

62.5
ПЗЗ

ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ



МОСКВА ХИМИЯ • 1987

6П7.43

П 335

УДК 665.642

Авторы: Т. Н. Мухина, Н. Л. Барабанов, С. Е. Бабаш,
В. А. Меньшиков, Г. Л. Аврех

Рецензент: проф. каф-ры НХС МИНГ им. И. М. Губкина,
д-р техн. наук С. В. Адельсон

УДК 665.642

Пиролиз углеводородного сырья/Мухина Т. Н., Барабанов Н. Л., Бабаш С. Е. и др. М.: Химия, 1987, 240 с.

Описана технология пиролиза углеводородов с целью получения низших олефинов. Кратко изложены основы термодинамики и кинетики процессов, современные представления о механизме превращений в интервале 650—900 °С. Приведены сведения о составе сырья и его свойствах, а также их влияние на состав продуктов пиролиза. Описаны конструкции трубчатых реакторов и закалочно-испарительных аппаратов. Освещены основные направления усовершенствования существующих и разработки новых процессов.

Книга предназначена для инженерно-технических работников нефтехимической промышленности.

Табл. 52. Ил. 75. Библиогр. список 451 назв.

2603020300—071
П 050(01)—87 71—87

1219

8

© Издательство «Химия», 1987 г.

ВВЕДЕНИЕ

В принятых на XXVII съезде КПСС «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года» предусматривается в 1990 г. довести выпуск синтетических смол и пластических масс до 6,8—7,1 млн. т, химических волокон и нитей до 1,85 млн. т и синтетических каучуков до 2,7—2,9 млн. т*. В перспективной экономической стратегии партии расширению химического комплекса индустрии придается особое значение. Создана и претворяется в жизнь целевая программа химизации народного хозяйства, выполнение которой обеспечит технический прогресс в таких ключевых отраслях экономики, как машиностроение, электроника, строительство, сельское хозяйство.

Предусматриваемое решениями XXVII съезда КПСС ускоренное развитие производства современных конструкционных пластических масс и других полимерных материалов предъявляет повышенные требования к техническому уровню подотрасли нефтехимического синтеза, вырабатывающей широкий ассортимент крупнотоннажных мономеров, растворителей, полупродуктов и поверхностно-активных веществ.

В течение последних 30 лет в сырьевой базе отечественной и мировой нефтехимии ведущая роль принадлежит низшим олефинам — этилену и пропилену. Основным источником их производства служит процесс термического пиролиза углеводородов с водяным паром. Именно на установках пиролиза получают сегодня первичные продукты, обеспечивающие сырьем производства пластических масс, синтетических смол, каучуков и волокон. В нашей стране накоплен значительный опыт в области эксплуатации отечественных и зарубежных установок, разработки и освоения новых технических решений по системам пиролиза различных углеводородов.

В настоящее время нефтехимический потенциал промышленно развитых государств определяется объемами производства низших олефинов. Мировое производство этилена и пропилена (без учета социалистических стран) составило в 1984 г. соответственно 35,4 и 18,6 млн. т, согласно прогнозам, в 1989 г. производство этилена достигнет 40—42 млн. т [1]. Практически весь этилен получают в процессе термического пиролиза. Этот процесс представляет собой модификацию термического крекинга нефтепродуктов, развитие которого с применением трубчатых печей началось в 10—20-х гг. на нефтеперерабатывающих заводах США. Первые промышленные син-

* Материалы съезда Коммунистической партии Советского Союза, М.: Политиздат, 1986. с. 292.

тезы современной нефтехимии были осуществлены на основе этилена и пропилена, выделенных из газов крекинга.

Первые установки термического пиролиза в трубчатых печах, специально предназначенные для производства низших олефинов, были сооружены в США в 30-х гг.; в странах Западной Европы, Японии и СССР они появились в 40—50-х гг. В 60-е годы в технологическую схему производства низших олефинов был внесен ряд важных усовершенствований. Углубление знаний основных закономерностей процесса позволило перейти к новым конструкциям печей, с применением которых был осуществлен пиролиз при высоких температурах и малом времени пребывания сырья в реакционной зоне. Освоение жестких режимов процесса в печах с вертикально расположенными трубами резко повысило удельные выходы этилена. В технологическую схему был введен, так называемый, узел «закалки» пирогаза, что позволило использовать тепло продуктов пиролиза для выработки пара высокого давления. Наличие на установках пара собственного производства обеспечило на стадии сжатия пирогаза экономически эффективную замену компрессоров с электрическим приводом на турбокомпрессоры. Абсорбционные схемы газоразделения были вытеснены конденсационными, на которых стали вырабатывать высококачественные низшие олефины, удовлетворяющие жестким требованиям производства полимерных материалов.

Комплекс перечисленных усовершенствований способствовал созданию этиленовых установок с высокими единичными мощностями. Рост единичных мощностей этиленовых установок сопровождался значительным снижением удельных затрат сырья и энергии на производство. Кроме того, на крупных установках стала экономически целесообразной организация получения бензола и другой продукции из жидких продуктов пиролиза бензина, что дополнительно повысило эффективность процесса в целом.

Созданию крупнотоннажного отечественного производства этилена способствовали широкие исследования в области технологии и аппаратурного оформления процесса пиролиза, которые продолжаются в следующих основных направлениях:

модернизация печных агрегатов пиролиза этиленовых установок большой и средней единичной мощности и усовершенствование технологии процесса на стадиях пиролиза и закалки пирогаза;

создание установок пиролиза, «гибких» по отношению к сырью, расширение сырьевой базы за счет привлечения сжиженных газов и тяжелых нефтяных фракций;

разработка новых перспективных процессов, таких, как пиролиз на гетерогенном катализаторе, пиролиз в токе перегретого пара и др.

В предлагаемой книге сделана попытка систематизации и обобщения основ современной технологии и аппаратурного

оформления производства низших олефинов пиролизом углеводородного сырья. Сознвая сложность этой задачи, авторы старались решить ее применительно главным образом к процессу пиролиза в трубчатых печах, поскольку именно этот процесс остается основным промышленным методом получения этилена и пропилена как у нас в стране, так и за рубежом. Основное внимание сосредоточено на исследованиях и разработках, уже реализованных в промышленности или полностью подготовленных к такой реализации. Из числа новых методов пиролиза рассматриваются только те процессы, которые отвечают перспективным требованиям к показателям экономии углеводородного сырья и энергии, т. е. методы, способные на уровне отрасли внести определенный вклад в решение поставленной XXVII съездом КПСС задачи: «...всемерно ускорить научно-технический прогресс. Решительно поднять роль науки и техники в качественном преобразовании производительных сил, переводе экономики на рельсы всесторонней интенсификации, повышении эффективности общественного производства». Необходимость скорейшего совершенствования и перестройки отечественного производства низших олефинов на базе последних достижений науки и техники обусловила по преимуществу прикладной характер содержания этой книги.

Глава 1

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЕ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Сырьевая база промышленности органического синтеза тесно связана со структурой топливно-энергетического баланса отдельных регионов и стран. Преобладание угля в этом балансе создало в свое время сырьевую основу для производства химической продукции на коксохимических заводах и на базе ацетиленов. С переходом энергетики и транспорта на преимущественное использование нефти и газа ацетилен в большинстве промышленных процессов был вытеснен нефтехимическим этиленом, а источником получения ароматических углеводородов, помимо коксохимического производства, стала нефтепереработка. Современный этап развития промышленности органического синтеза определяется обычно как «нефтехимический» однако его можно называть и «олефиновым». При мировом объеме производства продуктов в процессах тяжелого органического синтеза, равном 100 млн. т в год, мощности по этилену достигают 50 млн. т в год [2].

Сроки и темпы перехода промышленного органического синтеза с угольного сырья на нефтегазовое и с ацетиленов на низшие олефины в разных странах были не одинаковы. В странах Западной Европы, Японии и СССР преобладание низших олефинов в сырьевой базе отрасли стало заметным с 60-х гг. В США этилен и пропилен, полученные из газов крекинга при переработке нефти, применяли наряду с ацетиленом в химической промышленности уже в 20—30-е гг. [3], а современный процесс производства низших олефинов — термический пиролиз углеводородов с водяным паром — выделился из процессов нефтепереработки и превратился в основной промышленный метод получения этилена и пропилена в период 1920—1940 гг. Работы в области производства и химического использования нефтяного и газового сырья проводились в эти же годы и в СССР. Вскоре после окончания войны вступили в строй нефтехимические заводы в гг. Сумганте, Грозном, Куйбышеве, Уфе, Саратове, Орске и других городах. На этих предприятиях синтетический этанол, изопропанол и ацетон вырабатывались на основе этилена и пропилена, полученных в процессе пиролиза углеводородного сырья [4].

В настоящее время наибольшее распространение в мировой нефтехимии получил процесс термического пиролиза прямогонного бензина с водяным паром в трубчатых печах, достигший практически предельных выходов целевой продукции. Этому способствовало непрерывное совершенствование основных

узлов технологических схем развивающегося производства этилена. Технический прогресс в конструкциях печных блоков пиролиза был направлен на максимальный выход целевых продуктов и прежде всего этилена за счет проведения процесса в возможно более жестких (по температуре и времени пребывания) условиях. Одновременно увеличивались мощности установок. С 1955 г. за рубежом абсорбционные схемы газоразделения стали вытесняться низкотемпературным фракционированием. Были разработаны катализаторы гидрирования ацетиленовых соединений C_2-C_3 .

К основным усовершенствованиям технологии процесса пиролиза, реализованным в 1960—1970-х гг., относятся:

конструирование и внедрение печей пиролиза с коротким временем пребывания сырья в реакционной зоне;

переход с горизонтального на вертикальное расположение труб змеевика;

разработка и включение в схемы печных блоков закально-испарительных аппаратов (ЗИА), позволяющих утилизировать тепло продуктов пиролиза с получением пара высокого давления, который используют для привода компрессоров.

В результате оказалось возможным увеличить единичные мощности этиленовых установок до 300 и более тыс. т этилена в год. Например, структура мощностей установок, вводимых за рубежом до 1990 г., выглядит следующим образом: до 100 тыс. т этилена в год — 6 штук, от 100 до 200 — 8, от 200 до 300 — 14, от 300 до 450 — 6, от 450 до 680 — 3. Следовательно, наибольшая доля прироста производства в мировой химии приходится на установки с единичными мощностями в диапазоне 300—500 тыс. т этилена в год. Преимущества мощных установок высокотемпературного пиролиза, работающих при 820—845°C и времени контакта 0,5—0,7 с, перед установками средне-температурного пиролиза мощностью 60 тыс. т этилена в год (760—790°C, время контакта 1,0—1,5 с) значительны: выход этилена при пиролизе бензина составляет 26 против 21—22%, бутадиена-1,3 до 4,8 против 3,8—4,0%, ароматических углеводородов в пересчете на бензол 11 против 8% на сырье; выработка водяного пара при этом увеличивается в три раза. В настоящее время работы по повышению технического уровня печных блоков жесткого термического пиролиза продолжаются.

На этиленовых установках, перерабатывающих жидкое нефтяное сырье, в качестве товарных продуктов, помимо этилена, получают также пропилен, фракцию углеводородов C_4 и бензол, т. е. основные продукты, которые обеспечивают сырьем производства важнейших видов пластических масс, синтетических смол, каучуков, волокон и растворителей. Таким образом, увеличение выработки этилена из нефтяного сырья дополнительно стимулируется потреблением всего ассортимента продукции, получаемой в комплексном процессе пиролиза.

ПРОИЗВОДСТВО И ПОТРЕБЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

В ближайшие 5 лет мировая мощность по производству этилена за рубежом возрастет почти на 10 млн. т (табл. 1) [5]. В 1985 г. доля США и Канады в суммарной мощности этиленовых производств за рубежом оценивалась в 43%, стран Западной Европы — 36% и Японии 12% [5, 11, 18]. В 1980-е годы наметились изменения в размещении производства этилена, поскольку сооружение крупных нефтехимических комплексов, перерабатывающих низшие олефины, началось в развивающихся странах — Аргентине, Индии, Индонезии, Мексике, Саудовской Аравии, Турции, Венесуэле [6].

В период 1950—1980 гг. доля производства нефтехимических продуктов в общем выпуске продукции органического синтеза увеличивалась в США с 50 до 65%, а в странах Западной Европы — с 10 до 97% [7, 8]. Темпы роста нефтехимического потенциала этих стран характеризуются следующей динамикой потребления этилена (в тыс. т в год):

	1940 г.	1950 г.	1960 г.	1970 г.	1980 г.	1990 г. (прогноз)
США	120	650	2410	8250	12450	15000
Западная Европа	—	—	750	5600	11150	13000

В промышленно развитых капиталистических странах мощности нефтехимических установок загружаются неполностью, поэтому данные об объемах производства и потребления этилена и других продуктов нефтехимии, как правило, ниже данных о мощностях. Например, в начале 80-х годов средняя загрузка мощностей этиленовых установок в США составляла 80%, а в Японии — порядка 60% [9]. Зарубежную динамику производства этилена (числитель) и пропилена (знаменатель) представляют данные табл. 2 [12—15].

Основные направления использования этилена включают производства: полиэтилена, поливинилхлорида, стирола, этиленгликоля, этанола, ацетальдегида, винилацетата, пропионовой кислоты, пропионового альдегида. В конечной структуре потребления этилена за рубежом 65—70% занимают пластические массы, 10% — производные этиленгликоля (главным об-

Таблица 1. Мощности по производству этилена за рубежом

Показатель	Северная Америка	Центральная и Южная Америка	Азия и Океания	Западная Европа	Всего
Мощность в 1980 г., тыс. т	19450	1600	7680	16480	45210
Прирост, тыс. т.:					
1981—1985 гг.	1360	420	1300	500	3580
1986—1990 гг.	1470	1920	1550	1220	6100
Мощность в 1990 г., тыс. т	22280	3940	10530	18200	54950

Т а б л и ц а 2. Динамика производства этилена и пропилена в капиталистических странах (тыс. т)

Страна	1984 г.	1989 г.	1994 г.
США	14251/6904	17 366/7756	18504/10886
Западная Европа	12063/6800	12 517/7567	13381/8435
Япония	4309/2722	4 445/2982	4806/3204
Канада	1134/589,7	1 361/680,4	2041/725,7
Мексика и Латинская Америка	1587/544,3	1 769/725,7	2268/816,5
Средний Восток и Африка	499/90,7	2 268/180	2948/220
Азия и Океания	1544/1088,6	1 769/1587,6	3266/1905,1
Итого	35424/18640	41 957/21478	47214/26192

разом, антифризы), 5% — синтетические волокна, 5% растворители и 10—15% прочая продукция [16].

Пропилен применяют в синтезах полипропилена, акрилонитрила, пропиленгликоля, ацетона, изопропилбензола, олигомеров, изопропанола, оксоспиртов, аллилацетата, глицерина. Следует отметить, что за рубежом, прежде всего в США, значительные количества пропилена вырабатываются помимо пиролиза на установках крекинга.

В зарубежной структуре потребления этилена на долю производства полиэтилена приходится 50,1%, этиленоксида и этиленгликоля — 12,3%, этилбензола — 8,0% хлорвинила — 18,5% и прочих продуктов — 11,1%. В структуре потребления пропилен за рубежом производство полипропилена занимает 31,3%, акрилонитрила — 15,4%, изопропилбензола — 8,4%, пропиленоксида и пропиленгликоля — 11,8% и прочих продуктов — 33,1% [16, 17].

В разных промышленно развитых капиталистических странах структура потребления низших олефинов практически одинакова. Например, в 1985 г. этилен в США распределялся среди основных потребителей следующим образом: 50% — полиэтилен, 20% — этиленоксид, 15% — хлорвинил, 5% — стирол и 10% — прочие.

Образующаяся при пиролизе фракция углеводородов C_4 содержит (при пиролизе бензина) до 48% бутадиена-1,3, 22% изобутена, 14 и 11% бутена-1 и бутена-2 соответственно [2]. Бутадиен-1,3 в мировой нефтехимии используется преимущественно (75—85% общего объема производства) для получения эластомеров, причем бутадиен-1,3 пиролиза преобладает в этом объеме, что подтверждается следующими данными [20]:

	1981 г.	1985 г.	1990 г. (прогноз)
Мощность общая, тыс. т	3849	4149	4666
в том числе бутадиен-1,3	3403	3829	4196
пиролиза			
Потребление, тыс. т	3690	4313	5044
в том числе эластомеры	2893	3403	3970

Основные области применения изобутена — производства изобутилметилового эфира и изопрена, спиртов и пластических масс.

После низших олефинов второе место по значимости в сырьевой базе органического синтеза принадлежит ароматическим углеводородам и в первую очередь бензолу. Усредненная структура потребления бензола за рубежом в настоящее время складывается таким образом: 45% — синтез этилбензола, 25% — производство фенола, 15% — гидрогенизация в циклогексан, 5% — синтез анилина, 10% — получение хлорбензола, малеинового ангидрида и ряда других продуктов [2].

Ароматические углеводороды — бензол, толуол, ксилолы — получают в процессах риформинга, пиролиза и при коксовании углей. Структура производства бензола в США включает: пиролиз — 25%, риформинг — 50%, деалкилирование толуола — 20% и коксохимия — 5% [19, 20]. Мировое производство бензола составило в 1985 г. 18,5 млн. т и к 1995 г. оценивается в 26,7 млн. т [16, 21]. В 1990 г. потребность капиталистических стран в бензоле составит 16,3 млн. т, в том числе Северной Америки — 7,2 млн. т, Западной Европы — 5 млн. т и Японии — 2,4 млн. т [22].

В прошедшее десятилетие в нашей стране были введены крупнотоннажные установки пиролиза бензина единичной мощностью 450, 300 и 250 тыс. т этилена в год (ЭП-450, ЭП-300 и ЭП-250) и пиролиза этана мощностью 100 и 200 тыс. т этилена в год (Э-100, Э-200). В настоящее время на крупнотоннажных установках производится до 50% общего выпуска низших олефинов в СССР. Постоянно ведется работа по повышению технического уровня действующих агрегатов средних мощностей: их блоки пиролиза переводятся на режимы высокой жесткости, они оснащаются закалочными-испарительными аппаратами.

Структура потребления этилена в СССР характеризовалась в 1985 г. следующими данными: полиэтилен — 38,4%, этанол — 17,4%, этилбензол — 7,6%, хлорпроизводные — 14,9%, ацетальдегид — 2,7%, этиленоксид — 13,7% и прочие — 5,3%. В отечественной структуре потребления этилена, в отличие от зарубежной, выше доля производства этанола. Это объясняется главным образом тем, что в СССР некоторое количество бутадиена-1,3 производится до настоящего времени из синтетического этанола.

На начало XII пятилетки структура потребления пропилена в СССР была представлена такими показателями: фенол — 20,7%, акрилонитрил — 20,6%, бутанол — 16,7%, изопропанол — 6,5%, полипропилен — 13,7%; 2-этилгексанол — 8,2% и прочие — 13,6%.

Фракция углеводородов C_4 в нашей стране передается в промышленность синтетического каучука. На основе жидких продуктов пиролиза в СССР получают бензол, сс-твенты,

сырье для производства технического углерода, нефтеполимерные смолы, компоненты автомобильного бензина и котельного топлива.

СЫРЬЕВАЯ БАЗА ПРОИЗВОДСТВА НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ

Структура сырья для пиролиза в целом по странам мира характеризуется разнообразием. Пиролизу в тех или иных количествах подвергают этан, пропан, бутан, бензины и газойли. В результате термического разложения этого сырья получают продукты с различными выходами. При выборе сырья пиролиза учитывают соотношение потребностей в получаемых продуктах, но важнейшим фактором, формирующим сырьевую базу, остается доступность тех или иных фракций переработки нефти и газа.

До последнего времени сохраняется заметное различие в структуре сырья пиролиза, с одной стороны, — для США, с другой, — для стран Западной Европы и Японии. В США до 70% общего объема этилена вырабатывается из газообразных углеводородов, преимущественно из этана, природного и попутного газов. В странах Западной Европы и Японии, напротив, 85—98% этилена производится пиролизом бензинов и газойлей, а доля газообразного сырья незначительна [5, 23]. В СССР структура сырьевой базы пиролиза близка к западноевропейской: в 1985 г. свыше 75% общего выпуска этилена в нашей стране получено на установках пиролиза бензина.

Решающая роль в формировании структуры сырьевой базы принадлежит наличию ресурсов и способам переработки нефти и газа. На сырьевую базу нефтехимии влияют особенности топливно-энергетических балансов по странам и регионам, соотношение спроса на моторные и котельные топлива, а также на дизельное топливо и автомобильный бензин.

В США по сравнению с другими странами рано сложилась развитая газоперерабатывающая промышленность, которая и в настоящее время обеспечивает потребности нефтехимии легким углеводородным сырьем — этаном, сжиженными газами. Значительные количества нефтехимического сырья в виде углеводородов C_2 — C_4 образуются во вторичных процессах нефтепереработки США, ориентированной на максимальный выпуск автомобильных бензинов. В современной структуре сырья производства этилена в этой стране 45% приходится на долю этана, 22% — пропана и бутана, 33% — бензина и газойля [23].

В нефтеперерабатывающей промышленности СССР и стран Западной Европы длительное время преобладал топливно-масляный вариант переработки нефти, при котором фракции прямогонного бензина по балансу нефтепродуктов оказывались в относительном избытке и передавались в нефтехимию для производства этилена. В структуре сырья пиролиза в СССР в 1985 г. 77% составляли бензины, 16% — сжиженные газы, 7% — этан и сухой газ. По мере роста масштабов и глубины

переработки природного и попутного газов ожидается увеличение доли этана и широкой фракции легких углеводородов, используемых в производстве этилена. Кроме того, важный сырьевой резерв для нефтехимии представляют ресурсы нефтезаводских газов.

При выборе сырья пиролиза в нашей стране в 60-х гг. был взят курс на преимущественное использование прямогонного бензина. Учитывались особенности отечественной нефтепереработки и ассортимента нефтехимической продукции, получаемой в процессе пиролиза прямогонного бензина. На современной этиленовой установке типа ЭП-300 мощностью по этилену 300 тыс. т в год, работающей на прямогонном бензине, можно кроме этилена получить (в тыс. т): пропилена — 149, бутен-бутадиеновой фракции — 115, метано-водородной фракции — 181, бензола — 95 и котельного топлива — ≈ 60 . Этим перечнем комплексная переработка продуктов пиролиза бензина не ограничивается. Ассортимент продукции пиролиза газообразного сырья несопоставимо беднее, однако, и расходная норма легких углеводородов в расчете на тонну олефинов ниже, чем расход бензина. Эти противоречивые факторы учитывают при выборе рациональной структуры сырья пиролиза.

В последние годы наблюдается тенденция к сближению структуры сырьевой базы пиролиза в США и странах Западной Европы. В США строят этиленовые установки, работающие на жидком нефтяном сырье — бензине и газойлях, а прирост производства этилена в странах Западной Европы предполагается осуществить к 1990 г. за счет широкого привлечения в качестве сырья ресурсов этана и сжиженных газов. Изменяющаяся конъюнктура на капиталистическом рынке природных углеводородов стимулировала создание за рубежом, так называемых, гибких по сырью этиленовых производств, способных работать на этане и сжиженных газах, сжиженных газах и прямогонном бензине, прямогонном бензине и газойле. Строительство такого рода установок требует дополнительных капитальных вложений по сравнению с установками, перерабатывающими какой-либо один вид углеводородного сырья. Однако эти дополнительные затраты окупаются надежностью работы производства и конечным эффектом химической продукции, получаемой на основе низших олефинов.

Решение поставленных XXVII съездом КПСС задач в области ресурсоэкономной политики требует совершенствования сырьевой базы производства низших олефинов за счет улучшения использования традиционного для нефтехимии нашей страны сырья и вовлечения в химическую переработку новых его видов. К числу основных направлений экономии сырьевых углеводородов относится более широкое использование в производстве этилена фракций C_2-C_4 переработки нефти и газа, а также — мазута, что позволяет сохранить ресурсы прямогонного бензина для получения моторных топлив.

Глава 2

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

ТЕРМОДИНАМИКА ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

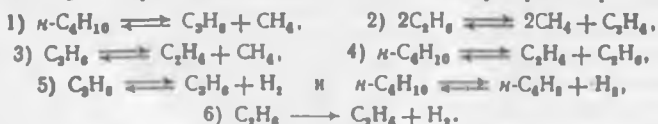
Термическое разложение углеводородов представляет собой сложный процесс, который можно представить как ряд протекающих последовательно и параллельно химических реакций с образованием большого числа продуктов. Энергетические характеристики реакций, выражаемые термодинамическими соотношениями, определяют направления и максимальную равновесную степень превращения по ним исходных веществ. Равновесную степень превращения по химической реакции можно вычислить из уравнения зависимости константы равновесия K_p от изменения стандартной энергии Гиббса (свободной энергии, G°) [24]:

$$\ln K_p = -\Delta G^\circ / RT.$$

Изменение стандартной энергии Гиббса определяется разностью стандартных значений энергии Гиббса образования конечных и исходных веществ реакции. Последние величины имеются в справочных изданиях [например, 25]. Степень превращения χ исходных веществ по реакции является однозначной функцией константы равновесия K_p , аналитическое выражение которой определяется стехиометрией реакции.

В результате термического разложения углеводородов получают различные продукты и в том числе низшие олефины, метан, а также другие алканы меньшей молекулярной массы, чем исходный. Так, при описании пиролиза этана молекулярными реакциями основной является реакция дегидрирования с образованием этилена. При пиролизе пропана наряду с дегидрированием до пропилена происходит расщепление до этилена и метана.

Аналогично реакциями дегидрирования, и расщепления по двум направлениям можно представить разложение *n*-бутана. Алканы C_2 — C_4 разлагаются согласно молекулярным реакциям:



Согласно расчетам авторов, равновесное дегидрирование алканов C_3 — C_4 может пройти до конца при 800—850°C, а дегидрирование этана — лишь при 900—950°C. Реакции расщепления алканов могут завершаться при более низкой температуре, порядка 250—450°C (рис. 1), причем чем больше атомов углерода в молекуле исходного углеводорода тем более низ-

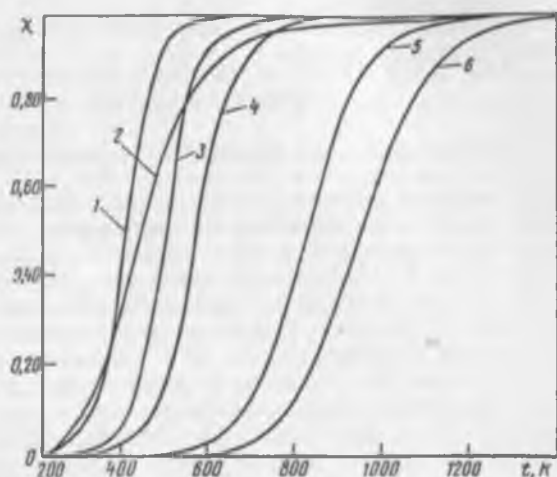


Рис. 1. Температурная зависимость равновесной степени превращения χ алканов C_2-C_6 по реакциям дегидрирования и расщепления
Номера кривых соответствуют номерам реакций в тексте

кой температуре соответствует его полное равновесное расщепление.

Одной из реакций пиролиза алканов является разложение их на углерод и водород. С повышением температуры равновесная степень разложения алканов и олефинов по этой реакции возрастает, а ацетилена — падает. Поэтому при температуре ≈ 1400 К ацетилен становится термодинамически более стойким, чем этилен. Стабильность углеводородов к разложению по этому направлению уменьшается с увеличением числа атомов С в молекуле. Практически в условиях пиролиза, т. е. при малом времени пребывания сырья в зоне реакции, распад алканов и олефинов на углерод и водород, несмотря на его большую равновесную вероятность, осуществляется из-за кинетических ограничений в небольшой степени.

Данные расчетов равновесных степеней превращения углеводородов при пиролизе по отдельным реакциям могут быть использованы лишь для качественных, сравнительных оценок стабильности веществ и состава продуктов, так как не учитываются результаты других, параллельно протекающих реакций. В процессе пиролиза вещества участвуют в нескольких одновременно протекающих реакциях, и их концентрация меняется в соответствии с этим. Поэтому при количественных равновесных расчетах следует учитывать все (или по крайней мере, важнейшие) превращения. Для расчета равновесного состава продукта пиролиза необходимо решить систему алгебраических уравнений, связывающих концентрации исходных веществ,

образующихся соединений и константы равновесия молекулярных реакций, которыми условно описывается процесс. Результаты расчетов, опубликованных в работе [26], показали, что для пиролиза этана, пропана и *n*-бутана равновесная концентрация этилена в продукте для диапазона температур 900—1300 К имеет максимум, который приходится для этана на 900 К, для пропана — на 1050 К и для *n*-бутана — на 1100 К. При более низких температурах равновесные концентрации этана и пропилена велики, а при более высоких резко возрастает равновесная концентрация ацетилена и снижается равновесная концентрация не только этилена, но и метана.

Позднее аналогичные расчеты были проведены с применением ЭВМ, причем наряду с температурой изменялись такие параметры пиролиза пропана, как общее давление в системе и разбавление сырья водяным паром. Результаты показывают [27], что с увеличением давления в системе равновесные выходы этилена снижаются, а алканов — возрастают, в частности снижается равновесная степень превращения исходного пропана. С другой стороны, увеличение разбавления сырья водяным паром приводит к благоприятным результатам: равновесный выход этилена несколько возрастает, повышается также степень превращения пропана, выход алканов — продуктов реакции — уменьшается.

В соответствии с результатами термодинамических расчетов пиролиз углеводородов для производства низших олефинов целесообразно осуществлять при довольно высоких температурах, превышающих 600—700 °С и для получения этилена необходима более высокая температура, чем для преимущественного производства пропилена. Верхний предел температуры процесса определяется возможностью проведения его без значительного образования ацетилена. Согласно данным термодинамических расчетов пиролиз следует проводить при низком давлении, желательно приближающемся к атмосферному, и при достаточном разбавлении сырья водяным паром.

ХИМИЗМ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

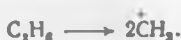
Процесс термического разложения углеводородов, состоящий из многих элементарных реакций, которые протекают одновременно и последовательно, условно можно расчленить на две последовательные стадии. На первой стадии протекают первичные реакции термического расщепления алканов и циклоалканов с образованием олефинов, диолефинов и алканов с меньшим, чем у исходных углеводородов или равным числом атомов углерода, а также водорода. На второй стадии образовавшиеся олефины и диолефины подвергаются реакциям дегидрирования, дальнейшего расщепления и конденсации с образованием циклических ненасыщенных (циклополиенов) и ароматических углеводородов. В дальнейшем ходе реакции

получаются все более сложные многоядерные ароматические углеводороды. В итоге эти соединения, выделяя водород и частично адсорбируясь на поверхности реакторов, образуют твердую пленку углерода, так называемый, пиролизный кокс. Последний может получаться и при прямом разложении углеводородов на углерод и водород.

Пиролиз в промышленных условиях осуществляется при давлениях, близких к атмосферному или несколько превышающих атмосферное, и при температурах порядка 1000—1150 К. В таких условиях реакции разложения углеводородов протекают в газовой фазе в форме свободных радикалов. Поэтому в настоящей главе кратко охарактеризованы основные типы элементарных реакций радикалов, происходящие в реакторах пиролиза углеводородов [28]. Далее рассмотрен химизм основных реакций (осуществляющихся в радикальной форме) как первой, так и второй условных стадий.

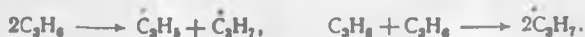
РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Образование свободных радикалов. Свободные радикалы могут образоваться в процессах термического разложения из молекул исходного углеводорода, чаще всего при разрыве связи C—C, например при пиролизе этана



Практически разрывом связи C—H в качестве первичного акта пиролиза можно пренебречь. Энергия разрыва связей C—C и C—H в молекулах алканов не одинакова для всех однородных связей и несколько изменяется в зависимости от строения молекулы и положения в ней связи [28]. В молекулах олефинов и ароматических углеводородов связи C—C и C—H, соседние с двойной связью, значительно прочнее, чем таковые в молекулах алканов, а такие же связи в положении через одну от двойной (сопряженные связи, или связи в β-положении) сильно ослаблены по сравнению с такими же связями в молекулах алканов.

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

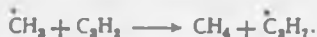


Чем ниже температура и выше давление в реакционной системе, тем выше соотношение скоростей би- и мономолекулярного маршрутов образования радикалов. При некоторых условиях (низкая температура) образование радикалов по бимолекулярной реакции проходит с большей скоростью, чем по мономолекулярному процессу.

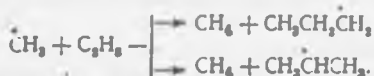
Соотношение энергий разрыва различных связей С—С и С—Н в молекулах реагирующих углеводородов определяет скорость реакций радикалов по тем или иным направлениям, количество образующихся различных радикалов и в итоге состав продуктов реакции.

Ниже рассмотрены основные реакции радикалов, протекающие в реакторах пиролиза.

Реакции замещения (отрыва атома водорода), например



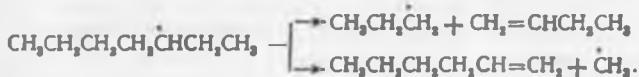
В зависимости от соотношения величин энергии активации отрыва атомов водорода, занимающих в молекуле разное положение, скорость отрыва этих атомов различна, что определяет структуру образующихся радикалов и в дальнейшем — состав продуктов распада молекул. Так, в результате взаимодействия радикала с пропаном могут образоваться 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



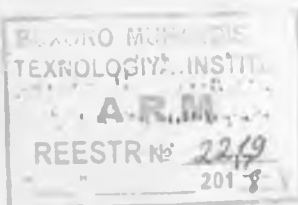
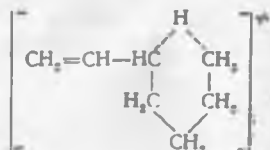
Реакции распада. Практически исключительное направление распада радикалов наблюдается по связи, находящейся в β -положении относительно атома углерода, обладающего свободной валентностью. В результате распада образуется молекула ненасыщенного углеводорода и радикал меньшей молекулярной массы, чем исходный, в частности, $\text{H}\cdot$. Например:



Реакции изомеризации. Изомеризация радикала представляет собой внутримолекулярный отрыв атома водорода активным атомом углерода, обладающим свободной валентностью:



Реакции изомеризации протекают через промежуточное состояние — циклические активированные комплексы:



Легче всего образуются шестичленные, труднее — пяти- и семичленные активированные комплексы. Образование активированных комплексов, содержащих циклы с другим числом углеродных атомов, затруднено [28]. Поэтому для радикалов с неразветвленной углеродной цепью вероятен переход свободной валентности от n -го (по счету) к $(n+4)$, $(n+5)$ и $(n+6)$ атомам углерода.

