

Министерство образования и науки Российской Феде-
рации
Нижекамский химико-технологический институт (фи-
лиал)
государственного образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Казанский государственный технологический универ-
ситет»

ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ
Методические указания для выполнения лабораторных
работ
по дисциплине
«Технология мономеров синтетического каучука»

Нижекамск, 2010

УДК 665.642

Т38

Составители: к.т.н., доц. Т.Б. Минигалиев
к.т.н., доц. А.А. Якупов
д.х.н., проф. В.П.Дорожкин
ст. пр. О.А. Коробейникова

Пиролиз углеводов. Методические указания для выполнения лабораторных работ / Нижнекамский химико-технологический институт: Сост.: Т.Б.Минигалиев, А.А.Якупов, В.П.Дорожкин, О.А. Коробейникова.- Нижнекамск.- 2010.- 40 с.

В указании рассмотрены теоретические основы пиролиза углеводов. Описана лабораторная установка и методика проведения работы и обработки результатов экспериментов.

Методические указания предназначены для студентов специальности 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений».

Подготовлены на кафедре химической технологии Нижнекамского химико-технологического института.

Печатается по решению методической комиссии по циклу дисциплин специализации НХТИ

Рецензенты: к.х.н Сафиуллина Т.Р.
к.т.н. Гарипов М.Г.

1 ВЕДЕНИЕ

Процесс пиролиза углеводородного сырья на данное время является основным промышленным способом получения низших олефинов – этилена и пропилена. Практически 100 % мирового производства этилена и более 65 % – пропилена приходится на процесс пиролиза. Кроме того, пиролизом углеводородов производят около 80 % дивинила, 40 % бензола и ряда других крупнотоннажных продуктов. Наличие в составе продуктов сразу четырех базовых соединений определило процесс пиролиза как основу сырьевой базы нефтехимической промышленности. Поэтому в настоящее время пиролиз является ключевым производством, обеспечивающим сырьем многие нефтехимические процессы. При этом растущий спрос на полимерную продукцию приводит к среднегодовому мировому приросту потребления этилена и пропилена на 4-5% и других продуктов пиролиза. В связи с этим развитию данного процесса с целью увеличения выходов целевых продуктов уделяется в мире большое внимание и разработка методов усовершенствования процесса является актуальной задачей.

В настоящее время промышленно освоенным методом пиролиза является термический пиролиз в трубчатых печах. Основными направлениями совершенствования данного процесса являются: использование новых конструкций пирозмеевиков и жаропрочных материалов; подбор эффективных ингибиторов коксообразования; новое конструкционное оформление печей пиролиза; совершенствование технологических схем выделения продуктов пиролиза и др. Из принципиально новых методов пиролиза, разрабатывающихся на данный момент, следует выделить пиролиз в присутствии гетерогенных катализаторов, с использованием иницилирующих добавок, в условиях воздействия физических полей (электромагнитного, акустического).

2 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пиролиз углеводородного сырья (от греч. *pyr* – огонь, жар и *lysis* – разложение, распад) – процесс деструктивного расщепления углеводородов под действием высоких температур.

Изначально процесс пиролиза предназначался только для получения этилена. С увеличением единичных мощностей этиленовых установок экономически целесообразно стало выделение других продуктов. Состав и выходы продуктов пиролиза зависят от используемого сырья и режима проведения процесса.

В качестве сырья используют этан, пропан, бутан, прямогонный бензин, атмосферный газойль, а также идут разработки по использованию более дешевых, тяжелых фракций нефти.

В промышленных условиях пиролиз углеводородов осуществляют при температурах 800—900 °С и при давлениях, близких к атмосферному (на входе в пирозмеевик ~ 0,3 МПа, на выходе – 0,1 МПа избыточных). Время пребывания сырья в пирозмеевике составляет 0,1-0,5 сек.

Можно выделить следующие основные факторы процесса, влияющие на состав и выход продуктов пиролиза:

- исходное сырьё;
- температура;
- время контакта;
- давление.

2.1 Факторы, влияющие на процесс пиролиза

2.1.1 Фактор сырья

Сырье пиролиза, в общем случае, можно охарактеризовать молекулярной массой и строением углеводородов. Чем ниже молекулярная масса сырья, тем выше выход газообразных продуктов пиролиза. С увеличением молекулярной массы сырья доля жидких продуктов увеличивается. Типичные выходы некоторых продуктов пиролиза в зависимости от сырья приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Выход некоторых продуктов пиролиза различного углеводородного сырья на современных промышленных печах

Компоненты	Сырье пиролиза			
	Этан	н-Бутан	Прямойгонный бензин	Атмосферный газойль
Водород	3,5	1,3	1,0	0,7
Метан	4,3	21,6	16,1	11,5
Ацетилен	0,3	0,9	0,8	0,3
Этилен	48,0	37,8	30,3	25,0
Этан	39,4	5,1	3,5	3,4
Пропилен	1,3	17,3	14,9	14,5
Дивинил	1,1	3,6	5,2	5,1
Бутены	0,3	1,5	3,7	3,9
Углеводороды C ₅	0,3	0,3	3,2	3,4
Бензол	0,6	2,5	6,7	7,1
Тяжелая смола	0,1	0,6	5,2	9,1

При пиролизе этана наблюдается наибольший выход этилена, при переходе на сырье с большей молекулярной массой – *n*-бутана – выход этилена снижается и увеличивается выходы жидких продуктов. При пиролизе углеводородов C_5 и выше выход продуктов пиролиза в наибольшей степени будет зависеть от строения углеводородов. Так, прямогонный бензин, атмосферный газойль состоит преимущественно из следующих классов углеводородов: *n*-парафиновые, *изо*-парафиновые, нафтеновые и ароматические. Наибольший выход этилена наблюдается при пиролизе *n*-парафиновых углеводородов.

При пиролизе изопарафиновых углеводородов наблюдается наибольший выход метана – нежелательного продукта. Наибольший выход дивинила отмечается при пиролизе нафтеновых углеводородов. Ароматические углеводороды в промышленных условиях пиролиза термодинамически стабильны по ароматическому кольцу и подвергаются реакциям расщепления или замещения боковых групп.

2.1.2 Влияние температуры

Реакции термического разложения вышеназванных классов углеводородов начинаются при температурах 600-650 °С. Эксперименты и термодинамические расчеты показали, что оптимальными температурами являются 800-900 °С. Как и для любого химического взаимодействия скорость реакций пиролиза с увеличением температуры увеличивается согласно уравнению Аррениуса. Однако происходит увеличение скоростей как первичных, так и вторичных реакций. Кроме того, высокая концентрация продуктов пиролиза на первых стадиях процесса, образующаяся при высоких температурах, приводит к их дальнейшим разложениям.

Графически влияние температуры на выход продуктов пиролиза можно представить в виде кривой проходящей через максимум с повышением температуры. Для каждого соединения данный максимум наблюдается при различных температурах. При времени контакта 0,1-0,5 сек. для этилена данный максимум наблюдается выше интервала температур 800-900 °С, для пропилена данный максимум наблюдается в первой половине данного интервала. Поэтому в производстве выработку этилена и пропилена регулируют температурой. При необходимости в этилене устанавливают максимальную регламентированную температуру пиролиза и наоборот, т.е. устанавливают «этиленовый» или «пропиленовый» режим.

