

## Пиролиз

### 1) Назначение процесса

Процесс пиролиза направлен на производство низших олефинов, являющихся ценным сырьем для синтеза важнейших нефтехимических продуктов. В зависимости от целевого назначения этот процесс может быть направлен на максимальный выход этилена (этиленовые установки), пропилена или бутиленов и бутадиена. Наряду с газом в процессе образуется некоторое количество жидкого продукта, содержащего значительное количество моноциклических (бензол, толуол, ксилол и др) и полициклических (нафталин, антрацен и др) ароматических углеводородов.

Получаемый при пиролизе этилен используется для производства оксида этилена, этилового спирта, полимеров (полиэтилена), стирола, пластмасс и др.

Пропилен является исходным мономером для производства полипропилена, акрилонитрила и бутадиена.

Основное направление использования жидких продуктов пиролиза – получение бензола и других ароматических углеводородов, нефтеполимерных смол, компонентов автобензинов и котельных топлив, сырье для производства технического углерода, пеков, высококачественных коксов и др.

### 2) Сырье, его свойства и разновидности

Сырье в процессах пиролиза служат газообразные и жидкие углеводороды: газы, легкие бензиновые фракции, газоконденсаты, рафинаты каталитического риформинга и реже керосино-газойлевые фракции

От сырья и технологического режима пиролиза зависит выходы продуктов. Наибольший выход этилена получается при пиролизе этана. По мере утяжеления сырья выход этилена снижается и увеличивается выход жидких продуктов – смол пиролиза.

**Сырье.** При выборе сырья для установок пиролиза следует учитывать характер превращений различных классов углеводородов. При пиролизе нормальных алканов наблюдают следующие основные закономерности: этан почти полностью превращают в этилен, из пропана и бутана с большим выходом получают этилен и пропилен, из алканов с числом углеродных атомов 5 и 6 получают около 45–50 % этилена. При пиролизе изоалканов выход этилена меньше, получают при этом больше газообразных алканов, и в особенности метана. Арены при умеренных температурах пиролиза являются балластом, а при более жестких — в значительной степени образуют кокс и смолу. При пиролизе циклоалканов получают заметное количество бутадиена [до 15 % (мас.)]. В промышленной практике на установках пиролиза обычно перерабатывают газообразные углеводороды (этан, пропан, бутан и их смеси) и жидкие нефтяные фракции (прямогонный бензин, бензин-рафинат с установок экстракции ароматических углеводородов). Прямогонный бензин обладает преимуществами в сравнении с рафинатом, так как содержит в основном нормальные алканы, тогда как в рафинатах до 50 % изоалканов, при пиролизе которых образуется много газа. Если использовать в качестве сырья бензиновые фракции, то наряду с низшими алкенами можно получить ценные ароматические углеводороды — прекрасное сырье для производства технического углерода и нафталина.

На ряде установок в качестве сырья используют более тяжелые фракции углеводородов — дизельные фракции и вакуумный газойль.

Основными параметрами режима про-

### 3) Целевые продукты и побочные

**Целевой продукт пиролиза** — газ, богатый непредельными углеводородами: этиленом, пропиленом, бутадиеном. На основе этих углеводородов получают полимеры для производства пластических масс, синтетических волокон, синтетических каучуков и других важнейших **продуктов**

**Побочные полезные продукты пиролиза** — смолы, содержащие моно- и полициклические арены (бензол, толуол, ксилолы, нафталин, антрацен и др.)

#### 4) Основные реакции и особенности их механизма

Для **пиролиза** характерно **глубокое разложение исходного сырья**. При этом наряду с первичными реакциями распада, в результате которых образуются ненасыщенные углеводороды, протекают вторичные реакции изомеризации, циклизации, уплотнения продуктов первичного распада и другие. Протекание большого числа разнообразных реакций приводит к тому, что в процессе пиролиза образуется сложная смесь продуктов - от газообразных до твердых (кокс).

**Первичные реакции** расщепления парафинов могут идти в двух направлениях:

- ▶ разрыв цепи по связи C - C с образованием непредельного и предельного углеводородов, например:



- ▶ дегидрирование (разрыв связей C—H):



Первое направление термодинамически более вероятно, так как энергия разрыва связи C-C меньше, чем связи C-H.