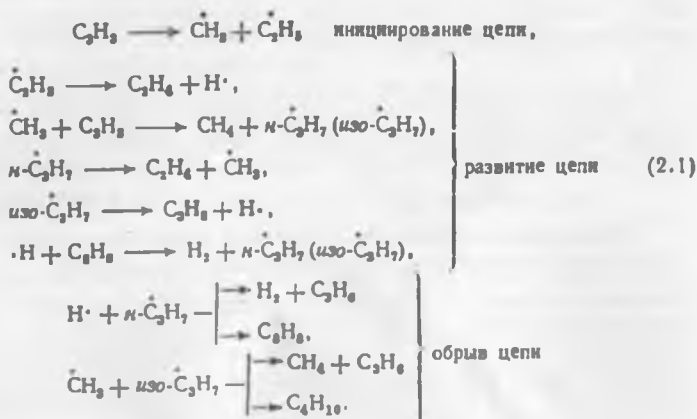
Реакции рекомбинации. Это реакции присоединения двух радикалов, например $2\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$. Энергия активации реакции близка к нулю, но в случае рекомбинации двух атомов водорода и, возможно, атома водорода и радикала $\cdot CH_3$ рекомбинация происходит только в результате тройного 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. Но так как концентрации 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.

Алканы. Термическое разложение алканов является чисто радикально-цепным процессом и протекает согласно механизму Райса — Герцфельда — Косякова [29, 30]. Пиролиз одного из простейших представителей алканов — пропана включает следующие основные реакции:



При пиролизе любых насыщенных нециклических углеводородов нормального или изомерного строения стадией зарождения цепи является распад на два радикала с разрывом связи С—С:



При пиролизе алканов изостроения наиболее вероятен разрыв связи С—С между двумя третичными атомами, затем между вторичным и третичным атомами, еще менее вероятен разрыв связи между первичным и третичным атомами и, наконец, наименее вероятен разрыв связи между двумя вторичными атомами углерода [31]. Образовавшиеся радикалы, большие чем $\cdot CH_3$ и $\cdot C_2H_5$, как правило, распадаются с разрывом ослабленной связи С—С, находящейся в β -положении к атому С, обладающему свободной валентностью.

Если возможны два направления распада алкильного радикала нормального строения с образованием алкильных радикалов разной молекулярной массы, то с большей скоростью происходит распад с образованием большего радикала, который, в свою очередь, может подвергаться дальнейшему распаду. Распад радикала с отрывом атома водорода, если в структуре радикала имеется связь С—С в β -положении, в условиях пиролиза практически незначителен [28]. Если такой связи в радикале нет (изопропил- и изобутил-радикалы), то разрывается связь С—Н у атома С, соседнего с атомом углерода, обладающим свободной валентностью, например, разложение $iso-C_3H_7$ в схеме (2,1).

В результате разрыва связи С—С алкилрадикала в β -положении к ненасыщенному атому С получается этилен (или более высокомолекулярный олефин, например пропилен, изобутен и т. д.) и меньший алкилрадикал, который, в свою очередь, подвергается дальнейшему разложению аналогичным путем, до тех пор, пока не образуются радикалы $\cdot CH_3$ или $\cdot C_2H_5$ и $H\cdot$. Радикал $\cdot C_2H_5$ в значительной степени также разлагается на C_2H_4 и $H\cdot$, но частично реагирует, как правило, с молекулой исходного вещества:



Радикалы $\cdot CH_3$ и $H\cdot$ реагируют аналогично. При этом вероятность отрыва атома водорода у первичного, вторичного и третичного атомов С не одинакова.

Относительные скорости реагирования названных радикалов с отрывом первичного I (приняты за единицу), вторичного II и третичного III атомов водорода в зависимости от температуры реакции приведены ниже [32]:

	I	II	III
300 °C	1	3,0	33
600 °C	1	2,0	10
1000 °C	1	1,6	5

Получающиеся при этом вторичные и третичные алкилрадикалы распадаются с образованием олефина (соответственно с прямой или разветвленной цепочкой в молекуле) и меньшего радикала. Первичные радикалы в случае пиролиза *n*-алканов дают этилен и меньший радикал; меньшие радикалы распадаются далее, как показано выше.

В схеме реакций пиролиза алканов учитывают изомеризацию первичных радикалов во вторичные через промежуточные, преимущественно шестичленные циклы [30, 31]. Реакции изомеризации эндотермичны (20—30 кДж/моль) [28], следовательно, с повышением температуры равновесная концентрация вторичных радикалов снижается, что способствует увеличению скорости образования этилена.

Циклоалканы. Из циклоалканов в состав сырья для промышленного пиролиза входят только циклопентан, циклогексан и их алкилзамещенные. Основные продукты разложения циклопентана — этилен и пропилен, а при значительной степени разложения циклопентана образуется цикlopentadiен. Реакция протекает преимущественно по радикально-цепному механизму [33]. Вначале, когда концентрация радикалов невелика, циклопентан образует бирадикал, который быстро реагирует по одному из двух направлений:



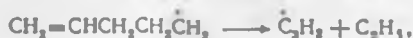
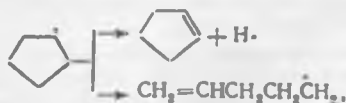
Образовавшийся пентен-1 распадается на этил- и аллилрадикалы:



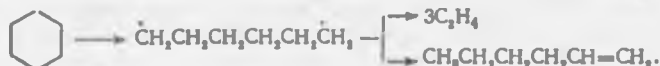
Когда в ходе реакции получается достаточно высокая концентрация радикалов, циклопентан вступает с ними во взаимодействие; например



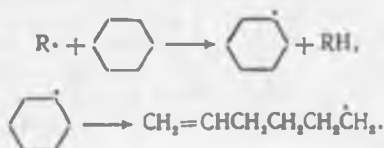
Дальнейшую схему разложения можно представить следующим образом:



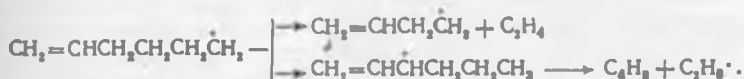
Распад циклогексана осуществляется в начале реакции по аналогичной схеме также с образованием бирадикала [34]:



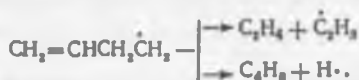
В ходе реакции при распаде гексена-1 по радикально-цепному механизму (в основном, по правилу β -распада) образуются алкилрадикалы и атомы водорода, ведущие цепь превращений циклогексана [35]:



Первичный радикал $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot$ либо сразу распадается, либо изомеризуется (из положения 1 в положение 4) во вторичный радикал $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot$ [35], который также распадается:



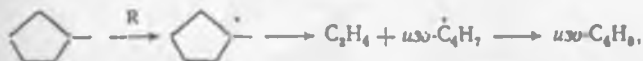
Радикал $\text{C}_4\text{H}_7\cdot$ распадается, по-видимому, с равной вероятностью по двум направлениям [35]:



Радикал $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$ распадается в дальнейшем на ацетилен и $\text{H}\cdot$ или, взаимодействуя с молекулой углеводорода, образует этилен. В отличие от циклопентана циклогексан не дает при разложении заметных количеств циклогексадиена; реакция дегидрирования его с образованием бензола также практически не идет, но наряду с этиленом образуется бутадиен-1,3.

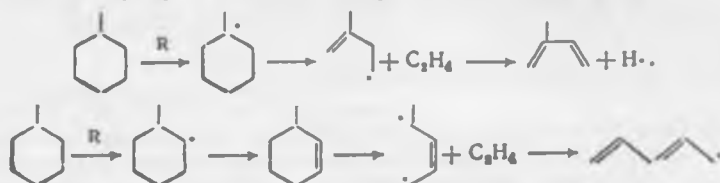
При разложении метилциклогексана и метилциклопентана предпочтительной первичной реакцией является отрыв радикала $\cdot\text{CH}_3$ [36]. Образовавшиеся циклопентил- и циклогексил-радикалы разлагаются далее по приведенным выше схемам.

Однако при пиролизе метилциклопентана образуются и некоторые количества изобутена, следовательно, в условиях достаточно высокой степени разложения могут идти следующие реакции:



здесь R — активный радикал $\text{CH}_3\cdot$ или атомарный водород. Аналогично при разложении метилциклогексана может обра-

зоваться наряду с этиленом изопрен или 1,3-пентадиен:



Цикланы с боковой цепочкой, имеющей два или более атома углерода, распадаются в начальной стадии реакции по связи С—С между первым и вторым от нафтенового кольца атомом углерода. В меньшей степени происходит разрыв связи С—С между нафтеновым кольцом и боковой цепью с дальнейшим разложением образовавшихся радикалов по известным схемам.

Олефины и бутадиен-1,3. Олефины, как правило, в качестве сырья пиролиза не применяют. Однако низшие олефины и бутадиен-1,3 образуются на ранней стадии реакции пиролиза в значительных количествах, при этом также в небольших количествах получают высшие олефины — C_5 и выше. Например, основными продуктами разложения этилена являются водород, метан, ацетилен, бутадиен-1,3, бензол и кокс [37]. В меньших количествах получают этан, пропилен, углеводороды C_3H_4 (пропин и пропadiен) и др.

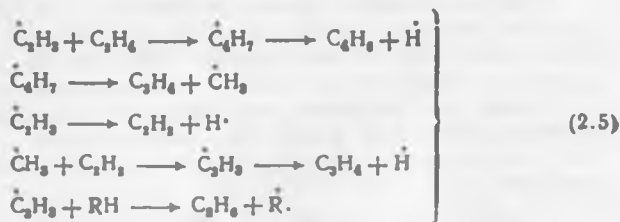
Наиболее вероятной реакцией зарождения цепи разложения этилена является диспропорционирование [31]:



В присутствии активных радикалов $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{CH}_3$ в зоне пиролиза зарождение цепи происходит в основном в результате взаимодействия их с этиленом:



Основные продукты образуются по следующей схеме [38]:



Для разложения олефинов более высокомолекулярных, чем этилен, предложена [39] общая схема. Зарождение цепи происходит либо в результате разложения исходного олефина по

связи С—С в β-положении к двойной связи, либо в результате отрыва атома водорода радикалами $\cdot\text{H}$ или $\cdot\text{CH}_3$ в β-, γ- и т. д. положении к двойной связи с образованием алкенильных и алкильных радикалов. Наряду с отрывом атома водорода радикалы, и с наибольшей вероятностью атомарный водород, могут присоединяться к исходному олефину по месту двойной связи с образованием алкилрадикалов [39].

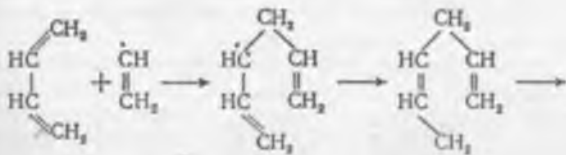
Распад образующихся алкил- и алкенилрадикалов происходит по связям С—С, расположенным в β-положении к активному атому С. Если таких связей радикал не имеет, разрывается связь С—Н в β-положении к активному атому С с образованием диена. Если же в радикале имеется единственная связь С—С в β-положении к активному атому С, одновременно усиленная α-положением к двойной связи, разрыв ее равно вероятен разрыву связи С—Н, расположенной в β-положении к активному атому С [40].

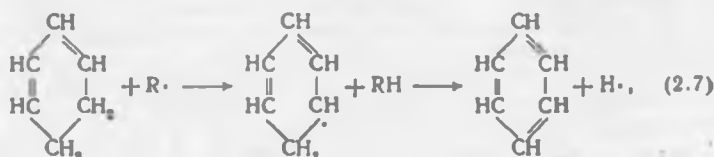
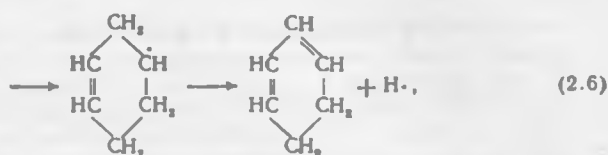
К числу первичных ненасыщенных продуктов пиролиза, получающихся в заметных количествах, относится бутадиен-1,3. Как показывают экспериментальные данные, бутадиен-1,3 на дальнейших стадиях подвергается разложению с преимущественным получением водорода, метана и этилена [41].

Иницирование цепи в случае пиролиза бутадиена-1,3 как исходного вещества осуществляется, по-видимому, при разложении бутадиена-1,3 на радикалы $\cdot\text{C}_2\text{H}_3$ с последующим разложением их на ацетилен и атомарный водород. В дальнейшем реакция идет путем либо отрыва атома водорода от бутадиена-1,3 с последующим образованием бутенина, либо присоединения атома водорода [42] с разложением по схеме реакции (2.5).

Образование жидких продуктов. Основным компонентом жидких продуктов пиролиза являются ароматические и алкилароматические углеводороды. В составе жидких продуктов пиролиза имеются также алкены, в том числе значительное количество диенов и циклодиенов. Присутствуют в некотором количестве и алканы, представляющие собой в основном непрореагировавшие компоненты сырья пиролиза.

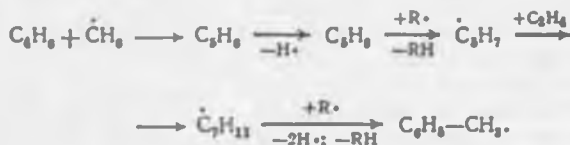
Ароматические углеводороды образуются на поздней стадии термического разложения, когда в зоне реакции имеются в достаточной концентрации низшие олефины — этилен и пропилен. Одним из важнейших маршрутов образования ароматических углеводородов является путь через радикалы $\cdot\text{C}_2\text{H}_3$, образующиеся из этилена и бутадиена-1,3 [43]:



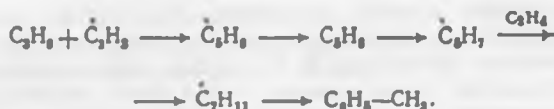


здесь $\text{R}\cdot$ — радикалы $\text{H}\cdot$ или $\cdot\text{CH}_3$.

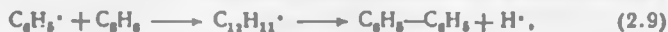
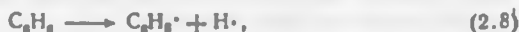
Толуол получается в результате начального присоединения радикала $\cdot\text{CH}_3$ к бутadiену-1,3 [43]:



Толуол может образоваться также из пропилена по аналогичному пути:

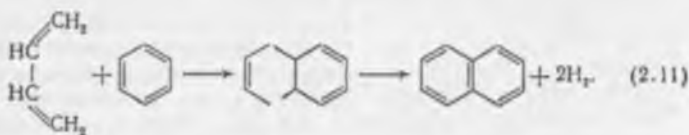


Бензол — термически стойкое вещество, но в промышленных условиях он частично вступает в реакцию, причем основным продуктом взаимодействия (при небольшой степени превращения) является бифенил:



Далее бифенил может взаимодействовать с $\text{H}\cdot$ и бензолом с образованием терфенила $\cdot\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$ и т. д.

В условиях пиролиза образуется большое количество нафталина и других конденсированных углеводородов (антрацен, фенантрен и др.) [44]:



Дегидрирование осуществляется путем радикально-цепных реакций типа 2.7. Образование более сложных ароматических соединений продолжается далее с участием C_4H_6 и C_2H_4 по реакциям 2.6—2.10.

Толуол термически значительно менее стабилен, чем бензол, так как энергия разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ в его метильной группе примерно равна энергии связи $\text{C}-\text{C}$ насыщенных углеводородов [31]. Основные продукты разложения толуола — бензол, метан, водород, 1,2-бифенилэтан. Радикальный механизм распада толуола [45] включает разложение на бензил-радикал и $\text{H}\cdot$ с продолжением цепи распада этими радикалами.

Пиролиз алкилароматических углеводородов с числом атомов углерода в алкильной группе два и более протекает значительно легче, чем толуола, поскольку эти углеводороды имеют ослабленную $\text{C}-\text{C}$ -связь в β -положении к бензольному кольцу.

В продуктах пиролиза наряду с бутадиеном-1,3 присутствуют в заметных количествах высшие диены, особенно диены C_6 , в том числе изопрен, пентадиен-1,3, при жестких условиях пиролиза — циклопентадиен. Последний может получаться из циклопентана в результате радикально-цепного процесса дегидрирования типа 2.7 [33]. Возможно также образование его из этилена и пропилена с промежуточным образованием этил- и пропенил-радикалов.

Образование и отложение кокса. Кокс может образовываться путем конденсации и дегидроконденсации алкенов и ароматических углеводородов, получившихся на первичных стадиях реакции [46], либо в результате разложения исходных углеводородов непосредственно или через промежуточные радикалы (например, $\cdot\text{CH}_3$, $:\text{CH}_2$) на углерод и водород [47].

В первом варианте имеющиеся в реакционном объеме алкены и ароматические углеводороды подвергаются реакциям конденсации, поликонденсации и дегидрополиконденсации [реакции (2.8) — (2.10)] с образованием поликонденсированных ароматических углеводородов [48]. В результате реакций конденсации образуются плоские структуры (крупные молекулы) из углеродных атомов. Молекулы могут конденсироваться на поверхности реакционной системы постепенно, образуя за счет дегидрогенизации пироуглерод (кокс), или могут образо-

вать в газовой фазе стабильные жидкие капли (зародыши кокса), которые оседают в дальнейшем на поверхности либо формируют частицы кокса в объеме, уносимые далее из зоны реакции потоком пирогаза [49].

В некоторых работах поддерживается представление о другом пути образования кокса — непосредственном разложении исходных углеводородов или простейших продуктов их дегидрирования (например, ацетилена) на поверхности реактора или коксового отложения. Так, на основании экспериментальных исследований был сделан вывод, что кокс при пиролизе углеводородов образуется в основном при прямом разложении углеводородных молекул (исходных или образовавшихся из них) при взаимодействии их со свободными от водорода активными центрами углеродной поверхности, имеющими свойства, аналогичные свойствам радикалов [50]. Такая же точка зрения высказана в монографии [51], обобщающей большой цикл работ ее автора. Однако химизм и пути коксообразования наиболее рационально могут быть объяснены на основе представлений о различии условий и соответственно физико-химических процессов в различных коксообразующих системах [52] и даже в разных точках одной системы.

Так, на основе эксперимента сделан вывод [53], что кокс, отлагающийся в реакторе пиролиза, может образоваться двумя путями:

а) гетерогенным разложением молекул углеводородов на стенке реактора или на частицах металла, извлеченных из металлической поверхности и остающихся на поверхности растущего слоя кокса;

б) при реакциях присоединения в объеме реактора, которым особенно благоприятствуют полициклические ароматические углеводороды, содержащиеся в сырье (например, газойлевой фракции).

В пользу представления о двух различных путях образования кокса при пиролизе углеводородов свидетельствует, в частности, разнообразие типов и структур кокса, формирующегося при термическом разложении жидких и газообразных углеводородов. При температурах промышленного пиролиза — от 650 до 900°C — может формироваться кокс трех типов [54], отличающихся строением (макроструктурой): волокнистый нитевидный ленточный (дендрит) или ~~игольчатый~~, слоистый анизотропный, образующий прочную пленку, и аморфный («пушистый»), изотропный, образующий относительно непрочную пленку черного цвета.

Количественное соотношение двух путей образования кокса зависит от условий ведения процесса (структура и парциальное давление паров исходных углеводородов, температура реакции, состояние стенок реактора и др.). Кокс, образованный каталитическими реакциями (нитевидный), очевидно, преобладает при относительно низких температурах и на ранних ста-

днях процесса. При более высоких температурах и значительных степенях превращения исходного сырья, по-видимому, возрастает значение конденсационного механизма (получается слоистый анизотропный и аморфный изотропный кокс), причем тип кокса зависит от парциального давления углеводородов, от свойств поверхности, на которой кокс отлагается, строения исходных углеводородов, температуры и ряда других факторов. С увеличением парциального давления углеводородов повышается доля образующегося аморфного кокса [55].

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ

Для расчета констант скоростей элементарных реакций можно использовать уравнение Аррениуса, где предэкспонент A и энергия активации E являются постоянными в определенном диапазоне температур. Несмотря на большое число различных элементарных реакций, константы скорости их поддаются оценке и расчету на основе термодинамических данных [56]. Существует обширная литература, в которой приводятся численные значения констант скоростей элементарных реакций [57—59]. Необходимо отметить, что данные разных авторов для одной и той же реакции значительно различаются. Для ключевых элементарных реакций, которые имеют место при пиролизе всех углеводородов, энергии активации и предэкспоненты определены достаточно надежно.

Все реакции, описывающие пиролиз углеводородов, являются обратимыми. Используя принцип детального равновесия к элементарным реакциям [56] и зная кинетические параметры прямой реакции, можно определить их и для обратной реакции

$$K_p = k_{np}/k_{об}, \quad (2.12)$$

$$K_p = \exp [\Delta H_T/(RT)] \exp (\Delta S_T/R), \quad (2.13)$$

где K_p — константа равновесия; k_{np} , $k_{об}$ — константы скорости прямой и обратной реакций соответственно; ΔH_T , ΔS_T — изменение энтальпии и энтропии при температуре, T ; T — температура, К; R — газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К).

С другой стороны, из уравнения Аррениуса для k_{np} и $k_{об}$

$$K_p = \frac{A_{np}}{A_{об}} \exp [-(E_{np} - E_{об})/(RT)], \quad (2.14)$$

где A_{np} , $A_{об}$ — предэкспоненты прямой и обратной реакции, с^{-1} [или $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{C})$]; E_{np} , $E_{об}$ — энергия активации прямой и обратной реакции, Дж/моль.

Из уравнений (2.13) и (2.14)

$$A_{np}/A_{об} = \exp (\Delta S_T/R); \quad E_{np} - E_{об} = \Delta H_T. \quad (2.15)$$

Таким образом, по изменению энтальпии и энтропии в ходе реакции можно определить соотношения предэкспонент и энергий активации. При температурах, отличных от стандартной,

необходимо учитывать зависимости энтальпии и энтропии от температуры

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT, \quad (2.16) \quad \Delta S_T = \Delta S_0 + \int_{T_0}^T \Delta c_p / T dT, \quad (2.17)$$

где ΔH_0 , ΔS_0 — изменение энтальпии и энтропии при стандартной температуре (293,16 K); Δc_p — изменение теплоемкости, Дж/(моль·K).

Хотя теплоемкости веществ сильно зависят от температуры и могут иметь большую величину, Δc_p для реакции слабо зависит от температуры и численное значение ее невелико. На этом основании интегралы в формулах (2.16) и (2.17) могут быть заменены на средние величины $\Delta \bar{c}_p$. Тогда

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta \bar{c}_p (T - T_0), \quad (2.18) \quad \Delta S_T = \Delta S_0 + \Delta \bar{c}_p \ln T/T_0, \quad (2.19)$$

где $\Delta \bar{c}_p$ — изменение средней теплоемкости, Дж/(моль·K).

Здесь следует отметить, что как правило, в таблицах даны численные значения термодинамических величин, отнесенные к стандартному состоянию идеального газа при 298 K и 0,101 МПа. При переходе к единицам концентрации в моль/л величины ΔH_T и ΔS_T изменятся для реакций, идущих с изменением числа молей, соответственно уравнениям:

$$\Delta H_{Tc} = \Delta H_{Tp} - \Delta n RT, \quad (2.20)$$

$$\Delta S_{Tc} = \Delta S_{Tp} - \Delta n R (1 + \ln RT), \quad (2.21)$$

где Δn — изменение числа молей; с — при стандартном состоянии для идеального газа 1 моль/л; р — при стандартном состоянии (для идеального газа при 0,101 МПа); R — газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(K·моль), а под знаком логарифма — 0,082 л·атм/(K·моль).

Огромный экспериментальный материал по параметрам констант скоростей, имеющийся в литературе, позволяет сделать ряд обобщений. Так, реакции рекомбинации радикалов идут практически без энергии активации. Поэтому обратные им реакции распада углеводородов должны иметь энергию активации, весьма близкую к прочности разрываемой связи. Реакции присоединения атомов водорода к олефинам имеют энергию активации, равную $10,8 \pm 0,85$ кДж/моль. Для аналогичных реакций с метильным радикалом она составляет $31,4 \pm 2,10$ кДж/моль.

На основании обработки большого объема экспериментальных данных и теоретических предпосылок был создан ряд полуэмпирических методов расчета предэкспонент и энергий активации. Так, используя допущение об аддитивности энергий связи в переходном комплексе Ф. Б. Моинным был предложен метод расчета энергий активации [63], который дает хорошую согласованность при сравнении с экспериментальными данными. Для расчета предэкспонент бимолекулярных реакций может быть использован метод М'улявы и Шевчука [64].

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ ПИРОЛИЗА

Кинетические модели пиролиза углеводородов условно можно разделить на три типа: эмпирические, полуэмпирические и основанные на истинном (свободно-радикальном с учетом элементарных реакций) механизме процесса.

К первому типу относятся модели, связывающие выходы продуктов пиролиза с параметрами, влияющими на них. Обычно — это зависимости полиномиального вида [65—67]. Они применимы только к печи, змеевику и сырью таких видов, для которых и были получены. Эти модели не обладают возможностями экстраполяции за пределы изменения независимых переменных, использованных при обработке данных, поскольку не имеют физического смысла. Так, было проведено исследование [65] работы печи для пиролиза этана с настенным расположением змеевика ($\varnothing 108 \times 6,5$ мм), с использованием метода планирования эксперимента. Превращение этана описывалось реакцией первого порядка и для константы скорости этой реакции получено выражение

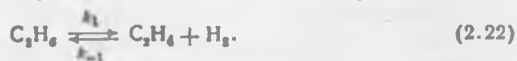
$$k = 10^{24} \cdot \exp \{-52\,000/(RT_{cp})\}.$$

Конверсия этана и выход метана определялись с помощью полиномов, где в качестве переменных использовали температуру на выходе $T_{вых}$, расход этана G_e и расход пара разбавления G_n . Выходы водорода, этана и этилена связывали с выходом метана. Хотя представленная модель достаточно хорошо описывает экспериментальные данные, но справедлива она только в следующих диапазонах переменных: $T_{вых} = 710\text{—}830^\circ\text{C}$, $G_e = 1000\text{—}3000$ кг/ч, $G_n/G_e = 0,2\text{—}1,4$. Невозможность использования ее вне указанных интервалов следует из того, что выход этилена по ней не может быть менее 26,5%, а степень превращения этана — менее 28%. Однако даже для другой печи аналогичной конструкции эта модель может не дать удовлетворительного согласования с экспериментом.

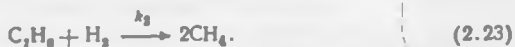
Достоинство эмпирических моделей в их простоте. Обычно эти модели используют для целей управления, причем программа строится таким образом, чтобы по мере получения информации о работе печи коэффициенты в полиномах могли меняться (так называемые, «обучающиеся» или адаптационные модели) [68]. Это делается для того, чтобы выходы продуктов пиролиза наилучшим образом описывались с учетом состояния печи на данный момент.

Наибольшее распространение при описании кинетики пиролиза получили полуэмпирические модели [69—76]. Для газообразных углеводородов они включают набор молекулярных реакций, которые с той или иной степенью точности соответствуют химизму процесса. Число реакций в модели определяется числом продуктов, которые должны быть учтены и заданной степенью точности определения их выходов. Так, при

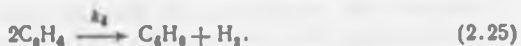
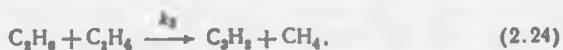
пиролизе этана основными продуктами являются этилен и водород, образование которых может быть описано реакцией



Выход метана при этом, как правило, не превышает 10%. Для его образования используется реакция



Выходы пропилена и бутадиена-1,3 при пиролизе этана колеблются в пределах 1,0—2,0% (для каждого). Их образование связывается со следующими реакциями:



Остальные продукты — ацетилен, бутены, бутаны — получают в еще меньших количествах, и при пиролизе этана они обычно не рассматриваются. Кроме того, в модель вводится реакция образования суммы жидких продуктов пиролиза, количество которых составляет 2—3%:



В соответствии с набором реакций, входящих в кинетическую модель, может быть записана система дифференциальных уравнений, описывающая изменение концентраций всех компонентов, участвующих в реакциях. Когда изменением объема реакционной смеси нельзя пренебречь, система должна быть дополнена уравнением, учитывающим это изменение за счет химической реакции и температуры, а константы скоростей реакций представлены в виде уравнения Аррениуса.

Для расчета концентраций путем решения системы дифференциальных уравнений необходимо иметь значения констант скоростей реакций. Их обычно вычисляют путем обработки экспериментальных данных. Причем при обработке необходимо использовать именно эту модель, так как добавление или исключение каких-либо реакций изменит значения констант.

Константы скоростей реакций в полуэмпирических моделях не могут быть предсказаны теоретически, поскольку являются результирующими большого числа элементарных реакций и, следовательно, не имеют строгого физического смысла. Известно, что введение одних углеводородов может ускорять либо замедлять распад других [77—79]. Отсюда следует, что даже количественные изменения в составе пиролизуемого сырья могут сделать непригодным использование полуэмпирической мо-

дели. Этим можно объяснить разброс параметров в константах таких реакций [73—74].

Ряд исследователей используют другой вид полуэмпирических моделей, основанных на данных по пиролизу индивидуальных углеводородов при не слишком высоких степенях превращений. Так, для этана можно записать:



Аналогичные уравнения можно записать для всех исходных углеводородов и продуктов реакции, подвергающихся в значительной степени вторичным реакциям. Подобные модели чаще используют для описания пиролиза жидких углеводородов [80—82]. Например, в работе [80] предложены стехиометрические уравнения для состава продуктов пиролиза некоторых углеводородов при 700°C и низких степенях превращения. В этой же работе показано, что состав продуктов пиролиза индивидуальных углеводородов зависит от количественного соотношения их в смеси. То же относится и к скоростям распада веществ в смеси. Известно, что при пиролизе углеводородов наблюдается самоннгибирование, что проявляется в уменьшении констант скорости их распада с ростом степени превращения углеводородов [83]. Это связано с появлением в реакционной смеси олефинов. Интенсивность торможения определяется строением олефинов и их количеством, которые зависят от состава и количества исходных углеводородов. Таким образом, для каждой смеси необходимо в рамках полуэмпирических моделей экспериментально находить скорости распада.

Наиболее теоретически обоснованными являются модели пиролиза углеводородов, базирующиеся на истинном механизме протекания процесса с участием свободных радикалов (свободно-радикальные модели). Они имеют ряд преимуществ перед ранее рассмотренными:

- 1) константы скоростей элементарных реакций остаются неизменными вне зависимости от состава пиролизуемого сырья;
- 2) существует обширная литература по численным значениям аррениусовых параметров констант скоростей элементарных реакций (хотя иногда их значения по данным разных исследователей различны, тем не менее существуют методы их оценки и проверки); кроме того, существуют различные способы расчета аррениусовских параметров для элементарных реакций [56, 60—64, 84];
- 3) разработанную для одного углеводорода модель с небольшими добавлениями можно использовать для более легкого углеводорода и целиком включить в состав модели для более тяжелого;
- 4) для процессов пиролиза с гомогенными добавками модель полностью сохраняется и требует только введения дополнительных реакций с инициатором;
- 5) модель для термического пиролиза углеводородов, по-

видимому, сохранится и для каталитического пиролиза, поскольку состав продуктов в обоих случаях при одинаковых степенях превращений близок, необходимо только введение дополнительных реакций инициирования.

К недостаткам свободно-радикальных моделей можно отнести возникающую в отдельных случаях неопределенность в выборе численных значений параметров констант скоростей и сложности интегрирования системы дифференциальных уравнений, описывающей изменение концентрации молекулярных и радикальных компонентов. Поскольку имеет место большая разница в величинах констант скоростей и концентраций молекулярных веществ и свободных радикалов, система с математической точки зрения становится «жесткой» [85—86]. Однако существуют различные численные методы решения подобных систем с помощью ЭВМ [87—90].

Известно достаточно большое число работ, использовавших свободно-радикальные модели для расчета состава продуктов пиролиза углеводородов [58, 59, 90, 91, 93]. Число реакций, учитываемых в этих моделях, колеблется от 36 до 500. Одним из вариантов свободно-радикальной модели является подход с использованием относительных констант элементарных реакций и ключевых компонентов [94, 95]. Он основывается на том, что распад углеводородов в смеси происходит при взаимодействии со всеми радикалами. Скорость распада каждого углеводорода будет зависеть только от его термохимических и термодинамических свойств. Приняв один углеводород за ключевой, скорости распада всех других углеводородов можно отнести к скорости распада этого углеводорода. Полученные таким образом относительные скорости не должны изменяться при изменении условий пиролиза и состава пиролизуемой смеси. Для ключевых компонентов необходимо знать истинные значения констант элементарных реакций. Предлагаемый подход достаточно строг в условиях длинноцепного механизма, т. е. когда распадом углеводородов за счет реакций инициирования можно пренебречь. При низких температурах это допущение выполняется. Для температур $> 700^\circ\text{C}$ исчезновение углеводородов за счет реакций инициирования необходимо учитывать. Кроме того, поскольку модель оперирует относительными константами, она предполагает независимость их от температуры.

В последние годы появился ряд публикаций о программе SPIRO, моделирующей процессы распада углеводородов в пиролизе [97, 98]. Полная кинетическая модель этой программы включает 2000 реакций радикально-цепного механизма термического распада углеводородов. При расчете змеевиков с целью ускорения счета ряд радикальных реакций для одинаковых реагентов объединен в одну на основе линейной их комбинации и число их сокращено до 500. В них участвует 86 молекулярных веществ до C_{25} и 18 радикалов, ведущих про-

исключение цепей. По мнению авторов, это не приводит к существенной потере точности по сравнению с полной схемой.

Сотрудниками ВНИИОС разработана и используется для различного рода расчетов аналогичная, хотя и несколько упрощенная, модель пиролиза углеводородов «Терасуг». Модель включает ≈ 650 реакций и 77 молекулярных веществ и 72 радикала (некоторые из этих реакций даны в Приложении 1). В этом говоря, для каждого взаимодействия должны быть заданы прямая и обратная реакции. Однако, когда константа равновесия сильно сдвинута вправо, обратную реакцию в модель не включали. Некоторые значения аррениусовских параметров элементарных реакций были взяты из литературы [56, 57, 59, 93, 96], другие — рассчитаны с помощью полуэмпирических методов [56, 60, 84, 100], а для части обратных реакций — на основе термодинамических данных и параметров прямой реакции. Некоторые параметры были получены при расчете по модели и сравнении их с экспериментальными данными. Метод решения системы дифференциальных уравнений, описывающей изменение концентрации каждого компонента, приведен в работе [90]. Вычисление по рекуррентному соотношению ведется вначале для радикалов в порядке уменьшения их активности ($\text{H}\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, $\text{HO}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$ и т. д.), а затем для молекулярных веществ. Метод был проверен на «жесткой» системе из трех уравнений [99]. Максимальное расхождение с точным решением не превышало 2% при шаге интегрирования 0,002 с и конечном времени 1 с. Ошибки при определении выходов продуктов пиролиза редко бывают меньше 3—5% (отн.) по основным компонентам.