2.1.3 Влияние времени контакта

Увеличение времени контакта ведет к усилению нежелательных вторичных процессов. Поэтому снижение времени контакта способствует высокому выходу целевых продуктов. Достигнутое время контакта на современных промышленных печах пиролиза составляет 0,1-0,5 сек, дальнейшее снижение ограничивается конструкционными ограничениями аппаратов.

2.1.4 Влияния давления

Согласно принципу Ле-Шателье снижение давления в реакционной зоне способствует реакциям, протекающим с увеличением объема, т.е. целевых первичных реакций. Поэтому пиролиз проводят при давлениях близких к атмосферному (0,1-0,4 МПа). Кроме того, используют разбавление сырья пиролиза инертным разбавителем для снижения парциального давления углеводородов. В качестве растворителя в промышленности используют водяной пар. С увеличением молекулярной

массы сырья степень разбавления паром увеличивают. Так, этан разбавляют на 20-30 % масс, бутан – 40 % масс, прямогонный бензин – 50-60 % масс, атмосферный газойль – 70-80 % масс.

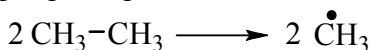
2.2 Химизм процесса

Большинство исследователей придерживаются теории цепного свободно-радикального механизма разложения при пиролизе. Все реакции условно можно разделить на первичные и вторичные. На первых стадиях происходит расщепление углеводородов с образованием углеводородов с меньшей молекулярной массой. Первичные реакции протекают с поглощением тепла и увеличением объёма реакционной массы.

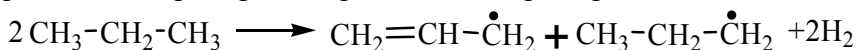
На поздних стадиях образовавшиеся продукты вступают во вторичные реакции, протекающие с выделением тепла и уменьшением объёма реакционной массы. Это, в основном, образование ароматических, полиядерных ароматических углеводородов в результате реакции конденсации/поликонденсации термически стабильных ароматических углеводородов, а также реакции типа Дильса-Альдера. Также к вторичным реакциям можно отнести реакции образования различных твёрдых углеродистых соединений, которые в промышленности принято называть коксом.

2.2.1 Первичные реакции

Образование свободных радикалов происходит преимущественно разрывом связи С-С. Термическим разрывом связи С-Н на первых стадиях пиролиза можно пренебречь, так как энергия С-Н связи в парафиновых и нафтеновых углеводородах выше, чем энергия С-С связи, например, при пиролизе этана:



Радикалы могут образовываться не только при мономолекулярных, но и при бимолекулярных реакциях из молекул олефинов в реакциях диспропорционирования либо из молекул парафинов и олефинов в реакциях, обратных диспропорционированию, например:



Чем ниже температура и выше давление в реакционной системе, тем выше соотношение скоростей би- и мономолекулярных маршрутов образования радикалов. При некоторых условиях (низкая температура) образование радикалов по бимолекулярной реакции проходит с большей скоростью, чем по мономолекулярному процессу.

Соотношение энергий разрыва связей С-С и С-Н в молекулах реагирующих углеводородов определяет скорость реакций радикалов по тем или иным направлениям, количество образующихся различных радикалов и в итоге состав продуктов реакции.

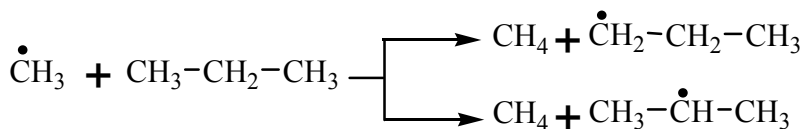
Передача цепи

Передача цепи возможна по следующим механизмам:

1. реакции замещения;
2. реакции присоединения.

Реакции замещения. Образовавшиеся радикалы способны к отрыву атома водорода. В зависимости от соотношения величин энергии активации отрыва атомов водорода, занимающих в молекуле разное положение, скорость отрыва этих атомов различна, что определяет структуру образующихся радикалов и в дальнейшем - состав продуктов распада молекул. Так, в результате взаимодействия радикала с пропаном могут образовы-

ваться радикалы $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$, отличающиеся положением свободной валентности:



Реакции присоединения. Радикалы могут присоединяться к молекулам ненасыщенных углеводородов по кратной связи, например:

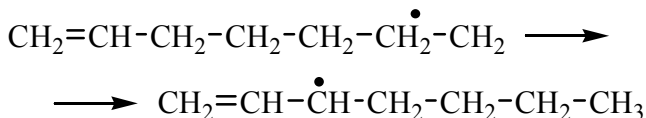


Развитие цепи

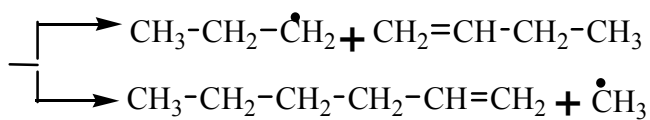
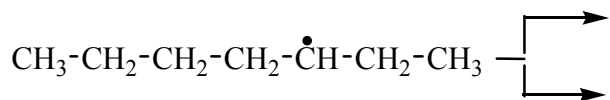
Развитие цепи возможно по следующим механизмам:

1. реакции изомеризации;
2. реакции распада.

Реакции изомеризации. В ходе процесса возможна изомеризация углеводородного радикала, представляющего собой внутримолекулярный отрыв атома водорода активным атомом углерода, обладающим свободной валентностью:



Реакции распада. Важным механизмом образования олефинов является механизм β -распада. Углеводородные радикалы большие, чем $\text{CH}_3\cdot$ распадаются с разрушением связи в β положении относительно активного атома углерода. В большей степени происходит разрушение связей C-C, чем связей C-H. Например

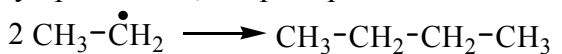


Обрыв цепи

Обрыв цепи происходит в результате:

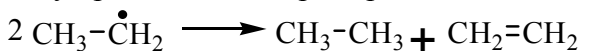
1. реакции рекомбинации;
2. реакции диспропорционирования.

Реакции рекомбинации. Это реакции присоединения двух радикалов, например:



Энергия активации реакции близка к нулю, но в случае рекомбинации двух атомов водорода и, возможно, атома водорода и радикала $\text{CH}_3\cdot$ рекомбинация происходит только в результате тройного столкновения, причем роль третьей сталкивающейся частицы заключается в отводе части энергии, выделяющейся при образовании связи.

Реакции диспропорционирования. Диспропорционирование (перераспределение водорода) происходит в результате взаимодействия двух молекул олефинов или двух радикалов, например:

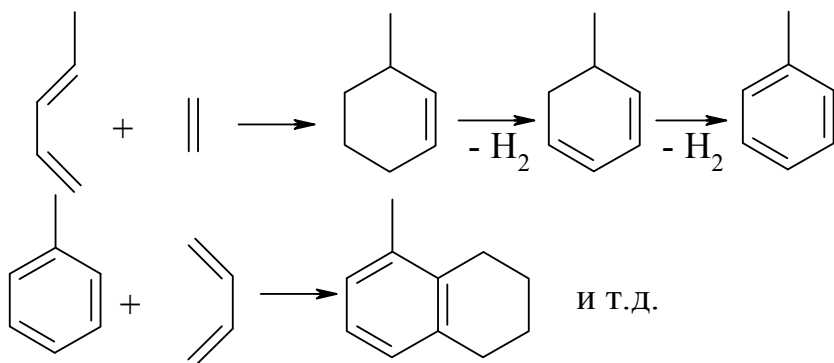


Энергия активации этих реакций также близка к нулю. Так как концентрация радикалов при термическом пиролизе обычно значительно меньше, чем углеводородных молекул, скорости реакций рекомбинации и диспропорционирования и роль их в образовании конечных продуктов (в реакционном объеме) обычно невелика.

