

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

```
graph TD; A[Продукты пиролиза нефтяного сырья] --> B[Пропилен]; A --> C[Полипропилен]; A --> D[Акрилонитрил]; A --> E[Бутадиен];
```

Пропилен

Полипропилен

Акрилонитрил

Бутадиен

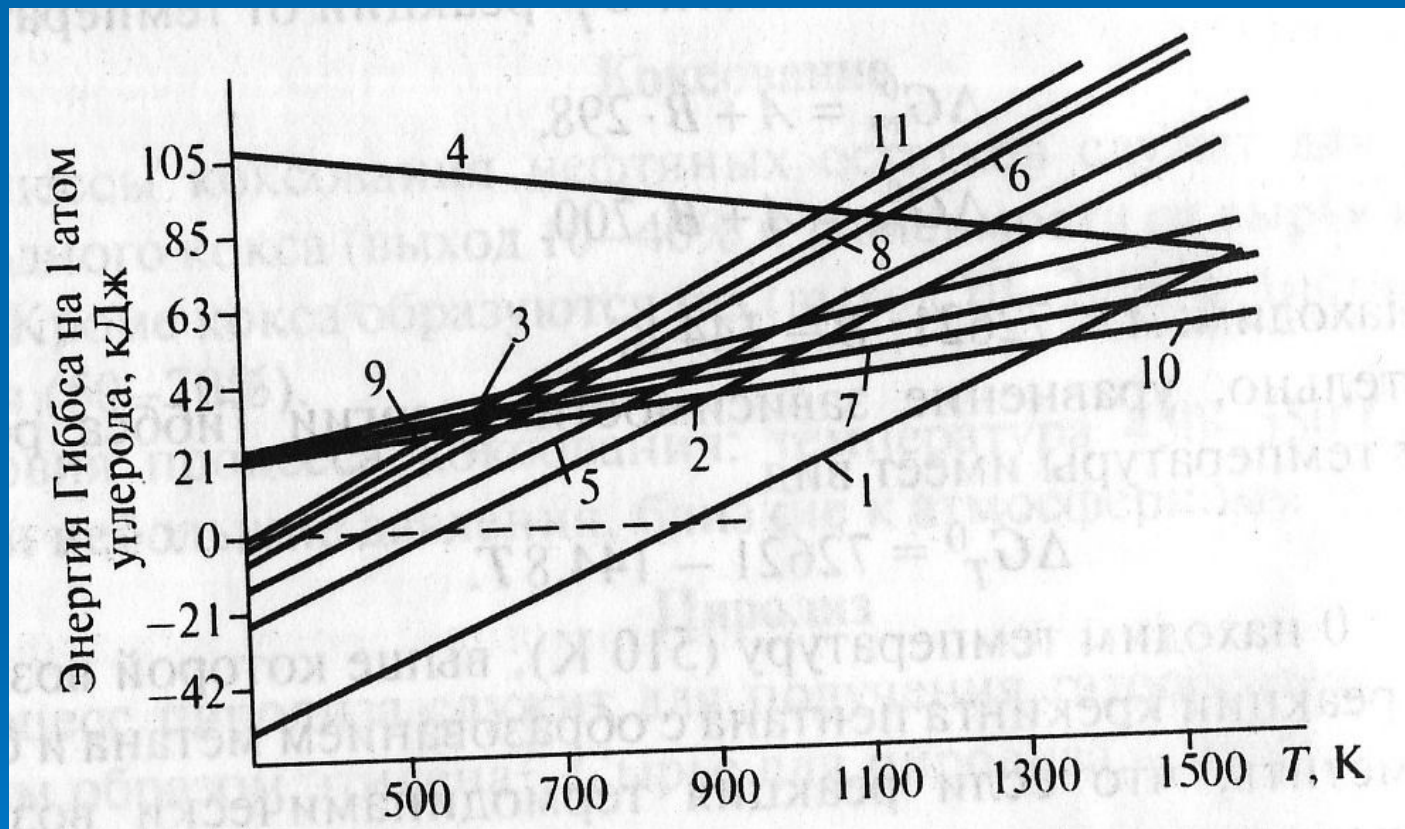
Сырье

- 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 – CH_4 ; 2, 5 – C_2H_6 , C_3H_8 ; 6, 8, 11 – $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; 3 – C_2H_4 ; 7, 9, 10 – арены; 4 – C_2H_2