Состав веществ, входящих в модель, определяется целью, для которой эта модель создается. Это может быть уточнение маршрутов реакций на основе экспериментальных данных, вычисление констант отдельных реакций и т. д. Кинетическая модель пиролиза углеводородов «Терасуг» является частью программы для расчета печей, пиролизующих различные виды сырья, и предназначена для определения состава продуктов пиролиза. Для газообразных углеводородов до C_4 включительно все компоненты введены в нее индивидуально. Для бензиновых фракций уже нецелесообразно использовать полный компонентный состав, поскольку содержание многих соединений не превышает 1%. Поэтому углеводороды с близкими по составу выходами продуктов пиролиза, объединены в группы, которые даны в модели как псевдокомпоненты. Так, n -алканы представлены углеводородами C_5 , C_6 , C_7 и C_8 ; более тяжелые углеводороды включены в C_8 . Алканы изостроения представлены 2-метилбутаном, 2- и 3-метилпентанами, 2- и 3-метилгексанами. Монометилзамещенные углеводороды C_8 и более тяжелые включены в метилгексаны. Нафтены представлены циклопентаном, метилциклогексаном и диметилциклогексаном, в который включен этилциклогексан и более тяжелые нафтены, :

ароматические углеводороды сырья — бензолом, толуолом, этилбензолом и ксилолами. Из продуктов пиролиза включены три ациклических олефина C_5 , диен C_5H_8 , циклопентен и циклопентадиен, три олефина C_6 , диены C_6H_{10} , циклогексен и циклогексадиен, олефин C_7 , стирол и тяжелые ароматические углеводороды, описанные как C_{14} .

Газойлевые фракции содержат значительно больше индивидуальных веществ, чем бензиновые. Их покомпонентный состав очень сложен, поэтому газойли целесообразно характеризовать более крупными группами. Обычно для этого используют структурно-групповой состав [101, 102]: n -алканы, смесь алканов изостроения и нафтенов, моно-, би- и трициклические ароматические углеводороды. Применяя методы спектроскопии и зная среднюю молекулярную массу фракции, можно построить для нее среднюю молекулу [103, 105]. Сумма этих псевдосоединений должна характеризовать газойлевую фракцию в качестве сырья пиролиза. Средние молекулы используют в кинетической модели. Так, для характеристики газойлей в модели «Терасуг» использованы n -алканы C_{10} , C_{13} и C_{17} , алканы изостроения C_{14} и C_{17} , производные циклогексана, тетралина, декалина, нафталина и трициклические соединения.

Проверка и корректировка модели проводилась по данным, полученным на лабораторных, опытно-промышленных и промышленных установках как самими авторами, так и другими исследователями (здесь будут изложены результаты лабораторных исследований, поскольку пиролиз различных видов сырья в промышленных печах рассмотрен в гл. 3). Данные по пиролизу газообразных углеводородов представлены в табл. 3. По данным разных авторов, скорость пиролиза в значительной степени колеблется, в то время как состав продуктов при одинаковой степени превращения достаточно близок или даже одинаков, несмотря на различные условия пиролиза [104, 107, 109—113].

Для расчета начального состава продуктов распада (при степенях превращений, не превышающих 15—20%) алканов можно воспользоваться теорией Райса [29, 30], которая дает удовлетворительное согласование с экспериментом. С увеличением степени превращения начинают играть роль вторичные реакции, т. е. реакции превращения первоначально образовавшихся продуктов и, в частности, олефинов. Данные по пиролизу алканов C_6 — C_9 и их смесей имеются в работах [74, 80, 108, 116—120]; они могут быть использованы при сравнении расчетов с экспериментом.

Результаты расчетов по модели при пиролизе индивидуальных углеводородов C_2 — C_7 и их сравнение с экспериментальными данными приведены в табл. 4—6. Как следует из таблиц, расчетные выходы продуктов в основном удовлетворительно согласуются с экспериментом, хотя в отдельных случаях наблюдаются значительные отклонения.

Таблица 3. Условия пиролиза газообразных углеводородов и выход продуктов

Показатель	Сырье пиролиза и источник информации									
	этан [106]		пропан [107]		н-бутан [108]		изо-бутан [113]			
Температура, °C	760	790	820	685—753	743—802	802—827	602—696	650—802	640—811	700
Время, с	0,9	1,25	1,2	0,2—1,6	0,2—1,6	0,25—0,6	—	—	—	—
Молярное соотношение пар:сырье	1,66	1,66	1,66	0	0	0	0	0	0	0
Степень превращения, %	32	49	68	30	70	94	30	70	94	90
Выход, моль на 100 моль сырья:										
H ₂	28,6	43,0	59,2	13,1	26,8	37,8	5,9	19,0	30,3	14,7
CH ₄	2,8	7,5	16,0	16,0	44,5	71,4	19,4	46,7	74,5	25,8
C ₂ H ₆	29,2	43,0	54,1	15,7	43,8	84,4	18,2	56,4	86,0	39,4
C ₃ H ₈	68,4	56,7	32,0	1,3	3,6	5,2	4,1	7,2	8,5	27,4
C ₄ H ₁₀	0,6	1,0	1,3	12,6	19,7	9,8	17,0	28,2	23,4	0,3
C ₄ H ₈	0,1	0,1	0,14	70,0	30,0	6,0	0,3	0,7	0,7	27,2
C ₅ H ₁₂	0,4	0,8	1,3	0,1	1,2	2,4	0,2	1,4	1,7	30,3
ΣC ₆ H ₁₄	—	—	—	0,3	1,1	0,9	0,8	2,2	1,8	0,1
н-C ₆ H ₁₄	—	—	—	0,03	0,64	0,01	70	30	6,0	0,53
из-C ₆ H ₁₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,9
ΣC ₇₊	0,2	0,4	0,7	0,2	0,8	2,4	0,1	8,6	1,5	13,4
										20,7
										16,7
										—
										—
										70
										30
										10
										0,7
										2,0
										3,7

Таблица 4. Экспериментальные и расчетные выходы основных продуктов пиролиза газообразных углеводородов при различных степенях превращения исходного углеводорода (в %)*

Продукт	Этан [114]		Пропан [73]		н-Бутан [76]		изо-Бутан [76]	
	х=40%	х=60%	х=60%	х=90%	х=60%	х=94%	х=60%	х=90%
H ₂	2,7/2,43	3,75/3,68	1,27/0,97	1,9/1,36	0,30/0,56	0,65/1,0	0,7/0,73	1,05/0,87
CH ₄	1,5/2,07	4,1/4,8	13,2/12,7	24,4/22,56	11,5/10,07	20,5/19,8	14,3/11,50	25,0/21,82
C ₂ H ₂	—/0,13	—/0,27	0,1/0,08	0,55/0,39	—/0,05	—/0,21	—/0,02	—/0,15
C ₂ H ₄	35,0/33,54	49,5/47,2	21,5/20,45	33,5/33,14	18,0/20,78	36,3/35,39	3,0/4,6	10,5/11,36
C ₂ H ₆	60,0/60,0	40,0/40,0	—/4,15	—/6,24	4,4/3,04	5,4/5,0	—/1,4	—/2,85
C ₃ H ₄	0,55/0,73	1,3/1,36	18,0/17,5	14,0/14,15	19,0/19,32	18,0/18,8	17,3/15,91	21,5/18,18
C ₃ H ₆	—/0,12	—/0,14	40,0/40,0	10,0/10,0	—/0,45	—/0,48	—/0,04	—/0,08
C ₄ H ₆	0,42/0,51	1,17/1,15	0,8/0,62	2,3/2,11	0,6/0,69	2,7/1,96	0,01/0,11	0,75/0,52
изо-C ₄ H ₆	—/—	—/—	0,8 / 0,06 1,35	0,5 / 0,03 1,03	—/0,07	—/0,14	20,0/22,81	17,0/20,63
1- и 2-C ₄ H ₆	—/0,35	—/0,29			—/3,38	—/2,3	—/1,23	—/—
изо-C ₄ H ₁₀	—/—	—/—	—/0,05	—/0,01	—/0,03	—/0,02	40,0/40,0	10,0/10,0
н-C ₄ H ₁₀	—/0,16	—/0,07	—/0,06	—/0,02	40,0/40,0	6,0/6,0	—/0,28	—/—
ΣC ₄ +	0,55/0,81	1,9/3,26	1,3/1,65	6,5/8,4	5,3/1,12	13,6/9,18	7,0/0,71	12,5/6,14

* В числителе — экспериментальный выход, в знаменателе — расчетный.

Таблица 5. Экспериментальные и расчетные выходы продуктов пиролиза углеводородов C₄—C₅ при различных степенях превращения (х)*

Продукт	Бутен-2 х=10% [82]	Бутен-1** х=10% [82]	н-Пентан х=75% [81]	2-Метилбутан х=80% [82]	Пентен-1 х=60% [82]	Пентен-2*** х=35% [82]	3-Метилбутен-1 х=10% [82]
H ₂	8,9/9,4	4,2/4,0	48,0/66,0	23/28	12/4	18/7	21/4
CH ₄	28,0/42,0	28,0/34,0	45,0/62,0	82/85	26,5/15	36/53	41/34
C ₂ H ₂	1,5/4,5	28,0/23	120,0/120,0	37/38	51/81	22/17	8/12
C ₂ H ₄	0,6/—	1,2/2,0	11,7/6,0	7,7/6,0	6/13	5,2/6	2,2/—
C ₂ H ₆	30,0/41,0	45,0/38,0	32,0/41,0	30/30	33/44	17/11	9,2/12
C ₄ H ₆	35,0/50,0	28,0/35,0	2,7/—	4,2/4	32/26	30/48	15/—
1-C ₄ H ₆	28,5/—	—	8,2/9,0	5,3/2	16/15	15/10	6,5/—
2-C ₄ H ₆	—	4,0/10,0	0,14/—	17,5/7	0,25/—	2,9/5	8,6/36
изо-C ₄ H ₆ **	1,5/—	3,6/—	0,17/—	24/18	1,0/—	2,0/—	10,0/—
C ₄ H ₈	—	0,1/—	0,43/—	0,14/—	6,7/5,0	25,5/16	47/37

* В числителе расчетный выход, в знаменателе — экспериментальный, моль на 100 моль превращенного сырья.
 ** Выход C₄H₆ равен 3,3/1,6.
 *** Выход 1-C₄H₆ равен 1,7/4,0.

Таблица 6. Сравнительная характеристика выходов продуктов пиролиза углеводородов C_6-C_7 при различных степенях конверсии (χ)^{*}

Продукт	n-Гексан $\chi=75\%$ [81]	2-Метил- пентан $\chi=60\%$ [82]	Гексан-1 ^{***} $\chi=65\%$ [81]	Гексан-2 $\chi=60\%$ [82]	n-Геп- тан ^{****} $\chi=80\%$ [81]	2-Метилгек- сан ^{****} $\chi=75\%$ [82]
H_2	34,7/30	43,5/45	7,1/4,4	17/6	50/37	36/35
CH_4	76/74	65/62	17/25,1	31/18	62/70	83/85
C_2H_4	112/114	57,7/57	83/70,1	72/76	147/140	78/80
C_2H_6	4,5/12	5,1/10	2,6/3,5	4,3/6	6,0/20	8,5/10
C_3H_6	50/55	58/60	43/60,7	32/14	36/55	60/55
C_3H_8	6,3/10	5,1/6	18,7/24,2	32/48	8,6/7	7/6
$1-C_4H_{10}$	13,8/8	4,1/—	39/16,7	16,5/10	11,4/12	9,5/9
$2-C_4H_{10}$	0,4/—	0,7/—	0,4/0,7	0,5/5	0,2/—	1,8/—
изо- C_4H_{10}	0,5/—	20/23	0,7/—	0,7/—	0,3/—	16/23
$1-C_5H_{12}$	2,1/2	0,75/1	2,4/5,3	3,5/4	6,0/1,5	—/—
$2-C_5H_{12}$	—/—	9,0/3,5	—/0,7	0,3/—	—/—	0,1/—
изо- C_5H_{12}	—/—	2,2/1	0,2/1,7	0,4/5	—/—	3,1/1
C_6H_6	1,3/—	4,3/—	1,8/1,1	15/17	1,8/—	6,6/—
цикло- C_6H_6	0,7/—	—/—	0,6/1,0	—/—	0,2/—	1,6/—

* В числителе — расчетный выход, в знаменателе — экспериментальный, моль на 100 моль превращенного сырья. Порядок цифр сохранен по первоисточникам.

** Выход C_6H_{12} — 1,7/3,2.

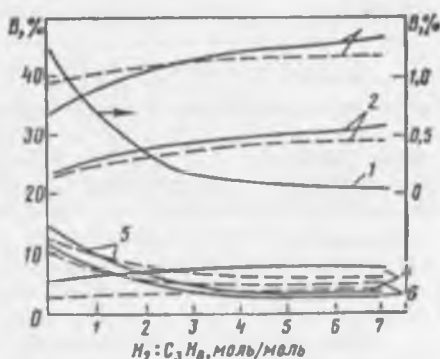
*** Выход $1-C_6H_{12}$ — 0,9/0,4.

**** Выход $1-C_6H_{12}$ — 1,4/0,5, $2-C_6H_{12}$ — 1,0/0,5, изо- C_6H_{12} — 0,7/0,5.

Используя истинный механизм процессов пиролиза, можно проводить математическое моделирование иницирований различного рода, а также оценивать выходы продуктов и степени превращения углеводородов при их совместном пиролизе в любых соотношениях. Так, известны исследования и предложения по промышленной реализации пиролиза углеводородов в присутствии водорода [78, 122, 123]. При этом в результате пиролиза различных видов сырья выходы метана, этилена и этана увеличиваются, а выходы пропилена, бутенов и бутадие-на-1,3 уменьшаются. Образование водорода из пиролизуемых углеводородов резко уменьшается, а при некоторых режимах часть добавленного водорода включается в образующиеся углеводороды. Результаты моделирования пиролиза пропана с водородом, а также экспериментальные зависимости показаны на рис. 2. Для пропана разбавление водородом изменялось от 0 до 7 моль на 1 моль сырья, приведенные на рис. 2 результаты соответствуют 90%-й степени превращения пропана. В основном согласование расчетов с экспериментом хорошее. Наибольшая разница имеет место по водороду, однако, необходимо учесть, что в эксперименте выход водорода вычисляли по балансу. Экспериментальный выход этилена — 39% при пиролизе пропана без водорода, по-видимому, завышен (см. табл. 4).

Аналогичное согласование с экспериментом было получено при расчете состава продуктов пиролиза бензина в присутствии

Рис. 2. Зависимость выходов В основных продуктов пиролиза пропана от отношения водорода к пропану в исходной смеси: 1 — H_2 ; 2 — CH_4 ; 3 — C_2H_4 ; 4 — C_2H_6 ; 5 — C_3H_6 ; 6 — HCN ; — расчет; — эксперимент



водорода [121]. В эксперименте, однако, не отмечалось уменьшения выхода пропилена с увеличением подачи водорода, что противоречит данным других исследований и ходу этой зависимости при пиролизе пропана.

Известен инициирующий эффект добавки этана к более тяжелым углеводородам. При этом распад последних ускоряется, а распад этана — замедляется [124, 125]. В табл. 7 приведены результаты расчетов раздельного и совместного пиролиза *n*-гексана и этана при одинаковых исходных мольных концентрациях углеводородов. Действительно, для этана время достижения заданной конверсии в смеси увеличилось с 0,08 до 0,316 с, а для гексана сократилось с 0,413 с до той же величины.

В работах Ю. П. Ямпольского [126—129] кинетическими методами были найдены концентрации радикалов при пиролизе углеводородов. В результате моделирования на ЭВМ эти же величины были получены расчетным путем. В табл. 8 приведены расчетные и экспериментальные концентрации. Согласование между ними достаточно хорошее, что служит подтверждением адекватности модели реальным процессам. Модель, описывающая пиролиз углеводородов на уровне элементарных реакций, позволяет оценить различного рода инициирования непосредственным впрыском радикалов, например введением частично диссоциированного водорода или металлорганических соединений.

Таблица 7. Данные по раздельному и совместному пиролизу углеводородов при 750 °С и 0,15 МПа

Показатель	Этан	<i>n</i> -Гексан	Этан/ <i>n</i> -гексан (1 : 1)
Время, с	0,08	0,413	0,316
Степень превращения, %	5,2	65,2	5,2/65,2
Выход продуктов, %:			
CH_4	0,12	8,03	6,44
C_2H_4	4,80	22,78	18,83
C_2H_6	94,80	0,83	23,29
C_3H_6	0,01	17,55	13,29

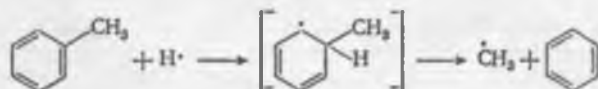
Таблица 8. Концентрация радикалов при пиролизе углеводородов*

Радикал	Этан, 710 °С, 13 кПа [126]	н-Бутан, 727 °С, 6,5 кПа [127]	изо-Бутан, 780 °С, 7,1 кПа, [128]	н-Гексан, 810 °С, 13 кПа, [129]
H [•]	3/10	5÷10/6,4	30/142	1÷4/0,7
CH ₃ [•]	10/14	800÷1250/370	3500/6000	120/180
C ₂ H ₅ [•]	19/76	1000/33	—	200/50
изо-C ₄ H ₉ [•]	—	—	0,1÷1,0/0,8	—

* Числитель — экспериментальные данные, знаменатель — расчетные, 10¹¹ молекул/см³.

При разработке кинетических моделей пиролиза углеводородов имеют место принципиальные ограничения и необходимые допущения. Так, в реакциях замещения чаще всего образуется несколько изомерных радикалов. Их количественное соотношение зависит от прочности С—Н-связи в исходном углеводороде и вероятности изомеризации. Это позволяет рассчитать состав первичных продуктов, полагая, что из углеводорода образовался только один радикал, который распадается по различным маршрутам. В реакциях присоединения радикалов к олефинам получают те же радикалы, что и в реакциях замещения алканов, но уже не все изомеры, а только два — со свободной валентностью при атомах углерода, соединенных двойной связью. Необходимость включения реакций изомеризации этих радикалов может быть установлена только путем сравнения разных вариантов расчета со специально проведенными экспериментами.

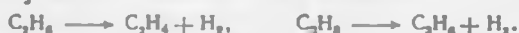
Для реакций рекомбинации приходится учитывать не все возможные реакции, а только те, в результате которых образуются компоненты, включенные в модель. Если дальнейшее превращение их не учитывается, следует принимать заниженные константы скорости реакции рекомбинации радикалов. Для некоторых, технически важных продуктов пиролиза в настоящее время механизм их образования не установлен окончательно (например, для ароматических углеводородов, циклопентадиена и др.). Поэтому приходится включать в модель такие реакции, которые фактически не являются элементарными. Например, реакция



рассматривается как протекающая без образования промежуточного радикала.

В ряде моделей пиролиза наряду с радикальными элементарными реакциями включены молекулярные неэлементарные, что теоретически не обосновано. Так, в модели SPIRO наряду

с радикальным распадом этана и пропана записаны следующие реакции [97]:



По-видимому, это сделано для лучшей сходимости экспериментов с расчетами.

Несмотря на определенные трудности в разработке моделей пиролиза, базирующихся на элементарных реакциях, они остаются самыми обоснованными и обладают наибольшей предсказательной силой. С углублением знаний о механизмах процессов пиролиза и расширением использования вычислительной техники, увеличением быстродействия и объема памяти электронно-вычислительных машин роль таких моделей будет возрастать.

Глава 3

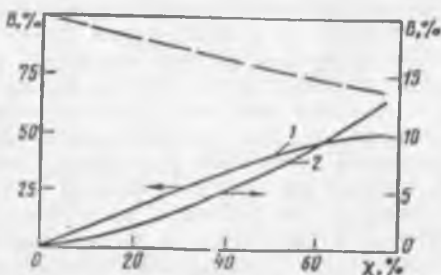
ПИРОЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ

ГАЗООБРАЗНОЕ СЫРЬЕ

Газообразное сырье — этан, пропан, *n*-бутан и их смеси — является наилучшим сырьем с точки зрения получения максимальных выходов этилена и пропилена. Как уже отмечалось выше, состав продуктов пиролиза этого сырья зависит от глубины конверсии (степени превращения), которая в промышленной практике определяется конкретными условиями производства: необходимостью выработки заданного объема продуктов, загруженностью узла компримирования и системы газоразделения, энергетическими затратами и др. Ниже рассмотрено изменение некоторых показателей при пиролизе этана, так как на практике степень его превращения колеблется в широких пределах.

На рис. 3 показаны зависимости выходов этилена и метановодородной фракции, а также селективности по этилену (отношение выхода этилена к степени превращения этана) от степени превращения этана для печей одного типа. В промышленности степень превращения этана ко-

Рис. 3. Зависимость выхода *В* этилена (1) и метановодородной фракции (2) от степени превращения этана χ . Пунктирная прямая — селективность по этилену



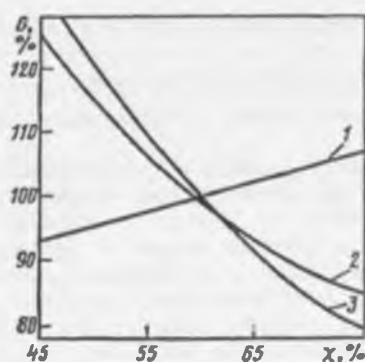


Рис. 4. Зависимость относительного расхода сырья (1), нагрузки на компрессор (2) и на пиролизные печи (3) от степени превращения этана χ

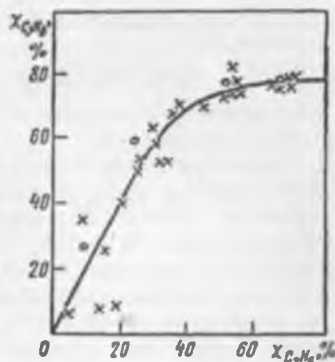


Рис. 5. Зависимость степени превращения пропилена $\chi_{C_3H_6}$ от степени превращения этана $\chi_{C_2H_6}$:
 $\times$ — экспериментальные данные, $\circ$ — расчет по модели

леблется от 0,53 до 0,73. С ее увеличением селективность падает, так как выход побочных продуктов растет быстрее, чем выход этилена. Следовательно, требуется больше сырья для получения заданного количества этилена. С уменьшением степени превращения возрастает доля возвращаемого на пиролиз этана, требуется большее число печей, увеличивается нагрузка на компрессор и систему газоразделения. На рис. 4 показано изменение расхода сырья, нагрузки на компрессор и печи пиролиза в зависимости от степени превращения. За базовый был взят режим при 60%-м превращении этана за проход. Как видно из рисунка, с уменьшением конверсии до 50% расход сырья сокращается на 4,7%, а нагрузка на компримирование возрастает на 14% относительно базового режима. Необходимое количество печей или их производительность при этом возрастает на 20%.

При пиролизе любого сырья непревращенный этан всегда возвращается в процесс. И в этом случае степень его превращения может определяться конкретными условиями. Так, при пиролизе бензина в режиме средней жесткости, когда необходимо обеспечить значительный выход пропилена, а компримирование является «узким местом» целесообразно повысить степень превращения этана, чтобы за счет снижения возврата его на пиролиз увеличить расход бензина.

В табл. 9 даны выходы продуктов пиролиза этана в промышленных печах при различных степенях его превращения. Как следует из данных таблицы, с увеличением степени превращения выход водорода меняется незначительно. То же относится и к пропилену, в то же время выход метана резко увеличивается. Выход жидких продуктов из этана составляет

2—3%: большая часть из них представляет собой ароматические углеводороды: бензол — 1,3%, толуол — 0,2%, углеводороды C_8 — C_9 — 0,6% и тяжелая смола — 0,3%.

Резко отличный состав продуктов получается при пиролизе этана в печах Millisecond. Здесь при времени пребывания в змеевике $\approx 0,07$ с и температуре 900°C, а также за счет низкой конверсии этана образуется мало метана, пропилена и жидких продуктов пиролиза, что обеспечивает высокую селективность процесса.

В настоящее время с целью улучшения технико-экономических показателей процесса на пиролиз совместно с этаном возвращаются и другие потоки (рецикл), содержащие также олефины [130], в частности пропилен. На установках с абсорбционным газоразделением этан-рецикл всегда содержит некоторое количество пропилена. Исследования пиролиза такого сырья, показали, что содержание пропилена в пирогазе практически не зависит от исходной концентрации в сырье, и в смеси с этаном он быстро конвертируется. На рис. 5 показано изменение степени превращения пропилена, содержание которого в исходном сырье составляло 7,2—9,8%, от степени превращения этана. При 50%-й конверсии этана выход пропилена составляет 1,5—2,0%, т. е. соответствует величине, кото-

Таблица 9. Условия процесса и выход продуктов при пиролизе этана в промышленных печах различного типа

Показатель	Тип змеевика печи				
	вертикальный [74]	горизонтальный*	вертикальный*	горизонтальный*	«Миллсеконд» [277]
Температура в змеевике, °C:					
вход	680	670	640	600	—
выход	835	830	835	845	900
Разбавление паром, %	40	30	40	30	—
Время реакции, с	—	—	0,85	1,80	0,07
Степень превращения этана, %	60,0	63,2	67,4	78,5	53,0
Выход, %:					
H_2	3,71	4,18	4,42	5,72	3,30
CH_4	3,35	5,60	7,36**	9,66	2,70
C_2H_2	0,20	—	0,50	0,94	0,70
C_2H_4	48,68	48,90	48,30	54,80	43,10
C_2H_6	39,27	36,40	32,20	21,30	47,00
C_3H_6	1,09	1,47	1,48	1,57	0,70
C_3H_8	0,21	0,14	0,14	0,13	0,10
C_4H_8	1,12	0,88	1,74	2,06	0,20
C_4H_{10}	0,21	0,14	0,60	0,12	1,00
C_5H_{10}	0,30	0,20	0,18	0,12	0,70
C_6+	1,60	1,96	3,00	3,70	0,40

* Данные авторов.

** Содержание метана в сырье $\approx 1,0\%$.

Таблица 10. Условия процесса и выход продуктов при пиролизе пропана и *n*-бутана в промышленных печах

Показатель	Источник информации				
	[133]	[132]	[134]	[135]	[136]
	Пропан			<i>n</i> -Бутан	
Температура в змеевике, °C:					
вход	565	600	650	—	—
выход	832	850	793	840	850
Разбавление паром, %	50	30	40	40	—
Время реакции, с	0,90	0,96	1,07	0,70	—
Степень превращения, %	85	89	89	95	98
Выход, %:					
H ₂	1,1	1,4	0,6	1,2	0,8
CH ₄	22,3	23,9	18,9	20,4	29,4
C ₂ H ₂	0,3	0,5	0,2	0,6	0,3
C ₂ H ₄	30,5	33,5	27,0	31,0	32,1
C ₂ H ₆	5,3	4,6	6,9	4,0	7,1
C ₃ H ₄	0,2	0,2	0,3	0,4	—
C ₃ H ₆	17,9	14,3	21,9	15,0	12,8
C ₃ H ₈	14,0	10,6	0,9	0,4	0,9
C ₄ H ₆	1,9	2,3	2,2	3,5	2,0
C ₄ H ₈	1,4	1,0	2,5	5,0	1,2
C ₄ H ₁₀	0,2	0,1	11,2	5,0	1,2
C ₄ +	4,9	7,1	7,2	9,1	12,2

рая получается при пиролизе чистого этана. В табл. 10 приведены выходы продуктов при пиролизе пропана и *n*-бутана.

Подаваемый на пиролиз пропан обычно имеет концентрацию 99% и в качестве примесей в нем присутствуют этан и бутан. В промышленных условиях степень превращения пропана достигает 85—90%. По сравнению с этаном выход этилена при пиролизе пропана в 2 раза ниже в расчете на полную конверсию сырья. Однако пропан дает высокий выход пропилена, который при невысоких степенях превращения может составлять 18—19%, а с учетом рецикла — до 23%. При высоких степенях превращения пропана наблюдается следующее распределение жидких продуктов пиролиза (в %): $\Sigma C_3 \approx 1,2$, бензол — 2,8, толуол — 0,7, ароматические углеводороды C_6 — 0,7, неароматические углеводороды C_6 — $C_9 \approx 1,3$ и тяжелая смола $\approx 0,4$.

Технический бутан, поступающий на пиролиз, содержит 92—96% *n*-бутана. Основные примеси в нем — *изо*-бутан и пропан; первая из них является нежелательной, поскольку выход этилена из нее весьма низок. Выходы этилена и пропилена из *n*-бутана почти такие же, как из пропана, а жидких продуктов получается на 2—3% больше.

В последние годы в мировом производстве этилена наблюдается тенденция использовать в качестве сырья сжиженные углеводородные газы [131]. При этом возникают проблемы

совместного пиролиза различных углеводородов — сырья и потоков рецикла. Мнения исследователей расходятся. Так, Г. Фромент с сотр. [74, 110, 114] считает, что выход этилена при совместном пиролизе этана и пропана, этана и бутана, а также пропана и бутана падает по сравнению с теми процессами, когда углеводороды пиролизуются отдельно до той же степени превращения. По мнению А. Мола [132], совместный пиролиз этана с пропаном способствует увеличению выхода этилена на 1,5% по сравнению с раздельным пиролизом этих углеводородов. Используя программу «Терасуг», авторами проведены расчеты совместного и раздельного пиролиза этана с пропаном при их различных содержаниях в смеси. В табл. 11 приведены результаты расчетов (для сравнения даны результаты расчетов раздельного пиролиза этих углеводородов при тех же степенях их превращения, как и при совместном пиролизе). Было учтено, что при раздельном пиролизе из пропана образуется этан, который должен быть полностью превращен, а продукты его пиролиза суммируются с продуктами пиролиза пропана. Расчеты показывают, что выход этилена при совместном пиролизе выше, чем при раздельном только при содержаниях этана в смеси более 70%; разница может достигать 2—3% (отн.). Однако при любых соотношениях углеводородов в смеси при совместном пиролизе выход пропилена ниже, а метана выше, чем их выход при раздельном пиролизе. Кроме того, при пиролизе этана вместе с другими углеводородами степень превращения C_2H_6 невысока, что приводит к повышенной нагрузке на компрессор и систему газоразделения.

Таблица 11. Результаты процесса совместного и раздельного пиролиза этана и пропана

Показатель	Состав исходной смеси					
	25% C_2H_6 +75% C_3H_8		50% C_2H_6 +50% C_3H_8		75% C_2H_6 +25% C_3H_8	
	сов-мест-ный	раздельный*	сов-мест-ный	раздельный*	сов-мест-ный	раздельный*
Выход продуктов, %:						
H_2	1,66	1,51/1,72	1,93	1,89/2,03	2,30	2,38/2,44
CH_4	15,43	14,52/14,73	11,71	10,52/10,71	7,63	6,19/6,27
C_2H_4	30,56	27,90/30,70	31,89	30,14/32,06	33,74	32,88/32,96
C_3H_6	18,36	21,85/18,36	31,07	32,43/31,07	42,89	43,87/42,89
C_2H_2	12,33	12,61/12,65	8,26	8,83/8,85	4,63	5,08/5,10
C_3H_2	13,03	13,03/13,03	8,72	8,72/8,72	4,60	4,60/4,60
Степень превращения, %:						
этана		26,6		37,9		43,0
пропана		82,6		82,6		82,6
Выход C_2H_4 из C_3H_8 , %	из —	3,55/—	—	2,36/—	—	1,07/—

* В знаменателе приведены значения показателей с учетом полного превращения этана, образующегося из пропана при раздельном пиролизе.

Таблица 12. Условия процесса и выход продуктов при пиролизе смешанного газообразного сырья в промышленных печах

Показатель	Источник информации					
	[134]	[*]	[137]	[138]	[*]	[*]
Температура в змеевике, °C:						
вход	650	640	—	—	550	—
выход	849	820	870	807	830	820
Разбавление па- ром, %	30	25	30	45	30	50
Состав, %**						
H ₂	—/2,9	—/2,4	—/1,9	—/1,0	—/0,9	—/1,23
CH ₄	0,3/11,9	10,9/22,0	—/20,5	—/18,4	—/22,1	—/18,0
C ₂ H ₂	—/0,5	—/0,3	—/0,4	—/0,3	—/0,3	—/0,37
C ₂ H ₄	—/46,2	0,3/29,1	—/39,8	0,2/27,0	—/30,6	0,6/27,9
C ₂ H ₆	69,2/27,5	61,0/35,0	30/12,9	3,6/5,3	1,4/7,2	5,9/7,3
C ₃ H ₄	—/0,15	—	—/0,5	—	—	—
C ₃ H ₆	0,5/4,1	0,3/4,8	—/10,3	23,7/22,6	—/13,4	2,6/13,6
C ₃ H ₈	29,0/1,7	27,5/1,8	70/5,0	72,4/13,4	66,9/8,1	9,5/2,3
C ₄ H ₈	1,0/2,1	—/1,4	—/1,5	—	—/1,4	0,7/2,4
C ₄ H ₁₀	—/0,6	—/0,1	—	—/1,0	—/1,3	1,4/4,1
n-C ₄ H ₁₀	—/0,10	—/0,1	—/1,0	0,1/—	26,9/0,6	35,1/
изо-C ₄ H ₁₀					4,0/—	9,2/14,2
C ₅ +	—/2,3	—/3,0	—/6,1	—/11,2	0,8/10,0	34,9/18,4

* По данным авторов. ** В числителе — на входе в змеевик, в знаменателе — на выходе из змеевика.

На ряде производств пиролизу подвергается нефтезаводская этановая фракция, в которой содержится до 11% метана и 10—30% пропана. Состав продуктов пиролиза такого сырья представлен в табл. 12. Условно к газовому сырью может быть отнесена пропан-бутан-пентановая фракция, поскольку в ней содержится >70% углеводородов C₃—C₄ (в этой же таблице дан состав продуктов ее пиролиза).

БЕНЗИНОВЫЕ ФРАКЦИИ

В настоящее время наиболее широко в качестве сырья пиролиза используют бензиновые фракции. Обычно это — широкая бензиновая фракция, выкипающая в интервале температур 40—165°C.

Как известно, жидкое углеводородное сырье характеризуется фракционным, групповым углеводородным и компонентным составом. В бензиновых фракциях содержится до 200 компонентов, часть из которых не всегда удается идентифицировать методом газожидкостной хроматографии из-за малой их концентрации. Примерно 95% присутствующих в бензине компонентов удастся идентифицировать. На их долю приходится 40—60 индивидуальных веществ. В Приложении 2 даны компонентные составы бензинов; они были определены с помощью

стеклянной капиллярной колонки с фазой OV-101, длиной 100 м и эффективностью 160—180 тыс. теоретических тарелок. Поскольку такая подробная информация о составе бензиновых фракций не всегда доступна, чаще используют анализ, дающий распределение алканов нормальных и изостроения и нафтенов по числу атомов углерода в их молекулах; ароматические углеводороды в этом случае определяют отдельно. Для характеристики фракций используют обычно групповой углеводородный состав: определяют содержание алканов нормального и изостроения, нафтенов и ароматических углеводородов. Некоторые физико-химические свойства бензиновых фракций приведены в *Приложении 3*, а в *Приложении 4* дан групповой углеводородный состав.