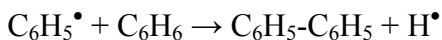
2.2.2 Вторичные реакции

На поздних стадиях процесса начинают протекать побочные вторичные реакции, в том числе следующие.

Присоединение олефиновых групп к диолефинам (реакция типа Дильса-Альдера), с дальнейшим дегидрированием;



Конденсация/поликонденсация ароматических соединений



Протекание данных реакций приводит к образованию ароматических соединений (бензола, толуола и др.), а также многоядерных ароматических соединений – нафталина, антрацена и более высокомолекулярных соединений, т.е. смол пиролиза и кокса.

В меньшей степени образование кокса связано с прямым разложением углеводородов до углерода и водорода, а также с каталитическим образованием нитевидного кокса на стенке пирозмеевика, катализированное его материалом, особенно никелем. Выход кокса при пиролизе углеводородов составляет менее 0,001-0,0001 % масс – в большей степени при пиролизе жидких углеводородных фракции с высоким содержанием ароматических углеводородов и в меньшей степени при пиролизе газообразного сырья. Однако, следует отметить, что нитевидный плотный кокс, преимущественно образующийся при пиролизе газообразного сырья, неэффективно подвергается окислительному выжигу и со

временем это приводит к полной забивке змеевика. Поэтому на производствах существуют технологии разбавления газообразного сырья небольшой дозировкой прямогонного бензина, для изменения структуры образующегося кокса. Кроме того, для ингибирования образования каталитического кокса используют серосодержащие соединения (сульфиды, полисульфиды), связывающие активные центры на змеевике.

2.3 Конструктивное оформление промышленных реакторов пиролиза

Пиролиз углеводородов в промышленности осуществляют в печах с трубчатыми реакторами пиролиза (пирозмеевики). Печи конструктивно выполнены из двух секций – конвекционной и радиантной (рис. 1). В конвекционной секции печи осуществляется подогрев паросырьевой смеси и генерация пара высокого давления, за счет конвективного переноса тепла с дымовыми газами из радиантной части печи. Радиантная секция состоит из нескольких пирозмеевиков (4-12 шт.), обогрев которых осуществляется радиацией тепла от обогреваемых пламенем горелок кладки печи.

Пирозмеевики изготавливают ветвящимися с переменным диаметром труб из жаропрочных хромоникелевых сплавов. На начальном участке пирозмеевик состоит из большого количества входных труб (5 - 20) малого диаметра, которые объединяются и на выходе змеевик состоит уже из 1 - 2 трубы значительно большего диаметра (рис. 1). В таких змеевиках достигается высокая теплонапряженность на начальном участке и низкая – на конце, где температура стенки играет большую роль в процессе коксообразования. Данная конструкция обеспечивает быстрый нагрев паросырьевой смеси до температур пиролиза. Время контакта в таких пирозмеевиках составляет 0,1-0,5 сек, дальнейшее сни-

жение возможно путем уменьшения диаметра пирозмеевиков для увеличения поверхности теплообмена и увеличения градиента температур между стенкой и паросырьевым потоком.

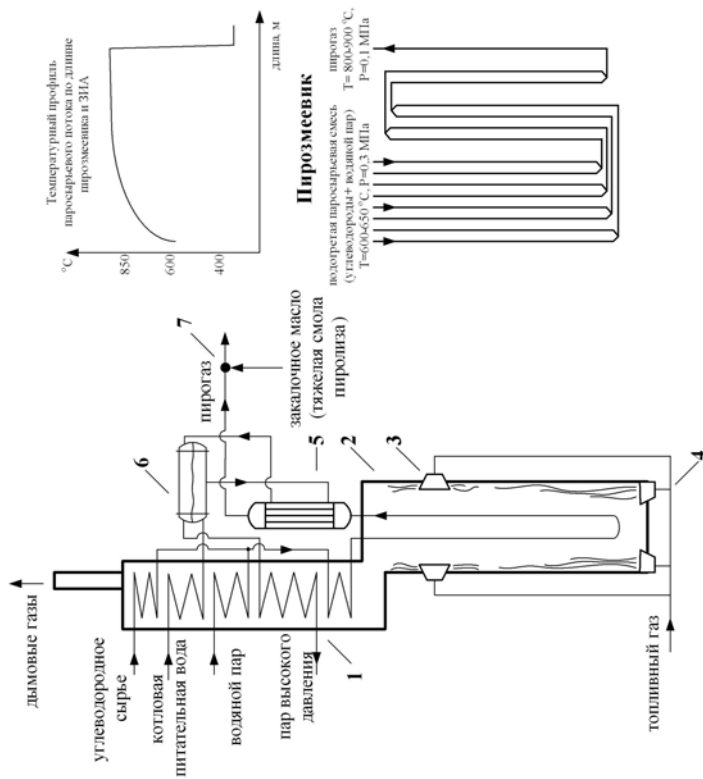


Рисунок 1 – Принципиальная схема печи пиролиза и пиролизесмеси: 1 – конвекционная секция; 2 – радиантная секция; 3 – настенные горелки; 4 – подовые горелки; 5 – заочно-испарительный аппарат; 6 – сепаратор насыщенного пара; 7 – заочно-испарительный аппарат.

Однако это сдерживается предельно допустимой температурой современных хромникелевых сплавов, резким увеличением коксообразования на стенках пирозмеевиков при увеличении их температуры и быстрой забивкой коксом сечения трубок при их малом диаметре.

Для предотвращения протекания побочных реакций на выходе из пирозмеевика пиролизный газ (пирогаз) резко охлаждается до температур 350-450 °С в трубном пространстве закалочно-испарительных аппаратов (ЗИА), где для утилизации тепла в межтрубное пространство подают котловую воду для получения насыщенного пара, используемого для получения пара высокого давления в конвекционной части печи. На выходе из ЗИА пирогаз дополнительно охлаждается прямым впрыскиванием охлажденной смолы пиролиза до температуры не более 200 °С (2 этап закалки).

Пробег современных печей до регенерации от образующегося кокса составляет 700-2000 часов. Регенерацию трубчатых реакторов пиролиза проводят смесью водяного пара и воздуха в течение 1-3 суток, снижая концентрацию первого и увеличивая содержание последнего в смеси вплоть до 100 %.

2.4 Схема выделения продуктов пиролиза

При пиролизе углеводородов образуется широкий спектр углеводородов (таблица 1), водород и различные примеси (CO, CO₂, H₂S), их разделение осуществляется поэтапно (рисунок 2).

