

Дәріс 13. Пиролиз, пиролиз шикізаты, пиролиз процесінің параметрлері, пиролиз өнімдерінің құрамы мен қасиеттері, мұнай және мұнай фракцияларын пиролиз әдісімен өңдеудің өнеркәсіптік процестері, пиролиз қондырғысы, процесті автоматтандыру.

Пиролиз процесі 700-900°C температурада, құрамында қанықпаған көмірсутектер көп болып келетін газдар қоспасын алу үшін жүргізіледі. Негізінен жоғары бағалы олефинді көмірсутектер мұнай-химиялық синтез шикізатын алуда қолданылады.

Пиролиз процесі арқылы көп мөлшерде этилен, пропилен немесе бутилендивинилді фракция алуға болады. Пиролизге табиғи көмірсутекті газдар, серік газдар және өндірісте мұнайды тұрақтандыру кезінде бөлінген газдар, сол сияқты мұнай өңдеу өнімдері қолданылады. Пиролизге қатысатын мұнай өнімдеріне тікелей айдау бензині, ароматты көмірсутектер экстракциясы қондырғысының бензин-рафинаты қолданылады.

Пиролиз кезінде пиролизді газ және пиролиздің сұйық өнімдері түзіледі. Пиролиз газында әртүрлі компоненттер болады. Газды көмірсутектер пиролизінде бензинді шикізат пиролизіне қарағанда процесс температурасын жоғары ұстауы керек. Сұйық өнімдер – шайыр және пироконденсат – пиролиз газын фракциялауда және тазалауда бөлінеді. Пироконденсат пиролиз газын сыққанда және соңынан сығылған газды салқындатқанда түзіледі. Сұйық өнімдер шығымы шикізатқа және процестер режиміне тәуелді.

Шикізаттың молекулалық салмағы өсуімен және процесс температурасының төмендеуімен сұйық өнімдер мөлшері көбейеді. 800°C және одан жоғарыда шайыр және пироконденсат шығымы құрайды: этан пиролизінде 3 масс.%, пропан пиролизінде 10масс.%, т.б. Жоғары температуралы пиролиз шайырында ароматты көмірсутектер, соның ішінде бензол (25-30%) және толуол (10-15%) көп болады.

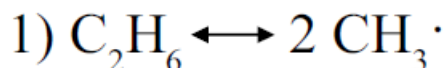
Пиролиздің сұйық өнімдері автобензиннің компоненті ретінде ароматты көмірсутектер және басқа да химиялық өнімдер алудың көзі болып табылады.

Пиролизатты автобензинге бағыттаудан бұрын одан тұрақсыз диенді көмірсутектерді бөлу керек. Диенді бөлу алюмокобальтмолибденді, никелді катализаторлармен гидрлеп жүреді. Гидрленгенде пиролизаттың октан саны біртіндеп төмендейді, бірақ тазалаудан кейін октан саны 82-85-ке өседі.

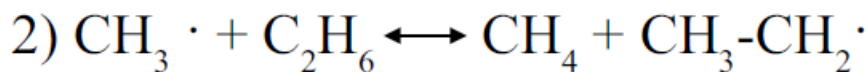
Қанықпаған көмірсутектерді өндіру пиролизі құбырлы пеште жүргізіледі және келесідей сатылардан тұрады:

1. Пиролиздің өзінің бөлімі.
2. Пиролиз газын тазарту және компримирлеу бөлімі.
3. Газ бөлімі.

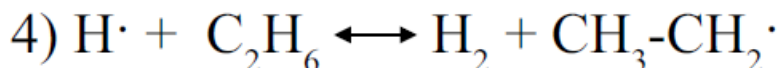
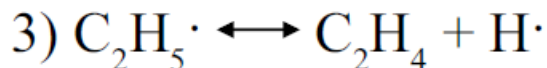
Өтетін екіншілік реакциялардың көптүрлілігі процестің моделдеуін, әсіресе, шикізаттың табиғатының күрделенуінде және конверсия дәрежесінің өсуі кезінде қиындатады. Қазіргі уақытта да, пештерді жобалау кезінде эмпирикалық тәуелділік және экспериментті тексеру өте маңызды қызмет атқарады. Алдымен этан мысалында парафиндердің пиролизінің мысалын қарастырайық. Тізбектің инициирленуі C_2H_6 молекуласының C-C айланысы бойынша екі метилді радикалға ыдырауымен жүреді:



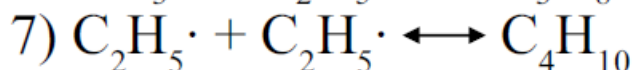
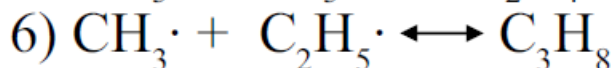
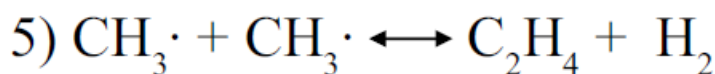
Кейін тізбектің берілу реакциясы жүреді:



және жалғасу реакциясы жүреді

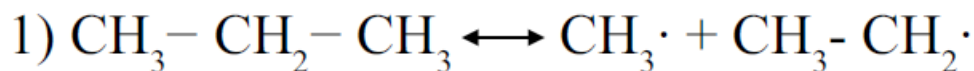


тізбектің үзілуі радикалдардың рекомбинациялануы бойынша жүреді:

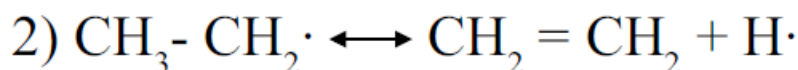


Пропанның пиролизі кезінде тізбектің жалғастыру деңгейінде $\text{H} \cdot$ радикалы да, $\text{CH}_3 \cdot$ радикалы да маңызды қызмет атқарады.

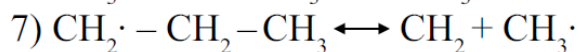
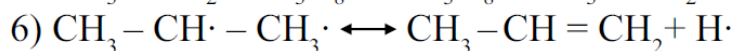
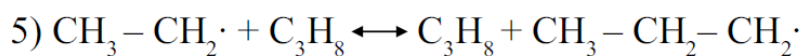
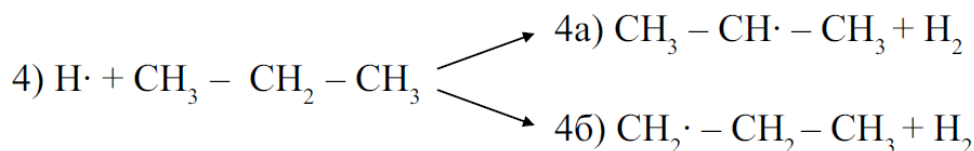
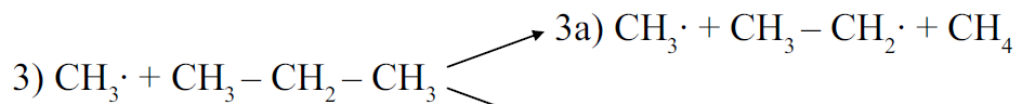
Инициирлеу:



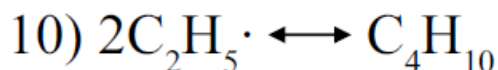
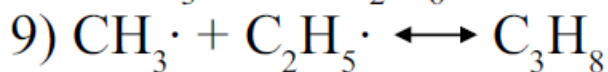
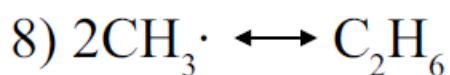
Этилді радикалдың тез ыдырауы реакциясы:



Нәтижесінде изо- немесе н-пропилді радикалдар түзіле алатын тізбектің жалғастырылуы жүреді:



H· және CH₃· радикалдары тізбектің ыдырауын ары қарай жалғастырады. Тізбектің үзілуі:

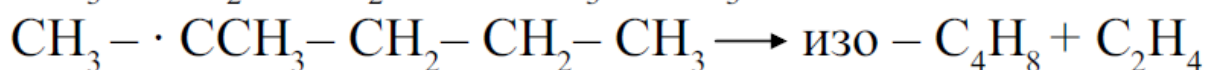
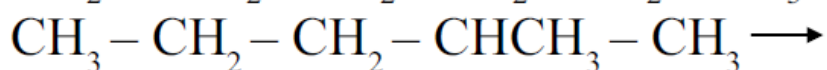
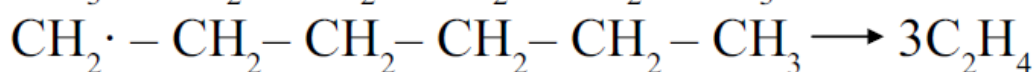
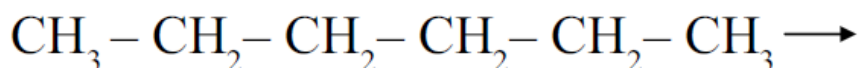
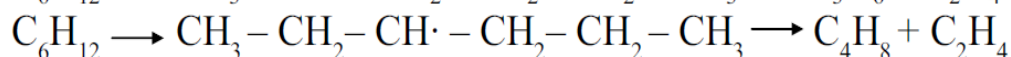
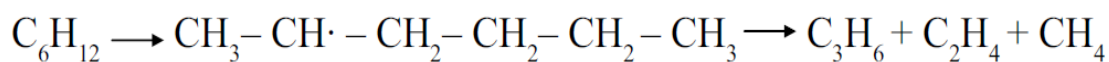


Пиролиз шикізаты. Пиролиз процесінде олефиндерді алу үшін қажетті ең жақсы шикізаттың түрі – парафинді көмірсутектер. Қалыпты парафиндердің ыдырауы кезінде келесідей негізгі заңдылықтар байқалады – этан түгелдей этиленге айналады, пропан мен бутаннан үлкен шығыммен этилен және пропилен түзіледі, көміртек атомдарының саны 4-тен көп болатын парафинді көмірсутектерден 45-50 – (масс.) этилен, пропилен және C₄ және жоғары көмірсутектер алынады.

Қалыпты алкандар пиролизі кезінде этиленнің ең көп шығымын береді. Этиленнің максималдық шығымын этанның пиролизі береді.

Этан>пропан>бутан қатары бойынша этиленнің шығымы азаяды. Алкан молекуласындағы көміртек атомдарының санын әрі қарай арттырғанда, пиролиздің негізгі өнімдерінің шығымы аз өзгереді.

Изоқұрылысты алкандар пиролиз кезінде тармақталмағандарға қарағанда этиленнің шығымын аз береді. Көмірсутектің тармақталуы неғұрлым көп болса, соғұрлым этиленнің шығымының азаюы да көп болады. Оны әртүрлі изомерлердің біріншілік ыдырау өнімдерін қарастырып түсіндіруге болады. Мысалы, C₆ алкандардың ыдырауының біріншілік өнімдерінің құрамы:



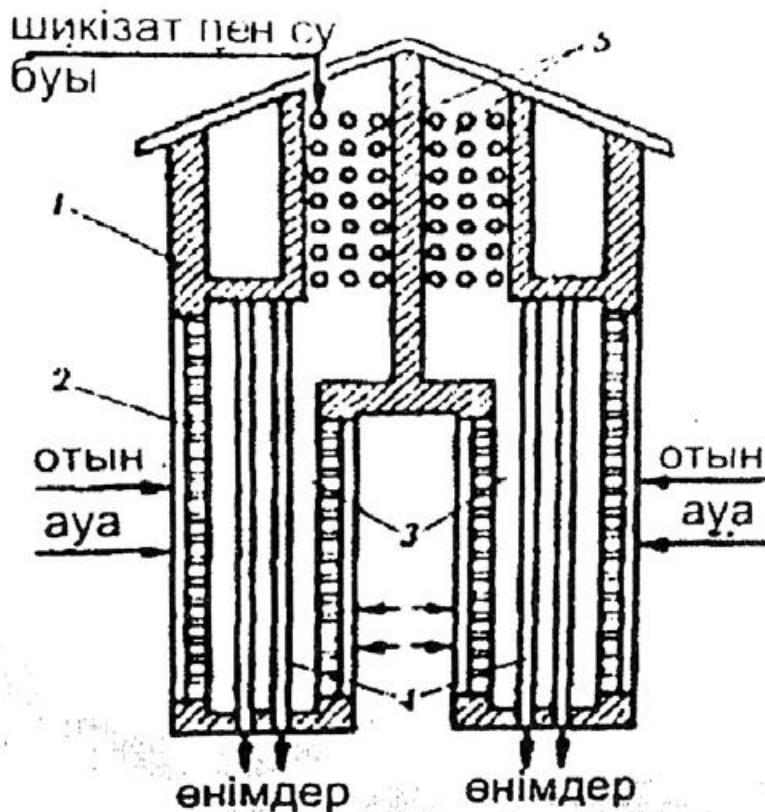
Ыдыраудың мүмкін бағыттарының жылдамдықтарының кезкелген арақатынасында гексанның гидролизі 1 моль этиленнен (1 моль ыдыраған гексанға есептегенде) кем беруі мүмкін емес, изогександардың пиролизі кезінде этиленнің шығымы аз болады. Бұл кезде қалыпты алкандардың пиролизінен айырмашылығы сол, тек 1-алкендер ғана емес, қос байланыстары басқа орындарда болатын алкендер түзіледі. Бірақ екіншілікті реакциялар өнімдер құрамындағы бұл айырмашылықты айтарлықтай дәрежеде көбейтсе, изоалкандардың пиролизі кезіндегіге қарағанда көп, ал этилендікі аз болады.

Пиролиз қондырғысы

Құбырлы пиролиздік реактор (пиролиз пеші) – қазіргі кездегі пиролиз қондырғыларының негізгі реакциялық аппараты. Құбырлы реактордың басты маңызды қасиеттері – конструкциясының қарапайымдылығы, аздаған пайдаланушылық шығындары, жұмысының тұрақтылығы.

Қондырғыдағы пиролиз пештерінің саны бір пештің қуаттылық бірлігіне және қондырғының өнімділігіне байланысты болады. Мысалы, қуаттылығы шикізат бойынша жылына 250 мың тонна болатын пиролиз қондырғысында алты пеш бар, олардың әрқайсысында 7-7,5 т/сағ. шикізат пиролизденеді. Ал қуаттылығы шикізат бойынша жылына 1 млн. тонна болатын, іріленген пиролиз қондырғысында өнімділігі де жоғары болатын барлығы төрт қана құбырлы пештер болады.

Пиролиз пешінде, шикізат қажетті тереңдікке дейін өте аз уақыт аралығында ыдырайтындай реакциялық аймақ көлемі жасалуы тиіс. Реакциялық жыланша радиантты камерада орналасқан, онда қыздыру бетінің жылу кернеулігі жоғары болады.



Пиролиз пешінің қондырғысы

1 – корпус; 2 – панельді жаңғыштар; 3 – радиантты камералар;
4 – тік құбырлар; 5 – конвективтік камера.

Пиролиздік қондырғыларда түрлі конструкциядағы құбырлы пештер қолданылады, олардың үш түрі болады:

1. Бір камералы, пеш түбінде орналасатын конверсиялық секциядан және алау типті жанарғыдан тұрады.

2. Екі камералы, екі от жағатын камерасы бар, олардың әрқайсысы жеке қысқа алау жанарғысымен қыздырылады. Бұл пештерде екі камераға ортақ, түтін газдарын шығаруға арналған конверсиялық камераболды.

3. Жалынсыз типті жанарғысы бар құбырлы пештер, біржақты және екіжақты сәулелену экрандары бар пештер де болады. Екіжақты сәулелену экрандары және жалынсыз типті жанарғылары бар пеш конструкциясы кестеде келтірілген. Пеш өнімділігі 6-8 т/сағ шикізатты құрайды. Бұл пештің радиантты бөлігіндегі жылу от жағатын қабырғалардан шашырап жыланшаға беріледі. Қабырғалар жалынсыз жанарғылардан құрастырылған.