Накоплен банк экспериментальных данных по пиролизу индивидуальных углеводородов, входящих в состав бензиновых фракций, а именно: алканов нормальных и изостроения с одной, двумя и тремя боковыми группами, нафтенов и алкилароматических углеводородов. Обобщение экспериментальных данных по пиролизу индивидуальных углеводородов указанных классов, а также простых и сложных смесей этих углеводородов позволили установить основные зависимости состава продуктов разложения от строения исходных углеводородов и взаимное влияние углеводородов различных классов при их совместном пиролизе [120, 129, 140]. Установлено, что максимальный выход этилена имеет место при пиролизе *n*-алканов. Выход этилена далее снижается в ряду: алканы изостроения разветвленные с одной боковой CH_3 -группой, нафтены, алканы изостроения с тремя боковыми группами, ароматические углеводороды.

Строение исходного углеводорода существенно влияет на выход этилена, однако для пропилена такая зависимость выражена слабее. Выход пропилена уменьшается при переходе от изомерных к нормальным алканам и от последних — к нафтовым углеводородам.

Структура соединений в исходном сырье определяет также и выходы компонентов фракции C_4 . Изобутен может быть получен пиролизом углеводородов изомерного строения, а из соединений с прямой цепью он не образуется. В продуктах распада нафтовых углеводородов обнаружены следы изобутена. *n*-Бутены получают в случае расщепления нафтенов и алканов. Максимальный выход бутадиена-1,3 получается из нафтенов; из алканов, особенно изомерного строения, его образуется меньше. Наибольший выход метановодородной фракции наблюдается при разложении алканов изостроения.

Обобщение данных показывает, что чем большее число боковых метильных групп входит в состав молекулы алканов изостроения, тем ниже выходы этан-этиленовой фракции и бутадиена-1,3 при одновременном увеличении выхода пропилена, изобутена, фракции C_4 , метана и водорода.

На выход ароматических продуктов пиролиза строение исходного углеводорода влияет следующим образом: больше всего бензола образуется из нафтенowego сырья. Алканы изостроения дают более высокие выходы ароматических углеводородов, чем *n*-алканы, и эта зависимость заметнее при большем разветвлении исходного сырья. Это объясняется повышенной концентрацией в составе продуктов разложения изомеров аллильного и диенильного радикалов, при взаимодействии которых образуются бензол, толуол и ксилолы. Зависимости состава продуктов пиролиза от строения углеводородов закономерны для широкого диапазона параметров процесса пиролиза. При неизменной качественной картине наблюдается различие в количественных соотношениях продуктов пиролиза. Выход ароматических соединений зависит также от содержания ароматических углеводородов в исходном сырье, которые в процессе пиролиза в значительной части ($\approx 70-80\%$) либо сохраняются, либо деалкилируются с образованием преимущественно бензола. Показано [141], что с увеличением содержания ароматических углеводородов в сырье от 0 до 12% в пиролизе несколько уменьшается концентрация этана, пропилена, бутена и бутадиена-1,3, незначительно повышается содержание этилена, метана и более заметно — водорода; при этом имеет место пропорциональное уменьшение газообразования. Зависимость выхода алкенов и газообразования от добавки ароматических углеводородов к бензину носит линейный характер. Это дает основание предположить, что ароматические соединения в основном не принимают участия в реакциях разложения, приводящих к получению газообразных углеводородов [141].

Углеводороды C_5 и выше различного строения при совместном пиролизе в условиях средней и высокой жесткости процесса практически не оказывают заметного взаимного влияния. Установлена [120, 140] применимость правила аддитивности для расчета выходов продуктов, образующихся в процессе разложения сложной смеси на основании результатов пиролиза индивидуальных углеводородов, входящих в состав этой смеси.

По мере увеличения молекулярной массы пиролизуемого *n*-алкана выход пропилена почти не изменяется, метановодородной фракции — понижается, а бутенов и бутадиена-1,3 — возрастает. С увеличением длины цепи исходной молекулы выход жидких продуктов возрастает. Сопоставление результатов исследования по влиянию молекулярной массы углеводородов и характера их строения показывает, что увеличение длины цепи углеводородов в меньшей степени сказывается на выходах продуктов разложения, чем изменение его строения.

Для оценки жидких углеводородных фракций как сырья для пиролиза существует несколько критериев. Наиболее простые из них — это содержание *n*-алканов, ароматических уг-

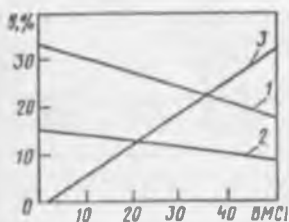


Рис. 6. Зависимость выходов B этилена (1), пропилена (2) и котельного топлива (3) от индекса $BMCI$

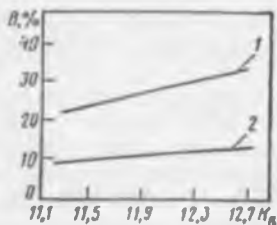


Рис. 7. Зависимость выходов B этилена (1) и пропилена (2) от величины фактора K_B

леводородов и плотность. Сравнение по каждому показателю дает только приблизительную оценку. Так, с увеличением содержания n -алканов и снижением доли ароматических углеводородов выходы этилена и пропилена будут возрастать. С повышением плотности фракции выходы низших олефинов будут падать. На основании таких простых оценок могут быть сделаны и ошибочные выводы. Например, бензин с высоким содержанием ароматических углеводородов будет иметь плотность ниже, чем вакуумный газойль с очень высоким содержанием n -алканов, а выход олефинов из него будет выше.

Более точные оценки дают комплексные критерии. Один из них — $BMCI$ (корреляционный индекс горного бюро США) характеризует степень ароматичности сырья [142]:

$$BMCI = 48\,640/T_{кип} + 0,4737\rho - 456,8,$$

где $T_{кип}$ — средняя температура кипения; K ; ρ — плотность фракции, $кг/м^3$.

Здесь $T_{кип}$ определяется как средняя арифметическая величина температур выкипания 10% (об.) и 90% (об.) фракции. За ноль принята величина $BMCI$ для n -гексана, а за 100 — для бензола. На рис. 6 представлена зависимость выхода этилена, пропилена и тяжелой смолы пиролиза от $BMCI$ для прямогонных и гидроочищенных газойлевых фракций. С увеличением $BMCI$ увеличивается «ароматичность» сырья и, следовательно, падают выходы этилена и пропилена и растет количество тяжелых продуктов пиролиза. Для бензиновых фракций наблюдается большой разброс выходов продуктов пиролиза в узком диапазоне изменения $BMCI$. Поэтому этот критерий чаще используют для газойлевых фракций.

Другим критерием, связывающим фракционный состав и плотность, является фактор Ватсона K_B [143]: $K_B = 1,217^3/T_{кип}/\rho$. Входящие в этот фактор величины измеряются в тех же единицах, что и для $BMCI$, но $T_{кип}$ определяется по точке, когда

Таблица 13. Условия процесса и выход продуктов при пиролизе бензиновых фракций

Показатель	Легкий бензин	Широкая бензиновая фракция	Бензин-рафинад	Слабый бензин	Газоком-денсатный бензин
Интервалы сырь, °C	39—107	52—163	58—126	65—170	41—183
Температура пиролиза, °C	840	840	830	820—830	820—830
Время реакции, с	0,48	0,48	0,6	0,5	0,5
Выход, %:					
H ₂	1,2	1,1	1,0	1,3	0,9
CH ₄	16,6	15,3	13,7	9,0	12,6
C ₂ H ₂	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4
C ₂ H ₄	29,3	26,4	26,4	23,6	24,7
C ₂ H ₆	4,0	3,8	3,1	3,0	5,0
C ₃ H ₄	0,7	0,6	0,4	0,1	0,5
C ₃ H ₆	16,4	16,1	15,2	13,7	16,2
C ₃ H ₈	0,6	0,5	0,5	0,4	0,7
C ₄ H ₆	4,4	4,6	3,8	6,2	3,6
ΣC ₄ H ₈	5,6	4,6	7,0	5,8	5,0
C ₄ H ₁₀	—	—	0,1	0,3	0,2
Пирокоденсат	19,0	22,2	24,2	26,7	25,7
Тяжелая смола пиролиза	1,8	4,4	4,2	9,1	4,5

отгоняется 50% (об.) фракции. На рис. 7 показаны зависимости выходов продуктов пиролиза от величины K_v при одинаковых условиях процесса. Приведенный на графике диапазон изменения K_v охватывает фракции от легкого бензина (12,65) до тяжелой нефти (11,35). Полученные зависимости аналогичны зависимостям, представленным на рис. 6, с той разницей, что при утяжелении сырья значение K_v падает, а величина BMCI растет.

В табл. 13 приведены составы продуктов пиролиза различных бензиновых фракций. Следует отметить, что данные различных исследователей получены, как правило, в разных условиях. И если разбавление сырья водяным паром и время пребывания потока в змеевике печи воспроизвести можно, то профиль температур по его длине практически невозпроизводим. Для большей однозначности иногда вводят кинетический фактор жесткости — KSF. Однако в промышленных змеевиках его величина находится из предполагаемого профиля температуры потока, поэтому приведенные в таблице величины отражают самые общие закономерности.

В связи с широкими перспективами добычи и переработки газовых конденсатов в качестве сырья может быть использована выделенная из них бензиновая фракция. По физико-химическим свойствам газоконденсатный бензин близок к широким фракциям прямогонных бензинов, но в нем содержится

обычно больше ароматических углеводородов и сернистых соединений (состав продуктов пиролиза образца такого бензина также дан в табл. 13).

Кроме прямогонных нефтяных фракций находят применение и вторичные продукты нефтехимии. Главным образом это относится к бензинам-рафинатам, получаемым после выделения ароматических углеводородов в процессах риформинга. Свойства сырья такого рода приведены в *Приложениях* 2—4. Как правило, эти бензины содержат повышенное количество алканов изостроения и сравнительно немного нафтендов. Выход низших олефинов из бензинов-рафинатов достаточно высок, а выход пропилена вообще выше, чем выход его из широкой фракции прямогонных бензинов. Однако надо иметь в виду, что использование чистых бензинов-рафинатов приводит к ускоренному закоксовыванию змеевиков, тем более при повышенных температурах. Для замедления этого процесса целесообразно проводить пиролиз таких бензинов при повышенном разбавлении водяным паром (0,6—0,7 кг/кг). Часто осуществляемый в практике пиролиз смеси прямогонного бензина и бензина-рафината (в соотношении 3:1) не требует никаких дополнительных мероприятий по сравнению с пиролизом одного прямогонного бензина. Реже используют пиролиз сланцевого бензина из-за высокого содержания в нем олефинов [до 60% (об.)], поскольку возможно закоксовывание конвекционной секции печи (данные по выходам продуктов его пиролиза приведены в табл. 13). По сравнению с прямогонными бензинами такого же фракционного состава выход этилена на 10% ниже, а выходы бутенов и бутадиена-1,3 выше на 20 и 30% соответственно. Кроме того, очень высок выход бензол-толуол-ксилольной фракции, что связано с повышенным содержанием олефинов в исходном сырье.

ТЯЖЕЛЫЕ НЕФТЯНЫЕ ФРАКЦИИ

В настоящее время в ряде стран эксплуатируются этиленовые установки мощностью 300—600 тыс. т в год. В качестве сырья пиролиза при этом используют атмосферные и вакуумные газойли, как правило, наряду с бензиновыми фракциями и углеводородными газами по технологическим схемам, гибким по сырью [144]. Ряд установок, запроектированных на пиролиз бензина, частично переведен на переработку газойлей, в том числе и вакуумного [145]. Этиленовые установки, предназначенные для переработки атмосферного и вакуумного газойлей, отличаются рядом технических особенностей от установок, где сырьем являются бензиновые фракции. Это обусловлено прежде всего спецификой состава утяжеленных фракций: большей молекулярной массой, повышенным содержанием сернистых и ароматических соединений, менее благоприятным со-

Таблица 14. Сравнительная характеристика составов бензина прямой перегонки, атмосферного и вакуумного газойлей, гидроочищенных и прошедших гидродеароматизацию

Показатель	Бензин прямой перегонки	Атмосферный газойль		Вакуумный газойль	
		гидроочищенный	гидродеароматизированный	гидроочищенный	гидродеароматизированный
Плотность, кг/м³	690—720	810—840	810—830	890—900	860—870
Фракционный состав, °C:					
н.к.	35	190	141	300	290
50% (об.)	102	264	260	410	420
к.к.	170	350	341	488	498
Элементный состав:					
H	14,0—15,0	13,0—13,5	13,4—13,9	12,7—12,8	13,1—13,2
C	85,0—86,0	86,6—86,0	86,6—86,1	86,7—86,6	86,8—86,7
S	0,08—0,10	0,40	0,25	0,50	0,10
Молекулярная масса	110	220	180	370	290
Индекс корреляции	21	31	25	45	30
Групповой углеводородный состав, %:					
н-алканы	36,0	15,0	14,5	8,0	—
изо-алканы	36,0	24,0	24,5	10,0	—
нафтены	25,0	32,0	40,0	31,0	—
в том числе:					
моноциклические	—	17,0	21,2	8,6	—
бициклические	—	12,0	14,0	8,1	—
полициклические	—	3,0	4,8	14,3	—
ароматические углеводороды	3,0	28,0	21,2	51,0	25,0
в том числе:					
моноциклические	3,0	15,0	18,7	18,4	—
бициклические	—	11,0	2,5	32,6	—
полициклические	—	2,0	—		

отношением алканов и нафтеновых углеводородов, наличием азотистых и кислородсодержащих соединений (табл. 14).

Ароматические углеводороды в атмосферном и особенно в вакуумном газойле представлены не столько моноциклическими, сколько полициклическими гетероциклическими соединениями. Высоко также и содержание в газойлях полициклических нафтен. Показано [146, 147], что присутствие в сырье пиролиза этих классов соединений крайне нежелательно как с точки зрения низкого потенциала этилена, так и из-за способности полициклических ароматических углеводородов и полициклических нафтен вызывать повышенное коксообразование. Для атмосферного и вакуумного газойлей характерно высокое содержание соединений серы, присутствующих в виде алкилсульфидов и тиофенов, которые в основном концентрируются в полиароматических углеводородах. Азотистые соединения, содержание которых в вакуумном газойле достигает 3—4%, представлены производными пиридина и хинолина.

В прямой зависимости от изменений состава атмосферного и вакуумного газойлей по сравнению с бензиновыми фракциями должны находиться и основные показатели работы этиленовых установок при пиролизе утяжеленного сырья: повышенное коксование змеевика печи и закалочно-испарительного аппарата и сокращение длительности пробега печей между выжигами кокса; снижение селективности процесса пиролиза и соответственно больший расход сырья на 1 т этилена и пропилена; существенно больший выход тяжелых фракций, выкипающих $>190^{\circ}\text{C}$, в жидких продуктах пиролиза; осложнения, связанные с повышенным содержанием сернистых соединений в сырье [146] и необходимостью очистки увеличенного объема сточных вод. Специфика состава утяжеленных нефтяных фракций предопределяет разработку специальной технологии, особенно в «горячем» узле этиленовой установки, и диктует новый подход к конструированию печей пиролиза, закалочно-испарительных аппаратов и аппаратуры на стадии первичного фракционирования пирогаза, а также к выбору оптимальных условий пиролиза.

Приведенные свойства атмосферного газойля обуславливают проведение пиролиза в печах с минимально возможным парциальным давлением, что обеспечивается в частности высоким разбавлением сырья водяным паром. Во избежание коксования конвекционной зоны печи температура перехода из зоны конвекции в зону радиации поддерживается на более низком уровне ($500\text{--}550^{\circ}\text{C}$) по сравнению с пиролизом бензина; применяют также экранирование продуктового змеевика конвекционной зоны змеевиком перегрева водяного пара.

Пиролиз атмосферного газойля осуществляется в промышленных условиях при температуре $810\text{--}820^{\circ}\text{C}$, времени контакта $0,4\text{--}0,5$ с и разбавлении водяным паром $80\text{--}100\%$. Сравнительные данные по выходам продуктов пиролиза бензина, гидроочищенных атмосферного и вакуумного газойля представлены в табл. 15 [147, 148];

Среди путей интенсификации процесса пиролиза тяжелых нефтяных дистиллятов следует отметить их предварительную гидрокаталитическую обработку. Это, в первую очередь, относится к вакуумному газойлю, содержание в котором полициклических, ароматических и нафтеновых углеводородов составляет $40\text{--}50\%$. К специальным методам предварительной подготовки тяжелых нефтяных фракций необходимо отнести гидрообессеривание, гидродеароматизацию, гидрокрекинг и экстрактивную деароматизацию.

Основными условиями процесса гидрооблагораживания сырья пиролиза, преследующего цель — удаление сернистых и азотистых соединений, а также селективное изменение группового углеводородного состава газойлей, является проведение реакций гидрообессеривания и гидрирования ароматических углеводородов с обеспечением минимальной роли реакции гид-

Таблица 15. Условия процесса и выход продуктов пиролиза бензина, гидроочищенных (I) и гидроароматизированных (II) атмосферного и вакуумного газойлей ($\tau=0,4-0,5$ с) [159, 160]

Показатель	Бензин прямой перегонки	Атмосферный газойль		Вакуумный газойль	
		I	II	I	II
Температура, °C	835	820	820	800	820
Разбавление водяным паром, %	50	90	70	100	80
Выход, %:					
H ₂	0,90	0,68	0,80	0,50	0,67
CO	0,10	0,30	0,25	0,15	0,10
CO ₂	0,20	0,15	0,10	0,25	0,15
H ₂	0,10	0,15	0,10	0,20	0,10
CH ₄	15,60	10,4	11,5	7,60	8,00
C ₂ H ₆	4,10	3,20	3,35	2,60	3,00
C ₂ H ₄	26,0	22,2	25,0	18,30	21,04
C ₃ H ₈	0,45	0,40	0,61	0,40	0,45
C ₃ H ₆	14,0	12,4	14,5	11,0	12,4
C ₄ H ₁₀	0,48	0,20	0,25	0,25	0,30
аллен	0,41	0,25	0,35	0,15	0,18
метилацетилен	0,15	0,27	0,12	—	—
ацетилен	0,46	0,35	0,30	0,25	0,35
C ₄ H ₆	4,35	4,70	5,67	4,20	4,80
C ₄ H ₄	3,80	4,05	5,10	3,75	4,10
пироконденсат	23,1	16,2	18,1	15,4	20,4
в том числе:					
бензол	7,0	4,6	5,7	3,2	4,3
толуол	4,5	3,3	3,2	2,4	2,20
ксилолы	2,10	1,05	2,06	0,90	0,70
этилбензол	0,3	0,2	0,3	0,4	0,30
стирол	1,05	0,90	0,85	0,70	0,60
тяжелая смола ($t>200^{\circ}\text{C}$) пиролиза	5,8	24,0	13,7	35,0	24,0

прокрекинга и изомеризации. На эксплуатируемых этиленовых установках атмосферные газойли, направленные на пиролиз, принято предварительно подвергать каталитическому гидрообессериванию. В результате процесса связанные сера и азот переходят в H₂S и NH₃, коррозионная активность сырья снижается и тем самым удлиняется срок службы труб печей пиролиза. Необходимость предварительного гидрообессеривания газойлей обусловлена также соблюдением требуемого содержания серы в тяжелых смолах жидких продуктов пиролиза, используемых в качестве котельного топлива (0,5—1,0%), что соответствует содержанию серы в газойле 0,2—0,4%. Следует однако отметить, что при этом общий выход этилена заметно не повышается, а выход тяжелых фракций, выкипающих >200 °C, сохраняется еще высоким (18—20% на атмосферный газойль); степень коксообразования также достаточно велика (см. табл. 15).

Выбору метода гидрокаталитической подготовки сырья для пиролиза, обеспечивающего не только снижение содержания

серо- и азотсодержащих компонентов, но и влияющего на изменение химической структуры сырья, предшествовали исследования по установлению закономерностей поведения углеводородов отдельных классов как индивидуальных, так и их смесей на показатели процесса и по ограничению допустимого содержания в сырье определенных углеводородов и, в первую очередь, би- и полициклических ароматических и нафтеновых [147—156]. В результате исследований были сформулированы основные требования к гидроподготовленным атмосферному и вакуумному газойлю. Ограничения по допустимому содержанию в сырье пиролиза касаются прежде всего полициклических нафтен, би- и полициклических ароматических углеводородов, а также циклоалкенаароматических соединений и олефинов. Для подготовки сырья — нефтяных дистиллятов — может быть использован процесс гидрокаталитической деароматизации. В этом процессе гетероциклические полиароматические углеводороды, присутствующие в сырье, в результате реакции частичного или полного гидрирования и раскрытия углеводородного кольца превращаются в соединения с более высоким «олефиновым» потенциалом. Предварительная гидродеароматизация увеличивает содержание водорода в сырье, при этом конденсированные ароматические углеводороды переходят в нафтен, уменьшаются средняя молекулярная масса и плотность, повышается соотношение $H:C$ в сырье, происходит гидрогенолиз гетеросоединений, в значительной мере снижается концентрация металлсодержащих соединений [157, 158].

Процесс гидродеароматизации атмосферного газойля осуществляется при давлении 10—25 МПа, температуре 280—400 °С, объемной скорости 1—2 ч⁻¹ и соотношении водород:сырье, равном 1000—1500 м³/м³, на катализаторах, содержащих оксиды металлов VI—VIII групп периодической системы с добавками промоторов, нанесенных на оксид алюминия [159, 160]. В результате гидродеароматизации индекс корреляции атмосферного газойля (характеризующий его потенциал для образования низших олефинов) снижается с 30,8 до 22,8, т. е. приближается к бензиновому сырью, а уменьшение содержания би- и полициклических ароматических углеводородов до 1,5—1,8% может способствовать улучшению условий эксплуатации пирозмеевика и ведению процесса в более жестких условиях.

Пиролиз деароматизированного вакуумного газойля проводили при температуре 820 °С, времени контакта 0,5 с и разбавлении сырья водяным паром 80%. Следует отметить, что пиролиз исходного вакуумного газойля при более мягких условиях (температура 800 °С, время контакта 0,4 с, разбавление водяным паром 100%) сопровождался сильным коксованием реактора. Данные по выходам продуктов пиролиза деароматизированных атмосферного и вакуумного газойлей приведены в табл. 15.

Таблица 16. Состав жидких продуктов пиролиза бензина, гидроочищенных и гидродеароматизированных атмосферного и вакуумного газойлей

Условия процесса: температура 820 °С, время контакта 0,4—0,5 с

Показатель	Бензин прямой перегонки	Атмосферный га- зойль		Вакуумный газойль	
		гидроочи- щенный	гидро- деарома- тизиро- ванный	гидроочи- щенный	гидро- деарома- тизиро- ванный
Выход на сырье, %	28,90	40,20	31,80	50,40	44,40
Пироконденсат C ₄ —200 °С	23,10	16,20	18,10	15,40	20,40
Тяжелая смола пиролиза (t>200 °С)	5,80	24,0	13,70	35,0	24,0
Концентрация основных компонентов, %:					
бензол	24,20	11,45	16,41	6,30	9,60
толуол	15,60	8,22	9,30	4,80	4,90
ксилолы+этилбензол	8,30	3,19	6,79	2,60	2,30
стирол	3,63	2,24	2,45	1,40	1,40
нафталин	1,90	6,60	5,30	—	2,90
α+β-метилнафталины	1,00	11,40	8,30	—	3,00
диметилнафталины	1,60	10,20	—	—	—
бифенил- и алкилбифе- нилы	0,80	2,40	—	—	—
флуорен	0,20	0,50	—	0,60	—
фенантрен	0,60	1,80	—	—	—
антрацен	0,40	1,80	—	—	—
аценафтен	0,05	0,20	0,30	0,30	—

Состав жидких продуктов пиролиза гидроочищенного и гидродеароматизированного атмосферного и вакуумного газойлей представлен в табл. 16 [159, 160].

Промышленное применение в качестве пиролизного сырья гидродеароматизированного атмосферного газойля имеет место на этиленовой установке в г. Весселинге (ФРГ) [161, 162].

При пиролизе атмосферного газойля ($\rho_{420}=804,2$ кг/м³, $t_{н.к}=343$ °С, содержание углерода 85,5%, водорода—14,5%) при температуре 805 °С и 50%-м разбавлении водяным паром было получено (% в расчете на сырье): водорода и метана—12,3, этилена—29,3, пропилена—16,9, углеводородов C₄—10,7, пироконденсата (C₅—185 °С)—19,8 и тяжелой смолы пиролиза (>185 °С)—11,0.

Длительный опыт работы на промышленной установке с применением подготовленного сырья не обнаружил каких-либо затруднений.

Для подготовки вакуумного газойля в качестве сырья пиролиза требуется более глубокопротекающий гидрокаталитический процесс. Фирмой «Linde A G» [163—165] разработан новый катализатор, обладающий свойством селективного крекинга и гидрирования полициклических ароматических и гетеро-

циклических углеводородов при минимальном насыщении моноароматических соединений. В продуктах реакции содержится фракция, выкипающая выше 340°C ($\approx 60\%$ на сырье), слабо изомеризованная и содержащая 35% алканов и до 40% нафтеновых углеводородов. При пиролизе этой фракции выход этилена достигает $28-30\%$ бутадиена-1,3 — $6-7\%$. Процесс фирмы «Linde A G» в течение последних лет успешно эксплуатируется на части печей этиленовой установки завода «Reinische Olefinwerke» с применением подготовленного вакуумного газойля. Использование остатка гидрокрекинга вакуумного газойля (фракция $>350^{\circ}\text{C}$) планируется также и на этиленовой установке мощностью 450 тыс. т этилена в год в г. Литвинове (ЧССР) [166—167]. Разработкой процессов селективной подготовки вакуумного газойля в последние годы интенсивно занимается ряд ведущих зарубежных фирм — «Union Oil», «Lummus», BASF [168, 169], а также советские исследователи [170, 171].

При сравнении показателей различных схем подготовки вакуумного газойля как сырья для пиролиза сотрудниками ВНИИ НП и ВНИИОС [157, 160, 170] показано, что предпочтительной является схема глубокого гидрирования первой ступени гидрокрекинга при 15 МПа. При этом происходит избирательное удаление полициклических углеводородов, а роль реакций крекинга незначительна. Содержание ароматических углеводородов в суммарном гидрогенизате составляет $6-8\%$ против $55-60\%$ в исходном вакуумном газойле. Существенно снижается и содержание би- и полициклических углеводородов (с 36 до 7%). Одновременно возрастает концентрация наftenов и алканов: с 23 до 65 и с 15 до 27% соответственно. Еще более направленное изменение структуры углеводородов при глубоком гидрировании вакуумного газойля характерно для фракции, выкипающей $>340^{\circ}\text{C}$, выделенной из суммарного гидрогенизата. Содержание в ней нафтеновых углеводородов и алканов, характеризующихся высоким «олефиновым» потенциалом, достигает 98% . Данные по пиролизу суммарного гидрогенизата и фракции, выкипающей $>340^{\circ}\text{C}$ (табл. 17), подтвердили благоприятное влияние изменения структуры сырья при его селективной предварительной подготовке на характер распределения продуктов. Приведенные в таблице данные по пиролизу суммарного гидрогенизата и фракции этого гидрогенизата, выкипающей $>340^{\circ}\text{C}$, относятся к следующим параметрам процесса: температура 820°C , время контакта $0,56$ с, разбавление сырья водяным паром 60% . Сравнительный пиролиз исходного вакуумного газойля (1) осуществлялся при температуре 800°C , времени контакта $0,4$ с и разбавлении сырья водяным паром 90% .

Целесообразность предварительной гидрокаталитической обработки вакуумного газойля подтверждается также и лучшим составом жидких продуктов пиролиза. По сравнению с сырым

Таблица 17. Сравнительные показатели пиролиза исходного вакуумного газойля (I), суммарного гидрогенизата (II) вакуумного газойля стадии гидрокрекинга и фракции гидрогенизата с температурой начала кипения $>340^{\circ}\text{C}$ (III), выведенного из суммарного гидрогенизата

Компонент	Выход продуктов, %			Компонент	Выход продуктов, %		
	I	II	III		I	II	III
H_2	0,50	0,80	0,84	C_2H_4	4,00	4,40	4,30
CO	0,30	0,10	0,11	C_3H_6	3,50	4,70	3,60
CO_2	0,50	0,20	0,27	Пироконденсат	17,0	19,80	22,50
CH_4	7,60	10,10	8,80	в том числе:			
C_2H_6	3,00	2,70	2,60	бензол	3,00	5,00	7,50
C_3H_8	17,6	26,20	27,1	толуол	2,00	2,20	3,30
C_4H_{10}	0,50	0,50	0,40	этилбензол	0,20	0,40	0,30
C_5H_{12}	10,9	13,10	13,1	ксилолы	0,30	0,50	0,55
Аллен	0,20	0,20	0,24	тяжелая смола	34,1	16,6	15,5
Ацетилен	0,20	0,40	0,35	пиролиза ($t >$			
C_4H_{10}	0,10	0,10	0,10	$>200^{\circ}\text{C}$)			

вакуумным газойлем при пиролизе фракции гидрогенизата $>340^{\circ}\text{C}$ снижается более чем в два раза концентрация тяжелых смол пиролиза, возрастает концентрация в пироконденсате ароматических углеводов.

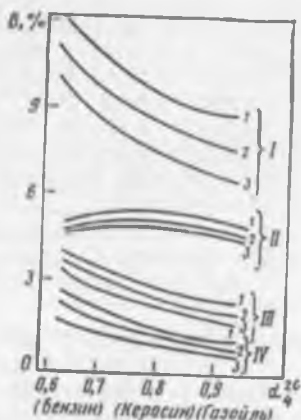
Проведенная технико-экономическая оценка показала высокую экономическую эффективность пиролиза гидрогенизатов гидрокрекинга вакуумного газойля. Таким образом, селективное гидрооблагораживание атмосферного и вакуумного газойлей существенно изменяет структуру этих дистиллятов, увеличивает «олефиновый» потенциал сырья и создает предпосылки для улучшения условий эксплуатации этиленовых производств. Тем самым становится возможным привлечение вакуумного газойля в качестве сырья пиролиза без значительных реконструкций оборудования и изменения технологии в случае перевода или частичного использования этого сырья на этиленовых установках, запроектированных для пиролиза бензина.

ФРАКЦИЯ C_4 И ЖИДКИЕ ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА

Объем производства фракции C_4 и жидких продуктов пиролиза на этиленовых установках ЭП-300 сопоставим с выпуском этилена, и квалифицированная их переработка позволяет получать в значительных количествах ценные для народного хозяйства продукты. Поэтому пиролиз нефтяных фракций является и должен рассматриваться как источник производства не только этилена и пропилена, но и бутадиена-1,3, бензола, компонента автомобильного бензина, циклопентадиена, нефти полимерных смол, ксилолов, сольвента, нафталина, сырья для технического углерода, кокса и др. Ниже приводятся данные по составу и выходам фракции C_4 , фракции C_5 (н.к. — 70°C), фракции $70-130$ (150°C или пироконденсата, фракции, выкипающей >190 (200°C), или тяжелой смолы пиролиза.

Рис. 8. Зависимость выхода B углеводородов C_4 от плотности сырья d_{40} и жесткости пиролиза:

1—3 — мягкий, средний и жесткий режимы пиролиза соответственно; I — ΣC_4 ; II — бутадиен-1,3; III — изобутен; IV — бутен-1



в зависимости от применяемого сырья и глубины процесса пиролиза.

Фракция C_4 пиролиза нефтяного сырья в последние годы (особенно в странах Западной Европы) стала основным источником получения бутадиена-1,3 и синтеза на его основе трет-бутилметилового эфира. На одной этиленовой установке ЭП-300 получается до 100 тыс. т фракции C_4 , из которой может быть выделено до 40—50 тыс. т бутадиена-1,3. На примере пиролиза бензина прямой перегонки (н. к. — 160°C , плотность 706 кг/м^3 , с содержанием $\approx 5\%$ ароматических углеводородов, 75% алканов и 20% нафенов) показан состав фракции C_4 в зависимости от жесткости пиролиза (табл. 18) [172, 173]. Зависимость выхода фракции C_4 и ее характеристика от состава пиролизуемого сырья представлена на рис. 8. С увеличением плотности сырья при любой глубине процесса снижается как суммарный выход фракции C_4 , так и выходы изобутена и бутена-1. В меньшей степени переход от легкого бензина к газойлю сказывается на выходе бутадиена-1,3.

Таблица 18. Состав фракции C_4 при пиролизе бензина прямой перегонки

Показатель	Режим пиролиза			
	мягкий	средний	жесткий	ультра-жесткий
Выход фр. C_4 , %	11,8	8,3	6,5	4,2
Содержание во фр. C_4 , %:				
C_4	0,30	0,30	0,30	0,16
n-бутан	4,20	5,20	2,80	0,53
изо-бутан	2,10	1,30	0,60	0,53
бутен-1	20,0	16,0	13,6	9,16
бутен-2-цис	7,30	5,30	4,80	1,61
бутен-2-транс	6,60	6,50	5,80	3,63
изобутен	32,4	27,2	22,1	10,13
бутадиен-1,3	26,1	37,0	47,0	70,10
бутадиен-1,2	0,12	0,15	0,20	0,40
метилацетилен (пропин-1)	0,06	0,07	0,06	0,10
винилацетилен (бутен-1-ин-3)	0,15	0,30	1,60	2,99
этилацетилен (бутин-1)	0,04	0,10	0,20	0,53
C_4	0,50	0,50	0,50	0,10

Представляют интерес зависимости выхода и состава фракции C_4 и концентрации в ней бутадиена-1,3 при пиролизе пропана, *n*-бутана и изобутена. Установлено [174], что эти показатели в значительной мере зависят от степени превращения углеводородов. Так, при изменении степени превращения *n*-бутана от 80 до 97% выход фракции C_4 снижается с 20,7 до 10,2%, при этом концентрация в ней бутадиена-1,3 возрастает с 12 до 35%. Пиролиз пропана характеризуется низким выходом фракции C_4 (3,0—3,5%) с высокой концентрацией бутадиена-1,3, достигающей 50% при конверсии пропана 92%. Выход фракции C_4 при пиролизе изобутана составляет 15—20%, и она отличается низкой концентрацией бутадиена-1,3 (8,5—13,0%).

Фракция C_4 , получаемая на этиленовых установках ЭП-300, должна удовлетворять техническим условиям ТУ 38.10277—75. В ней в зависимости от сорта должно содержаться не менее 98% углеводородов C_4 , не более 0,5—1,0% легких углеводородов до C_3 включительно, не более 0,5—1,0% углеводородов C_5 , не более 1,0% ацетиленистых углеводородов; содержание бутадиена-1,3 должно быть не менее 20—40%, серосодержащих углеводородов (в пересчете на серу) не более 5—7 мг/м³. При пиролизе бензина прямой перегонки при температуре 830—835 °С, времени контакта 0,6—0,7 с и разбавлении сырья водяным паром 50—60% фракция C_4 характеризуется в среднем следующим составом (в %): фракция C_3 —0,5, *n*-бутан—1,8, *изо*-бутан—2,3, бутен-1—16,1, бутен-2-*цис*—4,5, бутен-2-*транс*—5,1, изобутен—24,4, бутадиен-1,3—43,6, бутен-1-ин-3—0,71, бутен-1—0,21, диметилацетилен—0,08, углеводороды C_5 —0,3. Выход фракции C_4 составляет 9,5%.

