

Министерство образование и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Тюменский индустриальный университет
Тобольский индустриальный институт (филиал)
Кафедра химии и химической технологии

ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Методические указания к лабораторным работам по дисциплине
«Спецпрактикум» для обучающихся по направлению подготовки 18.03.01
«Химическая технология»

Составитель ***И.В. Александрова,***
кандидат технических наук, доцент

Тюмень
ТИУ
2017

Пиролиз углеводородного сырья.: метод. указ. к лабораторным работам для обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология» / сост. И.В. Александрова; Филиал ТИУ в г. Тобольске. – Тюмень: Издательский центр БИК, ТИУ, 2017. – 32 с.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию на заседании кафедры химии и химической технологии «28» августа 2017 года, протокол № 1.

Аннотация

Методические указания и индивидуальные задания по дисциплине «Спецпрактикум» предназначены для обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология» очной и заочной формы обучения. Данная дисциплина изучается в двух семестрах.

В указании рассмотрены теоретические основы пиролиза углеводородов. Описана лабораторная установка и методика проведения работы, изложены цели и задачи работ, последовательность их выполнения и порядок обработки результатов.

ВВЕДЕНИЕ

Программой курса «Спецпрактикум» предусмотрено выполнение лабораторного практикума.

Лабораторные работы позволяют обучающимся расширить и закрепить теоретическую подготовку и приобрести экспериментальные навыки, необходимые ему в последующей работе на производстве и при проведении научно-исследовательских работ.

В указании рассмотрены теоретические основы пиролиза углеводородов. Описана лабораторная установка и методика проведения работы и обработки результатов экспериментов. В указаниях приводятся контрольные вопросы, что позволяет обучающимся оценивать уровень освоения материала по изучаемой дисциплине.

По данной дисциплине предъявляются следующие требования к знаниям обучающимся: знание основ органической химии, технологии основного органического синтеза, технический анализ нефтепродуктов, технологии переработки нефти и газа, общей химической технологии.

После проведения лабораторных работ обучающиеся должны знать: типовые процессы термического пиролиза, применяемое оборудование и методы их подбора; классификацию углеводородов их свойства и области применения.

После проведения лабораторных работ обучающиеся должны уметь: решать конкретные практические задачи; провести эксперимент, сопоставить полученные результаты с известными литературными или практическими данными, проанализировать, сделать вывод и принять обоснованное решение; рассчитывать основные характеристики химического процесса, оценивать технологическую эффективность процесса.

1. Рекомендации к выполнению лабораторных работ

1.1. Подготовка к работе

При подготовке к работе обучающимся рекомендуется придерживаться следующего плана.

1. Прочитать название работы, основные теоретические положения и порядок выполнения работы. Выяснить смысл всех непонятных слов. Задача первого прочтения состоит в том, чтобы разобраться с последовательностью операций при выполнении эксперимента.

2. Ознакомиться с лабораторной установкой, посудой и приборами, которые предлагается использовать в работе.

3. Разобрать формулы, выяснить, какие величины и с какой точностью будут определяться, каковы их размерности.

4. Начертить в лабораторном журнале таблицы, в которые будут записываться экспериментальные данные.

5. Продумать, какой окончательный результат должен быть получен в данной лабораторной работе.

6. Изучить опасные свойства веществ, используемых в проведении эксперимента, и безопасные методы работы с ними.

Обучающиеся допускаются к выполнению работы после проверки знаний в объеме вопросов для самопроверки.

1.2. Выполнение работы

При выполнении работы вначале следует ознакомиться с лабораторной установкой, приборами, используемыми в работе. Нужно установить их соответствие описанию, выполнить рекомендованную в описании последовательность действий по подготовке прибора к работе. После проведенной подготовки можно приступить к эксперименту и анализу полученных продуктов. Все записи при выполнении лабораторной работы должны вестись исключительно в лабораторном журнале. В нем производятся все промежуточные расчеты и записываются окончательные результаты.

Составление материального баланса подразумевает расчет количеств использованных реагентов и полученных продуктов, включая побочные. Для этого необходимо узнать (проанализировать) составы исходного сырья и образовавшихся продуктов, количество взятых в реакцию реагентов, прореагировавших и непрореагировавших реагентов. Сопоставление количества взятых в реакцию веществ с количествами продуктов позволяет определить их потери.

