



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu

Diplomski studij **KEMIJSKO INŽENJERSTVO**
Kolegij: Naftno - petrokemijsko inženjerstvo

PARNO KREKIRANJE - PIROLIZA UGLJIKOVODIKA

Proizvodi etena, propena i butena

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju / Savska cesta 16 / tel. 01-4597-128/ ajukic@fkit.hr



PIROLIZA UGLJIKOVODIKA (PARNO KREKIRANJE)

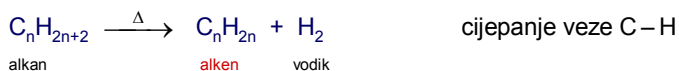
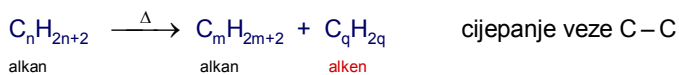
- najznačajniji je proces petrokemijske proizvodnje
- izvor većine temeljnih organskih industrijskih sirovina:

α -olefina (etena, propena, izobutena, butena), butadiena
i aromatskih ugljikovodika (BTX = benzena, toluena, ksilena).

- pripada skupini procesa nekatalizirane toplinske razgradnje ugljikovodika
- provodi se pri vrlo visokim temperaturama, 750–900 °C, uz približno normalan tlak.

Pod tim se uvjetima pretežito zbivaju reakcije cijepanja (engl. cracking) jedne ili više kovalentnih veza ugljik-ugljik u molekulama ugljikovodika, mehanizmom slobodnih radikala, uz nastajanje većeg broja manjih molekula.

Istodobno se zbiva i reakcija dehidrogenacije, cijepanjem veze ugljik-vodik.



Objema reakcijama nastaju α -olefini, temeljni proizvodi tog procesa.

- sporedne reakcije:
izomerizacije, ciklizacija, polimerizacija i niz reakcija ciklodehidrogenacije
→ nastajanje koksa (poliaromatski CH).

- sirovini se dodaje vodena para - smanjuje se nastajanje sporednih produkata
→ *parno kreiranje* (engl. *steam cracking*).

Proces nije katalitički; pri nižim temperaturama velike je sklonost olefina, diena i aromatskih ugljikovodika prema reakcijama ciklizacije i nastajanja koksa koji bi se taložio na površinu katalizatora i tako vrlo brzo zaustavio njegovo djelovanje.

Visoka temperatura omogućava da se reakcija provede u vrlo kratkom vremenu; vrijeme zadržavanja u reaktoru (reakcijskoj peći), ovisno o sirovini, u rasponu je od 0,1...10 s.

Time se sprječava veći udjel sporednih reakcija, posebice nastajanje koksa.

Postupkom pirolize, odnosno parnim kreiranjem ugljikovodika, nastaju α -olefini kao temeljni produkti, a ukupni proizvodi jesu:

<i>etilen</i>	$CH_2=CH_2$
<i>propilen</i>	$CH_2=CH-CH_3$
<i>1-buten</i>	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$
<i>2-buten</i>	$CH_3-CH=CH-CH_3$
<i>izobuten</i>	$CH_2=C(CH_3)_2$
<i>butadien</i>	$CH_2=CH-CH=CH_2$
<i>vodik</i>	H_2
<i>metan</i>	CH_4
<i>pirolitički benzin</i>	C_{5+}

Najveći prinos na etilenu dobiva se dehidrogenacijom (pirolizom) etana (oko 80 %), ali zbog nedovoljnih količina, najčešće sirovine u proizvodnji olefina jesu:

primarni benzin, dobiven izravnom destilacijom nafte,

smjesa *propan-butan* (ukapljeni naftni plin)

i, rjeđe, *plinsko ulje*.

U posljednje vrijeme kao sirovina upotrebljava se i *plinski kondenzat*.