Жидкие продукты пиролиза. Объем и состав жидких продуктов пиролиза зависят от характера сырья и условий процесса. При пиролизе газообразных видов сырья (этан, пропан, бутан) в условиях оптимальной конверсии для каждого из них выход жидких продуктов составляет 2—3, 7—10 и 8—12% соответственно. Выход жидких продуктов при пиролизе бензиновых фракций колеблется в пределах 25—30%. В условиях этиленового режима жидкие продукты пиролиза газообразных углеводородов (I) и бензина (II) характеризуются следующими основными показателями [175]:

	I	II		I	II
Содержание, %:			ксилолы	5—7	8—10
углеводороды	3—5	12—18	стирол	1,5—3,0	4—6
C_4			углеводороды	0,8—1,5	16—20
бензол	25—38	25—35	C_{10+}		
толуол	10—15	18—20	Иодное число, мг	80—100	75—95
			$I_2/100\text{ г}$		

Ниже приводятся данные по составу и выходам пирококденсата (н.к.—200 °С) и выделяемых из него фракций C_5 (ч.к.—70 °С), C_6 [130(150)—190 °С] и фракции, выкипающей

Таблица 19. Групповой углеводородный состав пироконденсата (%)

Компоненты	C ₄	C ₅	C ₇	C ₈	C ₉	Всего
Диолефины	10,3	3,4	1,8	1,0	0,7	17,2
Олефины	2,7	3,0	0,5	0,2	0,5	0,9
Алканы	4,2	2,0	0,5	0,2	0,2	7,1
Ароматические углеводороды	—	30,0	18,6	8,9	6,6	64,1
Стирол	—	—	—	4,7	—	4,7

Итого: 17,2 38,4 21,4 15 8,0 100,0

выше 190 (200°C), получаемой при переработке бензиновых фракций и газообразных углеводородов.

Пироконденсат. Групповой состав пироконденсата, полученного при пиролизе бензина прямой перегонки при 830°C, времени контакта 0,7 с и соотношении выхода пропилена к этилену, равном 0,6, свидетельствует о высокой ароматизованности пироконденсата и высокой концентрации диенов и моноолефинов во фракции C₅, алкилароматических углеводородов во фракции C₈—C₉. Данные по содержанию указанных соединений в углеводородах C₅—C₉ представлены в табл. 19.

Данные, полученные при промышленных испытаниях процесса пиролиза на этиленовой установке ЭП-300 и представленные в табл. 20, позволяют оценить влияние жесткости про-

Таблица 20. Состав пироконденсата пиролиза бензина прямой перегонки при различной жесткости процесса, %*

Компонент	Соотношение выходов C ₃ H ₄ к C ₂ H ₄		
	0,48	0,60	0,70
C ₅	14,9	17,2	19,1
Бензол	33,6	30,0	25,0
C ₆ не ароматические	4,8	8,4	12,3
Толуол	19,7	18,6	17,3
C ₇ не ароматические	1,9	2,8	4,5
Ксилолы:	9,1	8,4	7,3
в том числе:			
о-ксилол	2,8	2,5	2,2
п-ксилол	4,1	3,8	3,7
м-ксилол	2,2	2,1	1,4
Этилбензол	0,9	0,5	0,5
Стирол	5,3	4,7	4,1
C ₈ не ароматические	1,0	1,4	3,6
C ₈ ароматические	8,2	6,6	3,6
C ₉ не ароматические	0,5	1,4	2,7
	100,0	100,0	100,0

* Бензин прямой перегонки: и. ж. — 165°C, ρ_4^{20} = 710 кг/м³, 5,71% ароматических углеводородов, 32,0% нафтенов, 61,0% алканов, в том числе 33% изопарфинов.

цесса на состав пироконденсата в пределах изменения соотношения выходов пропилена к этилену от 0,48 до 0,70, характеризующего глубину пиролиза [176].

Фракция C_5 . Выход фракции углеводородов C_5 пироконденсата и ее состав зависят в первую очередь от степени жесткости процесса; немаловажную роль играют и свойства пиролизуемого сырья. С утяжелением сырья и переходом от газообразных углеводородов к бензиновым дистиллятам выход фракций C_5 увеличивается в 2,5—3 раза, составляя в условиях жесткого режима для пропана 0,6—0,8%, для *n*-бутана 0,9—1,0%, для широкой фракции бензина прямой перегонки 3,5—4,5% и бензина-рафината 2,8—3,4%. Ужесточение процесса пиролиза приводит, как правило, к снижению суммарного выхода фракции C_5 .

На установках ЭП-300 фракция C_5 , выделяемая как дистиллят колонны депентанизатора, должна удовлетворять следующим требованиям: суммарное содержание углеводородов ниже C_5 — не более 1%; содержание углеводородов C_6 — не более 5%, в том числе бензола не более 1% (масс.); содержание сернистых соединений — не более 0,07%. Анализ промышлен-

Таблица 21. Состав фракции углеводородов C_5 пироконденсата этиленовых установок

Показатель	Установка ЭП-60: $t=77^\circ\text{C}$, $\tau=1,3$ с	Установка ЭП-300: $t=810-815^\circ\text{C}$, $\tau=0,5+0,6$ с	Установка ЭП-450: $t=830^\circ\text{C}$, $\tau=0,4+0,5$ с
Выход C_5 от сырья, %	5,30	4,80	4,40
Насыщенных углеводородов, %:	32,51	31,78	25,25
в том числе:			
изопентан	11,17	10,83	7,07
<i>n</i> -пентан	19,31	18,64	15,06
циклопентан	2,03	2,31	2,62
Содержание олефинов, %:	22,04	15,58	16,38
в том числе:			
2-метилбутен-1	0,30	0,43	0,51
пентен-1	3,54	2,76	2,83
2-метилбутен-1	5,34	4,43	4,35
<i>транс</i> -пентен-2	3,48	2,03	1,60
<i>цис</i> -пентен-2	1,87	1,42	1,44
2-метилбутен-2	4,76	1,89	2,51
циклопентен	2,75	2,62	3,14
Содержание диенов, %:	45,45	52,64	58,37
в том числе:			
изопрен	14,55	15,93	18,14
циклопентадиен	21,57	25,83	25,58
<i>транс</i> -пентадиен-1,3	5,02	5,94	7,73
<i>цис</i> -пентадиен-1,3	3,76	3,61	4,62
пентадиен-1,4	0,54	1,26	2,13
3-метилбутадиен-1,2	—	Следы	0,01
2-метилбутен-1-ин-3	0,01	0,08	0,14
Пентадиен-1,2	—	Следы	0,02

Таблица 22. Состав промышленной фракции C_9 (150—190 °C) пироконденсата этиленовой установки ЭП-250

Компонент	Выход, %	Компонент	Выход, %
Неароматические углеводороды	6,01	о-Этилтолуол	1,57
Толуол	0,14	Псевдокумол (1,2,4-триметил-бензол)	3,96
Этилбензол	1,24	а-Метилстирол	1,73
п-Ксилол	1,45	Дициклопентадиен	13,94
м-Ксилол	4,95	п+м-Винилтолуолы	9,35
о-Ксилол	3,83	о-Винилтолуол	2,47
Изопропилбензол+фенилацетилен	0,20	Геммеллитол (1,2,3-триметил-бензол)	1,69
Стирол	8,30	Содимеры цикло- и метилциклопентадиена	6,40
н-Пропилбензол	1,00	транс-β-Метилстирол	1,48
н-Этилтолуол	1,63	Инден	0,96
м-Этилтолуол	4,69	Нафталин	2,26
Аллилбензол	1,04	Углеводороды C_{10} — C_{11}	10,9
Мезитилен	1,85		

ной сырой фракции C_5 этиленовых установок разной мощности, содержащей 1% углеводородов C_4 , 5% углеводородов C_6 и выше приведен в табл. 21 (в пересчете на углеводороды C_5) [177]. Ацетиленистые соединения во фракции C_5 представлены следующими углеводородами: 0,2—0,4% бутин-2, 0,016—0,20% бутин-1, 0,03—0,04% 3-метилбутин-1, 0,02—0,03% пентин-1, 0,094—0,10% пентин-2. Изменение жесткости процесса пиролиза бензина сказывается прежде всего на концентрации во фракции C_5 диенов, при этом наибольший прирост характерен для изопрена. Повышение температуры приводит одновременно к снижению концентрации насыщенных углеводородов и олефинов. Состав фракции C_5 , получаемой при пиролизе атмосферного и вакуумного газойля аналогичен составу фракции пиролиза бензинов.

Фракция C_9 . В зависимости от режима пиролиза бензиновых фракций концентрация основных компонентов фракции C_9 может колебаться в следующих пределах [177]: 5—18% стирола, 2—6% α-метилстирола, 2—4% β-метилстирола, 5—13% дициклопентадиена, 10—15% винилтолуолов, 6—10% индена и 1,5—3,0% этилтолуолов.

Выход фракции C_9 на промышленных этиленовых установках большой единичной мощности составляет 2,5—3,8% в расчете на сырье, увеличиваясь с ужесточением режима пиролиза. Содержание фракции C_9 в пироконденсате пиролиза бензина в условиях средней жесткости составляет 10—12%. Состав промышленной фракции C_9 пироконденсата этиленовой установки ЭП-250 Прикумского завода пластических масс приведен в табл. 22 [178, 179].

Тяжелая смола пиролиза. Тяжелая смола пиролиза бензиновых фракций, выкипающая выше 190(200 °C), содержит

которой в жидких продуктах пиролиза составляет около 20% — ценное сырье для получения технического углерода. В ней содержится много ароматических углеводородов, она имеет высокий индекс корреляции (120—140), низкую коксуюемость (10—12%), высокую плотность (1040—1080 кг/м³). Наличие в тяжелой смоле высокоароматизированных углеводородов с ненасыщенными связями делает перспективным получение на ее основе также и темной нефтеполимерной смолы — пиропласта.

Приведенные сопоставительные характеристики состава тяжелых смол пиролиза газообразного сырья, бензина прямой перегонки и атмосферного газойля (табл. 23) указывают на ухудшение качества тяжелых смол для атмосферного газойля [180]. По содержанию ароматических углеводородов, асфальтенов и смол предпочтительным являются тяжелые фракции жидких продуктов пиролиза бензиновых фракций.

Состав тяжелой смолы пиролиза газообразных углеводородов (I) и бензина прямой перегонки (II) приведен ниже:

	I : 815—825 °C; 0,8—1,0 с		II : 825—830 °C; 0,4—0,5 с			I : 815—825 °C; 0,8—1,0 с		II : 825—830 °C; 0,4—0,5 с	
Нафталин	11—13	9—11	Бифенил	1,7—2,4	1,5—1,7	1,7—2,4	1,5—1,7	1,5—1,7	1,5—1,7
β-Метилнафталин	6—7	5—6	Метилбифенил	1,0—1,2	1,1—1,5	1,0—1,2	1,1—1,5	1,1—1,5	1,1—1,5
α-Метилнафталин			Аценафтен	1,6—2,0	0,5—1,5	1,6—2,0	0,5—1,5	0,5—1,5	0,5—1,5
α-Метилнафталин	3,5—4,5	4—5	Флуорен	2,0—3,0	0,8—1,8	2,0—3,0	0,8—1,8	0,8—1,8	0,8—1,8
α-Диметилнафталины			Фенантрен	3,0—5,0	2—4,5	3,0—5,0	2—4,5	2—4,5	2—4,5
α-Алкилнафталины	4—4,5	2—4	Антрацен	3,5—4,5	1,0—3,4	3,5—4,5	1,0—3,4	1,0—3,4	1,0—3,4

Наличие таких углеводородов, как нафталин и его гомологи, бифенил, аценафтен, флуорен, фенантрен и антрацен, превращает тяжелые смолы пиролиза в объект научных исследований и опытных отработок по извлечению многих из них. Состав жидких продуктов пиролиза нефтяных фракций, характеризующийся высоким содержанием ароматических углеводородов C₆—C₈, алкилароматических соединений C₂—C₉, диенов

Таблица 23. Сравнительные характеристики тяжелой смолы пиролиза различных видов сырья в условиях этиленового режима

Показатель	Углеводородные газы	Бензин	Атмосферный газойль
Плотность ρ ₄ ²⁰ , кг/м³	1044,5	1076,5	1096,5
Коксуюемость, %	3,8	15,1	19,6
Групповой углеводородный состав, %:			
алканы — нафены	6,6	1,9	—
ароматические углеводороды	59,2	68,1	57,8
смолистые вещества	23,7	19,4	21,8
асфальтены	10,5	10,6	20,3
Содержание серы, %	0,83	0,41	0,72

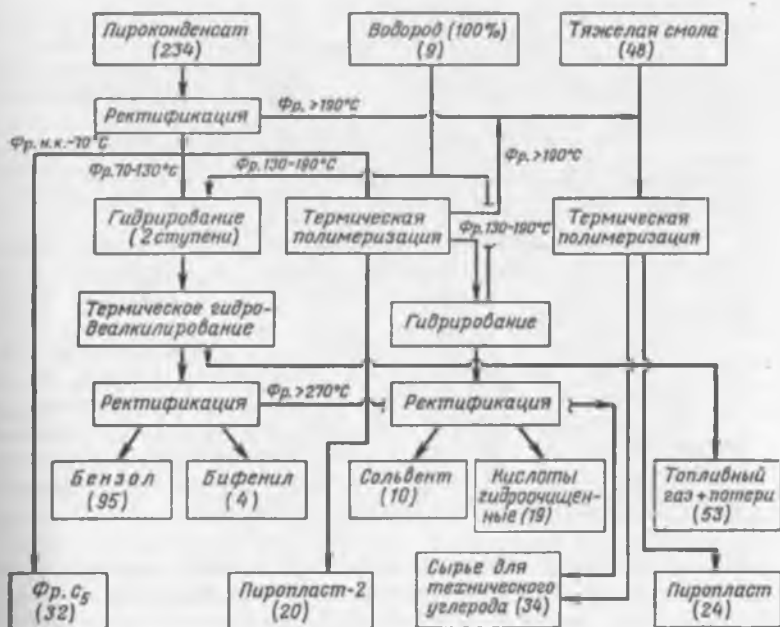


Рис. 9. Схема комплексной переработки жидких продуктов пиролиза бензина
В скобках указаны выходы продуктов на этиленовой установке ЭП-300

и моноолефинов C_5 и полиароматических углеводородов в тяжелой смоле предопределяют необходимость комплексной рациональной переработки.

Схемой переработки жидких продуктов пиролиза на эксплуатируемых этиленовых установках ЭП-300 и ЭП-450 предусмотрено получение в качестве товарных продуктов бензола, высокооктанового компонента автомобильного бензина, сырья для производства нефтеполимерных смол и технического углерода. Комплексная схема переработки жидких продуктов пиролиза (рис. 9) [182] предусматривает более полное и квалифицированное использование различных углеводородов. На схеме приведены расчетные объемы производства товарных продуктов (тыс. т в год) применительно к этиленовой установке ЭП-300. Комплексная переработка предусматривает:

выделение ректификацией фракции C_5 , которая может направляться для выделения изопрена, цикlopentadiена, пипериленов или гидрироваться с получением высокооктанового компонента автомобильного бензина [175, 176];

получение бензола трехступенчатой гидрогенизационной переработкой фракции $70-130$ (150) $^\circ\text{C}$ и одновременное получение бифенила [175, 176, 183];

полимеризация фракции 130 (150)—190 °С с получением светлой нефтеполимерной смолы пиропласт-2 [184, 185];

получение сольвента и суммарных ксилолов путем гидрирования отгонов — фракции 130—190 °С после полимеризации [180];

получение темной нефтеполимерной смолы путем полимеризации тяжелых фракций жидких продуктов пиролиза и сырья для производства технического углерода на базе отгона от продуктов полимеризации тяжелых смол пиролиза.

При централизованной переработке целесообразно выделить из тяжелых смол пиролиза также и нафталина; потенциал нафталина на типовых этиленовых установках ЭП-300 составляет ≈ 10 тыс. т в год.

Теоретические и технологические аспекты процессов, лежащих в основе схем комплексной переработки жидких продуктов пиролиза, более подробная их характеристика, схемы выделения пироконденсата и тяжелых смол пиролиза на промышленных установках, а также анализ эксплуатации производства с получением ценных для народного хозяйства продуктов обобщены и детально изложены в работе [175].

ПИРОЛИЗ НА ОЛЕФИНОВЫХ УСТАНОВКАХ, ГИБКИХ ПО ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОМУ СЫРЬЮ

До начала 80-х годов основным видом сырья для пиролизных установок в странах Европы и Азии был прямогонный бензин. Потребность в бензине как на нужды нефтехимии, так и для других целей (автомобильное топливо и др.) непрерывно возрастает. В ряде стран Западной Европы и в США в качестве сырья пиролиза в ограниченном размере применяют и газойлевые фракции, преимущественно атмосферный газойль. В последнее время возник определенный дефицит некоторых нефтяных фракций, и к ним относится прежде всего прямогонный бензин, в какой-то степени также атмосферный газойль. В связи с этим возрастает значение других нефтяных фракций как нефтехимического сырья, в частности более тяжелых нефтяных дистиллятов.

В СССР и за рубежом, а именно в Западной Европе значительно возросли добыча и использование легких газообразных углеводородов природных и попутных газов. Получаемые из них этановая и пропан-бутановая фракции займут в будущем, по-видимому, значительное место в составе сырья, применяемого при пиролизе.

Надежное обеспечение современных этиленовых установок мощностью 300—500 тыс. т в год однородным сырьем — это трудно выполнимая задача. Поэтому наметилась тенденция проектировать и строить установки, которые могут перерабатывать различное сырье в зависимости от его наличия и стоимости, а также с учетом сезонных изменений состава сырья.

Строящиеся и вступающие в строй в США и Западной Европе этиленовые установки являются, как правило, в какой-то степени гибкими по сырью [186]. В СССР также планируется создание высокопроизводительных гибких установок производства этилена, предназначенных для переработки как легких, так и тяжелых прямогонных фракций нефти [187].

Рассматривая вопрос о гибкости этиленовых установок по сырью, следует принять за оптимальные пределы гибкости — гибкость по отношению лишь к двум видам сырья. Такие установки могут перерабатывать как 100% одного, так и 100% другого сырья или одновременно оба вида в любых соотношениях. Полная гибкость, т. е. способность перерабатывать все употребляющиеся виды сырья пиролиза — от этана до газойлей, обычно экономически нецелесообразна и не рекомендуется.

Необходимым условием рентабельности пиролизной установки, гибкой в части сырья, является относительно небольшое отклонение условий ее работы от оптимальных. Поэтому желательно применять сырье, близкое по физико-химическим свойствам и с небольшой разницей в составе продуктов пиролиза. Отличия между установками, перерабатывающими различные виды сырья, обусловлены в основном их физическими свойствами и химическим составом сырья: чем ниже температура кипения или молекулярная масса фракций, тем меньше скорость их термического разложения. Поэтому для достижения достаточной степени разложения расход более низкокипящего (или характеризующегося меньшей молекулярной массой) сырья на печь должен быть при прочих равных условиях меньше, чем расход высококипящего сырья. Так, если принять расход прямогонного бензина на змеевик за 100%, то расход этана на этот змеевик должен быть около 60%, пропана — 85%, *n*-бутана — 90%, а атмосферного газойля — 115% [188].

Для проектирования гибких по сырью установок существенное значение имеет также изменение состава продукта в зависимости от сырья пиролиза. Содержание метана, например, в составе продукта наибольшее при пиролизе сжиженных газов. С увеличением молекулярной массы сырья (и температуры его кипения) возрастает выход пропилена и бутадиена-1,3, снижается выход водорода [189], что сказывается как на технологической схеме установки, так и особенно на конструкции аппаратов, стоящих на схеме после закалочного-испарительного аппарата.

Из гибких печей пиролиза чаще проектируются и строятся печи, гибкие по сырью прямогонный бензин — атмосферный газойль. В связи с наметившимися тенденциями расширения состава сырьевой базы проявляется интерес к печам, гибким в пределах этан — пропан и этан — пропан — бутан, а также бензин — вакуумный газойль. Интерес представляет и гибкая печь на два самых распространенных в настоящее время вида сырья — этан — прямогонный бензин.

Гибкость по сырью бензин — атмосферный газойль. Установки, гибкие для данного сырья, должны быть несколько изменены как в секции пиролиза, так и в схеме дальнейшей переработки пирогаза. В атмосферном газойле содержится значительно больше серы, чем в бензине, поэтому требуется подвергнуть его каталитическому гидрообессериванию либо включить в схему дополнительно регенеративную очистку продуктов пиролиза от кислых газов (наряду с тонкой очисткой его раствором щелочи). Печи пиролиза должны быть рассчитаны на переработку более энергоемкого сырья, т. е. атмосферного газойля. При пиролизе газойля вследствие большей склонности его к коксообразованию применяют повышенное разбавление водяным паром (до 100%). Расход сырья в гибких печах при пиролизе газойля может быть выше, чем при пиролизе в них прямогонного бензина, но производительность печи по этилену для атмосферного газойля снижается (табл. 24).

При пиролизе газойля следует уделить особое внимание обеспечению непродолжительного времени пребывания и длительному поддержанию небольшого перепада давления в радиантной секции. В то же время печь пиролиза, гибкая по сырью, удовлетворяя названным требованиям, должна иметь достаточную производительность. Приведенным требованиям соответствует конструкция радиантной секции змеевика с переменным по длине диаметром (увеличением диаметра к концу реактора). При пиролизе газойля метана и водорода образуется меньше, чем при пиролизе прямогонного бензина. Поэтому в ряде случаев необходимо предусмотреть получение топливного газа со стороны либо вместе с газообразным сжигать жидкое топливо, для чего могут быть использованы подовые горелки, способные сжигать и газообразное, и жидкое топливо.

При проектировании же конвекционной секции следует учитывать большую затрату тепла для предварительного подогрева газойля (вследствие более высокой температуры его кипения) и предусмотреть дополнительную секцию подогрева, которая в случае пиролиза прямогонного бензина работала бы как секция перегрева смеси бензина с паром [191]. Материал

Таблица 24. Показатели работы гибкой печи пиролиза*

Сырье	Расход, т/ч		Температура на выходе, °C	Расход тепла в радиантной секции, кДж/ч	Производительность по этилену, т/ч	Перепад давления, МПа
	сырья	пара				
Прямогонный бензин	27,7	16,6	840	74,5	7,8	0,13
Атмосферный газойль	30,2	25,6	800	75,4	6,5	0,16

* Печь фирмы Selas — KTI, Нидерланды [190].

для змеевика перегрева технологического пара выбирают по температуре, рассчитанной для варианта переработки прямогонного бензина. Поверхность секции перегрева пара высокого давления также рассчитывают для варианта пиролиза прямогонного бензина, характеризующегося большей потребностью в тепле.

При пиролизе газойля температура продукта на выходе из закалочного-испарительного аппарата должна быть выше, а время пребывания продукта в нем меньше (т. е. аппарат должен быть короче); давление же вырабатываемого пара выше, чем в случае пиролиза прямогонного бензина. Так как при пиролизе газойля требования, предъявляемые к ЗИА, более жесткие, чем при пиролизе прямогонного бензина, расчет закалочного-испарительного аппарата для установки пиролиза, гибкой в отношении данных видов сырья, должен вестись применительно к пиролизу газойля, например давление вырабатываемого пара не должно быть ниже 10 МПа [192].

С целью быстрого охлаждения и более полного использования тепла продуктов пиролиза последние подвергаются вторичной закалке прямым впрыскиванием в продуктовый поток охлажденного тяжелого жидкого продукта пиролиза, затем продукты пиролиза охлаждаются в колонне первичного фракционирования. Конструкцию и размеры аппарата для впрыскивания на установке гибкого пиролиза выбирают применительно к пиролизу газойля, т. е. с учетом более высокой температуры и большей склонности к коксообразованию продукта пиролиза атмосферного газойля по сравнению с продуктом пиролиза прямогонного бензина.

Многие крупные зарубежные олефиновые установки в течение последних 10 лет проектируются и строятся гибкими по сырью бензин — атмосферный газойль [193].

Гибкость по сырью прямогонный бензин—вакуумный газойль. Вакуумный газойль, выкипающий в пределах 340—560 °С и содержащий до 2,5% серы, до 55% ароматических углеводородов, в том числе свыше $\frac{2}{3}$ полициклических, подвергать пиролизу без предварительной обработки нецелесообразно из-за малой длительности рабочих пробегов. В результате пиролиза вакуумного газойля, подвергнутого гидрокаталитической обработке при температуре 370 °С и давлении 10 МПа, получается продукт, близкий по составу продукту пиролиза прямогонного бензина (% , с учетом рецикла этана) [194]:

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₆	C ₆ +жид- кое	БТК	Тяжелое масло
Прямогонный бензин:	0,96	14,08	28,58	14,75	4,95	29,95	13,75	3,50
Гидрирован- ный вакуумный газойль	0,72	9,65	29,20	16,08	7,79	29,63	12,30	9,00

Для получения равной выработки этилена при переработке

такого газойля производительность печей пиролиза, рассчитанных на прямогонный бензин, практически не меняется, а печи, рассчитанные на вакуумный газойль, могут иметь меньший расход сырья, $\approx 80\%$ от расчетного [195]. Необходимо добавлять больше пара, чем в случае прямогонного бензина (80% против 50%) вследствие более высокой температуры кипения. Температура на переходе из конвекционной секции в реактор не должна превышать $530\text{--}550^\circ\text{C}$ из-за опасности отложения кокса в конвекционном змеевике [194].

Таким образом, печи, предназначенные для пиролиза атмосферного газойля, можно использовать и для пиролиза предварительно подготовленного вакуумного газойля. Использование для этой же цели печей, предназначенных для пиролиза прямогонного бензина, натолкнется на некоторые трудности (главным образом, в конвекционной секции), связанные с более высокой температурой кипения сырья и большим разбавлением его водяным паром. Для их преодоления в конвекционной части устанавливается дополнительная подогревательная секция, где в основном сырье испаряется, и водяной пар добавляется частями в две стадии: после секции подогрева и после дополнительной (испарительной) секции.

Закально-испарительный аппарат для установки, на которой предполагается переработка подготовленного вакуумного газойля, должен быть рассчитан на более высокую температуру ($500\text{--}570^\circ\text{C}$), чем для пиролиза прямогонного бензина. Вследствие большей скорости движения продукта и большей склонности его к коксообразованию, должен быть увеличен диаметр теплообменных труб.

Таким образом установки, предназначенные для пиролиза атмосферного газойля, и печи, гибкие для сырья прямогонный бензин — атмосферный газойль, практически могут быть применены и для переработки вакуумного газойля, прошедшего тидрокаталитическую подготовку.

Гибкость с использованием различного газообразного сырья (этан, пропан, *n*-бутан). В последние годы наряду с этаном приобретают все большее значение пропан и бутан и сырье, иногда применяемое в смеси в виде пропан-бутановой фракции (сжиженные газы). Так как снабжение указанным сырьем также не всегда может быть обеспечено, целесообразно рассмотреть гибкость этиленовых установок в пределах этих фракций.

Установки, спроектированные для пиролиза этана, могут быть применены и для пиролиза пропана, однако в этом случае их мощность составляет $75\text{--}80\%$ проектной мощности по этилену [196]. При этом необходимо дополнительно смонтировать ряд аппаратов для переработки и разделения фракции C_3 . На установке, гибкой по отношению к перерабатываемым этану и пропану (100 и 100% каждого вида сырья) можно пе-

перерабатывать и 100% *n*-бутана, но при этом следует дополнить установку колонной для разделения фракций C_3 и C_4 . Мощность установки по этилену в таком случае не превысит 72—75% мощности, запроектированной для переработки этана [189]. В результате пиролиза пропана и бутана на установках, спроектированных для пиролиза прямогонного бензина, может быть получена мощность по этилену порядка 85—90% от проектной [196].

В некоторых случаях целесообразно применение этиленовой установки, гибкой в пределах этан — прямогонный бензин. Капитальные затраты на подобную гибкую установку незначительно превышают затраты на установку, рассчитанную на переработку прямогонного бензина, что обусловлено более высокой температурой продукта пиролиза и, как следствие, применением в отдельных аппаратах более жаропрочных и дорогих материалов [197]. Гибкая в данных пределах установка содержит дополнительно, по сравнению с установкой пиролиза этана, аппараты, специфичные для установки пиролиза прямогонного бензина, например колонну первичного фракционирования и систему масляной «дозакалки» колонны разделения фракций C_3 и C_4 и др. В печах пиролиза конструкция конвекционной камеры должна соответствовать более высококипящему сырью — прямогонному бензину с учетом его испарения в дополнительно введенном змеевике; предусматривается также предварительный подогрев исходных бензиновой и этановой фракций. На печах пиролиза для прямогонного бензина достаточно перерабатывать этан в количестве лишь 57% от их мощности по прямогонному бензину для получения равного выхода этилена [196]. Это позволяет, несмотря на длительное время пребывания, достичь 60%-й конверсии этана. Таким образом, при замене прямогонного бензина на «этановое» сырье производительность установки по этилену не снижается.

Число печей пиролиза, требуемое для производства на установке заданного количества олефинов (этилена, пропилена), также несколько меняется в зависимости от вида перерабатываемого сырья вследствие изменения расхода его и выходов продуктов (табл. 25) [190].

Таблица 25. Показатели работы печи пиролиза фирмы *Selas* — KTI при переработке различных видов сырья

Показатель	Этан	Сжиженный газ	Прямогонный бензин	Керосиновая фракция	Атмосферный газобль	Вакуумный газобль
Расход сырья, т/ч	17,5	22,2	27,7	29,5	30,2	31,0
Производительность, т/ч:						
по этилену	8,6	7,0	7,8	6,5	6,5	5,4
по пропилену	0,6	4,0	3,4	3,8	4,0	3,0

ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ОПТИМАЛЬНОГО ВЕДЕНИЯ ПИРОЛИЗА

К числу основных параметров, в наибольшей степени влияющих на процесс пиролиза, относятся температура, время пребывания сырья в реакторе и парциальное давление взаимодействующих углеводородов [198]. Применяемые в промышленной практике величины этих важнейших параметров устанавливаются в соответствии с известными зависимостями термодинамики и кинетики реакций углеводородов при пиролизе.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПИРОЛИЗА НА ЖЕСТКОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА

Жесткость пиролиза углеводородного сырья определяется уровнем температуры его переработки и временем пребывания его в области высоких температур, в которой осуществляется реакция. За меру жесткости (интенсивности) переработки сырья при пиролизе могут приниматься некоторые показатели, характеризующие состав или свойства продукта реакции. Применяют для этого, в частности, степень превращения (конверсии) сырья. Такой показатель удобно определять в случае пиролиза индивидуальных углеводородов или углеводородных фракций с преобладающим содержанием одного-двух индивидуальных соединений. При пиролизе углеводородных фракций, например бензина, определять степень превращения исходных веществ сложно ввиду трудностей точного анализа смеси продуктов. Иногда для характеристики степени жесткости пиролиза таких видов сырья применяют степень газообразования, т. е. суммарный выход углеводородов $C_1—C_4$ и водорода, иногда $C_1—C_3$. Однако этот показатель можно употреблять только для условий не слишком высокой жесткости, так как увеличиваясь по мере повышения жесткости, газообразование проходит максимум и снижается вследствие образования жидких продуктов (см. рис. 13) [199]. Применяют в качестве показателя жесткости пиролиза отношение образующихся водорода и метана к этилену, поскольку выходы H_2 и C_2H_4 с увеличением жесткости процесса увеличиваются постоянно, а выход C_2H_4 при высокой жесткости не возрастает или несколько уменьшается [199]. Используют также в качестве показателя жесткости отношение выходов пропилена к этилену, которое снижается по мере увеличения жесткости, либо в некоторых случаях выход этилена. Но всем указанным показателям свойственен недостаток: их величины зависят от типа и состава сырья, поэтому дается лишь относительное представление о жесткости процесса. При равной степени превращения прямогонного бензина (степень превращения рассчитана условно применительно

Рис. 10. Зависимость выходов B основных продуктов пиролиза пропана от температуры t :

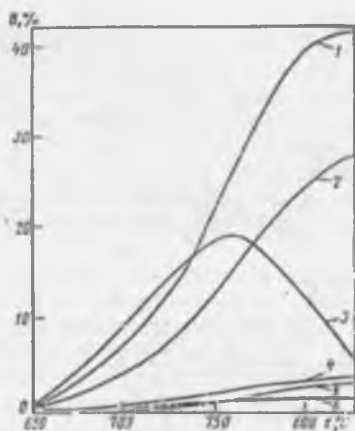
1 — C_2H_4 ; 2 — CH_4 ; 3 — C_3H_6 ; 4 — C_4H_8 ; 5 — C_2H_2 ; 6 — H_2

к восьми основным ключевым компонентам бензина) выходы этилена, бутадиена-1,3 и ацетилена с уменьшением времени пребывания возрастают, причем для ацетилена рост значителен: с уменьшением времени пребывания с 0,6 до 0,2 с выход увеличивается вдвое (до 0,8%) [200].

Один из практически используемых показателей интенсивности пиролиза — атомное отношение водорода к углероду в легкой части жидкого продукта пиролиза (30—180°C, пиробензин) [201]. Он отражает степень дегидрогенизации жидкого продукта и характеризует меру коксообразования сырья при пиролизе. Численно этот показатель должен быть не ниже 0,85. Однако, определение его более трудоемко, чем описанных ранее.

Параметры, влияющие на жесткость пиролиза. Важнейший параметр процесса — температура — определяет степень превращения исходных веществ по реакциям, протекающим при пиролизе. Так как первичные реакции термического разложения исходных веществ можно рассматривать как реакции первого кинетического порядка, скорости их протекания линейно зависят от концентрации исходных веществ, а степень разложения не зависит от их концентрации, но зависит от температуры. От температуры зависит также и доля (из общего количества) образовавшихся на первой стадии различных радикалов, подлежащих распаду и, следовательно, выходы различных низших олефинов. Таким образом, температура процесса — фактор, определяющий как степень разложения исходного вещества (степень превращения), так и распределение продуктов пиролиза [199]. С увеличением температуры в результате первичной реакции повышаются выходы низших олефинов, метана и водорода и снижается выход алканов.