Термодинамика реакций крекинга и пиролиза

- Термодинамическая вероятность протекания химической реакции определяется величиной изменения в процессе свободной энергии Гиббса ΔG_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:

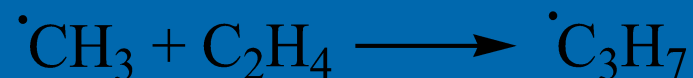


□ б) распад радикалов с образованием ненасыщенных молекул:



Основные стадии

- в) присоединение радикалов по кратной связи:



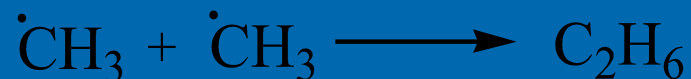
- г) изомеризация свободных радикалов:



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;

τ — время;

a — количество исходного сырья.

Кинетика процесса с учетом тормозящего влияния продуктов распада

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

β – постоянная, характеризующая степень торможения.

Основные типы реакции для углеводородов различных классов

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

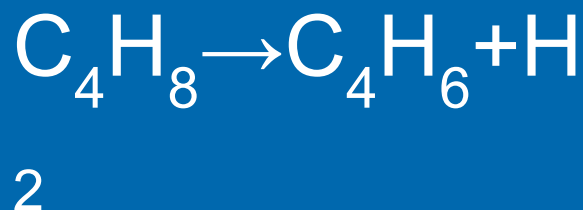


- Превращение алкенов. а) уплотнения $nC_nH_{2n} \longrightarrow (C_nH_{2n})_n$ при низкой температуре и высоком давлении; б) распада алкенов при высоких температурах по правилу связи



Основные типы реакций для углеводородов различных классов

- в) дегидрирования алкенов:

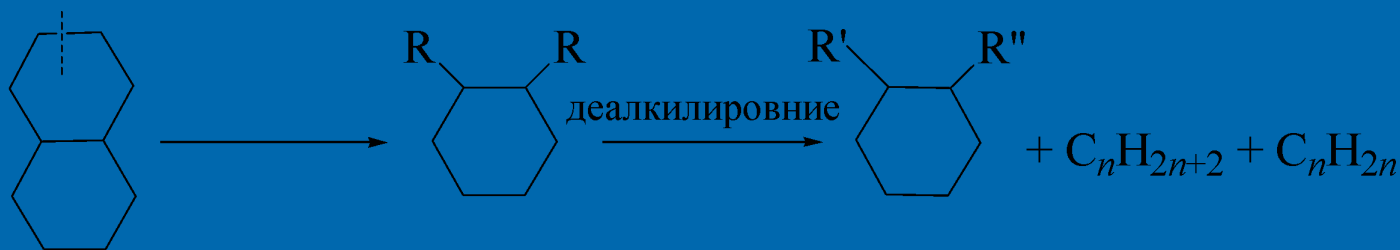


- Превращение циклоалканов:
- а) деалкилирование (или разрыв боковых алкильных цепей)
- б) дегидрирование кольца с образованием циклоалкенов и аренов:

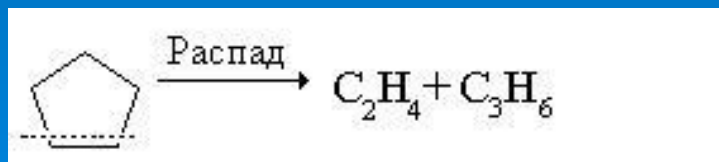


Основные типы реакций для углеводородов различных классов

- в) частичная или полная дегидроциклизация:

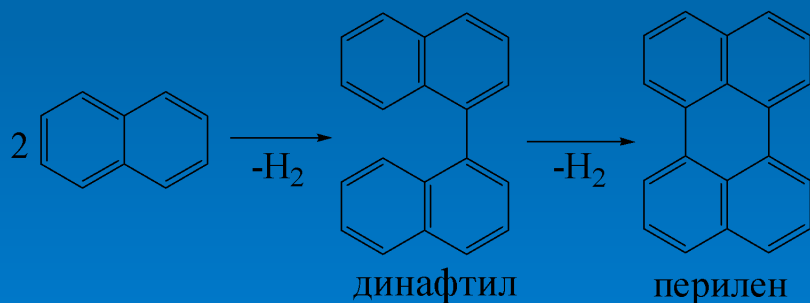


- г) распад моноциклических циклоалканов:



Основные типы реакций для углеводородов различных классов

- Превращение аренов:
- деалкилирование преимущественно в β -положение
- конденсация



Основные типы реакций для углеводородов различных классов

- Превращение серосодержащих соединений: разложение с выделением H_2S , меркаптанов и углеводородных осколков, либо накопление в высокомолекулярных продуктах.