Proizvodnja:

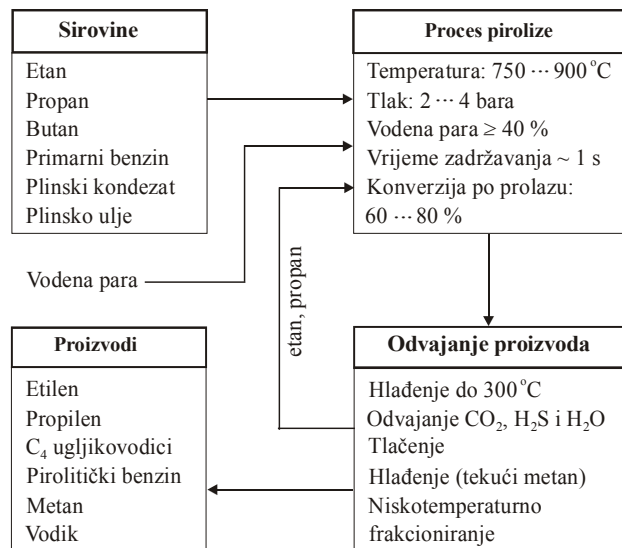
2008. = više od $100 \cdot 10^6$ t etilena i više od $60 \cdot 10^6$ t propilena u pirolitičkim postrojenjima kapaciteta jedinične preradbe do $1 \cdot 10^6$ t / god. etilena.

Metan i vodik se odvajaju i obično služe kao sirovine u drugim procesima ili kao gorivo za reaktorske, pirolitičke peći.

Nastali etan, propan i dio nereagiranih početnih ugljikovodika ponovno se vraćaju u proces.

Olefinski i aromatski ugljikovodici polazne su sirovine za veliku većinu (oko 75 %) organsko-kemijskih proizvoda, pa je piroliza ugljikovodika temeljni petrokemijski i temeljni proces organske kemijske industrije.

Shematski prikaz procesa pirolize ugljikovodika uz vodenu paru



Etan i primarni benzin danas su najvažnije sirovine procesa pirolize, a sve više i lako plinsko ulje.

Temeljne sirovine procesa parnog kreiranja ugljikovodika (2002. g.)

Sirovina	Svijet	maseni udjel / %		
		Europa	Japan	SAD
Rafinerijski plin	17	9	2	3
Etan, UNP ^a , PK ^b	27	10	-	52
Primarni benzin	48	70	98	21
Plinsko ulje	8	11	0	24

^a Ukapljeni naftni plin (propan + butan);

^b Plinski kondezat (laki benzin)

Normalni parafini pirolizom daju etilen, dok granati (izoparafini) daju više propilena.

Viši udjel naftena uz etilen daje više C₄-ugljikovodika, posebice butadiena.

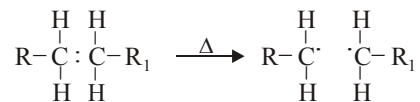
Pirolizom etana ostvaruje se i najveći prinos na etilenu, više od 80 %, ali i vrlo mali prinos na propilenu; dok pirolizom primarnoga benzina nastaje oko 30 % etilena i oko 14 % propilena.

Veći iscrpak na propilenu važan je zbog njegove sve veće uporabe.

Predviđa se da će do godine 2014. potrošnja etilena rasti stopom od 4,0...4,5 % godišnje, a propilena i do 9 %, zbog čega je veći broj proizvodnih potrojenja u izgradnji.

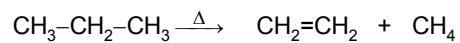
Reakcijski mehanizmi i kinetika

Toplinska razgradnja ugljikovodika teče lančanom reakcijom, mehanizmom slobodnih radikala.