Пирогаз с печного блока, состоящего из нескольких печей пиролиза, поступает на узел первичного фракционирования, который состоит из закалочных и отпарных насадочных или тарельчатых колонн, теплообменников, отстойника лёгкой смолы (пиробензина) и воды. Узел предназначен для дополнительной утилиза-

ции тепла, охлаждения пирогаза до температуры 40 °С, выделения тяжёлой смолы пиролиза (температура кипения 200 °С и выше) фракционированием и глубокого выделения лёгкой смолы (углеводороды C₅-C₉) конденсацией, путём прямой закалки пирогаза водой.

Для разделения легкого пирогаза ректификацией углеводороды необходимо сжижать. Поэтому пирогаз последовательно проходит компримирование (до 38-40 атм) для увеличения температуры кипения компонентов, глубокое охлаждение (до минус 170 оС) для конденсации углеводородов и далее ректификацию.

Компримирование пирогаза осуществляется в ступенчатом центробежном компрессоре с паровой турбиной в качестве привода, где используется пар высокого давления, вырабатываемой в конвекционной части печей. Максимальная производительность компрессора в общем случае определяет возможную производительность этиленовой установки по целевым продуктам. При этом, нагрузка на компрессор определяется в основном содержанием трудносжимаемых газов – водорода и метана в пирогазе. Поэтому существенно увеличить производительность этиленовой установки можно увеличив селективность процесса пиролиза в сторону снижения выходов водорода и метана при неизменном или более высоком выходе целевых продуктов. Также, увеличение производительности компрессора возможно увеличением давления пирогаза на входе в него, путем увеличения нагрузки по сырью пиролиза на печи. При этом возможно падение селективности пиролиза в печах из-за увеличения давления. Данный режим работы этиленовой установки называется режимом «высокого давления» или «высокой производительности», иначе – режим «низкого давления» или «высокой селективности». Между стадиями компримирования осуществляется очистка пирогаза от кислых газов (CO₂, H₂S) химиче-

ским связыванием водным раствором щелочи в сорбционной насадочной или тарельчатой колонне.

Перед охлаждением пирогаз проходит тонкую очистку от влаги на цеолитах. Охлаждение пирогаза осуществляется ступенчато на пластинчатых теплообменниках с использованием термодинамических холодильных циклов. Несконденсированный водород и СО выводится на дальнейшую переработку.

Сконденсированные углеводороды последовательно проходят через четыре ректификационные колонны с выделением соответственно метана, этан-этиленовой фракции (ЭЭФ), пропан-пропиленовой (ППФ) и на последней происходит разделения фракции C_4 и углеводородов C_5 и выше (легкая смола). ЭЭФ и ППФ подвергают очистке от ацетиленовых углеводородов гидрированием и далее ректификацией выделяют товарный этилен и пропилен. Этан и пропан используют как рецикловое пиролизное сырье на печах.

Пиролизная смола, полученная на стадии первичного фракционирования, используется для получения технического углерода.

На крупнотоннажных этиленовых установках (от 350 тыс. т/год и выше) лёгкие смолы (пиробензин) обычно перерабатываются с выделением углеводородов C_5 , бензол-толуол-кумольной фракции (ароматические углеводороды C_6-C_8) и фракции C_9 . Бензол-толуол-кумольная фракция, состоящая на 90 % мас из ароматических углеводородов, используется для получения бензола термическим или каталитическим гидродеалкилированием или для выделения бензола, толуола и ксилола экстракцией и экстрактивной дистилляцией. Из углеводородов C_5 далее получают изопрен, циклопентадиен (дициклопентадиен в товарной форме), пиперилены. Фракция C_9 используется для получения нефтеполимерных смол.

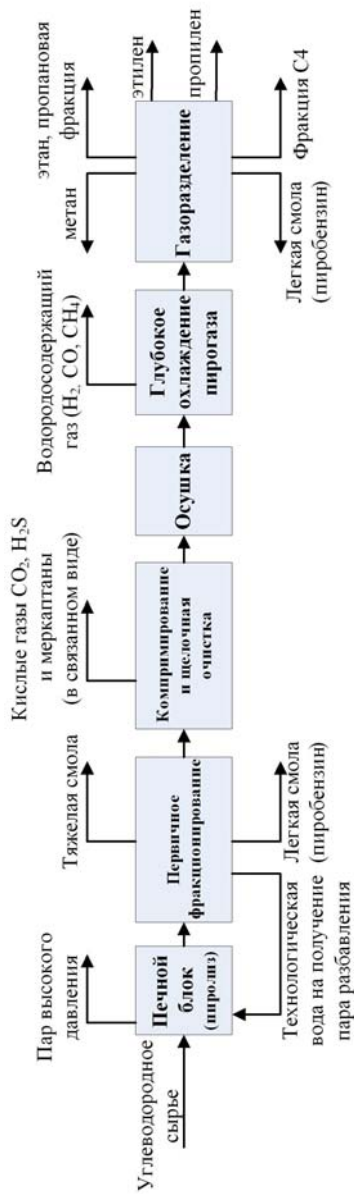


Рисунок 2 – Блок-схема выделения продуктов пиролиза

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

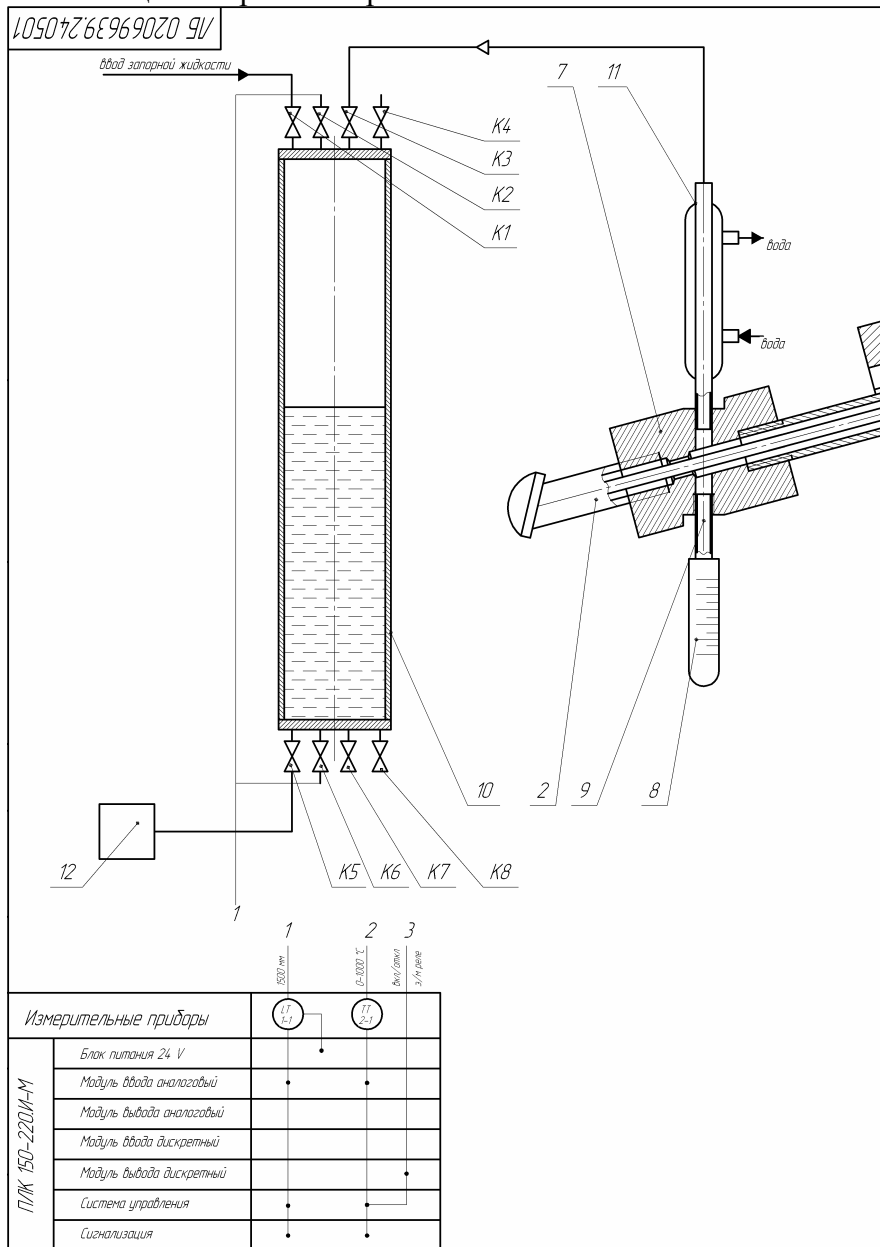
3.1 Описание устройства и принципа действия установки

