ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА

PhD Цуканов М.Н., студентка 4 курса Хусенова А.Х.

Бухарский инженерно -технологический институт (Республика Узбекистан

Аннотация. В настоящее время нефтехимический потенциал промышленно развитых государств определяется объемами производства низших олефинов. Основным источником их производства служит процесс термического пиролиза углеводородов с водяным паром. Этот процесс представляет собой модификацию термического крекинга нефтепродуктов, развитие которого с применением трубчатых печей началось в 10-20 годах на нефтеперерабатывающих заводах США. Первые промышленные синтезы современной нефтехимии были осуществлены на основе этилена и пропилена, выделенных из газов крекинга. Именно на установках пиролиза получают сегодня первичные продукты, обеспечивающие сырьем производства пластических масс, синтетических смол, каучуков и волокон.

Ключевые слова: пиролиз, низшие олефины, трубчатая печь, змеевик, пирогаз.

Abstract. At present, the petrochemical potential of industrially developed countries is determined by the volumes of production of lower olefins. The main source of their production is the process of thermal pyrolysis of hydrocarbons with water vapor. This process is a modification of thermal cracking of petroleum products, the development of which with the use of tubular furnaces began in the 10-20s at oil refineries in the USA. The first industrial syntheses of modern petrochemistry were carried out on the basis of ethylene and propylene isolated from cracking gases. It is in pyrolysis units that primary products are obtained today, providing raw materials for the production of plastics, synthetic resins, rubbers and fibers.

Keywords: pyrolysis, lower olefins, tubular furnace, coil, pyrogas.

Термическое разложение углеводородов представляет собой сложный процесс, который можно представить как ряд протекающих последовательно и параллельно химических реакций с образованием большого числа

продуктов. Энергетические характеристики реакций, выражаемые термодинамическими соотношениями, определяют направления и максимальную равновесную степень превращения по ним исходных веществ. Равновесную степень превращения по химической реакции можно вычислить из уравнения зависимости константы равновесия K_p от изменения стандартной энергии Гиббса (свободной энергии, G^o):

$$\ln K_p = -\frac{dG}{R \times T}.$$

Степень превращения исходных веществ по реакции является однозначной функцией константы равновесия K_p, аналитическое выражение которой определяется стехиометрией реакции.

В результате термического разложения углеводородов получаются различные продукты и в том числе низшие олефины, метан, а также другие алканы меньшей молекулярной массы, чем исходный. Так, при описании пиролиза этана молекулярными реакциями основной является реакция дегидрирования с образованием этилена. При пиролизе пропана наряду с дегидрированием до пропилена происходит расщепление до этилена и метана [1].

Аналогично реакциям дегидрирования и расщепления по двум направлениям можно представить разложение н-бутана. Алканы C_2-C_4 разлагаются согласно молекулярным реакциям [1]:

$$н\text{-}C_4H_{10} \rightarrow C_3H_4 + CH_4 \quad (1.1)$$

$$2C_2H_6 \rightarrow 2CH_4 + C_2H_4 \quad (1.2)$$

$$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4 \quad (1.3)$$

$$н\text{-}C_4H_{10} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6 \quad (1.4)$$

$$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2 \quad и \quad н\text{-}C_4H_{10} \rightarrow н\text{-}C_4H_8 + H_2 \quad (1.5)$$

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2 \quad (1.6)$$

Согласно расчетам [1], равновесное дегидрирование алканов C_3-C_4

может пройти до конца при температуре 800-850°С, а дегидрирование этана – лишь при 900-950°С. Реакции расщепления алканов могут завершаться при более низкой температуре, порядка 250-450°С (Рисунок 1.1), причем, чем больше атомов С в молекуле исходного углеводорода, тем более низкой температуре соответствует его полное равновесное расщепление [1].

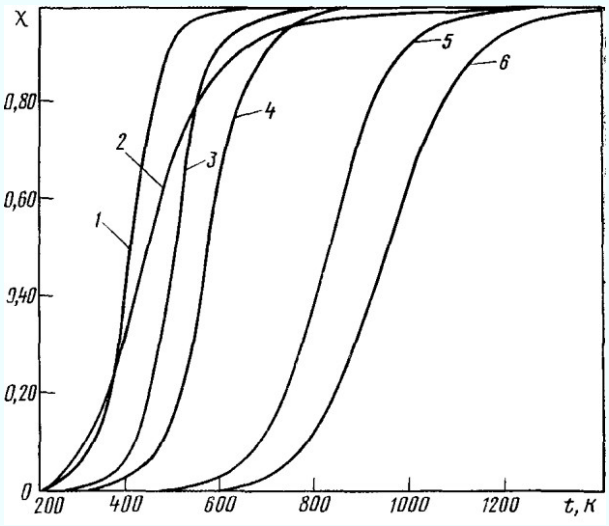


Рисунок 1.1 - Температурная зависимость равновесной степени превращения χ алканов С3 - С4 по реакциям дегидрирования и расщепления

(Номера кривых 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответствуют номерам реакций в тексте 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6)

Одной из реакций пиролиза алканов является разложение их на С и Н. С повышением температуры равновесная степень разложения алканов и олефинов по этой реакции возрастает, а ацетилена падает. Поэтому при температуре 1400°С ацетилен становится термодинамически более стойким, чем этилен. Стабильность углеводородов к разложению по этому направлению уменьшается с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Практически в условиях пиролиза, т.е. при малом времени пребывания сырья в зоне реакции, распад алканов и олефинов на С и Н, несмотря на его большую равновесную вероятность, осуществляется из-за кинетических ограничений в небольшой степени [1].