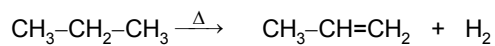


Nastajanje olefinskih ugljikovodika zbiva se na dva načina:

(1) cijepanje veze C–C



(2) cijepanje veze C–H (dehidrogenacija)



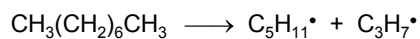
Lančane reakcije toplinske razgradnje ugljikovodika mehanizmom slobodnih radikala obuhvaćaju najmanje tri elementarne reakcije:

- (1) *inicijaciju* ili početak reakcije
- (2) *propagaciju* ili širenje reakcije
- (3) *terminaciju* ili zaustavljanje reakcije, a vrlo često i
- (4) *prijenos* lančane reakcije.

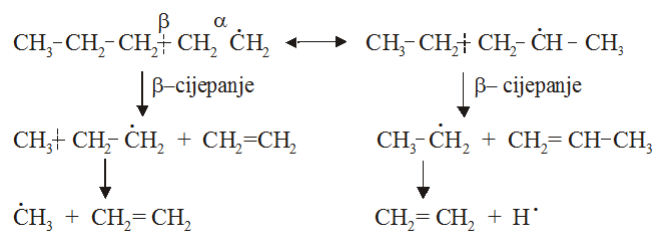
Mehanizam reakcijâ i proizvodi pirolitičke razgradnje pretežito ovise o vrsti ugljikovodika.

Alkani

Inicijacija: pri povišenim temperaturama ponajprije dolazi do pucanja veza C-C, uz nastajanje radikala raznih molekularnih masa, npr.:

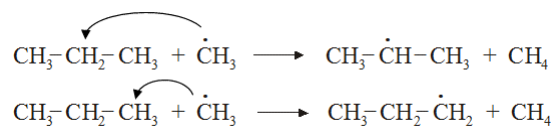


Propagacija: slobodni radikali veće molekularne mase, koji nisu dugo stabilni pri uvjetima pirolize, lako se razgrađuju pucanjem veze C-C slobodnog radikala, najčešće u β -položaju (engl. β -bond rule):

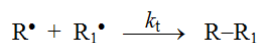


Nastajanje "novih" radikala ovisi o položaju vodikova atoma (primarni, sekundarni, tercijarni).

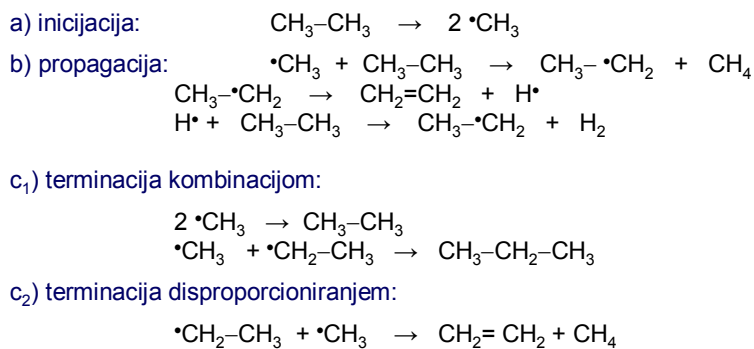
U reakciji metilnog radikala i propana, najvjerojatnije su sljedeće reakcije:



Terminacija: Povećanjem koncentracije slobodnih radikala dolazi do njihove međusobne reakcije uz nastajanje neaktivnih molekula:

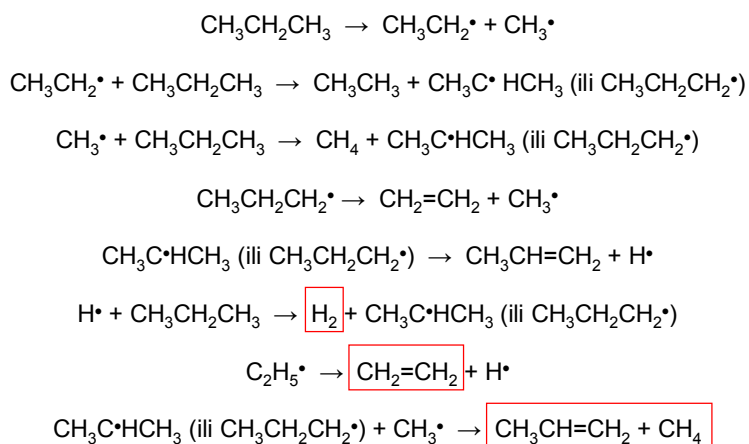


Reakcija *dehidrogenacije* prikazana primjerom pirolitičke razgradnje *etana*, zbiva se u sljedećim stupnjevima:

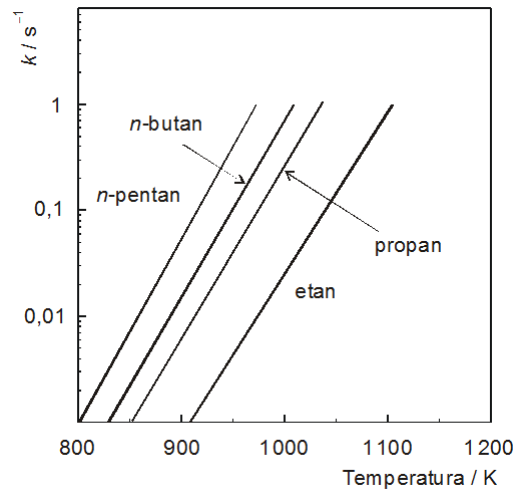


Temeljni su proizvodi razgradnje etana: *etilen, vodik i metan*

Temeljni reakcijski stupnjevi pri toplinskoj razgradnji propana



**Ovisnost brzine reakcije toplinske razgradnje alkana
o temperaturi i veličini molekule**

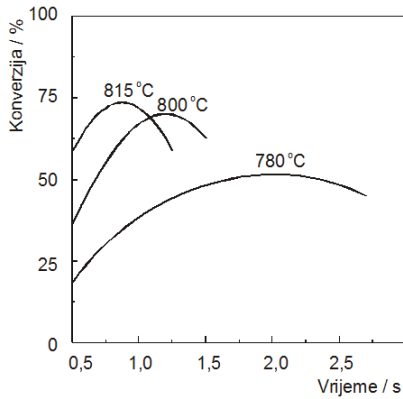


Alkeni

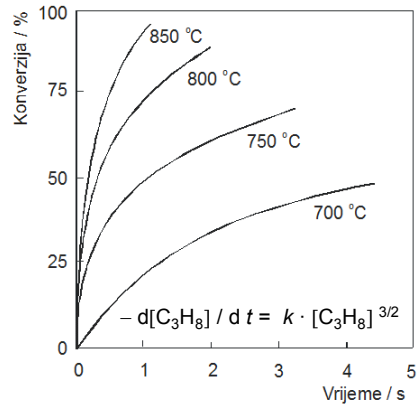
Alkeni nisu prisutni u početnoj sirovini, već nastaju tijekom procesa primarne razgradnje alkilnih naftena ili aromata, a zatim se njihova razgradnja nastavlja uz smanjenje molekulne mase (slično alkanima). Međutim, pri nižim temperaturama i visokom tlaku zastupljenije su reakcije njihove polimerizacije.

Procesni čimbenici

Veliki utjecaj na sastav proizvoda reakcije pirolize ugljikovodika, osim vrste sirovine, imaju temperatura i vrijeme zadržavanja (τ) u reakcijskom prostoru.