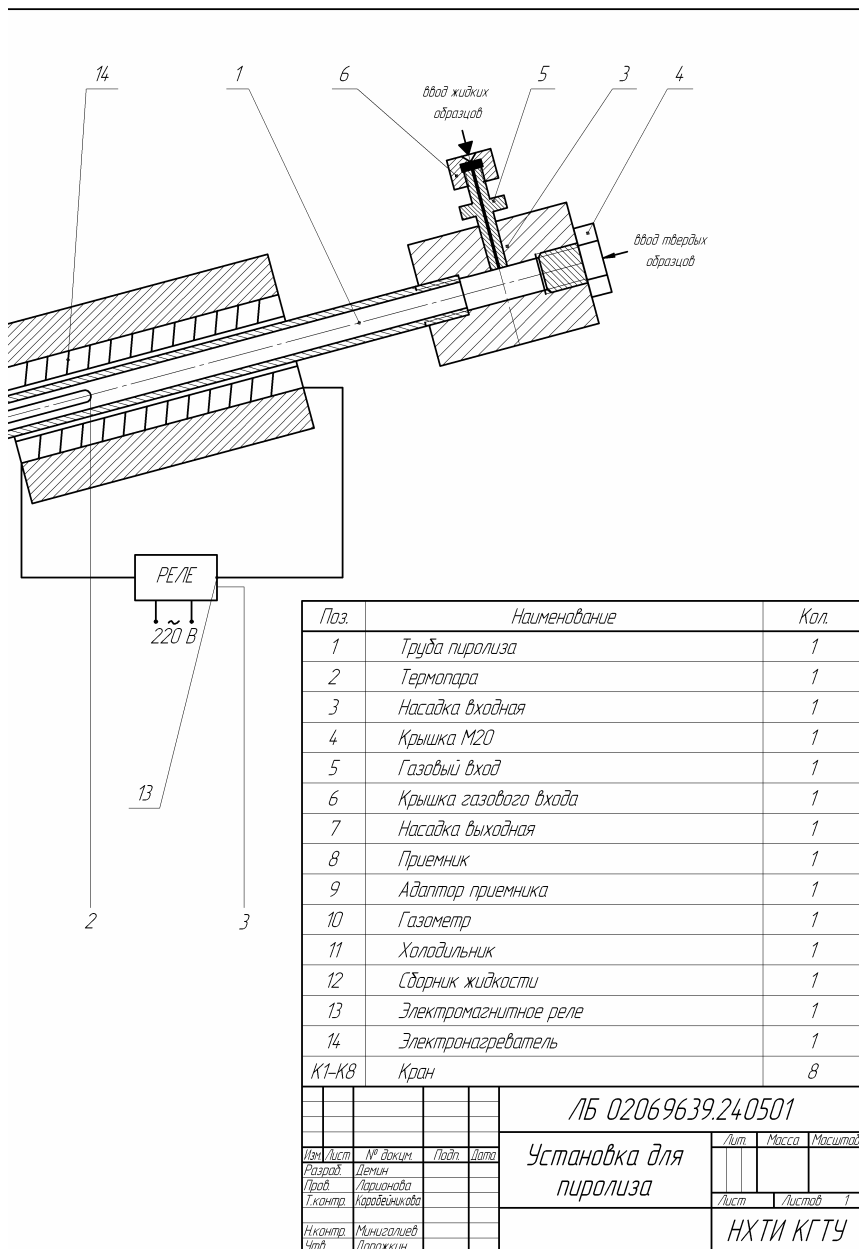
Установка состоит из трубы пиролиза 1, термопары 2, насадки входной 3, крышки 4, газового входа 5, крышки газового входа 6, насадки выходной 7, приемника 8, адаптера приемника 9, газометра 10, холодильника 11, сборника жидкости 12, реле 13, нагревательного элемента 14, крана подачи воды в газометр К1, крана сброса избыточного давления и избытка жидкости/отрицательного отбора уровнемера К2, крана подачи реакционных газов в газометр К3, крана слива жидкости К5, положительного отбора уровнемера К6, резервных кранов К4, К7 и К8.

Ввод жидкости осуществляется через крышку 6 газового входа 5, ввод твердых образцов осуществляется через крышку 4. Термическая деструкция образцов происходит в пиролизной трубе 1, которая обогревается нагревательным элементом 14. Напряжение 220 В подается на спираль нагревательного элемента электромагнитным реле 13. Измерение температуры в зоне реакции осуществляется при помощи термопары 2. Образовавшаяся в результате термической деструкции образцов жидкость через адаптер приемника 9 стекает в приемник 8. Газообразные продукты реакции охлаждаются в холодильнике 11 и через кран К3 поступают в газометр 10. Вытесняемая газообразными продуктами реакции из газометра 10 жидкость стекает в сборник 12.

В качестве термопары 2 применяется термоэлектрический преобразователь хромель-алюмелевый (КТХА) фирмы «Тесей». Уровень запорной жидкости измеряется с помощью высокоточного датчика перепада давления DMD 331-A-S фирмы «BD SENSORS». Микропроцессорный контроллер фирмы «ОВЕН» ПЛК-150 обеспечивает сбор данных с датчиков и управляет твёрдотельным про-

межуточным реле HD4044 фирмы «KIPPRIBOR», обеспечивающим нагрев электропечи.