Формализованная схема превращений

Парафины



Олефины



Ароматические
углеводороды

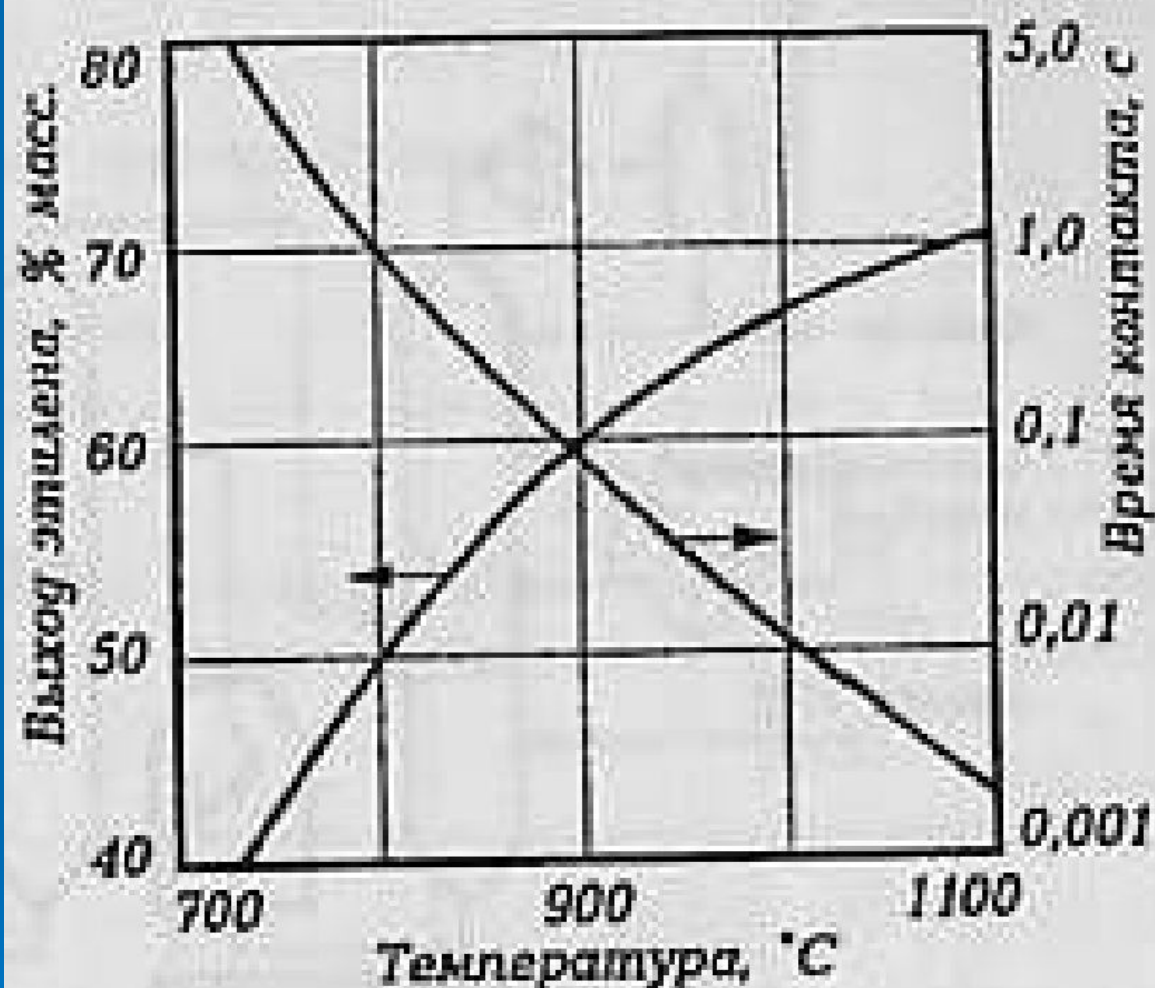


Рис. 7.8. Максимальный выход этилена при пиролизе этана в интервале 730–1100 °C

Промышленное оформление процесса

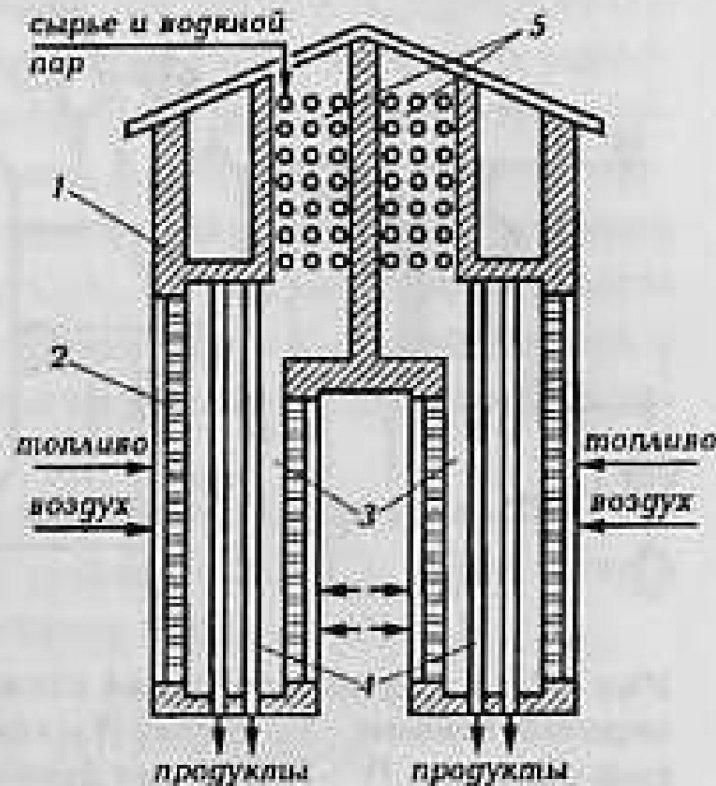


Рис. 7.9. Схема печи пиролиза :
1 – корпус; 2 – панельные горелки;
3 – радиантные камеры; 4 – вертикальные