При пиролизе этана преимущественно протекает дегидрирование, а при пиролизе пропана и высших углеводородов преобладает расщепление. Обе реакции идут с поглощением тепла и увеличением объема. Следовательно, им благоприятствуют высокие температуры и низкие давления.

**Вторичные реакции**, протекающие при пиролизе, весьма многочисленны:

- скелетная изомеризация парафинов и алкильных групп алкилароматических углеводородов, циклизация и дегидроциклизация олефинов с шестью и более атомами углерода;
- циклизация диенов;
- полимеризация олефинов и диенов;
- конденсация ароматических углеводородов.

Все эти реакции, в противоположность реакциям расщепления, идут с выделением тепла и уменьшением объема, поэтому их протеканию благоприятствуют повышенное давление и сравнительно невысокие температуры.

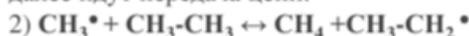
Пиролиз протекает **по радикально-цепному механизму**. Доказательствами радикально-цепного механизма являются ускорение процесса инициаторами и торможение ингибиторами. Известно, что радикально-цепной процесс состоит из стадий инициирования, продолжения и обрыва цепи.

В процессе инициирования не всегда образуются те радикалы или атомы, которые ведут цепь. Однако образующиеся радикалы могут генерировать новые радикалы, ведущие цепь. Такие элементарные акты, хотя они могут быть подобны реакциям продолжения цепи, называются реакциями передачи цепи.

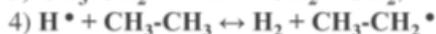
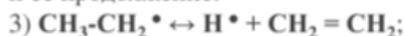
Рассмотрим механизм пиролиза парафинов на примере этана. Инициирование цепи заключается в распаде молекулы  $\text{C}_2\text{H}_6$  по связи C-C на два метильных радикала:



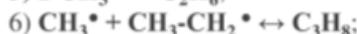
далее идут передача цепи:



и ее продолжение:



Обрыв цепи заключается в рекомбинации радикалов:



Реакции (1)—(7) описывают образование основных продуктов распада этана на начальных стадиях пиролиза. Основными продуктами пиролиза этана являются водород, этилен и метан. Для пиролиза этана характерно, что цепь распада ведет радикал  $\text{H}^\bullet$ , а радикал  $\text{CH}_3^\bullet$  образуется в очень небольших количествах только на стадии инициирования.

## 5) Факторы, влияющие на выход и качество целевого продукта

От сырья и технологического режима пиролиза зависят выходы продуктов. Наибольший выход этилена получается при пиролизе

этана. По мере утяжеления сырья выход этилена снижается и увеличивается выход жидких продуктов – смолы пиролиза (табл.7.8).

Из технологических параметров на выход низших олефинов наибольшее влияние оказывают температура, время контакта и парциальное давление углеводородов в реакционной зоне.

При данной температуре пиролиза с увеличением времени контакта ( $\tau$ ) концентрация олефина в пиролизе (следовательно, и его выход) растет, достигает максимального значения при  $\tau_{opt}$ , затем падает (рис.7.7). С повышением температуры величина максимума выхода олефина растет, и этот максимум достигается при меньших значениях  $\tau_{opt}$  (рис.7.8). Причем для каждого индивидуального олефина имеется свой оптимальный режим пиролиза, обеспечивающий максимум его выхода (этиленовый, пропиленовый или бутиленовые режимы пиролиза).

Увеличению выхода олефинов способствует также снижение парциального давления сырья в реакционной зоне путем разбавления его водяным паром или, что более эффективно, водородом (см. табл.7.8).

Необходимо однако иметь в виду, что при чрезмерно высоких температурах пиролиза увеличивается выход таких нежелательных продуктов глубокого дегидрирования сырья, как ацетилен и пироуглерод.