3.2 Эксплуатация установки

Пуск установки

Пуск установки состоит из следующих операций:

- соединить газометр 10 с системой водоснабжения гибким шлангом через кран К1;
- настроить сброс газовой подушки из газометра 10 через кран К2 по гибкому шлангу второй конец которого должен быть опущен в сборник жидкости 12 для сброса излишка воды;
- открыть краны К2 и К6, закрыть краны К4 и К5, кран К3 перевести в верхнее положение;
- подать воду в газометр 10;
- после достижения уровня воды 100 % в газометре 10, подачу воды прекратить;
- подключить отрицательный отбор уровнемера к газометру 10 через кран К2;
- включить компьютер;
- включить установку в сеть 220 В, на блоках питания должны загореться зеленые индикаторы;
- включить автомат А1 микроконтроллера, при этом он автоматически проводит проверку исправности;
- запустить программу управления пиролизной установкой;
- в меню управления выбрать «ON LINE» и нажать «LOG IN» в выпадающем списке;
- на вопрос о необходимости загрузки программы в микроконтроллер в открывшемся диалоговом окне нажать кнопку «ДА» на панели микроконтроллера загорится зеленый индикатор «СВЯЗЬ»;
- нажать клавишу F5 для принудительного запуска программы микроконтроллера;
- подать напряжение на спираль печи пиролиза, включив автомат А2;
- установить температуру согласно режиму,
- соединить нижний ввод холодильника 11 с системой водоснабжения гибким шлангом;

- присоединить гибкий шланг к верхнему вводу холодильника 11, конец шланга опустить в раковину;
- подать воду в холодильник 11;
- открыть краны К2, К3 и К6, при этом краны К1, К4, К5, К7 и К8 должны быть закрыты;
- после стабилизации температуры на уровне заданного значения;
- приступить к работе.

Работа на установке

Термическая деструкция жидких образцов состоит из следующих операций:

- набрать заданный объем жидкости в шприц;
- ввести жидкость через крышку газового входа 5 со скоростью 1мл/мин;
- открыть кран К5;
- отметить момент, когда вода из газометра перестанет вытекать через кран К5 и начать отсчет времени с помощью секундомера;
- через равные промежутки времени регистрировать объем выделившегося газа в газометре 10 и объем жидкости в сборнике 8;
- через пять минут после того как жидкость и газ перестанут выделяться эксперимент прекратить.

Термическая деструкция твердых образцов состоит из следующих операций:

- открыть крышку 4 входной насадки 3;
- опустить гильзу с образцом в пиролизную трубу 2;
- открыть кран К5;
- отметить момент, когда вода из газометра перестанет вытекать через кран К5 и начать отсчет времени с помощью секундомера;
- через равные промежутки времени регистрировать объем выделившегося газа в газометре 10 и объем жидкости в сборнике 8;

- через пять минут после того как жидкость и газ перестанут выделяться эксперимент прекратить;
- открыть крышку 4 входной насадки 3;
- пинцетом достать гильзу.

Во время работы запрещается

- открывать краны К1, К4, К7 и К8 во избежание попадания газов пиролиза в воздух рабочей зоны, что может привести к отравлению персонала, загоранию и/или взрыву;
- закрывать краны К3 и К5 во избежание избыточного давления в системе, что может привести к разгерметизации системы и попадания газов пиролиза в воздух рабочей зоны и последующему отравлению персонала, загоранию и/или взрыву;
- выдерживать шприц с жидким образцом;
- устанавливать температуру более 1000 °С.

Выключение

После окончания работы необходимо остановить установку следующим образом:

- отключить обогрев, выключив автомат А2;
- прекратить подачу охлаждающей воды в холодильник 11;
- в меню управления выбрать «ON LINE» и нажать «LOG OUT» в выпадающем списке. Зеленый индикатор «СВЯЗЬ» на панели микроконтроллера погаснет;
- закрыть программу управления пиролизной установкой;
- выключить компьютер;
- нажать кнопку Пуск/Стоп на панели микроконтроллера, при этом погаснет красный индикатор «РАБОТА»;

- отключить питание установки, выключив автомат А1;
- отключить установку от сети, выдернув штепсельную вилку из розетки, при этом погаснут зеленые индикаторы на блоках питания;
- закрыть краны К1, К4, К5, К7 и К8; краны К2, К3 и К6 оставить открытыми.

Действие персонала в аварийных ситуациях

При выбросе жидких углеводородов из шприца, приемника 8 или через негерметичные соединения, нужно:

- немедленно отключить обогрев трубы пиролиза 2 и питание установки, выключив автоматы А1 и А2;
- выдернуть штепсельную вилку из розетки;
- разлившуюся жидкость собрать с помощью песка.

При появлении на установке открытого огня нужно:

- немедленно отключить обогрев печи и питание установки, выключив автоматы А1 и А2;
- выдернуть штепсельную вилку из розетки;
- набросить на установку асбестовое одеяло;
- потушить очаг возгорания углекислотным огнетушителем ОУ 5.

3.3 Задание на эксперимент и обработка результатов

Для пиролиза используют жидкую фракцию (M_C – масса пропущенного сырья) с температурой начала кипения (ТНК) и температурой конца кипения (ТКК), предложенной преподавателем.

Пиролиз проводят при трёх температурах от 600 до 1000°С.

В процессе пиролиза получается пиролизный газ массой M_T и объёмом V , жидкая фракция пиролиза. Путём перегонки выделяют:

1. лёгкую фракцию (пироконденсат) массой $M_{ПК}$ пиролиза с температурой кипения менее ТНК;
2. не превращённое сырьё массой $M_{СН}$ с температурой начала кипения выше ТНК и температурой конца кипения ниже ТКК;
3. тяжёлую жидкую фракцию - тяжёлую смолу пиролиза массой $M_{ТСП}$ с температурой кипения боле ТКК.

Конверсия:

$$\alpha = \frac{M_C - M_{СН}}{M_C}.$$

Селективность:

- общая

$$\varphi = \frac{M_G + M_{ПК}}{M_C - M_{СН}};$$

-по пирогазу

$$\varphi_G = \frac{M_G}{M_C - M_{СН}};$$

- по пироконденсату

$$\varphi_{ПК} = \frac{M_{ПК}}{M_C - M_{СН}}.$$

3.4 Расчётные задания

Обработка полученных результатов

Для условий отбора и анализа продуктов пиролиза расчет материального баланса возможно осуществить с использованием законов идеального газа.

В результате проведенного эксперимента получают следующие экспериментальные данные:

- скомпонованный состав газовой части продуктов пиролиза (M_G , % мас);
- скомпонованный состав конденсата продуктов пиролиза ($M_{ж}$, % мас);

- атмосферное давление в день проведения опыта (P, мм.рт.ст.);
- избыточное давление в газовых часах (p, мм.рт.ст.);
- температура отбора пирогаза (T, °C);
- объем полученного пирогаза (V, дм³);
- масса пропущенного сырья (M_C, г);
- масса осветленного пирооконденсата (M_{ПК}, г);
- масса кубового остатка осветления (тяжелая смола пиролиза, M_{ТСП}, г).

Объем пирогаза приводим к нормальным условиям:

$$V_{\text{н.у.}} = \frac{V * (P - m + p) * 273}{760 * (273 + T)}, \text{ дм}^3$$

где: m - поправка, учитывающая влажность газовой части продуктов пиролиза (упругость водяных паров при температуре отбора пирогаза, таблица 1).