1.3. Требования к оформлению отчета

1. В начале отчета формулируются цель и задачи работы.

2. Дается небольшое теоретическое введение в работу, раскрывающее суть работы.

3. Указывается перечень оборудования и реактивов, используемых для проведения работы.

4. Зарисовывается схема установки (прибора).

5. Описывается ход проведения эксперимента.

6. Приводятся расчетные формулы, как в символьном виде, так и с подставленными числами.

7. Формулируются выводы. В выводах должны быть проанализированы полученные результаты.

8. Оформленный отчет сдается преподавателю.

2. Процессы пиролиза

2.1. Основные теоретические положения

Пиролиз углеводородного сырья (от греч. *pyro* – 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.

2.1.1. Факторы, влияющие на процесс пиролиза

Фактор сырья

Сырьё 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.

При пиролизе этана наблюдается наибольший выход этилена, при переходе на сырьё с большей молекулярной массой – *n*-бутана – выход этилена снижается и увеличиваются выходы жидких продуктов. При пиролизе углеводородов C5 и выше выход продуктов пиролиза в наибольшей степени будет зависеть от строения углеводородов.

Выход некоторых продуктов пиролиза различного углеводородного сырья на современных промышленных печах

Компоненты	Сырье пиролиза			
	Этан	<i>n</i> -бутан	Прямогонный 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 C5	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

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 *изо*парафиновых 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.

Влияние температуры

Реакции термического разложения вышеназванных классов углеводородов начинаются при температурах 600-650 °С. Эксперименты и термодинамические расчет 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 повыше-

нием 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.

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.

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

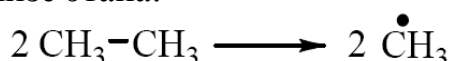
Большинство исследователей придерживаются теории цепного свободно-радикального механизма разложения при пиролизе. Все реакции условно можно разделить на первичные и вторичные. На первых стадиях происходит расщепление углеводородов с образованием углеводородов с меньшей молекулярной массой. Первичные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

На поздних стадиях образовавшиеся продукты вступают во вторичные реакции, протекающие с выделением тепла и уменьшением объема реакционной массы. Это, в основном, образование ароматических, полиядерных ароматических углеводородов в результате реакции конденса-

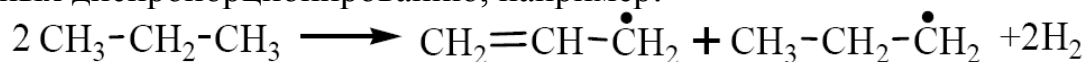
ции/поликонденсации термически стабильных ароматических углеводородов, а также реакции типа Дильса-Альдера. Также к вторичным реакциям можно отнести реакции образования различных твёрдых углеродистых соединений, которые в промышленности принято называть коксом.

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:



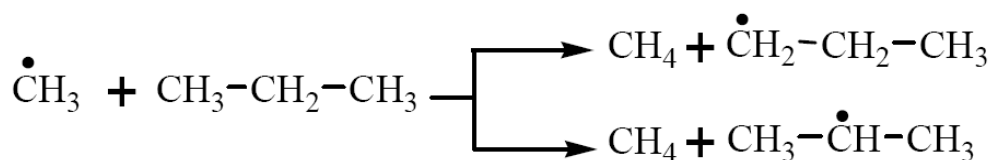
Чем ниже температура и выше давление в реакционной системе, тем выше соотношение скоростей би- и мономолекулярных маршрутов образования радикалов. При некоторых условиях (низкая температура) образование радикалов по бимолекулярной реакции проходит с большей скоростью, чем по мономолекулярному процессу.

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.