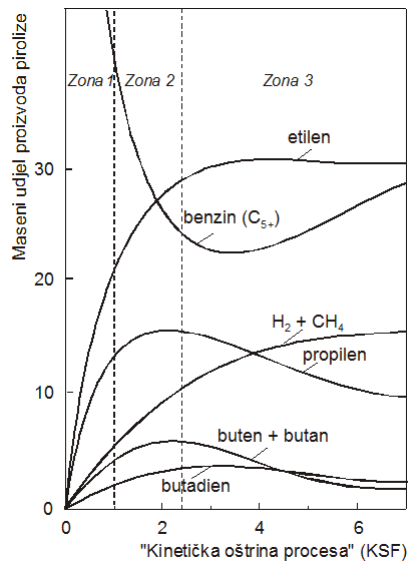


Utjecaj temperature i vremena reakcije na konverziju toplinske dehidrogenacije etana



Utjecaj temperature na konverziju pirolitičke dehidrogenacije propana

Raspodjela proizvoda parnoga krekiranja primarnog benzina



U većini pirolitičkih reaktora (peći), posebice cijevnim reaktorima, temperatura nije stalna, već neprestano raste od ulaza do izlaza reakcijskoga svitka (cijevi).

S promjenom temperature mijenja se i brzina reakcije, pa se najčešće utvrđuje prosječna vrijednost konstante brzine (k), odnosno njezin umnožak s vremenom.

Vrijednost tog umnoška može se izračunati iz vrijednosti konverzije (X):

$$\int k \cdot dt = k \cdot t = 2,3 \log (1 / (1 - X)) = \text{KSF}$$

i naziva se "kinetička oštrina" procesa

(engl. *kinetic severity function*, KSF).

Ta vrijednost izravno utječe na prinos proizvoda, a njezine visoke vrijednosti povećavaju udjel aromatskih ugljikovodika i koksa.

Područja pri razgradnji primarnoga benzina:

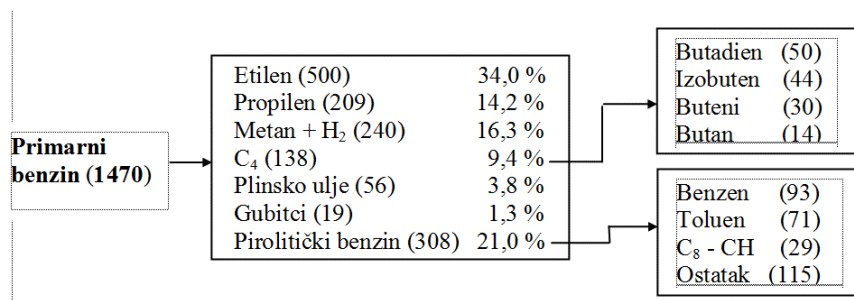
Zona 1: KSF < 1; primarne reakcije

Zona 2: KSF 1...2,5;

primarne i sekundarne reakcije

Zona 3: KSF > 2,5; sekundarne reakcije + nastajanje koksa

**Bilanca tvari u procesu pirolize benzina za kapacitet 500 000 t
etilena na godinu (u 1000 t)**



Proces

Ukupni proces pirolize ugljikovodika, ovisno o vrsti sirovine, reaktorskoj izvedbi i postupcima odvajanja (separacije) proizvoda, razvrstava se u sljedeće cjeline:

1) **piroliza**

- a) proces u cijevnom reaktoru
- b) proces u reaktoru s vrtložnim slojem.

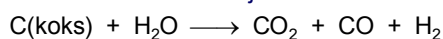
2) **separacija - odvajanje proizvoda.**

Procesi pirolize provode se uz dodavanje vodene pare, u volumnom udjelu (%) koji raste s porastom molekularne mase sirovine:

etan (25 %), propan / butan (30 %), benzin (35 %) i plinsko ulje (50 %)

Djelovanje vodene pare u smjesi ugljikovodika višestruko je, a najvažnija su:

- smanjuje parcijalni tlak CH i tako pomiče ravnotežu prema nastajanju etilena, što omogućava višu temperaturu procesa uz bitno manju zastupljenost sporednih reakcija, posebice nastajanja koksa,
- izvor je topline i olakšava održavanje izotermnih uvjeta procesa, jer je višestruko većega toplinskog kapaciteta od ugljikovodika,
- sprječava taloženje koksa na reaktorskim stijenjkama:

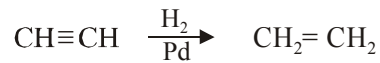


što olakšava i prijenos topline, jer je koks toplinski izolator.

