5,6	5,1
Бутены	0,2	1,5	4,4	3,9
Бензол	0,6	2,5	7,1	7,0
Тяжелая смола	0,1	0,6	5,2	9,1

ЖИДКИЕ ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА

Фракция	Пределы кипения	Состав. Использование
C ₅	До 70°C	Изопрен, циклопентадиен – пестициды, пластификаторы, синтетический каучук
Бензольно-толуольная	70-130°C	Гидрируют, экстракция или адсорбция, ректификация для выделения бензола и толуола. Толуол – дегидроалкилирование - бензол
Пироконденсат (C ₈ -C ₉)	130-190°C	Ксилолы, этилбензол, стирол (до 40%) и др. – производство нефтеполимерных смол, компонент автобензинов.
Фракция C ₁₂ -C ₁₄	190-230°C	Нафталиновая фракция - нафталин
Тяжелая смола пиролиза	Более 190°C	ПЦА, САВ – производство сажи, технического углерода, высококачественного кокса, пеков, компонент котельного топлива

ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭТИЛЕНА



ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА



ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БУТИЛЕНОВ

Пластмас
сы

Спирты

Изопрен

МТБЭ

ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БУТАДИЕНА

АБС-
пластик

Эластомер
ы

ПРОЕКТЫ СТРОИТЕЛЬСТВА ПИРОЛИЗНЫХ МОЩНОСТЕЙ В РФ

Предприятие/название комплекса	Год ввода	Мощность по этилену, тыс. т/год
ООО «Тобольск-Полимер»	2013	500 по пропилену
ОАО «Газпром нефтехим Салават»	2016	700
Саянский ГХК	2016	610
Каспийский ГХК	2016	600
ООО «Тобольск-Нефтехим»	2017	1200
Балтийский НХК, Ленинградская область	2018-2019	3050
ОАО «Нижнекамскнефтехим»	2020	1000
Всего	2010-2020	7660