Таблица 1 – Давление насыщенного водяного пара в равновесии с водой

Температура отбора, °C	5	6	7	8	9	10
Давление, мм рт. ст	6,8	7,2	7,6	8,3	8,9	9,5
Температура отбора, °C	11	12	13	14	15	
Давление, мм рт. ст	10,2	10,9	11,6	12,4	13,2	

Пересчитываем массовый состав газовой части в объемный состав как это показано в таблице 2. Определяем массу каждого компонента пирогаза с учетом закона Авогадро:

$$m_{g_i} = \frac{V_{\text{н.у.}} * X_i * MM_i}{22,4 * 100}, \text{ г}$$

Определяем массу каждого компонента осветленного пирооконденсата:

$$mж_i = \frac{Mж_i * M_{ПК}}{100}, \text{г}$$

К массе тяжелой смолы пиролиза прибавляем массу кубового остатка осветления пироконденсата:

$$m_{тсп} = mж_{тсп} + M_{тсп}, \text{г}$$

Определяем общую массу компонентов продуктов пиролиза:

$$M_i = mг_i + mж_i, \text{г}$$

Определяем общий массовый состав продуктов пиролиза:

$$\varpi_i = M_i / \sum M_i$$

Масса потерь составит:

$$M_{потерь} = M_{п/с} - \sum M_i, \text{г}$$

Таблица 2 – Пересчёт массового состава газовой части в объёмный

Номер компонента пирогаза	Массовый состав, %	Молекулярная масса компонента*	Число молей (привед. к 100 г)	Объёмный состав, %
1	$M_{г1}$	MM_1	$\mathcal{G}_1 = M_{г1} / MM_1$	$(\mathcal{G}_1 / \sum \mathcal{G}_i) * 100\% = x_1$
2	$M_{г2}$	MM_2	$\mathcal{G}_2 = M_{г2} / MM_2$	$(\mathcal{G}_2 / \sum \mathcal{G}_i) * 100\% = x_2$
n	$M_{гn}$	MM_n	$\mathcal{G}_n = M_{гn} / MM_n$	$(\mathcal{G}_n / \sum \mathcal{G}_i) * 100\% = x_n$
ИТОГО	100		$\sum \mathcal{G}_i$	100,0

* - средняя молекулярная масса сгруппированных углеводородов составляет: $\sum C_5 - 70$, $\sum C_6 - 84$, $\sum C_7 - 98$, $\sum C_8 - 112$, $\sum C_{9+} - 126$.

Расчётные задания

Составить материальный баланс

Таблица 3 - Пиролиз бензина

Компонент	углеводородный состав, % мас	
	газовой части ($M_{гi}$)	жидкой части ($M_{жi}$)
водород	1,68	
метан	15,85	
этан	3,15	
этилен	33,84	
ацетилен	0,70	
пропан	0,57	
пропилен	15,66	0,08
МАПД*	0,76	0,00
Σ бутанов	0,66	0,05
Σ бутиленов	5,61	0,11
дивинил	6,65	0,82
Σ у/в C ₄ H ₆ **	0,15	0,03
Σ у/в C ₅	4,17	4,12
Σ у/в C ₆	3,83	10,02
Σ у/в C ₇	0,53	16,64
Σ у/в C ₈	0,21	6,70
бензол	3,61	17,80
толуол	1,32	15,49
Σ ксилолов	0,64	9,72
стирол	0,27	4,15
этилбензол	0,11	1,58
Σ у/в C ₉₊	0,03	9,09
ТСП (более 200 °C)***		3,60
итога	100,00	100,00

* - метилацетилен и пропадиен; ** - бутадиен -1,2, бутин-1, бутин-2, винилацетилен;

*** - тяжелая смола пиролиза (углеводороды с температурой кипения выше 200 °C).

Объем газовой части продуктов пиролиза, измеренной газовым счетчиком (V), дм³ = 125,0;

Атмосферное давление в день проведения опыта,

мм.рт.ст. = 756

Избыточное давление на входе в газовый счетчик,
мм.рт.ст. = 0

Температура отбора пирогаза, °C = 7,0

Масса осветленного пироконденсата, г = 19,4

Масса смол пиролиза, г = 5,1

Объем пропущенного сырья, мл = 229,0

Плотность сырья, г/мл = 0,71

Таблица 4 - Пиролиз изопентана

Компонент	углеводородный состав, % мас	
	газовой части ($M_{гi}$)	жидкой части ($M_{жi}$)
1	2	3
водород	1,15	
метан	22,31	
этан	3,73	
этилен	32,68	
ацетилен	0,51	
пропан	0,59	
пропилен	16,40	
МАПД*	0,78	
Σ бутанов	0,16	0,07
Σ бутиленов	9,02	0,05
дивинил	4,04	0,06
Σ у/в C_4H_6 **	0,09	0,03
Σ у/в C_5	6,40	74,51
Σ у/в C_6	0,76	6,68
Σ у/в C_7	0,03	5,78
Σ у/в C_8	0,01	0,20
бензол	1,06	6,64

Продолжение таблицы 4

1	2	3
толуол	0,18	3,51
Σ ксилолы	0,02	0,34
стирол	0,06	1,06
этилбензол	0,02	0,32
Σ у/в C ₉₊	0,00	0,33
ТСП (более 200 °С)***	0,00	0
ИТОГО	100,00	100,00

Объем газовой части продуктов пиролиза, измеренной газовым счетчиком, $\text{дм}^3 = 118,0$

Атмосферное давление в день проведения опыта, мм.рт.ст. = 743

Избыточное давление на входе в газовый счетчик, мм.рт.ст. = 3

Температура отбора пирогаза, °С = 7,0

Масса осветлен. пироконденсата, г = 6,7

Масса смол пиролиза, г = 0,8

Объем пропущенного сырья, мл = 201,0

Плотность сырья, г/мл = 0,655

Таблица 5 - Пиролиз *n*-бутана

Компонент	углеводородный состав, % мас	
	газовой части (M _г)	жидкой части (M _ж)
1	2	3
водород	1,35	
метан	20,32	
этан	4,49	
этилен	38,57	
ацетилен	0,36	
пропан	0,34	
пропилен	16,03	
МАПД*	0,28	
Σ бутанов	9,12	0,93
Σ бутиленов	1,83	0,00
дивинил	2,68	0,15

Продолжение таблицы 5

1	2	3
Σ у/в C ₄ H ₆ **	0,04	0,00
Σ у/в C ₅	1,66	29,34
Σ у/в C ₆	0,21	16,58
Σ у/в C ₇	0,12	1,52
Σ у/в C ₈	0,08	0,85
бензол	2,06	43,32
толуол	0,29	5,68
Σ ксилолов	0,00	0,32
стирол	0,13	0,98
этилбензол	0,00	0,12
Σ у/в C ₉₊	0,04	0,09
ТСП (более 200 °С)***	0,00	0,12
ИТОГО	100,00	100,00

Объем газовой части продуктов пиролиза, измеренной газовым счетчиком, дм³ = 101,0

Атмосферное давление в день проведения опыта, мм. рт. ст. = 743

Избыточное давление на входе в газовый счетчик, мм. рт. ст. = 3

Температура отбора пирогаза, °С = 7,0

Масса осветлен. пироконденсата, г = 2,9

Масса смол пиролиза, г = 0,0

Объем пропущенного сырья, мл = 39,2

Плотность сырья, г/л = 2,7

Таблица 6 - Пиролиз *n*-гексана

Компонент	углеводородный состав, % мас	
	газовой части (M _{гi})	жидкой части (M _{жi})
1	2	3
водород	1,71	0,00
метан	14,90	0,00
этан	3,89	0,00