трубы; 5 – конвекционная камера

Промышленное оформление процесса

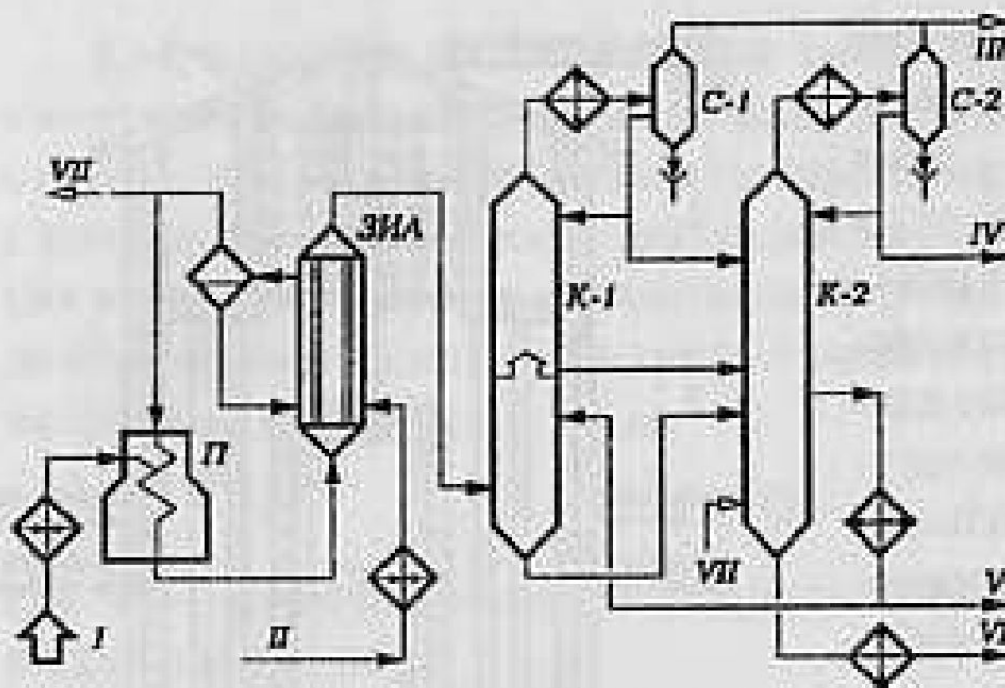


Рис. 7.10. Принципиальная схема установки пиролиза бензина : I – сырье; II – конденсат; III – газы пиролиза; IV – бензиновая фракция (н.к. – 150 °C); V – легкая смола; VI – тяжелая смола; VII – водяной пар

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