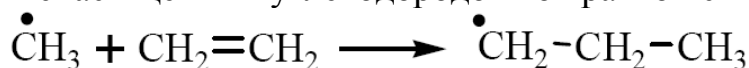
Передача цепи. Передача цепи возможна по следующим механизмам:

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



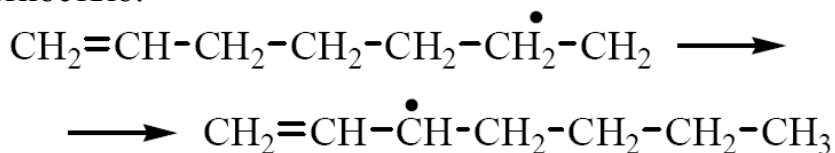
Реакции присоединения. Радикалы могут присоединяться к молекулам ненасыщенных углеводородов по кратной связи, например:



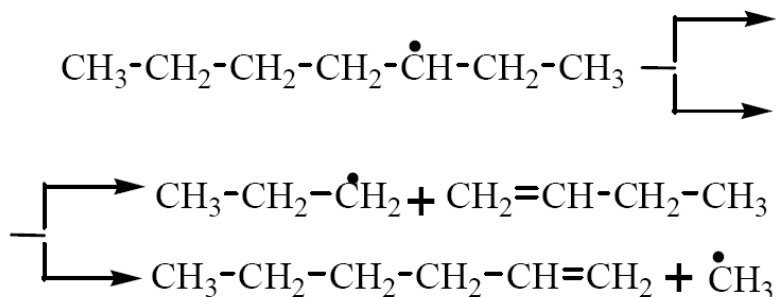
Развитие цепи. Развитие цепи возможно по следующим механизмам:

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 С-С, чем связей С-Н. Например,



Обрыв цепи. Обрыв цепи происходит в результате:

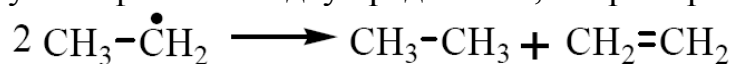
1. реакции рекомбинации;
2. реакции диспропорционирования.

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:

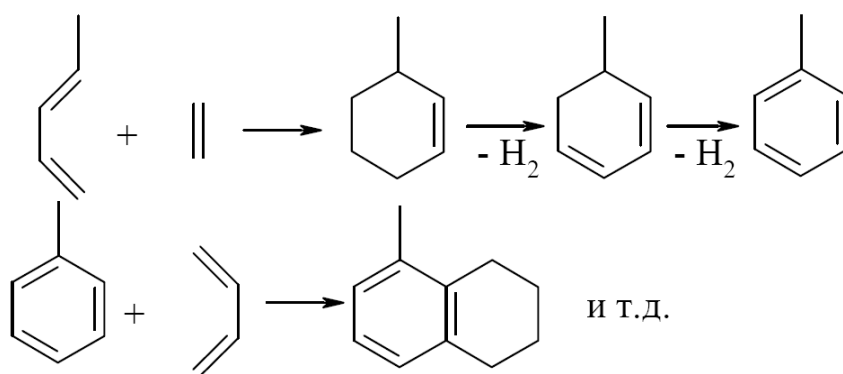


Энергия активации этих реакций также близка к нулю. Так как концентрация радикалов при термическом пиролизе обычно значительно меньше, чем углеводородных молекул, скорости реакций рекомбинации и диспропорционирования и роль их в образовании конечных продуктов (в реакционном объеме) обычно невелика.

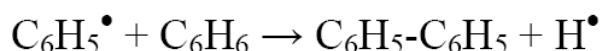
2.2.2. Вторичные реакции

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

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 конструктивное 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 иницирующих добавок, в условиях воздействия физических полей (электромагнитного, акустического).

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) ма-

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

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 аппаратах (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.

