

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.  
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Построение математической модели переработки нефти методом  
пиролиза**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Наумова Владислава Станиславовича

Научный руководитель

доцент, к.х.н., доцент

должность, уч. ст., уч. зв.

Ромаденкина С.Б.

подпись, дата

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2025

## **ВВЕДЕНИЕ**

Целью работы является разработка математической модели процесса получения этилена с помощью метода пиролиза нефти и проверка адекватности построенной модели.

Структура и объём. Магистерская работа изложена на 51 странице, состоит из введения, содержания с двумя разделами, четырнадцатью подразделами и выводом. Количество использованных списков литературы составляет 39. В тексте имеется 6 таблиц и 7 рисунков.

### **Основное содержание работы**

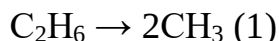
Высокое качество исходного пиролизного материала в основном оценивается по количеству выхода этилена или общему выходу ненасыщенных углеводородов  $C_2-C_4$ , а иногда и по выходу более сложного набора продуктов, которые представляют собой коммерческое химическое сырьё.

Ароматические углеводороды практически не подвергаются превращениям в условиях процесса пиролиза на современных установках из-за их высокой термостойкости и короткого времени контакта. Лучшим исходным углеводородом в современных установках для производства этилена методом пиролиза является этан, из которого в суровых условиях образуется до 76-78% этилена по массе. Значительное количество этилена также получают пиролизом пропана и н-бутана. Изобутан практически не используется для пиролиза.

Наиболее распространенным сырьём для пиролиза являются бензиновые и бензиновые лигроиновые фракции с различными температурами кипения и углеводородным составом. В отличие от пиролиза газообразных углеводородов, при переработке бензиновой фракции, помимо пиролизного газа, богатого ненасыщенными углеводородами  $C_2-C_4$ , образуется значительное количество 13 жидких продуктов, содержащих алифатические и циклические олефины и диолефины  $C_5$  и выше, а также ароматические углеводороды  $C_6-C_8$  и другие ценные компоненты.

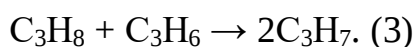
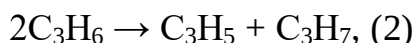
Задачи в области ресурсо-экономической политики требуют совершенствования сырьевой базы производства низших олефинов за счет улучшения использования традиционного для нефтехимии нашей страны сырья и вовлечения в химическую переработку новых его видов.

Свободные радикалы могут образоваться в процессах термического разложения из молекул исходного углеводорода, чаще всего при разрыве связи C – C, например, при пиролизе этана:



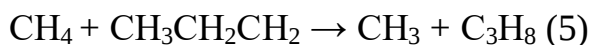
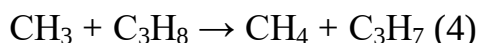
Практически разрыв связи CH можно игнорировать как первичный акт пиролиза. Энергия разрыва связей CC и CH в молекулах алкана не одинакова для всех гомогенных связей и варьируется в зависимости от структуры молекулы и положения связи в ней.

Образование радикалов можно получить не только благодаря мономолекулярным реакциям, но и за счёт бимолекулярных, например:

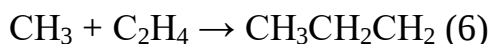


Существует тенденция, что снижение температуры и увеличение давления в реакционной системе, приводит к повышению соотношения скоростей би- и мономолекулярного маршрутов образования радикалов.

В качестве основных реакций радикалов является отрыв атома водорода:



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



Реакции распада. В результате распада образуется молекула ненасыщенного углеводорода и радикал меньшей молекулярной массы, чем исходный, например:



Реакции изомеризации. Радикальная изомеризация — это внутримолекулярное разделение атома водорода активным атомом углерода со свободной валентностью.

Реакции изомеризации протекают через промежуточное состояние - циклические активированные комплексы. Легче всего формируются шестичленные комплексы, сложнее - пятичленные и семичленные активированные комплексы. Образование активированных комплексов, содержащих циклы с различным числом атомов углерода, затруднено. Следовательно, переход свободной валентности от  $n$ -го (подряд) к  $(n + 4)$ ,  $(n + 5)$  и  $(n + 6)$  атомам углерода вероятен для радикалов с неразветвленной углеродной цепью.

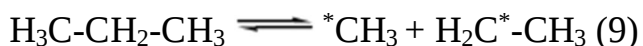
Реакции рекомбинации. Это реакции присоединения двух радикалов, например  $2\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$ . Энергия активации реакции близка к нулю, но в случае рекомбинации двух атомов водорода и, возможно, одного атома водорода и радикала  $\text{CH}_3$  рекомбинация происходит только в результате тройного столкновения, и роль третьей сталкивающейся частицы заключается в отклонении части энергии, выделяющейся при образовании связи.