Продолжение таблицы 6

1	2	3
этилен	44,84	0,00
ацетилен	0,55	0,00
пропан	0,63	0,00
пропилен	15,50	0,00
МАПД*	0,43	0,00
Σ бутанов	0,12	0,00
Σ бутиленов	3,29	0,19
дивинил	4,54	0,21
Σ у/в C ₄ H ₆ **	0,12	0,00
Σ у/в C ₅	1,88	6,08
Σ у/в C ₆	5,52	67,54
Σ у/в C ₇	0,04	0,31
Σ у/в C ₈	0,01	0,11
бензол	1,56	17,92
толуол	0,32	6,32
Σ ксилолов	0,00	0,09
стирол	0,11	0,42
этилбензол	0,04	0,00
Σ у/в C ₉₊	0,00	0,81
ТСП (более 200 °С)***	0,00	0,00
ИТОГО	100,00	100,00

Объем газовой части продуктов пиролиза, измеренной газовым счетчиком, дм³ = 108,0

Атмосферное давление в день проведения опыта, мм.рт.ст.=758

Избыточное давление на входе в газовый счетчик, мм.рт.ст.= 3

Температура отбора пирогаза, °С = 8,0

Масса осветлен. пироконденсата, г = 3,4

Масса смол пиролиза, г = 0,2

Объем пропущенного сырья, мл= 174,0

Плотность сырья, г/мл = 0,659

Таблица 7 - Пиролиз толуола

Компонент	углеводородный состав, % мас	
	газовой части (M _г)	жидкой части (M _ж)
водород	6,61	
метан	48,48	
этан	0,30	
этилен	6,72	
ацетилен	0,08	
пропан	0,02	
пропилен	4,08	
МАПД*	0,11	
Σ бутанов	0,00	0,00
Σ бутиленов	0,50	0,00
дивинил	0,23	0,00
Σ у/в C ₄ H ₆ **	0,00	0,00
Σ у/в C ₅	0,00	0,00
Σ у/в C ₆	0,05	0,00
Σ у/в C ₇	0,03	0,00
Σ у/в C ₈	0,03	0,00
бензол	1,19	0,64
толуол	31,56	99,06
Σ ксилолов	0,00	0,03
стирол	0,00	0,03
этилбензол	0,00	0,04
Σ у/в C ₉₊	0,01	0,20
ТСП (более 200 °C)***	0,00	0,00
ИТОГО	100,00	100,00

Объем газовой части продуктов пиролиза, измеренной газовым счетчиком, дм³ = 8,0

Атмосферное давление в день проведения опыта, мм. рт. ст. = 744

Избыточное давление на входе в газовый счетчик, мм.рт.ст. = 3

Температура отбора пирогаза, °C = 9,0

Масса осветлен. пироконденсата, г = 116,8

Масса смол пиролиза, г = 6,8
 Объем пропущенного сырья, мл = 151,0
 Плотность сырья, г/мл = 0,867

Таблица 8 – Пиролиз циклогексана

Компонент	углеводородный состав, % мас	
	газовой части ($M_{гi}$)	жидкой части ($M_{жi}$)
водород	2,94	
метан	5,78	
этан	3,38	
этилен	35,40	
ацетилен	0,80	
пропан	0,12	
пропилен	7,90	
МАПД*	0,34	
Σ бутанов	0,02	0,02
Σ бутиленов	2,24	1,98
дивинил	22,29	0,41
Σ у/в C_4H_6 **	0,12	0,00
Σ у/в C_5	3,29	4,22
Σ у/в C_6	12,23	69,07
Σ у/в C_7	0,11	0,99
Σ у/в C_8	0,01	0,39
бензол	2,58	16,26
толуол	0,28	3,70
Σ ксилолов	0,02	0,37
стирол	0,11	1,30
этилбензол	0,01	0,19
Σ у/в C_{9+}	0,03	0,46
ТСП (более 200 °С)***		0,64
итого	100,00	100,00

Объем газовой части продуктов пиролиза, измеренной газовым счетчиком, $дм^3 = 96,0$

Атмосферное давление в день проведения опыта,
 мм.рт.ст. = 767

Избыточное давление на входе в газовый счетчик
 мм.рт.ст.= 3
 Температура отбора пирогаза, °С = 8,0
 Масса осветвлен. пироконденсата, г = 19,4
 Масса смол пиролиза, г = 4,3
 Объем пропущенного сырья, мл = 163,0
 Плотность сырья, г/мл = 0,778

Таблица 9 - Пиролиз этана

Компонент	углеводородный состав, % масс	
	газовой части ($M_{гг}$)	жидкой части ($M_{жл}$)
1	2	3
водород	3,85	
метан	2,05	
этан	48,86	
этилен	42,54	
ацетилен	0,14	
пропан	0,07	
пропилен	0,73	
МАПД*	0,01	
Σ бутанов	0,26	
Σ бутиленов	0,21	
дивинил	0,86	
Σ у/в C_4H_6 **	0,00	
Σ у/в C_5	0,21	
Σ у/в C_6	0,02	
Σ у/в C_7	0,01	
Σ у/в C_8	0,00	
бензол	0,17	
толуол	0,01	

Продолжение таблицы 9

1	2	3
Σ ксилолов	0,00	
стирол	0,00	

этилбензол	0,00	
Σ у/в C ₉₊	0,00	
ТСП (более 200 °С)***	0,00	
итого	100,00	0,00

Объем газовой части продуктов пиролиза, измеренной газовым счетчиком, $\text{дм}^3 = 68,0$

Атмосферное давление в день проведения опыта, мм.рт.ст. = 743

Избыточное давление на входе в газовый счетчик, мм.рт.ст. = 3

Температура отбора пирогаза, °С = 7,0

Масса осветлен. пироконденсата, г = 0,0

Масса смол пиролиза, г = 0,0

Объем пропущенного сырья, мл = 43,2

Плотность сырья, г/л = 1,3

4 ЛИТЕРАТУРА

1. Пиролиз углеводородного сырья / Мухина Т.Н., Барбанов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. М: Химия, 1987, 240 с.
2. Стаскевич Н.Л. Справочник по сжиженным углеводородным газам / Н.Л. Стаскевич, Д.Я. Вигдорчик – Л.:Недра, 1986. – 543 с.
3. Справочник химика: в 6-ти томах. Т.1 / Под редакции Б.П.Никольский и др. – М.:Химия, 1966. – 1070 с.

СОДЕРЖАНИЕ

1 ВВЕДЕНИЕ	3
2 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	4
2.1 Факторы, влияющие на процесс пиролиза	5
2.1.1 Фактор сырья	5
2.1.2 Влияние температуры	6
2.1.3 Влияние времени контакта	7
2.1.4 Влияния давления	7
2.2 Химизм процесса	8
2.2.1 Первичные реакции	8
2.2.2 Вторичные реакции	11
2.3 Конструктивное оформление промышленных реакторов пиролиза	13
2.4 Схема выделения продуктов пиролиза	15
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	19
3.1 Описание устройства и принципа действия установки	19
3.2 Эксплуатация установки	19
3.3 Задание на эксперимент и обработка результатов	25
3.4 Расчётные задания	26
4 ЛИТЕРАТУРА	38