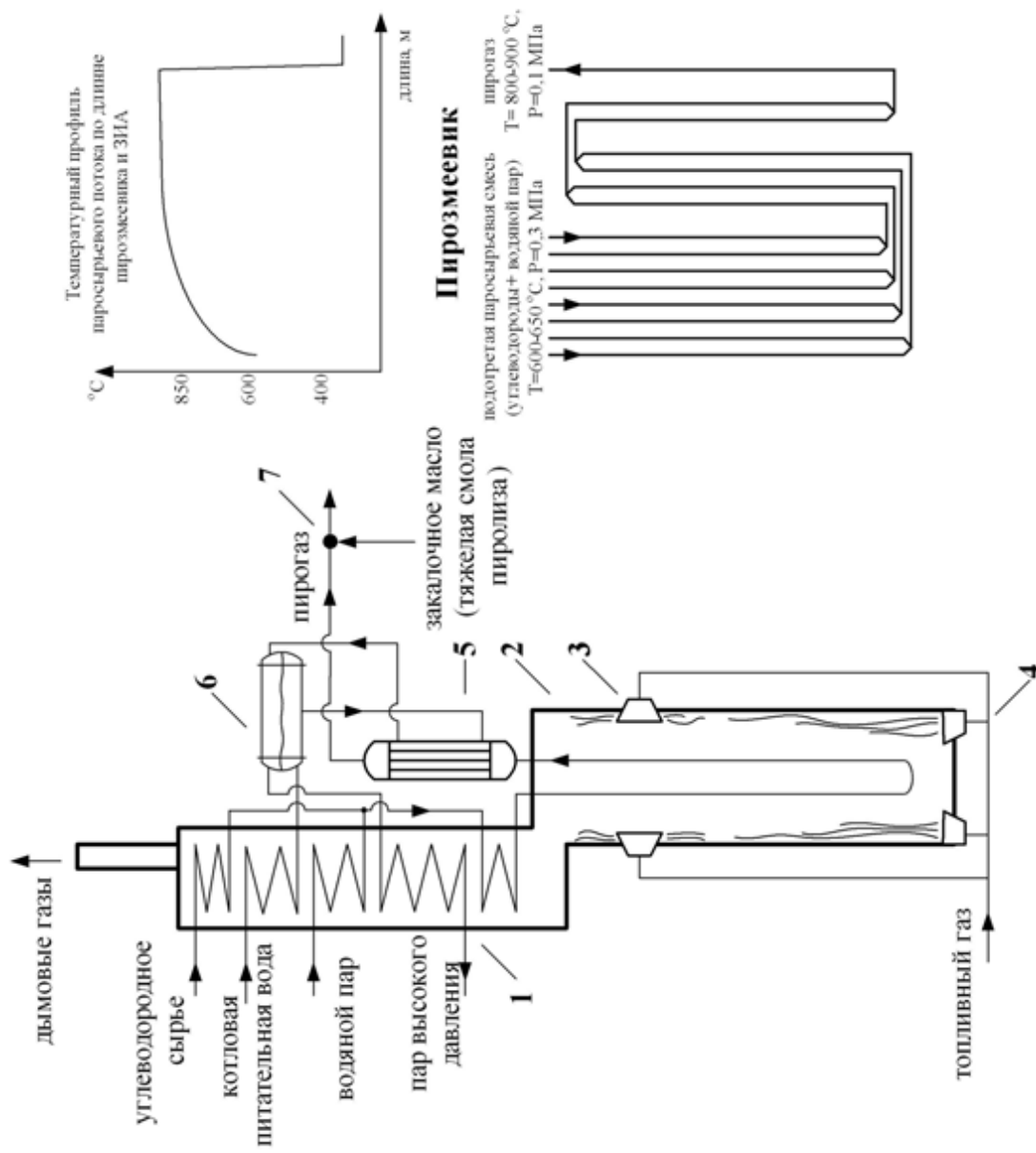


Рис. 1 – Принципиальная схема печи пиролиза и пиролизефика: 1 – конвекционная секция; 2 – радиантная секция; 3 – настенные горелки; 4 – подовые горелки; 5 – зака-лочно-испарительный аппарат; 6 – сепаратор насыщенного пара; 7 - закалочный фитинг.

Узел предназначен для дополнительной утилизации 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 °С) 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 печи. Максимальная производительность компрессора в общем случае определяет возможную производительность этиленовой установки по целевым продуктам. При этом, нагрузка на компрессор определяется в основном содержанием трудно сжимаемых 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) химическим 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 CO 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 C₄ и углеводородов C₅ 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.