В условиях обычного пиролиза, когда глубина разложения исходных веществ достаточно велика, с определенной глубиной протекают и вторичные реакции, например разложение олефинов и диолефинов, образовавшихся на первой стадии, реакции типа присоединения и т. д. При этом наиболее стабильным соединением из первичных олефинов является этилен. Пропилен и бутены на второй стадии реакции в присутствии атомарного водорода разлагаются; из пропилена и бутена-1



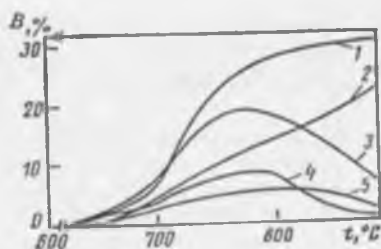


Рис. 11. Зависимость выходов B продуктов пиролиза прямогонного бензина в изотермическом реакторе от температуры t :

1 — C_2H_4 ; 2 — CH_4 ; 3 — C_3H_6 ; 4 — C_4H_8 ; 5 — C_5H_{10}

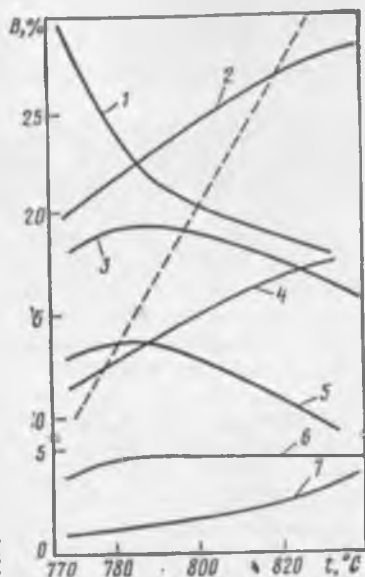


Рис. 12. Зависимость выходов B продуктов пиролиза легкого прямогонного бензина в промышленной печи от температуры t :

1 — пиробензин; 2 — этилен; 3 — пропилен; 4 — метан; 5 — углеводороды C_4 ; 6 — бутадиев-1,3; 7 — тяжелый жидкий продукт; — — — содержание бензола в пиробензине

дополнительно получается этилен. В свою очередь последний при повышении температуры увеличивает скорость реакций присоединения с образованием в итоге бензола, а при значительном повышении температуры ускоряется отщепление водорода с образованием ацетилена.

Хотя скорость вторичных превращений в меньшей степени зависит от температуры, чем первичных, однако такая зависимость существует и характеризуется величинами энергии активации соответствующих реакций. Поэтому выходы продуктов реакции пиролиза углеводородов при различных температурах определяются не только зависимостью глубины превращения исходного вещества от температуры. Характер температурной зависимости выходов продуктов обычно более сложен и, как правило, устанавливается для различных видов сырья экспериментально. В качестве примера на рис. 10 представлены температурные зависимости выходов основных продуктов пиролиза пропана [202], полученные в проточном реакторе при атмосферном давлении.

Самым распространенным в промышленной практике сырьем пиролиза является прямогонный бензин. Процесс распада его начинается при температуре $\approx 600^\circ\text{C}$ и идет с заметной скоростью с образованием газообразных продуктов при температурах выше 650°C . На рис. 11 показаны выходы основных продуктов пиролиза широкой фракции ($35\text{--}180^\circ\text{C}$) прямогонного бензина при различных температурах и остоянных значе-

ниях времени реакции (около 0,3 с), давления и разбавления сырья водяным паром (реактор приближается к изотермическому). В интервале от 600 до 680 °C из алканов и нафенов в заметном количестве образуются наряду с пропиленом и этиленом высшие олефины — пентены и гексены. При более высоких температурах увеличивается выход более легких углеводородов, причем выходы олефинов $C_2=C_4$ проходят через максимум. Стабильность олефинов возрастает с уменьшением их молекулярной массы, и максимум их выхода сдвигается в сторону более высоких температур.

В условиях промышленного пиролиза температура перерабатываемого сырья неодинакова по длине реактора и обычно достигает максимума на выходе из него. Для сопоставления температурных режимов переработки обычно выбирают эту температуру. Как правило, зависимости выходов продуктов пиролиза соответствуют зависимостям, приведенным выше для сырья, пиролизующего в изотермических условиях (рис. 12) [203].

Другим важным параметром пиролиза является время пребывания пиролизующих веществ в зоне реакции, называемое иногда временем контакта. Под временем пребывания понимаем промежуток времени, в течение которого поток реагирую-

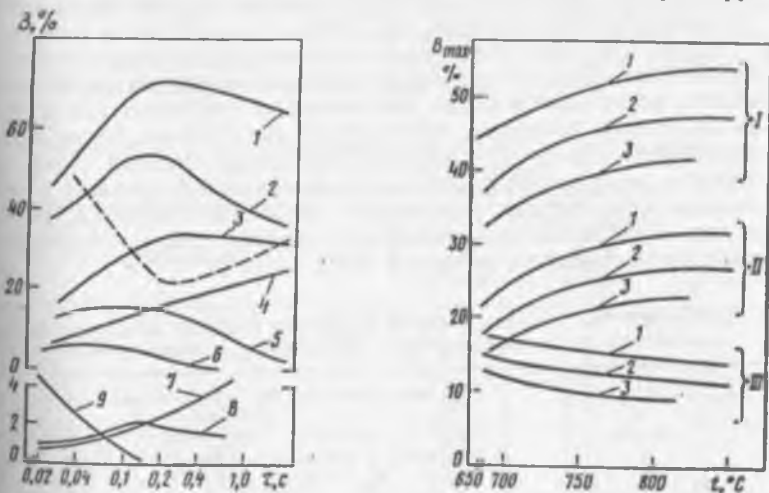


Рис. 13. Зависимость выходов B продуктов пиролиза прямогонного бензина от времени пребывания τ при температуре 800 °C:

1 — Σ газообразных продуктов (H_2-C_4); 2 — олефины C_2-C_4 ; 3 — этилен; 4 — метан; 5 — пропилен; 6 — ΣC_6H_6 ; 7 — бензол; 8 — толуол; 9 — n -гексан; — — — Σ жидких продуктов

Рис. 14. Зависимость максимальных выходов B_{max} основных продуктов пиролиза различного сырья от температуры t :

I — прямогонный бензин; 2 — керосин; 3 — атмосферный газойль; I — Σ олефинов C_2-C_4 ; II — этилен; III — пропилен

щего вещества находится в реакционном змеевике при таких температурах, когда реакция пиролиза протекает с значительной скоростью. Условной температурой начала реакции в случае углеводородов C_6-C_{10} (прямогонный бензин) можно считать $650^\circ C$ (см. рис. 11). Кривые выходов ряда продуктов (в том числе этилена и других олефинов) в зависимости от времени пребывания проходят через максимумы для каждой температуры; эти зависимости, характерные для любых исходных нефтяных фракций (рис. 13) [204], аналогичны зависимостям выходов их от температуры (см. рис. 11). Выходы водорода и метана с увеличением времени пребывания непрерывно возрастают.

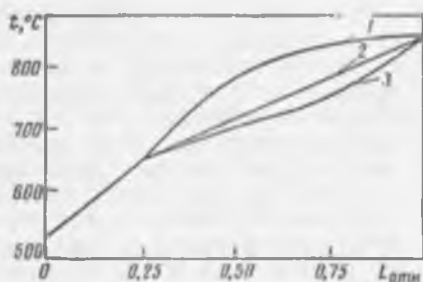
Энергии активации условных брутто-реакций первичных выше, чем вторичных, разница составляет $95-120$ МДж/моль [205]. Скорость первичных реакций, в ходе которых образуются олефины, в большей мере возрастает с увеличением температуры, чем скорость вторичных, и для каждого из промежуточных продуктов — низших олефинов — существует оптимальное, зависящее от температуры, время пребывания реагента (когда его выход достигает максимума), причем с повышением температуры величина оптимального времени пребывания уменьшается. Максимальный выход этилена с увеличением температуры возрастает, что было показано в ходе экспериментальных исследований (рис. 14) [206].

Таким образом, увеличение температуры пиролиза с одновременным соответствующим сокращением времени пребывания (часто, но не совсем точно эти изменения называют увеличением жесткости процесса) способствует достижению более высоких выходов целевых продуктов, в том числе этилена. В последние два десятилетия промышленный процесс пиролиза с целью производства низших олефинов, в особенности этилена, развивался в направлении увеличения температуры и сокращения времени пребывания (табл. 26) [207].

Таблица 26. Типичные выходы продуктов пиролиза при увеличении температуры (с соответствующим сокращением времени пребывания)

Продукт	Выход продукта (%) при различных условиях процесса			
	$785-800^\circ C$, 1,2 с	$815-840^\circ C$, 0,65 с	$840-870^\circ C$, 0,35 с	$870-925^\circ C$, 0,1 с
CH_4	15,6	16,6	16,8	16,7
C_2H_4	23,0	25,9	29,3	33,3
C_3H_6	13,6	12,7	12,2	11,7
C_4H_8	2,2	3,8	4,2	4,8
C_5H_{10}	32,8	29,7	27,8	23,9
CH_4/C_2H_4	0,678	0,641	0,575	0,501
C_2H_4/C_2H_6	0,591	0,490	0,418	0,351

Рис. 15. Профиль температур по длине реактора пиролиза:
1 — выпуклый; 2 — прямолинейный;
3 — вогнутый



Существенное влияние на результаты пиролиза оказывает профиль распределения температур реагирующих продуктов по длине реакционного змеевика [208].

На рис. 15 показаны примеры температурных кривых по длине змеевика [201]. Для простоты принято, что точка начала реакции в реакторе для всех трех типов профилей совмещена. Форма температурной кривой может быть охарактеризована количественно, например, с помощью фактора профиля Ψ , за который принимают отношение перепада температуры реакционного потока на протяжении последней (по ходу потока) трети длины реакционной зоны к перепаду температуры во всей реакционной зоне (начиная от температуры 650°C). В случае прямолинейной формы температурной кривой фактор $\psi=0,33$, для вогнутой он приближается к единице, для выпуклой — приближается к нулю (нуль — для изотермического процесса). Влияние формы температурного профиля на выходы продуктов пиролиза иллюстрируется данными табл. 27 [201].

Таблица 27. Влияние температурного профиля на выходы продуктов пиролиза прямогонного бензина

Массовое отношение пар/углеводород=0,6, время пребывания 0,26—0,27 с

Показатель	Условия пиролиза		
	$t=857^{\circ}\text{C}$, $\psi=0,053$	$t=888^{\circ}\text{C}$, $\psi=0,33$	$t=896^{\circ}\text{C}$, $\psi=0,66$
Выход, %:			
H_2	1,0	0,9	0,9
CH_4	18,7	16,1	14,3
C_2H_2	0,7	0,6	0,6
C_2H_4	29,5	28,9	28,3
C_2H_6	3,9	3,9	3,8
C_3H_4	0,7	1,0	1,0
C_3H_6	10,9	13,8	15,0
C_3H_8	0,5	0,4	0,4
C_4H_6	1,9	3,3	4,6
C_4H_8	3,6	4,7	5,3
C_4H_{10}	0,1	0,6	0,8
жидкие продукты	28,5	25,8	25,0
$\text{CH}_4 + \text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$	0,668	0,588	0,537
$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$	0,369	0,478	0,530
H_2C в пироконденсате	0,872	0,969	1,102
Выход суммы непредельных C_2-C_4 (кроме C_2H_2), %	46,6	51,7	54,2

Выпуклая форма, способствуя увеличению жесткости пиролиза, приводит к возрастанию выходов этилена, а вогнутая — к увеличению выходов более высокомолекулярных олефинов — пропилена, бутенов, а также бутадиена-1,3; выход этилена при этом несколько ниже, чем в случае выпуклого профиля. Выходы ароматических углеводородов возрастают с увеличением «выпуклости» температурной кривой [208].

В результате исследований влияния зависимости выходов продуктов от температурной кривой и возможности в связи с этим регулирования состава продуктов пиролиза были найдены количественные закономерности и разработан уточненный количественный критерий (индекс) θ' , определяющий эту зависимость [209]. Этот критерий представляет собой среднюю интегральную температуру в зоне реакции, модифицированную множителем, усиливающим значение последней (по ходу продукта) зоны реактора, где температура реагирующей смеси возрастает от 760 °C до значения на выходе. Чем больше численное значение индекса θ' , тем больше длина и доля зоны наиболее высоких температур в реакторе, т. е. тем более выпуклая эпюра распределения температур в реакторе.

Индекс θ' рассчитывают по выражению:

$$\theta' = K\theta = K \frac{1}{l} \int_a^b t(x) dx \cong K \frac{1}{n} \left(\frac{t_0 + t_n}{2} + t_1 + t_2 + \dots + t_{n-1} \right),$$

где K — фактор жесткости, учитывающий отношение длины зоны реакции, имеющей температуру от 760 до 840 °C, ко всей длине реакционной зоны, меняется в пределах от 1,03 до 1,45; a, b — начало и конец реактора; θ — средняя интегральная температура в зоне реакции, °C; l — длина реактора, м; n — число участков, на которые разделена (условно) реакционная зона; t — температура, °C; $t_0, \dots, t_n$ — температуры в узловых точках участков, °C; x — текущая координата по длине реактора.

Выходы основных продуктов хорошо описываются зависимостью от индекса θ' , как это видно из рис. 16 на примере пиролиза бензиновой фракции оренбургского газового конденсата ($d_{420} = 0,712$, пределы выкипания 43—150 °C) [209]. С увеличением индекса θ' , т. е. увеличением выпуклости температурной кривой, выходы метана и этилена непрерывно возрастают, а выходы пропилена и олефинов C_4 непрерывно снижаются; уменьшается также и суммарный выход алкенов C_2 — C_4 .

Как было сказано выше, на интенсивность пиролиза влияют температура процесса и время, в течение которого происходят превращения, причем на практике с целью достижения необходимых выходов олефинов изменяют оба эти параметра одновременно. Поэтому за количественную меру жесткости пиролиза целесообразно принять критерий, учитывающий оба указанных фактора.

С учетом этого был предложен количественный критерий жесткости пиролиза — кинетическая функция жесткости S [210] (иногда обозначается КФЖ). Этот критерий зависит от

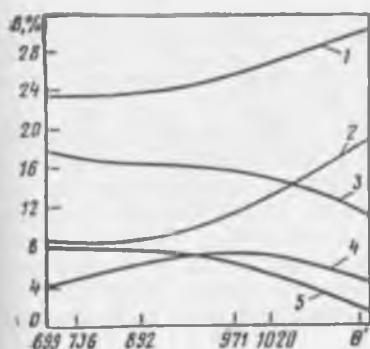


Рис. 16. Зависимость выходов B продуктов пиролиза бензиновой фракции от индекса температурной энтальпии θ' :

1 — C_2H_4 ; 2 — CH_4 ; 3 — C_3H_6 ; 4 — C_4H_8 ; 5 — C_5H_{10} .

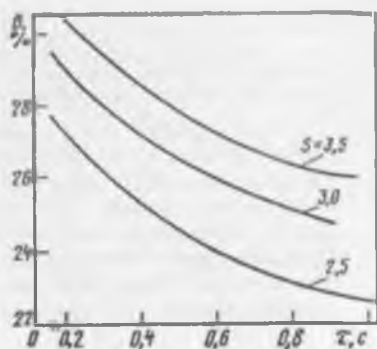


Рис. 17. Зависимость выхода этилена B от времени пребывания τ при различном значении кинетической функции жесткости S

степени разложения n -пентана, предположительно входящего в состав сырья, и определяется как

$$S = \int_{\tau=0}^{\tau_{\max}} k_s d\tau, \quad (4.1)$$

где k_s — константа скорости реакции разложения n -пентана, (s^{-1}); τ — время пребывания, с.

Зависимость температуры (в точке на выходе из реактора) и времени пребывания в процессе пиролиза при постоянном значении S носит обратно-пропорциональный характер [211]. Поэтому выходы этилена возрастают при уменьшении времени пребывания, но при условии равенства S (рис. 17). До недавнего времени этот критерий часто использовали (например, в работах [211, 212]) для сопоставления условий процесса и представления его результатов — выходов продуктов, которые в первом приближении в основном однозначно зависят от S (рис. 18). Однако недостатком его является то, что достоверные сведения о ходе кривых температуры, давления и увеличения объема реагентов по длине реактора, как правило, отсутствуют, а принятый за основу при расчете критерия углеводород n -пентан во многих видах сырья для пиролиза не содержится.

Сходная, но несколько видоизмененная кинетическая функция S' — брутто-кинетическая функция жесткости предложена в работе [213]:

$$S' = \int_0^{\tau} \frac{d\chi}{(1-\chi)^n} = \int_0^{\tau} \left(\frac{C_0}{\Delta V_s} \right)^{n-1} k_s d\tau, \quad (4.2)$$

где χ — степень превращения сырья (или компонентов сырья); мол. доли; n — кинетический порядок суммарной реакции; C_0 — концентрация подвергающихся разложению углеводородов в точке входа сырья, моль/л; ΔV_s — эффективное увеличение объема при степени превращения χ ; k — константа скорости, (моль/л) $^{1-n}$ ·с $^{-1}$; τ — время пребывания сырья, с.

При условии $n=1$ уравнение (4.2) сходно с уравнением (4.1), но вместо предполагаемого компонента сырья n -пентана в уравнение (4.2) представлена степень превращения реальных компонентов сырья. При этом, если сырье представлено лишь одним углеводородом (например, этаном), χ отражает степень превращения этого углеводорода; если же в составе сырья компонентов несколько или много (например, в бензине), то χ определяется как средняя величина для всех компонентов:

$$\chi = \sum_{i=1}^k V_i \chi_i, \quad (4.3)$$

где V_i — мольная доля компонента i в составе бензина; χ_i — степень превращения компонента i .

В рассматриваемом случае выражение (4.2) может быть представлено следующим образом:

$$S'(S) = 2,3 \lg 1/(1 - \chi). \quad (4.4)$$

Применение функции жесткости (4.2) или (4.4) для интерпретации результатов пиролиза сложных смесей, например бензинов и газойлевых фракций, связано с затруднениями расчета χ по данным состава исходного вещества и продуктов. Учитывая сказанное, функции жесткости типа (4.1) и (4.2) рекомендуются применять при расчете и сопоставительном анализе пиролизных реакторов с использованием данных по промежуточным отборам пиролизуемого продукта по длине специально оборудованного реактора [213]. Для текущего анализа оценки результатов и выработки рекомендаций по целесообразной степени жесткости ведения процесса удобно пользоваться такими показателями жесткости, как отношение пропилена или суммы метан + водород к этилену в составе продукта.

В связи с этим для сложных смесей (в частности, газойлевых фракций) предложен [214] способ расчета степени превращения, исходя из относительно легко определяемых значений: выхода продуктов C_3 и более легких при пиролизе и содержания водорода в продуктах C_6 и более тяжелых (C_{5+}). Для расчета применяется выведенное авторами работы [214] уравнение зависимости между указанными показателями и степенью превращения сырья. Применение данного способа расчета при пиролизе сложных углеводородных смесей типа газойля позволит использовать также и в этом случае функции жесткости (4.2) и (4.4).

Параметры, влияющие на селективность пиролиза. При пиролизе газообразных продуктов селективность рекомендуется определять как отношение образовавшегося этилена к количе-

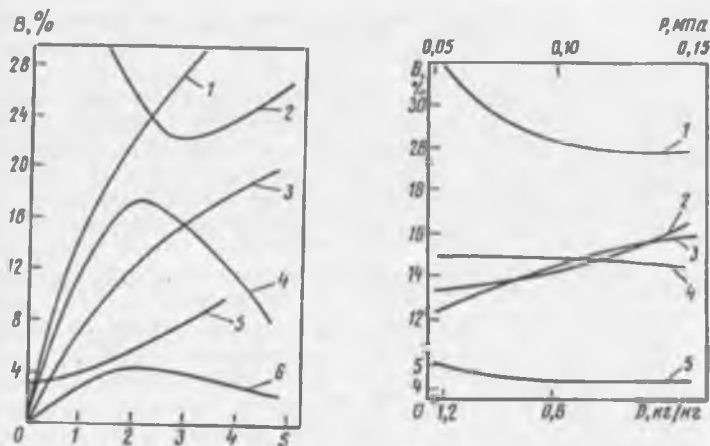


Рис. 18. Зависимость выходов B продуктов пиролиза бензина от кинетической функции жесткости S :

1 — C_2H_4 ; 2 — пироконденсат; 3 — CH_4 ; 4 — C_6H_6 ; 5 — бензол; 6 — C_8H_8

Рис. 19. Зависимость выходов продуктов пиролиза прямогонного бензина от парциального давления углеводородов и разбавления сырья водяным паром:

1 — C_2H_4 ; 2 — CH_4 ; 3 — бензол, толуол и ксилолы; 4 — C_6H_6 ; 5 — C_8H_8

ству превращенного сырья, которое в данном случае легко может быть найдено. Однако, при пиролизе жидких видов сырья практическое определение степени превращения компонентов исходного сырья трудоемко и недостаточно точно. В этом случае целесообразно принять за меру селективности отношение выхода метана, как количественно преобладающего побочного продукта, к выходу этилена (или алкенов C_2-C_4) [215]. Повышению селективности пиролиза способствует подавление вторичных реакций разложения целевых продуктов—олефинов—при достаточной степени осуществления первичных реакций, ведущих к их получению. Для этого требуется уменьшить время пребывания сырья в зоне реакции и понизить парциальное давление углеводородов [215]. Изменение селективности пиролиза в зависимости от времени пребывания (при соответствующем увеличении температуры) видно из данных табл. 26.

Важным фактором, влияющим на селективность пиролиза, является давление в зоне реакции, точнее — парциальное давление углеводородной части реагирующего потока. Этилен и другие низшие олефины образуются в результате первичных реакций первого кинетического порядка, степень превращения сырья по этим реакциям от давления не зависит, но олефины реагируют дальше, превращаясь в продукты полимеризации или конденсации и степень их превращения по этим направлениям пропорциональна парциальному давлению. Парциальное

давление углеводородной части реагирующей смеси определяется суммарным давлением в реакторе и разбавлением сырья водяным паром.

О давлении смеси в реакторе судят, как правило, по давлению, на выходе из реактора. Снижение давления на выходе из реактора благоприятно влияет на выходы олефинов C_4 и бутадиена-1,3 [199, 216]. Выход этилена меняется мало, а выход метана снижается. Выход легкой фракции жидких продуктов (пироконденсата) в результате повышения давления в точке на выходе реактора увеличивается, а выход тяжелой фракции жидкого продукта (пиролизного масла) увеличивается в большей степени, чем выход пироконденсата [216]. Расчеты показали, что оптимальное давление на выходе из реактора в среднем находится в пределах 0,16—0,20 МПа [217].

Парциальное давление углеводородов в зоне реакции зависит, кроме двух указанных факторов, также от перепада давления в потоке по длине реактора, который в свою очередь зависит от расхода сырья и его физических свойств, размеров и конструкции реактора [217].

Важным и относительно легко (и часто) варьируемым фактором, определяющим парциальное давление углеводородов, является разбавление углеводородного сырья водяным паром. С увеличением разбавления сырья паром (снижением парциального давления углеводородов) возрастают выходы этилена, бутадиена-1,3 и бутенов (рис. 19) [218], но снижаются выходы ароматических углеводородов и метана, следовательно, селективность пиролиза повышается (рис. 20) [199, 215, 219]. Замечено также повышение выхода ацетилена с увеличением степени разбавления прямогонного бензина водяным паром при времени пребывания свыше 0,4 с (при меньшем времени пребывания разбавление паром на выходе ацетилена не отражается) [206].

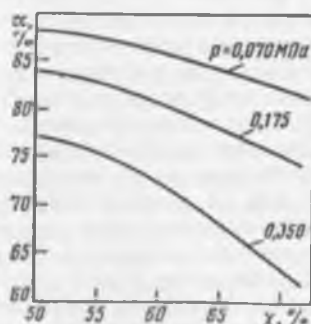


Рис. 20. Зависимость селективности α по этилену от степени превращения χ исходного этана и парциального давления углеводородов

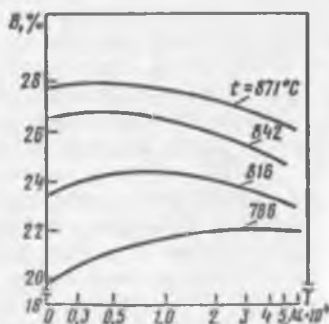


Рис. 21. Зависимость выхода этилена B от параметра молекулярных столкновений μ при различных температурах

Влияние парциального давления углеводородов на выход пропилена выражено менее четко [217, 218]. Вероятно, этот фактор мало влияет на его выход. При этом сказывается, по-видимому, то, что пропилен в реакторе пиролиза взаимодействует не только в направлении образования более тяжелых продуктов уплотнения (чему способствует высокое парциальное давление углеводородов), но и вступает во взаимодействие с атомарным водородом с образованием этилена; причем этой реакции способствует низкое парциальное давление углеводородов [220].

С увеличением разбавления углеводородов водяным паром снижается коксообразование в реакторе, так как уменьшается скорость реакций второго и более высоких кинетических порядков, ведущих к получению высокомолекулярных соединений — предшественников кокса. Степень разбавления различных видов сырья паром меняется обычно в зависимости от склонности его к коксообразованию следующим образом [221]:

	Этан	Бутан	Легкий бензин	Тяжелый бензин	Атмосферный газойль
Разбавление паром, кг/кг	0,35	0,50	0,50—0,60	0,60—0,70	0,80—1,0

Так как добавление водяного пара снижает скорость отложения кокса на внутренней поверхности пиролизных труб, уменьшается скорость роста перепада давления и температуры поверхности труб за время рабочего пробсга, а длительность его до очистки труб от кокса (выжига кокса) увеличивается [221]. Таким образом, за счет разбавления сырья паром можно повысить жесткость пиролиза и соответственно увеличить выход этилена без снижения селективности процесса.

Однако современный процесс пиролиза, особенно жидких видов сырья, имеет целью получение не только алкенов, но и ароматических углеводородов, выход которых с увеличением разбавления паром снижается. Так, при пиролизе прямогонного бензина с увеличением разбавления паром от 0,6 до 1,2 кг/кг возрастает выход этилена на 11% и бутадиена-1,3 на 15%, выход ароматических углеводородов $C_6—C_8$ снижается на 30% [218]. В то же время увеличение разбавления сырья паром приводит при равном расходе сырья к увеличению капитальных вложений в отделении печей пиролиза и закалочного охлаждения, расхода топлива на печи пиролиза. Проведенный в ФРГ [217] расчет применительно к пиролизу прямогонного бензина показал, что оптимальная величина разбавления паром составляет 0,52—0,55 кг/кг.

Три важнейших параметра пиролиза — температура, время пребывания и парциальное давление углеводородов — для оценки выходов продуктов и выбора оптимальных условий пиролиза были объединены [222] в фактор, называемый парамет-

ром молекулярных столкновений (μ), который определяется выражением:

$$\mu = \int_{\tau_{\text{нач}}}^{\tau_{\text{вых}}} (p^2/T^{1,5}) d\tau,$$

где p — парциальное давление углеводородов, кПа; T — температура в абсолютной шкале Ренкина; $\tau_{\text{нач}}$ — время пребывания в радиантной секции змеевика к моменту, когда степень превращения сырья составит 1%, с; $\tau_{\text{вых}}$ — время пребывания к моменту выхода сырья из реакционного змеевика, с.

Зависимости выходов продуктов пиролиза, определяемые скоростями реакций, ведущих к их образованию, от параметра μ были найдены экспериментально (например, для этилена на рис. 21) [222]. Как видно, при мягких условиях пиролиза увеличение μ положительно отражается на выходе этилена, а при жестких (высокая температура) — отрицательно. Зависимости выходов пропилена и бутадиена-1,3 от μ аналогичны. Выходы метана и ароматических углеводородов (бензол, толуол) с уменьшением μ уменьшаются независимо от жесткости пиролиза [223]. Фактор μ целесообразно применять для оптимизации технологии пиролиза при проектировании и эксплуатации установок, а также для текущего регулирования установок при их эксплуатации [224] с учетом желаемого конкретного распределения продуктов.

Одним из важных технологических параметров пиролиза является, так называемый, пленочный эффект. В трубчатом реакторе, непосредственно у его стенки образуется слой реакционной смеси, движущийся более медленно, чем основная масса потока. Пленочный эффект характеризуется заметно возрастающей температурой по радиальному направлению от центра к стенке трубы через пристенный слой [199]. Вследствие этого и скорость реакций в пристенном слое выше скорости их в основном, центральном потоке, т. е. пристенный слой является как бы дополнительным источником образования свободных радикалов и способствует ускорению реакций в потоке в целом. Вместе с тем в пристенном слое ускоряются и вторичные реакции, поэтому пленочный эффект определяет скорость отложения кокса на стенке трубы. Обычно печь пиролиза рассчитывают так, чтобы степень превращения исходного сырья в пристенном слое не превышала 5% суммарного превращения сырья в потоке [220]. Печи пиролиза, в которых 5%-й предел не выдерживается, рассчитаны для низких массовых скоростей потока, т. е. для очень больших либо очень малых (где скорость потока лимитирована перепадом давления) диаметров труб змеевика. В табл. 28 обобщены условия, способствующие высоким выходам целевых продуктов пиролиза [199].

Очевидно, условия получения высоких выходов олефинов и ароматических углеводородов во многом противоположны. Поэтому необходимо или определенно специализировать печь пи-

**Таблица 28. Значения параметров пиролиза, способствующие
высоким выходам целевых продуктов**

Показатель по выходу продукта	Время пре- бывания	Пленочный эффект	Парциаль- ное давле- ние углево- дородов	Температура в реакторе
Низкий выход метана	Краткое	Малый	Низкое	Высокая
Низкий выход ацетилен- а	Длительное	Большой	Высокое	Низкая
Высокий выход этилена	Краткое	Большой	Низкое	Высокая
Высокий выход пропи- лена и бутадиена-1,3	Краткое	Малый	Низкое	Высокая
Высокий выход арома- тических углеводородов	Длительное	Большой	Высокое	Высокая
Низкий выход тяжелой фракции жидкого про- дукта	Краткое	Малый	Низкое	Низкая
Низкий выход кокса	Краткое	Малый	Низкое	Низкая

пиролиза на получение либо олефинов, либо ароматических углеводородов, или при проектировании и эксплуатации идти по пути компромисса в отношении выходов низших олефинов и ароматических углеводородов, принимая средние значения времени пребывания и парциального давления углеводородов в реакторе. При этом необходимо обеспечить также соответствующую длительность пробега печи с учетом допустимой скорости отложения кокса на внутренней поверхности реакционных труб.

При проектировании и эксплуатации печей пиролиза целесообразно, пользуясь обобщенными факторами (S или μ), выбирать конструкции и режимы, обеспечивающие высокую жесткость и достаточную селективность, что позволит получать требуемые выходы целевых продуктов (этилена, ароматических углеводородов и др.) при высокой селективности.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НА КОКСООБРАЗОВАНИЕ И ОТЛОЖЕНИЕ КОКСА ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

В процессе пиролиза образуется и большей частью откладывается на стенках трубчатого реактора твердый коксообразный продукт (пиролизный кокс), состоящий почти целиком из углерода. Наблюдающаяся в промышленных печах глубина превращения исходных углеводородов в кокс невелика: выход кокса составляет менее 0,01% для сырья — прямогонного бензина [225], но неблагоприятное воздействие пленки кокса, отлагающегося в трубах, на результаты пиролиза, значительно. Отложение кокса затрудняет теплопередачу через стенку реактора, способствует ускорению науглероживания, коррозии и износа материала труб, что ведет к снижению выходов олефинов, снижению срока службы труб, уменьшению длительности

межремонтных периодов эксплуатации печей. Вследствие большого практического значения коксообразования и отложения кокса на стенках реакторов пиролиза влияние параметров процесса на отложение кокса, рассматривается специально.

Получающийся при промышленном пиролизе кокс неоднороден и образует в зависимости от условий процесса ряд коксообразных продуктов, различных по строению и физическим свойствам [52]. В зависимости от геометрической формы и строения их можно разбить на следующие структурные классы [51]:

пироуглерод, или слоистый углерод (анизотропный кокс) — образуется в виде слоев упорядоченной структуры;

волокнистый углерод — имеет форму вслокон (нитей) или игл;

сажеобразный изотропный кокс, состоящий из субмикроскопических частиц с формой, близкой к сферической, образуется при высокой концентрации углеводородов в объеме, продолжительном времени пребывания и относительно низких температурах.

Скорость отложения кокса двух последних типов на 1—2 порядка больше скорости отложения пироуглерода [51].

Скорость отложения кокса зависит от многих факторов, в частности, от состава сырья, основных параметров процесса и в некоторой степени — от материала стенок реактора. Состав сырья пиролиза, и в первую очередь химический, существенно влияет на отложение кокса.

При пиролизе oleфинов отложение кокса, как правило, интенсивнее, чем в случае пиролиза алканов. Еще интенсивнее кокс отлагается при разложении диолефинов: при пиролизе бутадиена-1,3 кокс образуется в 5—6 раз быстрее, чем при пиролизе этилена [226, 227]. Скорость коксоотложения при пиролизе нафтенов лишь немногим выше, чем при пиролизе алканов [227]. При пиролизе бензола образуется неожиданно мало кокса: примерно на 1—2 порядка меньше, чем при пиролизе алканов и нафтенов. Однако скорость отложения кокса при пиролизе ароматических углеводородов, кроме бензола, выше, чем при пиролизе алканов [228], и особенно высока она при разложении конденсированных двух- и многоядерных ароматических соединений. Скорости коксообразования при пиролизе *n*-декана, нафталина, фенантрена и антрацена относятся соответственно как 1,0 : 1,6 : 9,2 : 12,4 [227].

С увеличением молекулярной массы углеводородного сырья скорость коксообразования возрастает [228, 229]. При пиролизе атмосферного газойля скорость коксообразования в 2,4 раза выше, чем при пиролизе в равных условиях прямогонного бензина [230]. О значительном увеличении скорости образования кокса при переходе от атмосферного к вакуумному газойлю свидетельствует снижение длительности пробега прожженных печей: средняя длительность пробега при пиролизе атмо-

ферного газойля 30—40 сут, а вакуумного газойля — не более 20 сут [147].

Влияние основных параметров пиролиза на скорость отложения кокса. На скорость отложения кокса в реакторах пиролиза влияет ряд факторов, из которых важнейшие — температура реакции, парциальное давление реагирующих углеводородов и пленочный эффект [219, 223].

По мнению многих исследователей, занимающихся изучением механизма коксообразования [52], кокс в процессе пиролиза возникает сложным путем через вещества с повышенным содержанием углерода в основном ненасыщенного характера, из которых на поверхности реактора формируется и откладывается кокс. Предшественники кокса получают как в объеме реакционного пространства [231], так и в пристенном слое (пленке) [212]. Упрощенно коксообразование можно представить в виде двух стадий [231]: а) массоперенос предшественников кокса из реакционного потока к стенкам трубы и б) химические реакции предшественников кокса у стенки трубы, в результате которой образуется и отлагается на стенках кокс.

Этот процесс описывается следующими уравнениями [231]:

$$r_m = K_m (y - y_1); \quad r_p = k (yp/RT),$$

где r_m , r_p — скорости массопередачи и химической реакции, соответственно, кг-моль/(м²·с) и кг-моль/(м²·с); K_m — коэффициент массопередачи; k — константа скорости реакции, с⁻¹; y , y_1 — мольные доли предшественников кокса в реакционном потоке и у стенки трубы соответственно; p — общее давление, МПа; R — универсальная газовая постоянная; T — температура в пристенном слое, К.