Важнейший параметр процесса – температура – определяет степень

превращения исходных веществ по реакциям, протекающим при пиролизе, так и распределение продуктов пиролиза. С увеличением температуре в результате первичной реакции повышаются выходы низших олефинов, метана и водорода и снижается выход алканов.

В условиях обычного пиролиза, когда глубина разложения исходных веществ достаточно велика, с определенной глубиной протекают и вторичные реакции, например разложение олефинов и диолефинов, образующиеся на первой стадии, реакции типа присоединения и т.д. Хотя скорость вторичных превращений в меньшей степени зависит от температуры, чем первичные, однако такая зависимость существует и характеризуется величинами энергии активации соответствующих реакций. Поэтому выходы продуктов реакций пиролиза углеводородов при различных температурах определяются не только зависимостью глубины превращения исходного вещества от температуры. Характер температурной зависимости выходов продуктов обычно более сложен и, как правило, устанавливается для различных видов сырья экспериментально.

Другим важным параметром пиролиза является время пребывания пиролизуемых веществ в зоне реакции, называемое иногда временем контакта. Под временем пребывания понимают промежуток времени, в течение которого поток реагирующего вещества находится в реакционном змеевике при таких температурах, когда реакция пиролиза протекает с значительной скоростью. Условной температурой начала реакции в случае углеводородов C_5-C_{10} (прямогонный бензин) можно считать 650^{o}C (см. Рисунок 1.2).

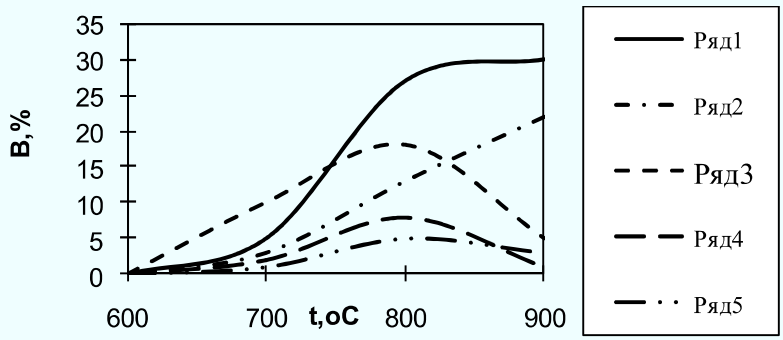


Рисунок 1.2 - Зависимость выходов В продуктов пиролиза прямогонного бензина в зотермическом реакторе от температуры t:

1 – C_2H_4; 2 – CH_4; 3 – C_3H_6; 4 – C_4H_8; 5 – C_4H_6

Скорость первичных реакций, в ходе которых образуются олефины, в большей мере возрастает с увеличением температуры, чем скорость вторичных, и для каждого из промежуточных продуктов – низших олефинов – существует оптимальное, зависящее от температуры, время пребывания реагента, причем с повышением температуры величина оптимального времени пребывания уменьшается.

Таким образом, увеличение температуры пиролиза с одновременным соответствующим сокращением времени пребывания способствует достижению более высоких выходов целевых продуктов, в том числе этилена.

Для углеводородов C_6, при низкой температуре термодинамическая стабильность углеводородов разных классов при одинаковом числе углеводородных атомов в молекуле понижается:

Парафины > Нафтены > Олефины > Ароматические

Однако с ростом температуры ввиду разной зависимости изобарно изотермического потенциала от температуры порядок изменяется на обратный:

Ароматические > Олефины > Нафтены > Парафины

Таким образом, при термическом воздействии на нефтепродукты следует ожидать изменения группового состава углеводородов. Процесс расщепления парафина может происходить с образованием молекул

олефинов и парафина с более короткой цепью углеродных атомов, причем обратный процесс представляет собой алкилирование парафина олефинов:

$$C_{m+n}H_{2(m+n)+2} \leftrightarrow C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2} \quad (1.7)$$

Примерно до 600К изменение энергии Гиббса (dG^o) больше нуля, и, следовательно, расщепление парафинов термодинамически невозможно, а может происходить лишь алкилирование. При более высокой температуре положение меняется на обратное, причем при 800К и выше расщепление является уже практически необратимым процессом [3].

Для олефинов склонность к расщеплению проявляется при более высокой температуре, чем для парафинов. В системе обратимых реакций пиролиза олефина и его димеризации (полимеризации)

$$C_{m+n}H_{2(m+n)} \leftrightarrow C_mH_{2m} + C_nH_{2n} \quad (1.8)$$

перемена знака в изменении dG^o для низших олефинов происходит только при 750-800К. Это указывает на термодинамическую возможность их полимеризации при термическом и каталитическом пиролизе, но с преобладанием расщепления при более высоких температурах.

Известные законы термодинамики позволяют оценить роль давления при термическом расщеплении нефтепродуктов. Повышение давления способствует смещению равновесия в сторону полимеризации олефинов и алкилирования парафинов, поскольку данные реакции протекают с уменьшением объема. В связи с этим высокое давление препятствует глубокому расщеплению сырья и снижает образование углеводородов и особенно олефинов. Очевидно, понижение давления и повышения температуры должны действовать в обратном направлении.

Литература:

1. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. – 240с.
2. Адельсон С.В., Соколовская В.Г.// Кинетика каталитического пиролиза

пропана.// Нефтепереработка и нефтехимия. 1977.№2.

3. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 3-е изд., перераб. – М.: Химия,1981.

4. Lemonidou A.A., Vasalos I.A. Preparation and evaluation of catalysts for the production of ethylene via steam cracking. Applied Catalysts. – 1989.