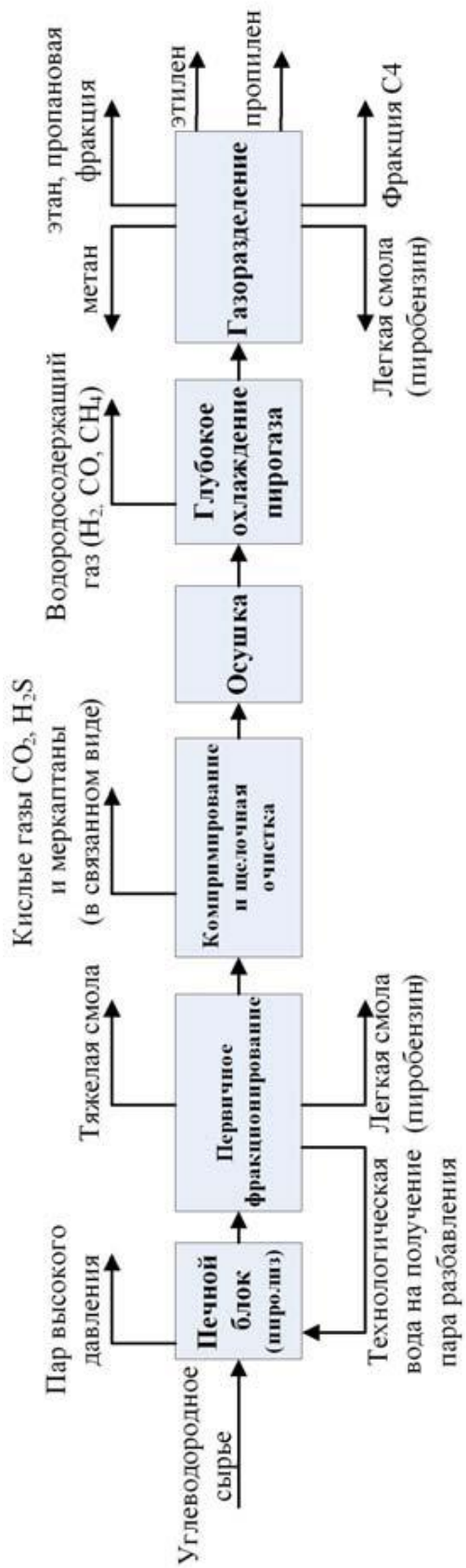


Рис.2. Блок-схема выделения продуктов пиролиза

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Описание устройства и принципа действия установки

Установка (рис.3) 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 К6, крана сброса избыточного давления и избытка жидкости/отрицательного отбора уровнемера К3, крана подачи реакционных газов в газометр К2, крана слива жидкости К4, положительного отбора уровнемера К5.

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 220В 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 К2 поступают в газометр 10. Вытесняемая газообразными продуктами реакции из газометра 10 жидкость стекает в сборник 12.

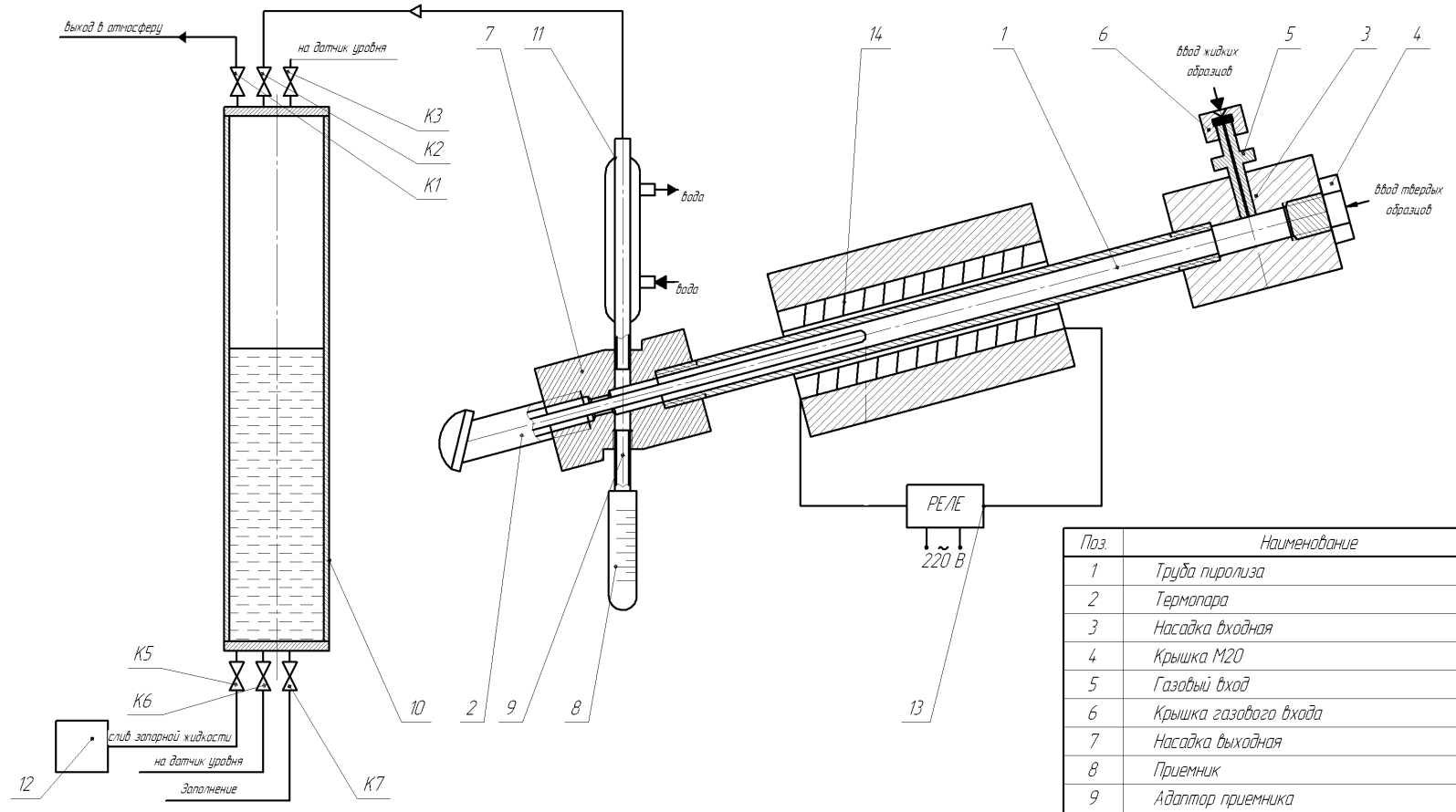
В качестве термопары 2 применяется термоэлектрический преобразователь хромель-алюмелевый (КТХА). Уровень запорной жидкости измеряется с помощью высокоточного датчика перепада давления. Микропроцессорный контроллер обеспечивает сбор данных с датчиков и управляет твердотельным промежуточным реле, обеспечивающим нагрев электропечи.