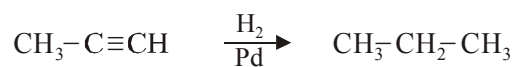
Tijekom procesa pirolize nastaju i acetylen, kao i metilacetylen.

U produktu se uobičajeno nalaze u koncentraciji 0,5...3 %, a štetni su za proces polimerizacije etilena, pa se zahtijeva udjel acetilena manji od 5 mg kg⁻¹.

Zato se prije odvajanja etilena uklanja acetylen uvođenjem reakcijske smjese u zaseban reaktor u kojem se provodi djelomična hidrogenacija acetilena u etilen uz Pd kao katalizator, pri ~ 100 °C:

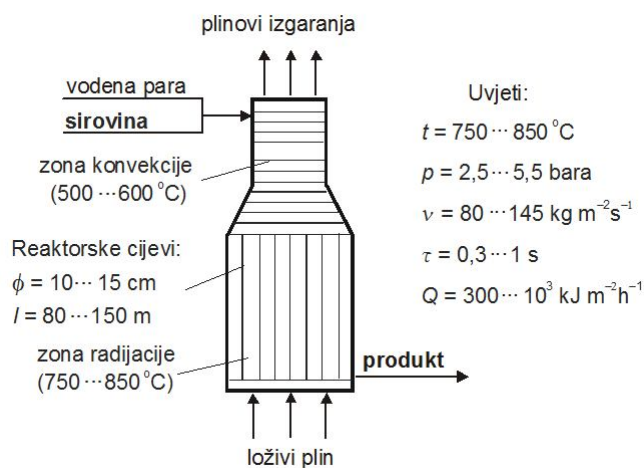


Supstituirani acetileni višega vrelišta, posebice metilacetylen (propin) u potpunosti se hidrogeniraju prije izdvajanja propilena, također u zasebnom reaktoru:



Proces u cijevnom reaktoru

Najzastupljeniji je proces pirolize ugljikovodika, jer je namijenjen pirolizi nižih ugljikovodika - najčešće upotrebljivanih sirovina, kao što su etan, propan/butan, benzin, plinski kondenzat i sl. Reaktor se naziva i pirolitička peć (engl. *pyrolysis furnace*).



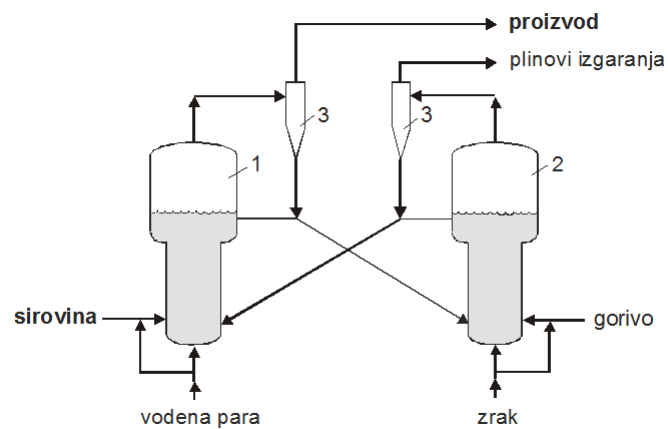
Shematski prikaz cijevnog reaktora procesa pirolize nižih ugljikovodika (etana, plinskog kondenzata, benzina)