По данным работы [231], константа скорости реакции коксоотложения (в пристенном слое) в промышленном пирозмеевке значительно превышает коэффициент массопередачи, и, следовательно, скорость отложения кокса r_k (кг/сут) контролируется массопереносом и определяется по формуле

$$r_k = K_\Sigma W^{0,8} (D - 2\delta)^{-1,8}, \quad (4.5)$$

где K_Σ — константа, являющаяся функцией состава сырья, селективности и жесткости пиролиза, степени разбавления сырья паром и других свойств системы (определяемая экспериментально); W — массовая скорость потока в реакторе, кг-моль/(м²·с); D — внутренний диаметр пиролизного реактора, м; δ — толщина слоя кокса.

Длительность пробега промышленных печей, рассчитанная по описанной модели [231], хорошо согласуется с данными, полученными на ряде промышленных установок. Согласно другим работам [228, 212], вещества—предшественники кокса образуются преимущественно в пристенном слое (пленке) и, следовательно, скорость коксообразования определяется условиями в том слое (его объемом, температурой). Температура в центре потока реагентов (кроме пристенной пленки) предполагается одинаковой вследствие перемешивания среды, движение которой турбулентно. В пристенной пленке температура постепенно возрастает от величины, характеризующей темпе-

ратуру центрального потока, до температуры стенки; в первом приближении это увеличение пропорционально изменению расстояния [212]. Толщина пристенного слоя определяется уравнением [212]:

$$Nu = \alpha D / \lambda = D / \delta,$$

где Nu — критерий Нуссельта; α — коэффициент теплоотдачи, $\text{кВт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$; λ — коэффициент теплопроводности, $\text{кВт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; D — диаметр трубы, м; δ — толщина пленки, м.

Обычно перепад температуры в пристенной пленке промышленного змеевика составляет несколько десятков... (20—50) градусов... [212]. Однако в реакторах опытных и опытно-промышленных установок, где диаметр трубы и скорость потока обычно меньше, чем у промышленных змеевиков, перепад температуры может достигать 100—200 °С.

Как показал математический анализ гидродинамических факторов, зависимость скорости коксообразования и коксоотложения от массовой скорости сырья не монотонна и имеет несколько экстремумов, обусловленных конкуренцией массопереноса и реакций уплотнения (образования предшественников кокса) в пристенном слое [232]. Таким образом, на скорость отложения кокса влияют в различных реакторах и в разной степени, как массоперенос частиц — предшественников кокса в центральной части потока, по данным [231], так и условия, создающиеся в пристенной пленке, по данным [212]. В частности, с увеличением температуры возрастает роль диффузии молекул углеводородов к формирующейся углеродной поверхности [51], согласно модели [212].

Влияние температуры пристенного слоя или близкой к ней температуры стенки реактора (и пропорциональной ей температуры в центре потока) на скорость коксообразования в промышленных печах пиролиза видно из рис. 22 [221]. Скорость коксообразования характеризуется длительностью пробега и возрастает пропорционально температуре потока. При пиролизе бензиновых фракций энергия активации коксообразования составляет 240—320 МДж/моль [52], что указывает на значительность зависимости скорости коксообразования от температуры.

С увеличением времени пребывания скорости коксообразования и коксоотложения обычно возрастают [233]. В промышленных условиях с увеличением расхода сырья увеличивается и коксообразование [221], что можно объяснить повышением температуры стенки реактора (рис. 23). Так как реакции, ведущие к образованию предшественников кокса, имеют второй кинетический порядок, разбавление сырья пиролиза каким-либо инертным разбавителем, например водяным паром, снижает скорость коксообразования [52]. Например, при пиролизе пропана в результате добавки 10—15% водяного пара скорость образования кокса снижается в 4—6 раз [234]. В промышленных реакторах пиролиза также отмечено, что с увеличением

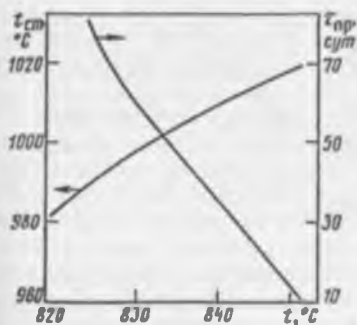


Рис. 22. Зависимость температуры стенки $t_{\text{ст}}$ промышленного реактора и длительности рабочего прогона $\tau_{\text{пр}}$ от температуры пиролиза t прямогонного бензина

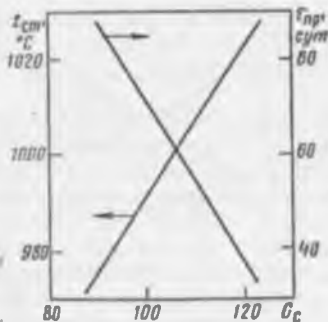


Рис. 23. Зависимость температуры стенки $t_{\text{ст}}$ реактора пиролиза и длительности рабочего прогона $\tau_{\text{пр}}$ промышленной пиролизной печи от расхода сырья G_c

разбавления сырья пиролиза водяным паром длительность рабочего прогона печи заметно увеличивается (рис. 24) [221].

Влияние конструктивных факторов печи на скорость отложения кокса в реакторе. Ряд конструктивных характеристик печи и змеевика существенно влияют на скорость отложения кокса. Одна из важных характеристик — диаметр (внутренний) труб, который связан с температурой внешней поверхности труб прямо пропорциональной зависимостью [235]. В результате отложения слоя кокса температуры внешней и внутренней поверхности труб возрастают и скорость отложения кокса увеличивается [212].

Следует отметить и влияние скорости массопередачи веществ-предшественников кокса, образовавшихся в реакционном объеме, к поверхности коксоотложений (см. уравнение 4.5). При равном расходе сырья скорость отложения кокса повышается как вследствие уменьшения диаметра змеевика, так и за счет увеличения массовой скорости. В результате образования внутреннего слоя отложившегося кокса скорость коксообразования и перепад давления увеличиваются, причем значительнее в реакторах малого диаметра, чем большого [231, 236], вследствие разницы соотношения величин D и δ .

Влияние диаметра реактора на скорость коксообразования сказывается в различной степени при разных условиях и зависит также от степени превращения сырья и его температуры в центре потока. При невысокой температуре и малой степени превращения (начальный участок реакционного змеевика) скорость образования предшественников кокса в центре потока и диффузия их к стенке невелики, и, следовательно, коксоотложением можно пренебречь. В этом случае допустимо применение

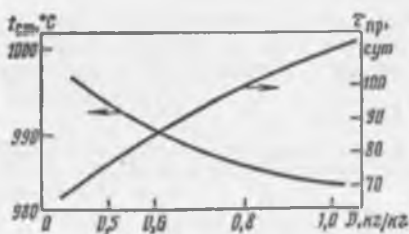


Рис. 24. Зависимость температуры стенки реактора $t_{ст}$ и длительности рабочего пробега $\tau_{пр}$ от разбавления D паром сырья — прямогонного бензина

ние труб достаточно малого диаметра. При значительной степени превращения и высокой температуре потока указанными факторами пренебрегать нельзя, и правильный выбор диаметра труб приобретает с точки зрения коксоотложения большое значение.

На скорость коксоотложения влияют также конструктивные факторы печи, обуславливающие равномерность подвода тепла по длине и по периметру поперечного сечения реакционных труб. Уравнивание теплового потока способствует равномерности температуры как реакционной смеси, так и поверхности труб, т. е. препятствует возникновению местных перегревов и увеличению скорости отложения кокса.

В современных печах пиролиза устанавливают трубы длиной 6—12 м. Для уменьшения перепада давления по длине змеевика желательны трубы большой длины, однако разница температур в топочной камере по длине труб, как правило, тем больше, чем длиннее трубы. Однако для снижения коксообразования разница в температуре поверхности труб должна быть минимальной, следовательно, как компромиссное решение, желательно применять трубы средней длины, т. е. 8—9 м [221]. В работе [53] сообщается, что при разнице температур поверхности труб по их длине 140 °C длительность пробега составляла 45 сут, а при разнице температур 40 °C она могла быть увеличена до 120 сут.

Реакционные трубы в современных печах пиролиза располагаются в один либо в два ряда с двухсторонним обогревом. В последнем случае неравномерность подвода тепла по периферии труб больше, что увеличивает скорость отложения кокса.

К основным параметрам змеевика печи относится также максимальная допустимая температура поверхности трубы, зависящая от состава и качества материала, из которого изготовлены трубы [221, 212, 235] (подробнее см. в гл. 5).

Влияние материала и состояния поверхности реактора на скорость коксоотложения. Материал реактора пиролиза влияет на скорость отложения кокса в реакторе [237, 238]. В металлическом (стальном) реакторе наивысшая скорость отложения кокса при пиролизе прямогонного бензина наблюдалась в течение первых 1—2 ч [53]. После начального периода асимпто-

тического снижения скорость устанавливается относительно постоянной, что можно объяснить нейтрализацией каталитического влияния поверхности реактора слоем отложившегося кокса.

Найдено, что из металлов в значительной степени коксообразованию способствует никель [239]. По активности к коксообразованию металлы располагаются в следующий ряд [240]: $Fe > Ni > Ti > Zr > Cu > W$. Как видно, наряду с никелем в значительной мере способствует отложению кокса железо. В условиях ведения процесса, способствующих образованию оксидов на поверхности, отложение кокса в реакторе пиролиза усиливается. Так было найдено, что обработка внутренней поверхности реактора воздухом активирует стенки, что ускоряет коксообразование [238]. Изучение некоторых оксидов металлов, вызывающих коксообразование при пиролизе гексана в лабораторном реакторе ($700^{\circ}C$), показало, что в равных условиях на кварцевой поверхности отлагается 0,95% кокса, на Fe_2O_3 — 3,43%, на NiO — 1,75% и на Cr_2O_3 — 1,32% от исходного вещества [241].

Из исследованных материалов — сталь 3, легированная сталь X18H10, а также гальванически хромированная и никелированная (до толщины слоя 50 мкм) медь — наиболее активными катализаторами коксообразования являются сталь 3 и никель (нанесенный на медь) [242]. На стали X18H10 отлагается наименьшее количество кокса. Наличие в сплавах хрома снижает отложение кокса при пиролизе [239]. Скорость коксообразования в реакторах, изготовленных из различных сплавов, при пиролизе бензола ($700^{\circ}C$) приведена на рис. 25 [240].

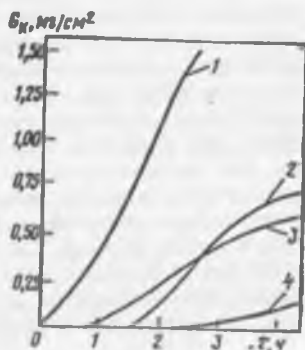
Состояние поверхности реактора влияет на процесс отложения кокса. Шероховатость способствует увеличению его скорости. Поэтому стенки труб реакторов пиролиза, изготовленных методом центробежного литья (их шероховатость значительна), подвергаются механической обработке для выравнивания поверхности [243].

Способы снижения коксообразования и коксоотложения. Основными путями снижения отложения кокса в реакторах пиролиза являются следующие:

- уменьшение парциального давления пиролизуемого сырья за счет разбавления сырья водяным паром;
- механическая обработка внутренней поверхности центробежно-

Рис. 25. Зависимость коксоотложения G_k на поверхности труб из различного материала при пиролизе бензола ($700^{\circ}C$) от продолжительности опыта τ :

1 — никель; 2 — сталь 18Х8Н; 3 — сталь НК-40 (Х2421Н); 4 — сплав никель Х2263Н



литых труб змеевика печи и создание на поверхности защитных пленок;

применение различных добавок — ингибиторов коксообразования.

Одним из факторов, влияющих на скорость коксообразования, является химический состав материала реактора пиролиза. К материалам, способствующим снижению отложений кокса, относятся оксид хрома, соединения кремния, алюминия [243], титана и ниобия [244]. Присутствие в составе материала реактора значительных количеств оксида хрома и кремния является благоприятным. Если в составе материала реактора присутствует кремний (не менее 1—2%), на поверхности металла формируется тонкая защитная пленка Fe_2SiO_4 , образующаяся в результате предварительной обработки поверхности паром или добавления пара к сырью пиролиза. Эта пленка может также состоять в основном из висмута с добавлением других металлов или из свинца [245], вводимых в реактор специальными методами.

С целью защиты реакторов от отложений кокса предложено [246] изготавливать для них трубы из двухслойного материала; материал внутреннего (защитного) слоя должен содержать не более 1,5% Ni, до 40% Cr, 2—5% Si, до 5% В, >2% Мп.

В промышленности находит применение способ защиты от коксообразования путем добавления в сырье ингибиторов отложения кокса. Одним из распространенных ингибиторов являются серосодержащие соединения, которые используют при пиролизе сырья, не содержащего серы (например, этана) [247]. К таким ингибиторам можно отнести любое соединение серы, разлагающееся при температуре пиролиза с выделением свободной серы или образованием сероводорода (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, сульфоксиды и др.); не рекомендуется применять термически относительно стойкий тиофен [53]. Оптимальная добавка серы (в составе серосодержащих соединений) к пиролизуемому малосернистому сырью — от 0,01 до 0,10%, при этом отложение кокса на стенках реактора снижается в 4—20 раз [248, 249]. Добавление к сырью пиролиза серы, наряду с образованием на поверхности металла реактора защитной сульфидной пленки, препятствует, как было показано, процессам полимеризации и конденсации промежуточных продуктов пиролиза, также ведущим к образованию кокса [250]. На практике при пиролизе фракций, не содержащих серы или содержащих ее мало (главным образом, этановая фракция), добавляют обычно этилмеркаптан или органический дисульфид в количестве 0,01—0,02% на сырье [251]. Рекомендуется подвергать малосернистое сырье пиролизу в смеси с другими фракциями, содержащими значительное количество серы. Так, при пиролизе смеси гидроочищенной (малосернистой) и неочищенной бензиновых фракций, содержащей 0,1%

серы, кокса отлагается в несколько раз меньше, чем при пиролизе гидроочищенного бензина [252]. Введение в сырье серы способствует и меньшему образованию оксидов углерода. Так, добавление к исходной этановой фракции 0,001% H_2S снижает количество образующегося CO на 1,5 порядка [253].

На поверхности металлического реактора защитную пленку образуют также другие элементы; из них известны бор, фосфор и висмут. Эффективность соединений этих элементов — боридов, фосфидов и висмутидов — в ингибировании (в виде защитной пленки) коксообразования составляет ряд [254]: $S > B > P > Bi$.

Для ингибирования коксообразования в процессе пиролиза газообразных алканов и цикланов фирма «Nalco» (США) разработала и применяет на нескольких промышленных этиленовых установках США фосфорсодержащий ингибитор [255, 256]. Длительность пробега печи пиролиза этан-пропановой смеси при добавлении 0,01% смешанного фосфорно-серинового ингибитора возросла от 39 до 126 сут. Длительность пробега печи пиролиза этана производительностью 30 т/ч по сырью возросла от 65—70 до 120 сут в результате добавления к сырью 0,01% фосфорного ингибитора «Nalco».

В качестве ингибиторов коксообразования в некоторых процессах термической переработки углеводородов (например, в процессах замедленного коксования) употребляют кремнийсодержащие соединения, в частности олигоорганосилоксаны. В условиях высокотемпературных процессов ингибирующая способность олигоорганосилоксанов может объясняться формированием на поверхности металла реактора защитной пленки из SiO_2 [257]. Некоторую ингибирующую эффективность проявляют олигоорганосилоксаны и при пиролизе «умеренной жесткости». Так, при температуре пиролиза 780—785°C и времени пребывания около 1 с в кварцевом реакторе добавка 0,01% олигометилфенилсилоксана к пиролизуемому прямогонному бензину снижает коксообразование примерно в 3 раза, а добавка 0,01% олигодитилсилоксана к атмосферному газойлю — примерно вдвое [258].

Одним из путей ингибирования коксообразования является уменьшение в объеме концентрации и размера частиц — предшественников кокса. Для этого в реакционную зону вводят не более 0,1% (от массы сырья) некоторых поверхностно-активных веществ, обладающих антиадгезионными или диспергирующими свойствами. В качестве ПАВ предложены, например, производные янтарной, малеиновой, бензолсульфоновой кислот, высокомолекулярных карбоновых кислот [259]. Предложен также [260] кубовый остаток разделения продукта производства синтетических жирных кислот, содержащий карбоновые кислоты с числом атомов углерода от 19 до 26. При пиролизе бензина-рафината и прямогонного бензина добавка к сырью 0,01% такого кубового остатка приводит к снижению отложе-

ний кокса в 3—4 раза как в металлическом, так и в кварцевом лабораторном реакторе.

В отечественной промышленной практике внедрен способ (разработанный ВНИИОС и Грозхимзааводом) ингибирования коксообразования в печах среднетемпературного пиролиза с помощью карбоната калия [261]. Рекомендуется в процессе пиролиза при температуре 740—780°C добавлять к сырью перед радиантной секцией печей пиролиза 1%-й раствор карбоната калия в количестве 0,002—0,004% на сырье [261, 262]. При непрерывной подаче ингибитора расход его может быть сокращен до 0,0005—0,0010%. Имеется указание [263] на использование водных растворов карбоната и бикарбоната калия, карбоната натрия, гидрооксида натрия или калия в количестве 0,002—0,003% для улучшения условий работы также и закалочно-испарительных аппаратов.

В основе процесса ингибирования коксообразования в присутствии карбоната калия лежат реакции газификации кокса и его предшественников в пристенном слое с водяным паром с образованием оксидов углерода и водорода. Отработаны условия и место ввода карбоната калия, изучено влияние ингибитора на состав продуктов пиролиза [264]. Было оценено поведение материала труб и воздействие раствора карбоната на «науглероживание» и коррозию. Сопоставительные длительные испытания материала труб радиантной зоны при пиролизе бензиновой фракции с ингибитором (K_2CO_3) и без него показали отсутствие науглероживания материала в первом случае (содержание углерода 0,12%) и повышение содержания в нем углерода после воздействия на материал откладывающегося на поверхности кокса до 0,9—1,2% при работе без ингибитора. Уменьшение коксоотложения снижает эрозионный износ труб. Было установлено также, что при подаче ингибитора механические свойства исследуемого материала ухудшаются в меньшей степени, чем при работе без ингибитора.

Отсутствие неблагоприятного влияния добавок солей щелочных металлов на распределение продуктов пиролиза [264] и возможность осуществления пиролиза бензина-рафината — сырья, имеющего большую склонность к коксообразованию, — в жестких условиях (830°C, 50% разбавление водяным паром) без повышения давления в течение 1010 ч показали дополнительные преимущества пиролиза (в более оптимальных условиях) в присутствии карбоната калия.

Ингибирование значительно снижает металлоемкость агрегатов пиролиза, сокращает объем ремонтных работ. Процесс является основой для интенсификации пиролиза и разработки принципов реконструкции действующих, сооруженных ранее печных блоков [265—267]. С применением ингибитора улучшаются условия эксплуатации печей пиролиза при переработке таких видов сырья, как бензин-рафинат, атмосферный газойль [267].

Снижение количества кокса, отлагающегося на поверхности реактора при пиролизе, существенно улучшает его результаты. Поэтому работы, направленные на усовершенствование применяемых и разработку новых способов снижения коксообразования ведутся в течение многих лет и продолжают в настоящее время как в СССР, так и за рубежом.

КОНСТРУКТИВНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ БЛОКА ПИРОЛИЗА

ТРУБЧАТЫЕ ПЕЧИ

Пиролиз различного углеводородного сырья на этиленовых установках осуществляется в трубчатых печах, которые имеют различные конструктивные особенности. Первоначально печи пиролиза в конструктивном оформлении были аналогичны нагревательным печам нефтезаводских установок и отличались от них главным образом температурой: на выходе из змеевика она составляла 720—760 °С. Топливо в таких печах сжигалось в факельных горелках. Дымовые газы из топочной камеры проходили конвекционную секцию, размещенную вне топочной камеры, нагревали исходное сырье и пар разбавления, которые смешивались на входе в печь. Печи имели два потока, змеевик был выполнен в виде настенного экрана. Расположение змеевика на стенах топочной камеры не обеспечивало высокие теплонапряженности поверхности труб из-за большой неравномерности подвода тепла: часть поверхности труб была обращена к излучающим дымовым газам, а часть — к отражающим, заэкранированным стенам. Для подвода необходимого количества тепла длина змеевика должна быть значительной при не очень большом диаметре. На практике змеевик для таких печей изготавливали из труб диаметром 114 × 6 мм; он имел длину 130—150 м. Нагрузка на змеевик составляла ≈ 2 т/ч по сырью. При разбавлении сырья водяным паром 30—40% время пребывания в нем потока составляло 2—3 с. Сравнительно невысокие скорости потока обеспечивали коэффициенты теплоотдачи внутри змеевика, не превышающие 650—750 Вт/(м²·К). Факельные горелки создавали неуправляемое распределение температуры внутри печи, в результате чего возникали частые пережоги труб даже при невысоких температурах пиролиза.

В печах с настенными экранами пиролизу подвергали, как правило, этан и другие углеводородные газы. С переходом на жидкое сырье, вызывающее более сильное коксование змеевиков, необходимо было упорядочить сжигание топлива в печи. С этой целью были разработаны панельные горелки беспламенного горения. Размещенные в стенах печи они создают сплошную излучающую поверхность [268].

Неравномерность обогрева змеевиков, выполненных в виде настенных экранов, резко сокращает длительность пробега печей и не позволяет поднять температуру пиролиза. Неравномерность обогрева обычно характеризуется отношением теплонапряженности в данной точке к средней ее величине (коэффициент неравномерности ϵ). Для абсолютно равномерного обогрева — труба в канале с излучающими стенками одинаковой температуры — $\epsilon = 1$. Неравномерность по окружности трубы возрастает при переходе от однорядного экра-

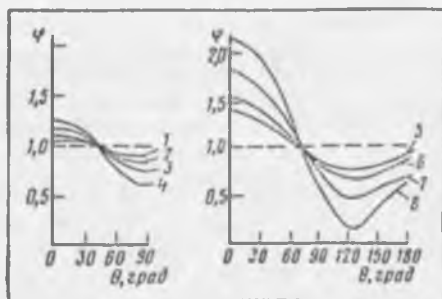


Рис. 26. Зависимость коэффициента неравномерности теплонапряженности поверхности труб ψ для однорядного (1—4) и двухрядного (5—8) их расположения от угла облучения θ для разного шага t :

1, 5—4,0; 2, 6—3,0; 3, 7—2,0; 4, 8—1,5

на двухстороннего облучения к двухрядному, а от него к однорядному настенному. На рис. 26 показаны зависимости коэффициента неравномерности теплонапряженности по окружности трубы для одно- и двухрядного экранов двухстороннего облучения [269]. Как видно, неравномерность возрастает с уменьшением шага расположения труб, так как при этом увеличивается затенение их друг другом.

Следующим этапом было размещение змеевика в середине топочной камеры на подвесках («елочках»), которые выводятся через потолок печи и крепятся к наружным балкам. В некоторых печах для защиты свода топочной камеры и верхней части подвесок от перегрева, последние две трубы змеевика были выполнены в виде потолочного экрана. Дымовые газы из топочной камеры уходят вниз, нагревая сырье и пар разбавления в конвекционной зоне. Движение дымовых газов происходит за счет дымососа, который установлен за котлом-утилизатором. В нем дымовые газы охлаждаются от 400—450 до 220—250 °C, за счет чего генерируется пар давлением 0,6—1,0 МПа. Змеевик в таких печах (140×8 мм) выполнен из стали типа Х23Н18. Производительность печи по сырью достигает 10 т/ч при пиролизе пропан-бутановых фракций и бензина и 7—8 т/ч при пиролизе этана. Коэффициент теплоотдачи в змеевике этой печи составляет 950—1050 Вт/(м²·К). Во всех печах такого типа змеевик имеет длину 190—250 м, а температура на входе в него равна 350—480 °C. Несмотря на то, что в начале радиантного змеевика поток нагревается и этот участок является как бы продолжением конвекционной секции, время пребывания потока в зоне, где начинается разложение сырья (при $t > 600$ —630 °C), весьма велико и составляет 1,2—1,6 с.

На рис. 27 показаны профили температур стенки горизонтально расположенного змеевика и потока в нем. Данные получены при пиролизе газового бензина в присутствии ингибитора коксоотложения, когда внутренняя поверхность змеевиков была практически чистой. Температура стенки змеевиков, измеренная оптическим пирометром со стороны горелок, для чистого змеевика не превышает 900 °C, а для подкоксованного 920—925 °C. Допустимая температура для стали типа Х23Н18

составляет 1000°C [270]. Однако в связи с тем, что в условиях пиролиза среда в змеевике восстановительная, а при выжиге кокса — окислительная, процесс стараются вести таким образом, чтобы температура металла не превышала 950°C . И при этих условиях можно сократить длину змеевика с целью повышения селективности процесса.

В горизонтальных змеевиках время пребывания потока не бывает менее $0,8$ с; как правило, оно составляет $1,0$ — $1,2$ с. Увеличение выходов этилена достигается повышением температуры пиролиза и сокращением времени реакции. Это вызывает повышение температур стенки змеевика, излучающих стен и дымового газа в топочной камере. Трубные подвески, не защищенные от излучения и омывания топочными газами, нагреваясь до 1020 — 1060°C , начинают корродировать.

Для того чтобы вести процесс при малом времени пребывания потока в змеевике и высокой теплонапряженности начали использовать трубы из более жаростойких сталей — типа Х25Н20 и Х25Н35, изготовленных методом центробежного литья. Поскольку эти трубы более хрупкие, то от горизонтальных перешли к вертикальным, свободно висящим змеевикам.

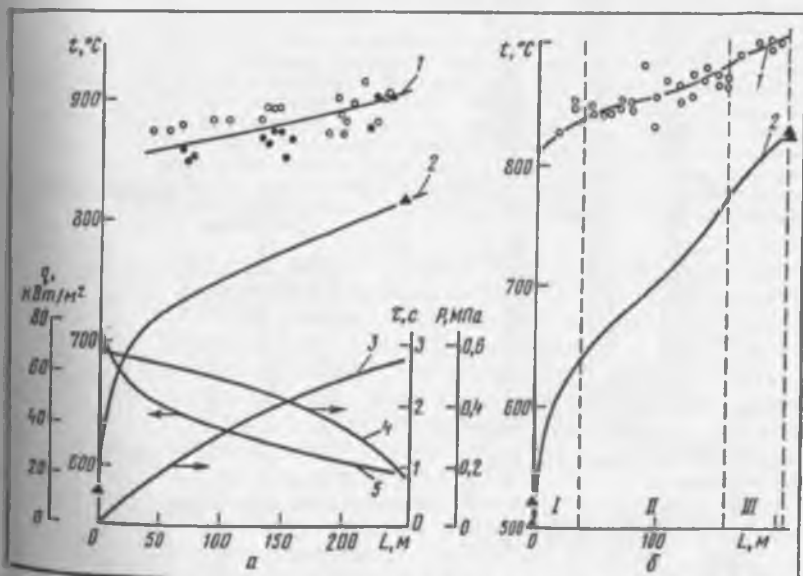


Рис. 27. Изменение температуры стенки пиролизника (1) и потока в нем (2), времени реакции τ (3), давления P (4) и теплонапряженности q (5) по длине змеевика L :

●, ○, ▲ — экспериментальные данные; — — — — расчетные кривые;
а) Печь конструкции ВНИПИнефть с горизонтальным двухрядным змеевиком при работе на этане; б) Печь конструкции Гипрокаучука с горизонтальным двухрядным змеевиком, подовыми и потолочными трубами при работе на газовом бензине;
I — подовые трубы; II — змеевик; III — потолочные трубы

Первые этиленовые установки, оснащенные печами с вертикальным расположением змеевиком, появились в середине 60-х годов. Примером таких печей могут служить печь, разработанная Гипрокаучуком (рис. 28), и печь SRT-I фирмы «Lummus» (рис. 29).

Печь конструкции Гипрокаучук предназначена для пиролиза жидкого сырья при температуре до 820°C . Она имеет односекционную конвекционную зону, на вход в нее подается сырье и пар разбавления (нагрузка по сырью до 15 т/ч). Четыре потока труб (диаметром 140×8 мм и длиной 188 м) выполнены из стали X23H18 или X20H13. Змеевики расположены в два ряда (по два в одной плоскости) и все четыре проходят вдоль всей топочной камеры. К каждой подвеске, расположенной под потолком топочной камеры, крепятся трубы двух змеевиков. Для уменьшения нагрузки на подвески они чередуются с опорами, расположенными снаружи над потолком печи.

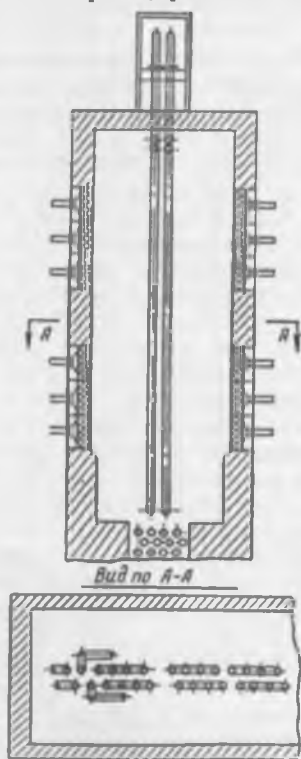


Рис. 28. Печь с вертикальным змеевиком, разработанная Гипрокаучуком

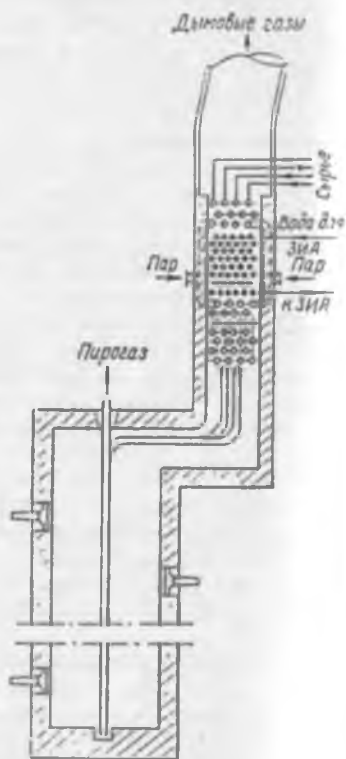


Рис. 29. Печь фирмы «Lummus» типа SRT-I

На опоре змеевик удерживается с помощью специальных колец. Такой способ крепления змеевиков ухудшает технологические условия их эксплуатации, поскольку $\approx 15\%$ поверхности труб не облучается, время пребывания потока в них увеличивается до 1,8 с, повышается гидравлическое сопротивление. Максимальная температура стенки змеевика для печей, останавливаемых на выжиг кокса, не превышает 920—925 °C.

Переход на высокотемпературный (830—850 °C) пиролиз привел к появлению печей нового типа с коротким временем пребывания потока в змеевиках. Это печи SRT («Short Residence Time»). Одновременно было установлено, что экономически целесообразно приводы компрессоров этиленовой установки выполнять в виде паровых турбин, работающих на «собственном» паре высокого давления (11—14 МПа), получаемом в закально-испарительных аппаратах. Компоновка печей SRT обусловлена тепловым балансом радиационной и конвекционной секций и технологической схемой этиленовой установки.

При среднетемпературном пиролизе в печах с горизонтальными змеевиками выходящие после конвекционной секции дымовые газы поступали в котлы-утилизаторы. Последние вырабатывали пар низкого давления, который расходовался на разбавление сырья. Тепловой баланс замыкался при температуре выбрасываемых в атмосферу дымовых газов, равной 220—250 °C. Получаемый в закально-испарительных аппаратах пар давлением 2,5—3,0 МПа за счет охлаждения пирогаза поступал в общезаводскую сеть. Конденсат для выработки этого пара при температуре ≈ 100 °C подавался в барабан-сепаратор, где нагревался до температуры кипения за счет частичной конденсации пара и перемешивания с кипящей водой. В печах SRT с целью более полного использования высокопотенциального тепла пирогаза холодный конденсат не подают в систему генерации пара высокого давления, а нагревают его до температуры кипения в конвективной секции. Там же сырье в смеси с паром разбавления нагревается до 540—600 °C.

Змеевики печи SRT-I (длиной ≈ 75 м и диаметром 125 $\times$ 9,5 мм) расположены однорядно (шаг $\approx 2,5 d$) в сравнительно узкой топочной камере, выше которой находится секционированная конвекционная зона. Для входных труб змеевика использована сталь X25H20, для выходных — X25H35. Прямые участки труб соединены калачами, причем верхние калачи имеют проушины, за которые змеевик на тягах и пружинах подвешивают в топочной камере. Трубные подвески вынесены из зоны облучения в потолочный канал, что существенно облегчает условия их эксплуатации. Нижние калачи имеют штыри, которые опущены в гильзы в поде печи; они служат направляющими при термическом удлинении змеевика вниз. Змеевик рассчитан на проведение пиролиза при температуре до 850 °C.

Пиролиз жидкого сырья в печах SRT-I ведут обычно при температуре ≈ 830 °C; время пребывания потока в змеевике составляет $\approx 0,75$ с. В таких условиях температура дымовых газов на выходе из топочной камеры достигает 980—1020 °C. Конвекционная зона состоит из трех секций. Дымовые газы

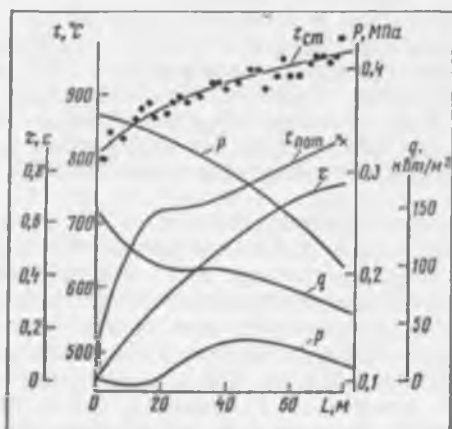


Рис. 30. Изменение температуры потока $t_{\text{пот}}$ и стенки пиролизефика $t_{\text{ст}}$, времени реакции τ , теплонапряженности q , общего давления P и парциального давления углеводородов p по длине змеевика в печи типа SRT-I. ●, X — экспериментальные данные

последовательно нагревают смесь паров воды и сырья, питательную воду для закалочно-испарительного аппарата и жидкое сырье, частично испаряя его. В атмо-

сферу дымовые газы отводятся при температуре 230—250°C за счет естественной тяги. Вся конвекционная зона, за исключением первых по ходу дымовых газов четырех рядов труб, выполнена из оребренных труб для повышения интенсивности теплоотдачи от дымовых газов и уменьшения габаритов печи в целом.

В печах SRT-I пиролизу подвергают как бензиновые фракции, так и рецикловый этан (для последнего используют более длинный змеевик). При внутреннем диаметре змеевика 106 мм нагрузка на него по бензину составляет 2,5—2,8 т/ч. Всего в топочной камере располагается 4 змеевика, выходы из которых попарно соединены для подачи пирогаза в два закалочно-испарительных аппарата.