3.2. Эксплуатация установки

Пуск установки

Пуск установки состоит из следующих операций:

- 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;
- соединить газометр 10 с системой водоснабжения гибким шлангом через кран К6;



Поз.	Наименование	Кол.
1	Труба пиролиза	1
2	Термопара	1
3	Насадка входная	1
4	Крышка М20	1
5	Газовый вход	1
6	Крышка газового входа	1
7	Насадка выходная	1
8	Приемник	1
9	Адаптер приемника	1
10	Газометр	1
11	Холодильник	1
12	Сборник жидкости	1
13	Электромагнитное реле	1
14	Электронагреватель	1
K1-K8	Кран	8

Рис. 3 – Схема установки пиролиза

- настроить сброс газовой подушки из газометра 10 через кран К1 по гибкому шлангу второй конец которого должен быть опущен в сборник жидкости 12 для сброса излишка воды;
- открыть краны К1, К3, К5, закрыть кран К4;
- подать воду в газометр 10;
- после достижения уровня воды 100 % в газометре 10, подачу воды прекратить;
- 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»;
- установить температуру согласно режиму,
- нажать клавишу F5 для принудительного запуска программы микроконтроллера;
- 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, К4 и К, при этом краны К1 и К6 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 0,1 мл/мин;
- открыть кран К4;
- отметить момент, когда вода из газометра перестанет вытекать через кран К4 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 К4;
- отметить момент, когда вода из газометра перестанет вытекать через кран К4 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, К6, 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:

- 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 все краны.

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 А;
- 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 автомат А1;
- выдернуть штепсельную вилку из розетки;
- набросить на установку асбестовое одеяло;
- потушить очаг возгорания углекислотным огнетушителем.

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_r 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 более ТКК.

Конверсия:

$$\alpha = \frac{M_c - M_{сн}}{M_c} ;$$

Селективность:

$$\text{-общая} \quad \varphi = \frac{M_g + M_{пк}}{M_c - M_{сн}} .$$

$$\text{-по пирогазу} \quad \varphi_g = \frac{M_g}{M_c - M_{сн}} .$$

$$\text{-по пироконденсату} \quad \varphi_{пк} = \frac{M_{пк}}{M_c - M_{сн}} .$$

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:

- скомпонированный состав газовой части продуктов пиролиза (M_G , % мас);
- скомпонированный состав конденсата продуктов пиролиза ($M_{жс}$, % 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 пироконденсата ($M_{ПК}$, г);
- масса кубового остатка осветления (тяжелая смола пиролиза, $M_{ТСБ}$, г).