Pirolitičke peći

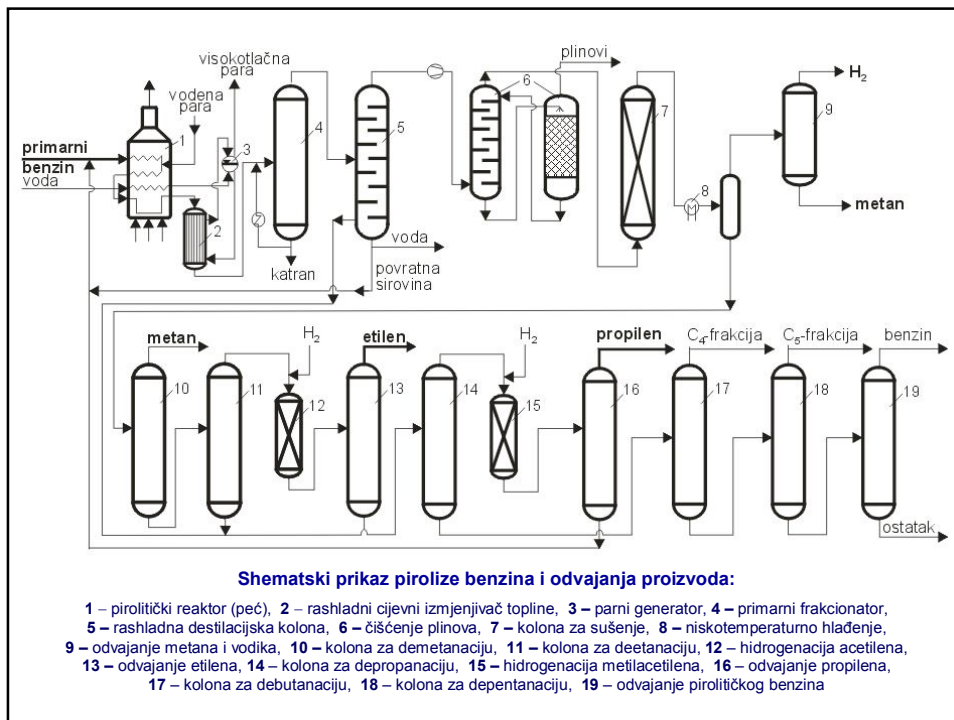
Proces u vrtložnom reaktoru

Pogodan je za pirolizu viših ugljikovodika koji sadrže "teške" sirovine kao što su plinsko ulje, naftni destilacijski ostaci i druge teške sirovine.

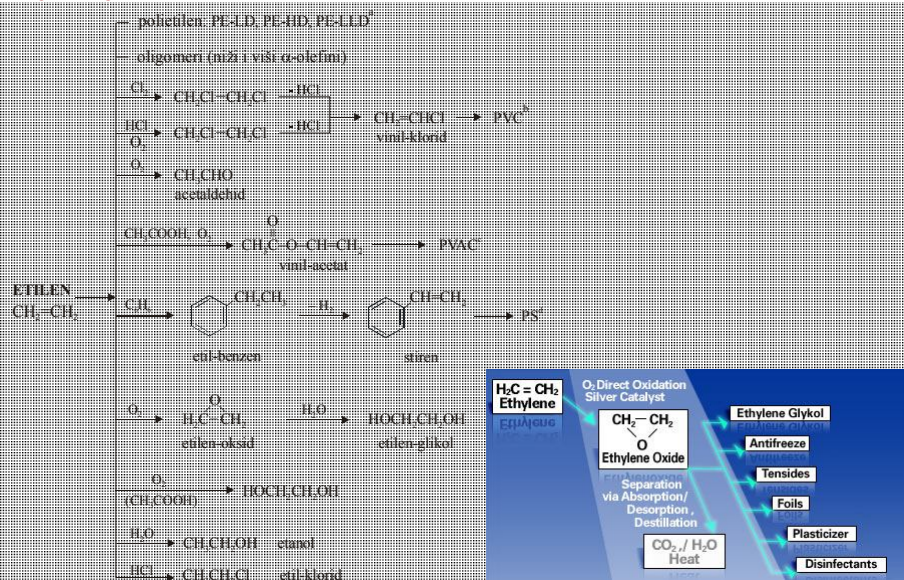


Proces pirolize plinskog ulja u vrtložnom reaktoru:

1 – reaktor s vrućim fluidiziranim česticama nosača, 2 – regenerator, 3 – ciklon




Najvažniji proizvodi etilena (etena):



^a PE-LD, polietilen niske gustoće; PE-HD, polietilen visoke gustoće; PE-LLD, linearni polietilen niske gustoće;
^b PVC, poli(vinil-klorid); ^c PVAc, poli(vinil-acetat); PS, polistiren

Najvažniji proizvodi propilena (propena):

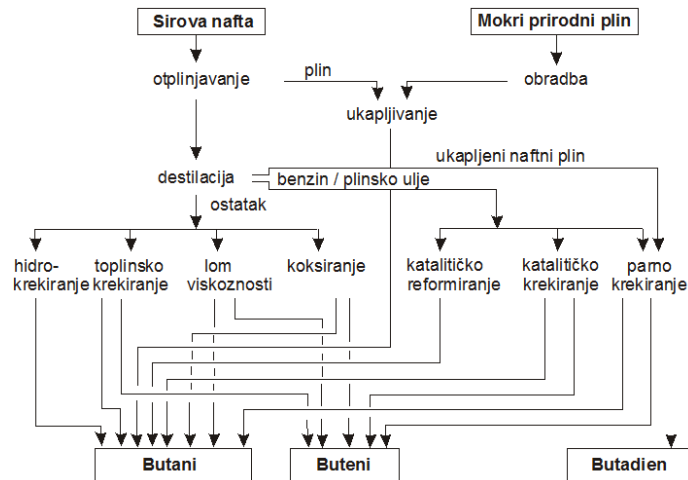
PROPILEN $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} \end{array}$	polipropilen	$-(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3))_n-$	(50 %)
	propilen-oksidi	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$	(10 %)
	akrilna kiselina	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$	(5 %)
	akrilonitril	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$	(13 %)
	okso-alkoholi (2-etilheksanol)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	(10 %)
	izopropanol	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	
	epiklorhidrin	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	
	oligomeri (trimer, tetramer)	$(\text{C}_3\text{H}_6)_3, (\text{C}_3\text{H}_6)_4$	
	kumen (izopropilbenzen)		

Propilen se dobiva na tri glavna načina:

- pirolizom (parno krekiranje) 65 %
- iz rafinerijskih plinova (FCC) 30 %
- dehidrogenacijom propana 5 %

Ugljikovodici s četiri C-atoma, prije svega butan, buteni i butadien, dobivaju se iz tri najvažnija izvora:

- izdvajanjem iz prirodnog i naftnog plina
- parnim krekiranjem viših ugljikovodika
- iz rafinerijskih plinova



Shematski prikaz dobivanja C₄-ugljikovodika

**Najznačajniji proizvodi
na temelju
C₄-ugljikovodika**

BUTAN $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	<ul style="list-style-type: none"> — anhidrid maleinske kiseline — <i>izomerizacija</i> → izobuten — <i>dehidrogenacija</i> → 1,3-butadien
BUTEN $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	<ul style="list-style-type: none"> — poli(1-buten) — komonomer (PE-I, I.D) — 1,2-buten-oksidi — <i>izomerizacija</i> → izobuten — <i>dehidrogenacija</i> → 1,3-butadien
IZOBUTEN $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	<ul style="list-style-type: none"> — poli(izobuten) (butilni kaučuk) — metil-<i>tert</i>-butil-eter — <i>tert</i>-butanol — alkilni benzini — izopren
BUTADIEN $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	<ul style="list-style-type: none"> — stiren/butadienski kaučuk — polibutadien (PB), karboksilirani PB — nitrilni kaučuk — stiren/butadien/stirenski kaučuk — akrilonitril/butadien/stiren terpolimer — ciklički oligomeri (vinil-cikloheksen, ciklooktadien, ciklododekatrien) — heksametilendiamin — kloropren (2-klor-1,3-butadien) — sulfolan (otapalo)