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

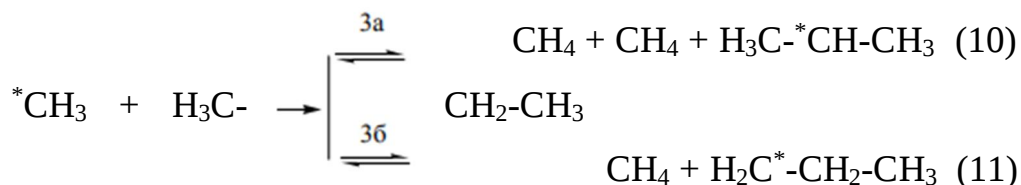


Энергия активации этих реакций близка к нулю. Однако, поскольку концентрации радикалов при термическом пиролизе обычно намного ниже, чем концентрации молекул углеводородов, скорости реакций рекомбинации и диспропорционирования и их роль в образовании конечных продуктов (в реакционном объеме) обычно невелики.

Реакции алканов. Пиролиз пропана включает следующие основные реакции:



Передача и рост цепи. На этой стадии большую роль играют как радикал  $H^*$ , так и метильный радикал  $CH_3^*$ , которые взаимодействуя с молекулой пропана порождают изо- или н-пропильные радикалы:



Образование изо- или н-пропильного радикала зависит от условий осуществления этой реакции. Так как энергия связи  $C-H$  у первичного атома углерода выше, чем у вторичного атома углерода молекулы пропана, то при более высокой температуре образование н-пропильного радикала более вероятно. При более высокой температуре разница в энергиях связи  $C-H$  первичного и вторичного атомов углерода становится незначительной. Так как первичных атомов водорода в 3 раза больше чем вторичных, то и вероятность отрыва первичного водорода выше. Поэтому при более высокой температуре ( $875^\circ C$ ) при пиролизе пропана больше образуется этилена, а при более низкой ( $780^\circ C$ ) имеет место максимальный выход пропилена.

В связи с этим, необходимо рассмотреть конструктивные особенности печи пиролиза.

В промышленных реалиях наиболее распространены трубчатые пиролизные реакторы. Главными положительными качествами такой установки являются простота конструкции, устойчивость в работе и небольшие эксплуатационные расходы. Количество печей на установке зависит от мощности и производительности установки.

Важным фактором, которым должна обладать пиролизная печь – объём реакционной зоны с целью создания необходимой глубины разложения в минимально короткий отрезок времени.

Трубчатый пиролизный реактор состоит из двух частей, которые отличаются между собой характером теплообмена – конвекционный и радиационный. Реакционный змеевик находится в радиантной камере, где достигается максимальный нагрев сырья.

Пиролизные установки имеют несколько вариантов конструкции:

1. Однокамерные с конвекционной зоной;
2. Двухкамерные, имеющие две топочные камеры;
3. Трубчатые печи с горелками беспламенного типа

Схема пиролизной печи представлена на рисунке 1.

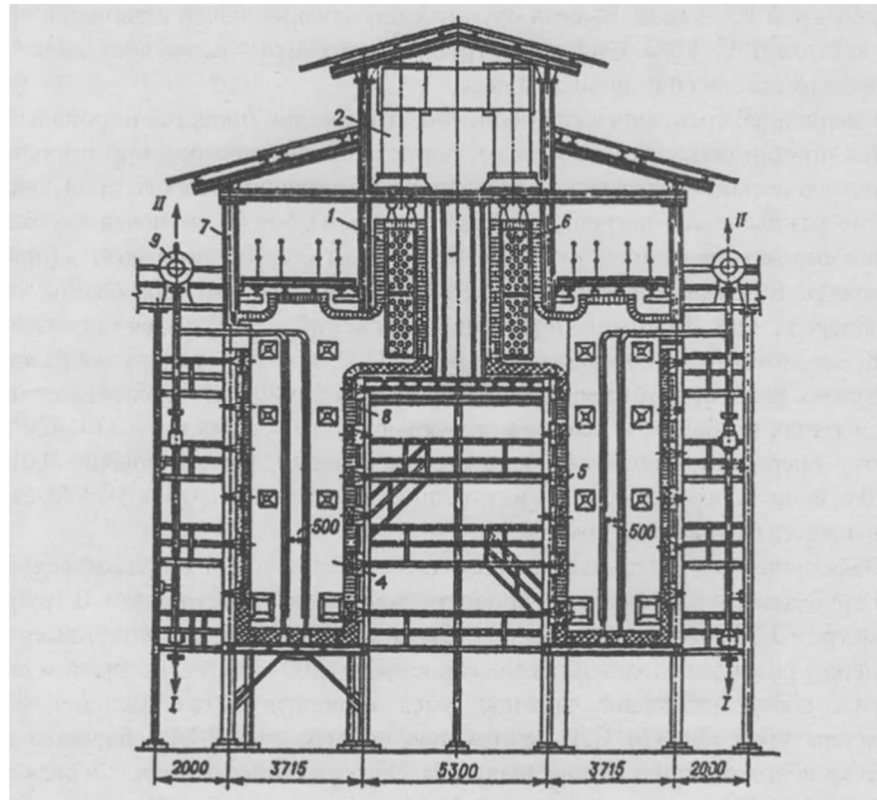


Рисунок 1 - Схема пиролизной печи

где 1 – конвекционная камера; 2 – газоход; 3 – стена из подвесных шамотных изделий; 4 – горелки; 5 – радиантная камера; 6 – змеевик реактора; 7 – металлический кожух и тепловая изоляция; 8 – каркас; 9 – заочно-испарительные агрегаты и паросборники. Потоки: I – пирогаз; II – пар