Как видно из табл. 7.8, разбавление сырья пиролиза водяным паром и особенно водородом приводит не только к увеличению выхода этилена, но и, что исключительно важно, эффективно замедля-

ет скорость вторичных реакций синтеза, приводящих к образованию пироуглерода. Этот факт легко объясняется, если допустить, что вторичные реакции синтеза имеют кинетический порядок реакции выше единицы (например, как бимолекулярные реакции – второй порядок). Водород в условиях пиролиза является не только разбавителем, но и гидрирующим компонентом, тормозящим образование тяжелых продуктов конденсации, в том числе пироуглерода.

6-7) Условия осуществления промышленного процесса и  
Технологическая схема промышленной установки

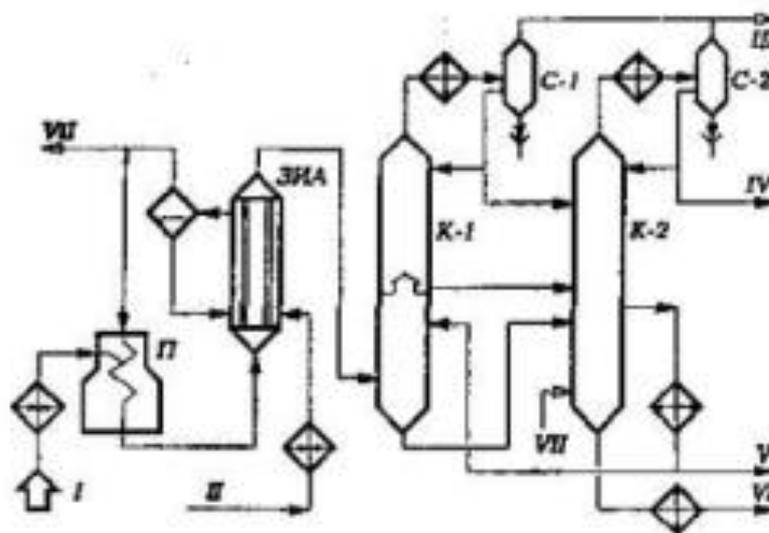


Рис. 7.10. Принципиальная схема установки пиролиза бензина : I – сырье; II – конденсат; III – газы пиролиза; IV – бензиновая фракция (н.к. – 150 °С); V – легкая смола; VI – тяжелая смола; VII – водяной пар

www.molodtsov.com.ua

Принципиальная технологическая схема установки пиролиза ЭГТ-300 приведена на рис.7.10. Сырьем установки служит фракция 62 – 180°С прямогонного бензина и фракция 62–140 °С бензина-рафината каталитического риформинга. Предусмотрен также пиролиз этана и пропана, получаемых в процессе и с заводских ГФУ.

Бензин после нагрева в теплообменниках подается в девять параллельно работающих трубчатых печей (на схеме показана одна), а этан-пропановая фракция подается в десятую печь. На выходе из камеры конвекции в сырье вводится водяной пар в количестве 50 % масс. по бензину и 30 % масс. по этан-пропану. Температура на выходе из змеевиков печей 810 – 840 °С, продолжительность реакции 0,3 – 0,6 с. Продукты пиролиза далее поступают в трубы закалочных аппаратов ЗИА. Охлажденные до 400 °С пиропродукты затем направляются в низ промывочной колонны К-1, где при контакте с охлажденным квенчингом (фракцией 150 – 250 °С) охлаждаются до 180 °С и отмываются от твердых частиц углерода. Тяжелый конденсат с низа К-1 подается на ректификацию в колонну К-2,

Газы и пары, поднимающиеся из нижней части К-1, проходят полуглухую тарелку и подвергаются ректификации на верхних тарелках колонны. Конденсат с аккумулятора К-1 подается также в колонну К-2. Выходящий с верха колонны К-1 пирогаз с парами легких фракций пироконденсата охлаждается в водяном холодильнике до 30 °С и поступает в газосепаратор С-1. Легкий конденсат подается на орошение верха К-1 и на ректификацию в К-2. Выводимый с верха С -1 пирогаз подается на моноэтаноламиновую очистку и далее на ГФУ.

Из К-2 выводятся с установки пиробензин (фракция н.к. – 150°С), легкая смола (150–250 °С) и тяжелая смола (> 250 °С). Часть легкой смолы циркулирует в качестве квенчинга через колонну К-1.

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