Объем пирогаза приводим к нормальным условиям:

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

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	

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

$$m_{Г_i} = \frac{V_{н.у.} \cdot x_i \cdot MM_i}{22,4 \cdot 100}, \text{ Г}$$

Определяем массу каждого компонента осветленного пироконденсата:

$$m_{Ж_i} = \frac{M_{Ж_i} \cdot M_{ПК}}{100}, \text{ Г}$$

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

$$m_{\text{тсп}} = m_{\text{ж}_{\text{тсп}}} + M_{\text{тсп}}, \text{ Г}$$

Определяем общую массу компонентов продуктов пиролиза:

$$M_i = m_{z_i} + m_{ж_i}, \text{ Г}$$

Определяем общий массовый состав продуктов пиролиза:

$$\omega = M_i / \Sigma M_i$$

Масса потерь составит:

$$M_{\text{потерь}} = M_{\text{п/с}} - \Sigma M_i, \text{ Г}$$

Таблица 2

Пересчёт массового состава газовой части в объёмный
объёмный

Номер компонента пирогаза	Массовый состав, %	Молекулярная масса компонента*	Число молей (привед. к 100 г)	Объёмный состав, %
1	$M_{Г_1}$	MM_1	$\vartheta_1 = M_{Г_1} / MM_1$	$(\vartheta_1 / \Sigma \vartheta_i) \cdot 100\% = x_1$
2	$M_{Г_2}$	MM_2	$\vartheta_2 = M_{Г_2} / MM_2$	$(\vartheta_2 / \Sigma \vartheta_i) \cdot 100\% = x_2$
n	$M_{Г_n}$	MM_n	$\vartheta_n = M_{Г_n} / MM_n$	$(\vartheta_n / \Sigma \vartheta_i) \cdot 100\% = x_n$
ИТОГО	100		$\Sigma \vartheta_i$	100,0

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

3.4. Расчётные задания

Составить материальный баланс

Таблица 3

Пиролиз бензина

Компонент	углеводородный состав, % мас	
	газовой части (Мг _г)	жидкой части (Мж _ж)
водород	1,68	0,00
метан	15,85	0,00
этан	3,15	0,00
этилен	33,84	0,00
ацетилен	0,70	0,00
пропан	0,57	0,00
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 °С)***		3,60
ИТОГО	100	100

* - метилацетилен и пропadiен;

** - бутадиен -1,2, бутин-1, бутин-2, винулацетилен;

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

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, °С = 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 (Мг _г)	жидкой части (Мж _ж)
водород	1,15	0,00
метан	22,31	0,00
этан	3,73	0,00
этилен	32,68	0,00
ацетилен	0,51	0,00
пропан	0,59	0,00
пропилен	16,40	0,00
МАПД*	0,78	0,00
Σ бутанов	0,16	0,07
Σ бутиленов	9,02	0,05
дивинил	4,04	0,06
Σ у/в C ₄ H 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
толуол	0,18	3,51
Σ ксилолов	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	100

Объем газовой части продуктов пиролиза, измеренной газовым счетчиком (V), дм³ = 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 осветленного пироконденсата, г = 6,7
 Масса смол пиролиза, г = 0,8
 Объем пропущенного сырья, мл = 201,0
 Плотность сырья, г/мл = 0,655

Таблица 5

Компонент	Пиролиз н-гексана углеводородный состав, % мас	
	газовой части (Мг _г)	жидкой части (Мж _г)
водород	1,71	0,00
метан	14,90	0,00
этан	3,89	0,00
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	100

Объем газовой части продуктов пиролиза, измеренной газовым счетчиком (V), 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 осветленного пироконденсата, г = 3,4

Масса смол пиролиза, г = 0,2

Объем пропущенного сырья, мл = 174,0

Плотность сырья, г/мл = 0,659

Таблица 6

Пиролиз толуола

Компонент	углеводородный состав, % мас	
	газовой части (Мг _г)	жидкой части (Мж _ж)
водород	6,61	0,00
метан	48,48	0,00
этан	0,30	0,00
этилен	6,72	0,00
ацетилен	0,08	0,00
пропан	0,02	0,00
пропилен	4,08	0,00
МАПД*	0,11	0,00
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 °С)***	0,00	0,00
ИТОГО	100	100