В конвекционной камере пиролизной печи 1 происходит предварительный нагрев сырья, водяным паром до температуры начала пиролиза. Там оно переходит в газообразную форму. Затем после выхода из печи полученный газ подвергают закалке путем впрыскивания воды. Кроме нагрева сырья и пара разбавления, в конвекционной части происходит нагрев котловой питательной воды, которая используется для охлаждения продуктов

пиролиза на выходе печи – в закаочно испарительных аппаратах 9. Сырьё, проходя через змеевик реактора 6 при температуре 870°C с временем пребывания 0,2 сек, подвергается превращению. Для точной регулировки температуры в обеих секциях на выходе из установки установлен дымосос с регулирующим шибером для управления расходом дымовых газов. После этого газ охлаждается. Однако, полученный в результате пиролиза нефтяного сырья продукт еще не готов, поскольку продукты пиролиза должны пройти очистку и последующее разделение. Поэтому для такого процесса как пиролиз нефтяного сырья необходима не только печь, но и ректификационные колонны.

В целях повышения энергоэффективности пиролизные установки дополнительно оснащены системами рекуперации тепла - котлами рекуперации тепла. Помимо нагрева сырья и разбавления его водяным паром, питательная вода котла-утилизатора нагревается в конвекционной части, а затем эта вода используется для охлаждения продуктов пиролиза, в то время как сама она была нагрета. Пароводяная смесь, полученная путем частичного испарения воды, подается в барабан котла-утилизатора. Пар отделяется от жидкости в барабане. Насыщенный пар из барабана дополнительно перегревается в перегревателе той же установки, в результате чего образуется перегретый пар среднего давления, который затем используется в качестве рабочей жидкости паровой турбины, приводящей в движение нагнетатель компрессора для пиролизного сырья. - пирогаз.

В современных пиролизных установках конвекционная часть имеет поверхности нагрева насыщенного пара до технологически приемлемой температуры (550°C, при понижении температуры перегретого пара снижается тепловой КПД, при высоких температурах снижается надежность и безопасность установки из-за снижения прочности конструкционных сталей при высоких рабочих температурах). Эти меры позволили повысить эффективность использования тепла в современных моделях пиролизных печей до 91-93%.

Построение математической модели является сложным процессом, в связи с этим необходимо рассмотреть основы математического моделирования для реализации в процессе переработки нефти методом пиролиза.

Математическое моделирование – метод исследования процессов или явлений на математических моделях с применением ЭВМ.

Как численный, так и приближенный метод решения предполагают запись в виде вычислительного алгоритма. Требования, предъявляемые к алгоритмам, в том числе и к вычислительным алгоритмам:

- Адекватность;
- Универсальность
- Экономичность;
- Простота;
- Потенциальность;
- Точность результатов;
- Способность к совершенствованию.

В модели должны быть учтены все наиболее существенные факторы, влияющие на процесс, и вместе с тем она не должна быть загромождена множеством мелких, второстепенных факторов, учет которых только усложнит математический анализ.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Горбач Л.А., Состояние и тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности России // Вестник Казанского технологического университета. – 2014 г. – Т17, №19. – с.312-315.
2. Богомолов А.И., Химия нефти и газа: учеб. пособ. для вузов / под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. – 3-е изд.; доп. и испр. // СПб: Химия. - 1995. – 525 с.
3. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Уч.пособие // Л.: Химия. – 1985. – 280 с.
4. Пиролиз углеводородного сырья : учебное пособие / Н.Л. Солодова, А.И. Абдуллин. - К : Гос технол ун-т, 2007. - 239 с.
5. Мухина, Т. Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т. Н. Мухина, Н. Л. Барабанов, С. Е. Бабаш. - М : Рипол Классик, 2007. - 298 с.
6. Пат. 2548002 Российская Федерация. Способ получения этилена из углеводородного сырья / И.А. Мнушкин, А.М. Габеев. - Заявка № 2014108845/04 от 06.03.2014; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10.
7. Гайбуллаев, С. А., Турсунов Б. Ж. Пироконденсат-важнейшее сырье химического синтеза // М : Universum: технические науки. - 2020. Т. 75. № 6. - С. 84-86.
8. Пиролиз углеводородного сырья / Н.Л. Солодова, А.И. Абдуллин. - К : КГТУ, 2008. - 239 с.
9. Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов / Ю.П. Ямпольский. - М : Химия, 1990. - 212 с.
10. Термодинамика пиролиза углеводородов. Учебно-методическое пособие для студентов / Е.И. Степановских. - Екб : Уральский ун-та, 2013. - 54 с.
11. Пат. 2497930 Российская Федерация. Способ пиролиза углеводородного сырья / М.Г. Кталхерман, В.А. Емелькин, Б.А. Поздняков [и др]. - Заявка № 2012111938/04 от 27.03.2012; опубл. 10.11.2013, Бюл. № 31.