Объем газовой части продуктов пиролиза, измеренной газовым счетчиком (V), 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, °С = 9,0

Масса осветленного пироконденсата, г = 116,8

Масса смол пиролиза, г = 6,8

Объем пропущенного сырья, мл = 151,0

Плотность сырья, г/мл = 0,867

Таблица 7

Пиролиз циклогексана

Компонент	углеводородный состав, % мас	
	газовой части (Мг _i)	жидкой части (Мж _i)
водород	2,94	0,00
метан	5,78	0,00
этан	3,38	0,00
этилен	35,40	0,00
ацетилен	0,80	0,00
пропан	0,12	0,00
пропилен	7,90	0,00
МАПД*	0,34	0,00
Σ бутанов	0,02	0,02
Σ бутиленов	2,24	1,98
дивинил	22,29	0,41
Σ у/в C ₄ H 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	0,00
ИТОГО	100	100

Объем газовой части продуктов пиролиза, измеренной газовым счетчиком (V), дм³ = 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 осветленного пироконденсата, г = 19,4

Масса смол пиролиза, г = 4,3

Объем пропущенного сырья, мл = 163,0

Плотность сырья, г/мл = 0,778

3.5. Вопросы для контроля знаний

1. Перечислите типы термических процессов в современной нефтеперерабатывающей промышленности.
2. По какому механизму протекают реакции термолиза нефтяного сырья?
3. Укажите свойства и основные типы реакций радикалов.
4. Дайте краткую характеристику сырью термодеструктивных процессов.
5. Каково целевое назначение и сырье процессов пиролиза?
6. Объясните влияние технологических параметров пиролиза на выход олефинов.
7. Объясните конструктивное оформление промышленных реакторов пиролиза.
8. Укажите особенности производства процессов пиролиза.
9. Объясните схему выделения продуктов пиролиза.
10. Каково назначение и применение продуктов пиролиза?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова, И.В. Специальный практикум по технологии органических веществ. [Текст]: учебное пособие / И.В. Александрова, - Тюмень: библиотечно-издательский комплекс ФГБОУ ВПО «ТюмГНГУ», 2014. – 110 с.

2. Мухина, Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья [Текст]: учебное пособие / Т.Н Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш и др. М: Химия, 1987. - 240 с.

3. Капустин, В.М., Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы. [Текст]: учебное пособие для вузов / В.М Капустин., А.А. Гуреев М.: КолосС, 2007. — 334 с.

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

5. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза [Текст]: учебное пособие для вузов / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов, А.В. Тимошенко. — М.: Высш. шк., 2010. — 408 с.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. Рекомендации к выполнению лабораторных работ.....	3
1.1 Подготовка к работе.....	3
1.2 Выполнение работы.....	4
1.3 Требования к оформлению отчета.....	4
2 Процессы пиролиза.....	5
2.1 Основные теоретические положения.....	5
2.1.1 Факторы, влияющие на процесс пиролиза.....	5
2.2 Химизм процесса.....	7
2.2.1 Первичные реакции.....	8
2.2.2 Вторичные реакции.....	10
2.3 Конструктивное оформление промышленных реакторов пи- ролиза.....	11
2.4 Схема выделения продуктов пиролиза.....	12
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	17
3.1 Описание устройства и принципа действия установки.....	17
3.2 Эксплуатация установки.....	17
3.3 Задание на эксперимент и обработка результатов.....	21
3.4 Расчётные задания.....	24
3.5 Вопросы для контроля знаний.....	29
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	30

Учебное издание

ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Методические указания к лабораторным работам

Составитель
АЛЕКСАНДРОВА Ирина Владимировна

Редактор *В.К. Бородина*

Компьютерная верстка *Т.И. Рощин*

Подписано в печать Формат 60x90 1/16. Усл. печ. л. 2,0.
Тираж экз. Заказ №

Библиотечно-издательский комплекс
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Тюменский индустриальный университет».
625000, Тюмень, ул. Володарского, 38.

Типография библиотечно-издательского комплекса.
625039, Тюмень, ул. Киевская, 52.