На рис. 30 показаны изменения температур стенки змеевика и потока, давления, времени пребывания потока и теплонапряженности по длине змеевика для случая отсутствия отложений кокса. Теплонапряженность отнесена ко внутренней поверхности трубы, так как коэффициент теплоотдачи от стенки змеевика к потоку в нем рассчитан на эту поверхность. Максимальная температура для змеевика составляет 970°C, в конце пробега она повышается до 1030—1040°C. Перепад давления в змеевике $\approx 0,15$ МПа, время пребывания потока в нем 0,73 с. Средняя теплонапряженность 80000 Вт/м². Плато на профиле температуры потока соответствует области интенсивного течения реакций распада сырья.

Рядом фирм разрабатываются печи с вертикальными двумя рядом расположенными змеевиками («Selas», KTI) [271, 272]. Такие печи более компактны: их длина сокращается на 20—30% по сравнению с однорядным расположением змеевика. Однако неравномерность облучения змеевиков в них выше [269, 272]. Поэтому, как правило, трубы змеевиков размещают с большим шагом. Если при однорядном расположении шаг

составляет обычно $2d$ (d — наружный диаметр трубы), то при двухрядном он равен $2,5-3,0d$.

На рис. 31 показано расположение змеевиков в топочной камере печи фирмы «Selas» [273]; вход в них находится у торцевых стен. Выходящий пирогаз поступает на один закалочно-испарительный аппарат. Первые по ходу потока трубы змеевика могут обогреваться подовыми горелками, в которых сжигается жидкое топливо. Шаг между трубами одного змеевика равен $3d$, расстояние между параллельными змеевиками — $3,5d$; внутренний диаметр труб 89 мм. Змеевики печей фирмы «Selas» для пиролиза этана-рецикла такие же, как и для жидкого сырья, но имеют большую длину.

Конструкция змеевиков печей ВНИПИнефть для этиленовых установок, пиролизующих этан, аналогична; они выполнены из труб диаметром 140×10 мм, установленных с шагом, равным $\approx 3,5d$ в плоскости змеевика и $\approx 3d$ между змеевиками.

Основные характеристики змеевика — диаметр, нагрузка по сырью, время пребывания потока в нем и температура стенки — тесно связаны между собой. Как уже отмечалось, при сокращении времени пребывания повышается температура стенки. Для ее снижения необходимо увеличить удельную поверхность змеевика, т. е. поверхность на единицу объема. Это достигается переходом на трубы малого диаметра или выполнением змеевика «ветвящимся». По первому пути пошли фирмы «Stone and Webster» и «Kellogg», по второму — «Lummus», «KTI», «Selas».

В табл. 29 даны основные характеристики печи производительностью 50 тыс. т этилена в год при использовании змеевиков из труб постоянного диаметра в режиме жесткого пиролиза. Как следует из данных таблицы, для материалов, допускающих эксплуатацию при $1100-1120^\circ\text{C}$, что в настоящее время является пределом для широкого промышленного использования, максимальный диаметр змеевика может быть равен ≈ 60 мм, а число параллельных потоков — около 20.

В печах USC фирмы «Stone and Webster» устанавливают змеевики длиной 25—30 м, выполненные из труб с внутренним диаметром 50—57 мм [274]. При этом обеспечивается время пребывания потока в нем $\approx 0,15$ с. Нагрузка на один поток по сырью составляет 0,5—0,6 т/ч. Необходимая степень превраще-

Рис. 31. Расположение змеевика в топочной камере печи пиролиза фирмы «Selas»:

1 — подовые горелки; 2 — боковые горелки

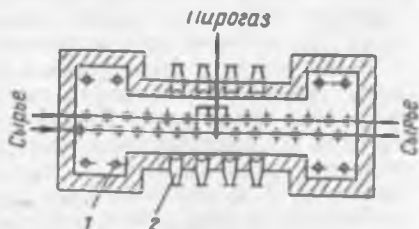


Таблица 29. Влияние диаметра змеевика на основные показатели работы печи пиролиза

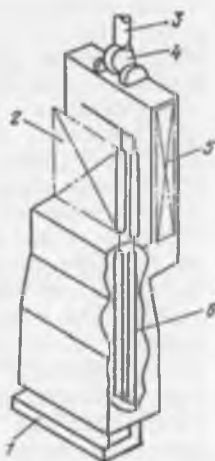
Диаметр змеевика, мм	Производительность по сырью, т/ч	Теплоемкость поверхности, кВт/м²	Максимальная температура стенки, °С		Число потоков
			кокс отсутствует	толщина кокса 2,5 мм	
140×8	4,5—5,0	175—185	1190—1220	1310—1370	5
125×9,5	2,5—2,8	155—165	1155—1185	1250—1280	8
82×9	1,0—1,1	95—100	1030—1050	1090—1110	20
64×6	0,5—0,6	80—85	1010—1025	1060—1080	40
50×6	0,35—0,4	65—70	980—995	1020—1040	60

ния сырья достигается при температуре на выходе $\approx 860^\circ\text{C}$. Змеевик такой длины может быть выполнен U-образной формы и при такой конфигурации он может иметь небольшое сопротивление за счет малого числа поворотов. Малое время пребывания и высокая температура пиролиза обеспечивают высокую селективность пиролиза. Однако для переработки в одной печи ≈ 25 т/ч сырья необходимо иметь 40—50 параллельных потоков, что является основным ее эксплуатационным недостатком. Во-первых, расход сырья и пара не может измеряться для каждого потока отдельно. Это делается на группу из 4—8 змеевиков. Для равномерности распределения потоков по змеевикам требуется устанавливать специальные приспособления типа критических шайб или диффузоров. Температура на выходе из каждого змеевика не измеряется. Во-вторых, трубы малого диаметра очень чувствительны к уменьшению сечения за счет слоя кокса: резко увеличивается их сопротивление. В-третьих, трудно провести выжиг кокса во всех трубах за короткое время из-за неравномерной их закоксованности.

Фирма «Kellogg» разработала многопоточную печь «Millise-cond» [275, 276] с трубами меньшего диаметра, чем в печи USC. Она позволяет вести пиролиз при температуре 900—930°C и времени пребывания потока в трубах, равном 0,03—0,1 с. Змеевики этих печей представляют собой прямые трубы, соединенные на входе коллектором, через который поступает сырье с паром. На выходе два потока объединяются и поступают в закалочно-испарительный аппарат типа «труба в трубе». Поскольку время охлаждения пирогаза до температуры, при которой прекращаются вторичные реакции (обычно $< 650^\circ\text{C}$) должно быть равным примерно 0,1 времени пребывания потока в змеевике, то только такая компоновка змеевиков и ЗИА возможна в данной печи, так как любой коллектор пирогаза резко увеличит время реакции. Схема печи «Millise-cond» показана на рис. 32. Змеевики обогреваются подовыми горелками 1 и отражающими стенами топочной камеры. Все достоинства и недостатки печи USC присущи печи «Millise-

Рис. 32. Схема печи «Millisecond»:

1 — подовые горелки; 2 — система закалочно-испарительных аппаратов первой ступени; 3 — дымовая труба; 4 — дымосос; 5 — коаксиальная зона; 6 — многопоточный змеевик



cond» в еще большей степени. Селективность процесса в ней выше, чем селективность в любых других печах. В табл. 30 приведены выходы продуктов при пиролизе бензина в обычных печах при $\tau=0,5$ с и в печи «Millisecond». При одинаковом выходе этилена в печи «Millisecond» обеспечивается больший выход пропилена (на 30%) и углеводородов C_4 (в 1,5 раза). При одинаковых выходах углеводородов C_3 и C_4 выход этилена возрастает примерно на 10%. Аналогичные зависимости получены при пиролизе газойлей [275]. Однако несмотря на то, что промышленный прототип печи начали эксплуатировать в 1972—1973 гг. [278, 279], до последнего времени [276] не было сообщений об эксплуатации или проектировании этиленовых установок с этими печами. По-видимому, имеются эксплуатационные трудности, в частности быстрая коксуемость труб. Так, при пиролизе газойля пробег печи составляет ≈ 7 сут [276].

Исследования по пиролизу жидкого сырья показали, что профиль температуры потока по длине змеевика влияет на соотношение выходов продуктов. В печах с одной топочной ка-

Таблица 30. Выход продуктов пиролиза бензина (%) в печах различной конструкции при разной жесткости процесса

Продукт	Тип печи и жесткость пиролиза				
	обычная, жесткость высокая ^а	«Millisecond», жесткость умеренная ^б	обычная, жесткость высокая ^а	«Millisecond», жесткость умеренная ^б	«Millisecond», жесткость высокая ^а
H_2	0,9	1,1	1,0	1,0	1,2
CH_4	15,8	14,9	17,0	12,8	15,2
C_2H_6	0,4	0,9	0,7	0,7	1,3
C_3H_8	28,6	32,2	28,5	29,0	31,8
C_4H_{10}	3,9	3,0	3,8	3,2	2,8
C_5H_{12}	0,7	1,3	0,6	1,0	1,2
C_6H_{14}	15,0	14,3	11,5	15,0	11,6
C_7H_{16}	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3
C_8H_{18}	4,4	5,6	3,7	5,4	4,7
C_9H_{20}	4,2	3,8	2,7	4,5	2,2
$C_{10}H_{22}$	0,5	0,4	0,2	0,2	—
ΣC_{10+}	25,2	22,2	29,9	26,8	27,7

^а Содержание в бензине С — 84,8% и Н — 15,2%.
^б Содержание в бензине С — 85,1%, Н — 14,9%.

мерой (однокамерных) профиль температуры может регулироваться только в том случае, если разные участки змеевика обогреваются отдельными горелками. Обычно это имеет место в печах с длинным змеевиком (печи конструкции Гипрокаучук при нагрузке 15 т/ч) или в печах, где начальные участки нескольких змеевиков находятся в одной части топочной камеры, а конечные — в другой (печь фирмы «Selas»). Но при постоянном стремлении к сокращению времени пребывания потока в змеевике принцип зонного регулирования температуры [280] не нашел широкого применения. В змеевиках типа SRT он вообще невозможен, так как одна горелка облучает разные по длине участки змеевика. Фирмой «Kellogg» в конце 60-х годов была разработана промышленная трехкамерная печь, в которой четко регулируется температура по длине змеевика [281]. Однако в промышленной практике эта печь использования не нашла. Большинство фирм пошло по пути конструирования змеевика такой конфигурации, когда необходимый профиль обеспечивался за счет равномерной подачи топлива на все горелки.

Переход от змеевиков постоянного диаметра к разветвленным и их дальнейшее развитие можно проследить на примере печей SRT (рис. 33). Змеевик печи SRT-II состоит из труб трех диаметров: 85×8 , 114×9 и $159 \times 9,5$ мм. Четыре параллельных потока, пройдя трубы малого диаметра, попарно объединяются и, пройдя трубы среднего диаметра, поступают в одну общую трубу. Диаметры труб выбирают обычно такими, чтобы массовая скорость в них сохранялась почти постоянной. Трубы малого диаметра, резко увеличивающие сопротивление при закоксовывании, установлены на входе, где отложений кокса не происходит. Один поток большого диаметра на выходном участке обеспечивает небольшое увеличение сопротивления змеевика при коксовании и надежный выжиг кокса из него.

На рис. 34 представлены основные параметры работы печи SRT-II. Конструкция ее в целом аналогична печи SRT-I. Сравнение змеевиков этих двух печей показывает, что в разветвленном змеевике общее время пребывания потока (0,60 с) меньше, чем в змеевике с постоянным диаметром труб (0,73 с), а считая от температуры 650°C , эти величины составляют 0,52 и

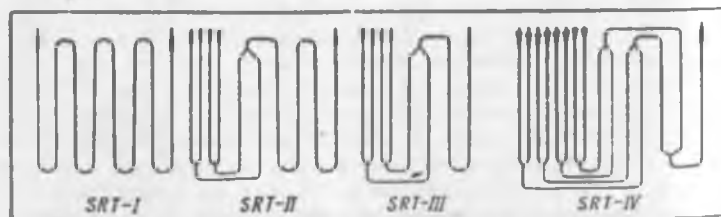
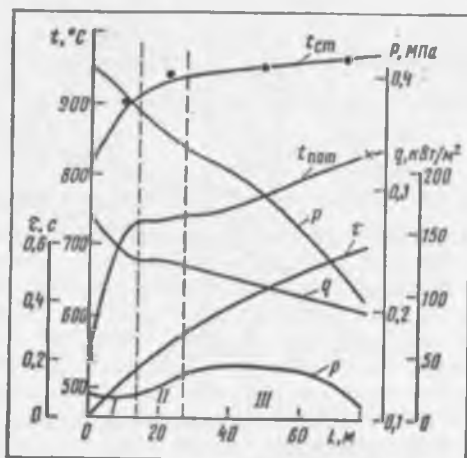


Рис. 33. Эволюция змеевиков печей типа SRT

Рис. 34. Изменение температуры потока $t_{\text{пот}}$ и стенки пиролизмеовика $t_{\text{ст}}$, времени реакции τ , теплоснапряженности q , общего давления P и парциального давления углеводородов p по длине змеовика типа SRT-II:

●, X — экспериментальные данные; I — четыре потока; II — два потока; III — один поток



0,58 с. Сопротивление и парциальное давление углеводородов в разветвленном змеовике несколько выше. Однако за счет меньшего времени пребывания селективность его выше. Один змеовик обеспечивает нагрузку по сырью 5,5 т/ч.

Змеовик печи SRT-III (см. рис. 33) короче змеовика печи SRT-II за счет меньшей длины труб большого диаметра. Так как укороченный змеовик не может обеспечить такую же нагрузку по сырью и его конверсию, как змеовик печи SRT-II, то и трубы в нем несколько меньшего диаметра. На рис. 35 показаны расчетные параметры работы змеовика SRT-III при нагрузке 4,5 т/ч по бензину. Повышенная селективность в нем достигается за счет малого времени пребывания, более низкого парциального давления углеводородов и более высокой температуры пиролиза.

Следующая модификация змеовика модель IV состоит из труб четырех диаметров. По сравнению с печью SRT-III он не дает существенного сокращения времени реакции ($\approx 0,35$ против $\approx 0,4$ с), но при той же нагрузке имеет значительно большую поверхность на единицу объема змеовика, что обеспечивает достижение более высокой температуры при той же температуре стенки. Ниже дан выход основных продуктов пиролиза бензина в змеовиках печи SRT различных модификаций (в %):

Продукт	SRT-I	SRT-II	SRT-III	SRT-IV
CH_4	16,4	16,1	18,1	17,7
C_2H_4	25,3	26,8	28,5	28,7
C_2H_6	14,0	14,3	13,1	13,2
C_3H_8	3,0	3,8	4,0	4,1
C_4H_{10}	5,6	4,3	3,9	3,7

Переход от SRT-I к SRT-II позволил увеличить выход этилена на 1,5% ($\approx 6\%$ отн.) при сохранении выхода пропилена. В змеовике SRT-III выход этилена возрос на столько же, но уже ценой потерч $\approx 1\%$ пропилена. Следующее поколение зме-

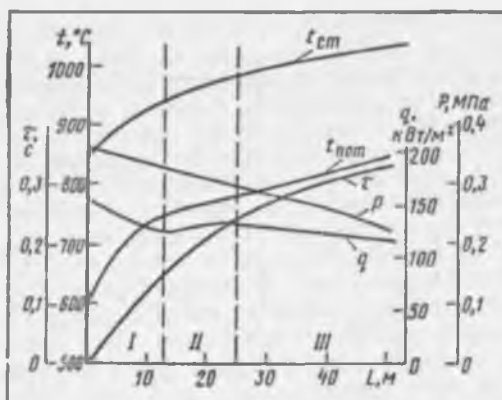


Рис. 35. Изменение температуры потока $t_{\text{пот}}$ и стенки змеевика $t_{\text{ст}}$, времени реакции τ , давления P и теплонапряженности q по длине змеевика типа SRT-III

евиков (SRT-IV) дало сравнительно маленький прирост низших олефинов.

Таким же образом шло изменение змеевиков фирмы КТИ [271]. Змеевик постоянного диаметра был заменен на разветвленный, у которого выходная часть была выполнена из труб несколько большего диаметра, чем входная (так называемый, «конусный» змеевик). Это позволяет уменьшить сопротивление и чувствительность змеевика к коксованию. Первый тип разветвленного змеевика (GK-II) имел вначале два параллельных хода из 4—6 труб, которые после объединения переходят в две выходные трубы большего диаметра. В дальнейшем змеевики стали четырехпоточными на входе и состоящими из труб трех различных диаметров (GK-IV). Особенностью печей КТИ является двухрядность расположения всего (однопоточного) или части (многопоточной) змеевика и подачи пирогаза в закалоч-но-испарительный аппарат от восьми или четырех змеевиков (рис. 36, табл. 31). В табл. 32 приведены сравнительные данные по пиролизу бензина (с учетом рецикла этана) в змеевиках фирмы КТИ при разбавлении паром 60%, давлении на выходе 0,06 МПа и отсутствии отложений кокса.

Близка по компоновке к печам КТИ печь LSCC, разработанная совместно фирмами «Linde» и «Selas». По сравнению с ранними печами фирмы «Selas» змеевик в этой конструкции

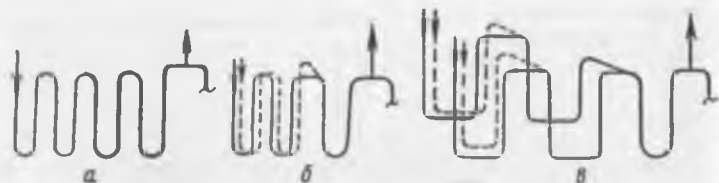


Рис. 36. Конфигурации змеевиков печей фирмы «КТИ»: а — МК; б — GK-II; в — GK-IV

Таблица 31. Змеевики печей фирмы КТИ

Тип	Конфигурация (рис. 36)	Число в печи	Число на один ЗИА
МК	а	8	8
GK-II	б	8	4
GK-IV	в	8	4

разветвленный с двухрядно-однорядным расположением. Каждый поток имеет нечетное число труб: три малого диаметра и два большого. Сырье в змеевики подается сверху, а пирогаз выходит снизу и поступает в ЗИА, расположенный непосредственно над землей. Для снижения расхода топлива воздух подогревают. Стены топочной камеры, где расположены горелки, ограждены металлическим листом. Воздух, проходя между ним и стеной топочной камеры, нагревается и горячим поступает в горелки. Температуру воздуха можно поднять до 100 °С, что сокращает расход топлива примерно на 5%.

При повышении температуры пиролиза до 850 °С и сокращении времени реакции до 0,4 с и ниже температура дымовых газов на выходе из топочной камеры превышает 1050 °С. Дымовой газ несет такое количество тепла, что использование конвекционной зоны, показанной на рис. 28, становится уже неэффективным. Для утилизации тепла дымового газа в конвекционную зону добавляется секция перегрева пара высокого давления (рис. 37). Повышение термического к.п.д. печи пиролиза связано главным образом с понижением температуры дымового газа перед выбросом в атмосферу. При температуре его 100—120 °С к.п.д. печи может достичь 93—94%. При такой температуре индивидуальная дымовая труба за счет естествен-

Таблица 32. Условия процесса и выход основных продуктов пиролиза бензина в змеевиках фирмы КТИ

Показатель	Змеевик постоянного диаметра	«Конический» змеевик МК	GK-II	GK-IV
Температура на выходе, °С	870	866	866	865
Время реакции, с	0,62	0,54	0,46	0,34
Выход, %:				
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	18,21	18,13	17,74	17,48
C_2H_6	33,24	33,40	33,95	34,19
C_3H_8	13,83	13,85	14,14	14,36
C_4H_{10}	7,04	7,12	7,40	7,58
в том числе				
C_4H_8	4,22	4,29	4,48	4,58
C_4H_{10}	2,51	2,58	2,70	2,81
бензол	9,22	9,14	8,84	8,66
толуол	4,67	4,67	4,51	4,46
C_6 (ароматические)	1,04	1,07	1,05	1,04

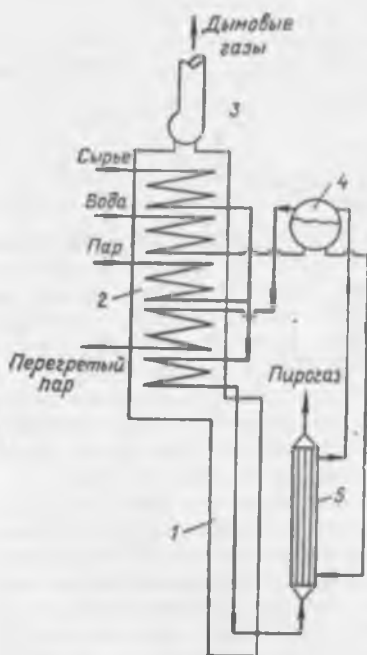


Рис. 37. Схема пиролизного блока с короткими змеевиками:

1 — радиационная зона; 2 — конвекционная зона; 3 — дымосос; 4 — паросепаратор; 5 — запально-испарительный аппарат

ной тяги не создает необходимого разрежения, тем более, что размеры конвективной секции увеличиваются за счет дополнительных зон. В этом случае используют дымососы. Последние создают необходимое для нормального горения топлива разрежение и позволяют сократить размер конвекционной зоны за счет повышения скорости дымового газа; при этом повышается коэффициент теплоотдачи от дыма к трубам, а именно он определяет интенсивность теплообмена.

Подвод подогретого воздуха к горелкам, сжигающим газообразное топливо и размещенным в боковых стенах

топочной камеры, достаточно сложен из-за большого их числа (70—120 шт.). Существенно легче это сделать при использовании акустических горелок [282], которых достаточно 16—24 шт. на печь. Легче организовать подвод воздуха к подовым горелкам, сжигающим жидкое котельное топливо. Тем более, что коэффициент избытка воздуха, необходимый для них, выше, чем для работающих на газовом топливе.

Как правило, воздух подогревается в коллекторе, куда подается дымовой газ от всех печей перед выбросом в общую дымовую трубу. Теплообменники для подогрева имеют большие размеры из-за низкого коэффициента теплопередачи в системе газ — газ. Установка подобных теплообменников на каждой печи невозможна из-за их чрезмерных габаритов. С этой целью можно использовать систему с промежуточным жидким теплоносителем (например, водой): в печи теплоноситель нагревается дымовыми газами, а в отдельном теплообменнике он сам нагревает воздух. Необходимость в подогреве воздуха и выбор способа определяются степенью улучшения экономических показателей.

Поскольку термический к.п.д. современных печей пиролиза практически достиг предела, ведутся поиски способов сочетания печей с другими тепловыми машинами. С целью лучшего использования тепла: на высоком температурном уровне

предложено часть топлива сжигать в газовой турбине, а отходящий от нее газ с достаточно большим содержанием кислорода подавать к горелкам печей (газ после газовой турбины может генерировать пар высокого давления [283]). По оценкам авторов, использование газовой турбины обеспечивает сокращение энергопотребления этиленовой установки на 4,5—5,0%.

РЕКОНСТРУКЦИЯ ПЕЧЕЙ ПИРОЛИЗА

Запроектированные 10—20 и более лет тому назад печи пиролиза морально и физически устаревают, и их реконструкция экономически целесообразна. В первую очередь это относится к печам с горизонтально расположенными змеевиками, которые, как правило, имеют большую длину и, следовательно, большое время пребывания потока в змеевике. Сокращение длины змеевика повышает селективность процесса. Кроме того, реконструкция может быть направлена на повышение гибкости печей по сырью. И хотя затраты на реконструкцию достаточно велики, тем не менее производство этилена может оперативно реагировать на цены на сырье. Наконец, в результате реконструкции повышается термический к.п.д. печи. По данным зарубежных фирм [133], реконструкция окупается за 1,0—1,5 года. В табл. 33 приведены данные по выходу продуктов пиролиза газообразного сырья на печах до и после их реконструкции [133]. При пиролизе пропана время пребывания потока в змеевиках сократилось с 1,5 до 0,9 с, температура пиролиза возросла с 820 до 830 °С. При пиролизе этана выход этилена вырос за счет повышения степени превращения сырья, но выход метана резко упал.

Основным критерием для реконструкции является допустимая температура стенки змеевика. Как было показано, в печах с горизонтальными змеевиками она не превышает 900—925 °С даже при наличии слоя кокса. В этом случае змеевик можно укоротить, используя трубы того же диаметра. Поскольку температура пиролиза сохраняется, так как время реакции снижается незначительно, и теплонапряженность поверхности и температура в топочной камере возрастают мало, змеевик может остаться на существующих трубных подвесках. В качестве

Таблица 33. Выход продуктов пиролиза газообразного сырья в печах до (числитель) и после (знаменатель) реконструкции (в %)

Продукт	Этан	Пропан	Бутан	Продукт	Этан	Пропан	Бутан
H ₂	2,9/3,9	1,1/1,1	0,7/0,7	C ₂ H ₄	1,7/2,3	17,6/17,9	21,2/20,6
C ₂ H ₆	9,6/6,8	22,2/22,3	19,8/19,1	C ₃ H ₆	0,4/0,3	14,7/14,0	0,9/0,6
C ₃ H ₈	0,3/0,3	0,3/0,3	0,2/0,2	C ₄ H ₆	0,8/1,4	2,0/1,9	4,3/2,6
C ₄ H ₁₀	40,3/47,3	29,3/30,5	23,7/26,1	C ₄ H ₈	0,3/0,3	1,6/1,4	1,9/3,3
C ₅ H ₁₂	41,0/33,4	5,5/5,3	6,2/6,2	C ₄ H ₁₀	0,3/0,2	0,2/0,2	13,0/13,0
C ₅ H ₄	—	0,3/0,2	0,3/0,3	ΣC ₆₊	2,4/3,8	5,2/4,9	7,8/7,3

примера можно привести сокращение длины змеевика в печи, пиролизующей этан. На рис. 38 показано сечение топочной камеры печи до и после реконструкции. Длина каждого прямого участка с калачом составляет $\approx 12,5$ м. Длина исходного змеевика равнялась ≈ 250 м, температура его поверхности не превышала 900°C . Было предложено убрать по пять труб из каждого потока таким образом, чтобы часть змеевика стала однорядной и имела двухстороннее облучение. Сокращение длины змеевика компенсируется лучшими условиями теплопередачи от излучающих стен за счет уменьшения коэффициента неравномерности. В табл. 34 приведены основные технологические параметры работы стандартной и реконструированной печи и выход продуктов пиролиза. Селективность процесса по этилену (считая на прореагировавший этан) возросла с 74—75 до 77—78%.

Более надежным и кардинальным решением является замена горизонтальных змеевиков на вертикальные. При этом, как правило, стараются сохранить корпус топочной камеры, и тогда длина прямых участков змеевика составляет 3—4 м. Конфигурация змеевика определяется диаметром и материалом труб, а также возможностью разместить змеевик в существующей топочной камере. Подобная реконструкция печей, пироли-

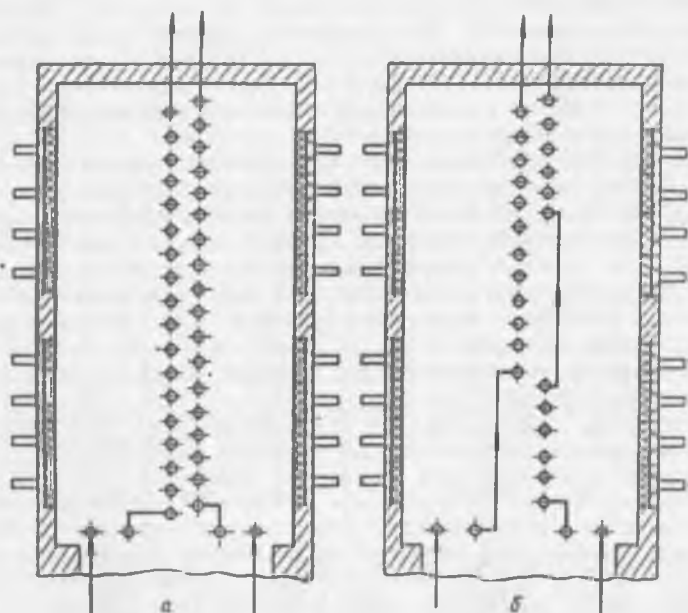


Рис. 38. Расположение змеевиков в печи пиролиза этана до (а) и после (б) реконструкции

Таблица 34. Условия работы стандартной и реконструированной печи пиролиза этана и выход продуктов

Показатель	Стандарт- ный змеевик	Рекон- струиро- ванный змеевик	Выход, %	Стандарт- ный змеевик	Рекон- струиро- ванный змеевик
Длина змеевика, м	250	187	H ₂	4,06—4,89	4,0—4,7
Температура, °C:					
максимальная	900	930	CH ₄	7,35—9,75*	6,8—7,1**
стенки					
входа	580—610	580—615	C ₂ H ₂	0,47—0,51	0,36—0,45
выхода	822—833	827—832	C ₂ H ₄	52,2—55,0	51,4—53,5
Расход, т/ч:					
сырья	2,7—3,1	2,7—3,0	C ₂ H ₆	27,3—30,3	30,0—35,1
пара	0,83—0,96	0,8—0,96	C ₃ H ₆	1,43—1,73	1,2—1,46
Время реакции, с	2,5	1,8	C ₄ H ₆	0,21—0,29	0,15—0,28
Степень превраще- ния C ₂ H ₆ , %	69,6—72,6	65,8—69,6	C ₄ H ₁₀	0,13—0,17	0,16—0,2
Селективность C ₂ H ₄ , %	по 73,4—75,7	76,9—78,0	ΣC ₃₊	2,0—2,6	2,0—2,55

* Содержание C₂H₆ в сырье 99,8%.

** Содержанию в сырье C₂H₄ — 93,3%, CH₄ — 1,5%.

зующих бензин, была проведена ВНИИОС, ВНИПИнефть и ПО «Полимир». Двухтопочная печь с горизонтальными змеевиками диаметром 140 × 8 мм и длиной 192 м была сделана четырехтопочной со змеевиками диаметром 114 × 6 мм, выполненными из стали X23H18. Вертикальные змеевики длиной ≈ 74 м (с учетом трансферной линии внутри печи) были расположены однорядно. Поскольку температура дымовых газов на перевале повышалась, а температура потока на входе в змеевик была недостаточно высока, в конвекционной зоне число труб увеличили на 20%, и они были «переобвязаны» на четыре самостоятельных потока от входа в печь для возможности регулирования работы каждого змеевика. Работа змеевиков показала, что при температуре пиролиза 810—815 °C температура стенки змеевиков не превышает 950—960 °C.

В табл. 35 приведены технологические параметры работы стандартной и реконструированной печи и выходы основных продуктов пиролиза прямогонного бензина. В расчете на сумму этилена и пропилена реконструированный змеевик позволяет сократить расход сырья на 13,5—16,0%.

Печи с вертикальными змеевиками также реконструируются. Это относится главным образом к змеевикам, выполненным из труб одного диаметра. Как указывалось ранее, разветвленные змеевики обладают более высокой селективностью по сравнению с однопроходными. Однако переход на змеевик с очень коротким временем реакции и соответственно существенно с более высокой температурой пиролиза не всегда возможен без коренного изменения конвекционной зоны. В этом случае целесообразнее строить новые печи. Обычно в конвекционную зо-

Таблица 35. Сравнение работы стандартной и реконструированной печей пиролиза бензина

Показатель	Стандартный змеевик	Реконструированный змеевик	Показатель	Стандартный змеевик	Реконструированный змеевик
Длина змеевика, м	192	74	Расход, т/ч: сырья	3,7—3,9	1,9—2,0
Число змеевиков в печи	2	4	пара	1,8—1,9	1,0—1,1
Расположение змеевика	Горизонтальное	Вертикальное	Время реакции,	1,8	0,8
Температура, °С:			Выход, %:		
стенки	890—900	940—960	H_2+CH_4	15,6—17,6	17,8—19,0
входа	430—465	560—600	C_2H_4	20,5—22,1	24,9—26,1
выхода	790—795	810—815	C_3H_6	16,3—16,8	16,4—16,7
			ΣC_4	10,3—12,1	9,6—10,4

ну можно добавить ограниченное число труб, и за счет этого будет снято дополнительно не слишком много тепла по сравнению с исходным вариантом. Значительное повышение температуры и теплосодержания дымовых газов на выходе из топочной камеры может снизить термический к.п.д. печи, а для его сохранения (или повышения) необходима «переобвязка» потоков. Так, некоторое снижение температуры дымовых газов перед выбросом в дымовую трубу достигается за счет подачи более холодного и неиспаренного сырья. Съем избыточного тепла дымовых газов в интервале температур 500—900 °С возможен за счет «кипящего» водоподогревателя для питания ЗИА. Поскольку питательная вода подается в паросепаратор, образовавшийся пар отделится и не нарушит работы ЗИА.

Один из вариантов реконструкции печей типа SRT-I, которыми оснащены установки ЭП-300, заключается в замене однопроводных змеевиков на разветвленные с использованием труб различных диаметров и обеспечением времени контакта ~0,30 с. Предусматривается размещение в конвекционной секции дополнительных поверхностей теплообмена. Реконструкция печных блоков для углубления утилизации тепла пирогаза включает также дооборудование системы заделки предварительной стадией охлаждения пирогаза в теплообменнике «труба в трубе». При осуществлении пиролиза прямогонного бензина на реконструируемом печном блоке при 850—860 °С выход этилена возрастает на 2,5—3,0% с сохранением выхода пропилена.

Варианты реконструкции змеевиков печей установок ЭП-300 для работы при температуре выше 850 °С и времени реакции менее 0,5 с требуют реконструкции в той или иной степени конвекционной зоны. Используя ее свободные геометрические объемы, можно добавить секцию гладких труб из 4—6 рядов в нижней части и столько же оребренных труб в верхней.

РАСЧЕТ ПЕЧЕЙ ПИРОЛИЗА

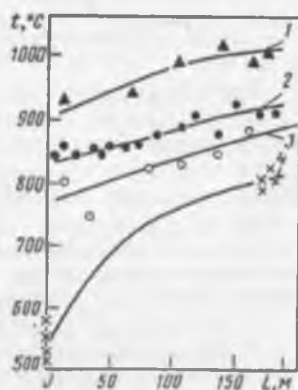
В результате расчета печи должен быть определен размер змеевика, обеспечивающий заданную степень превращения сырья за определенное время (или выход этилена и пропилена как основных целевых продуктов). При этом необходимо учитывать ограничения по допустимой температуре материала змеевика. Отходящие дымовые газы должны иметь минимально низкую температуру перед выбросом их в дымовую трубу. С этой целью в печах предусматривается многосекционная конвекционная зона, где различные потоки нагреваются за счет тепла дымовых газов.

Основной частью печи пиролиза является топочная камера с расположенным в ней змеевиком. Расчет их ведется фактически всегда в поверочном варианте, т. е. заранее выбирают конфигурацию змеевика, его расположение в камере, диаметры труб, из которых змеевик собирается, и нагрузка на него по сырью и пару разбавления. Кроме того, обычно задаются температурой, при которой поток поступает в змеевик. Поскольку змеевик служит одновременно и теплообменником, при его расчете учитывают теплоотдачу от продуктов сгорания топлива. Теплоподвод к змеевику осуществляется главным образом за счет радиации от излучающих стен и продуктов сгорания.

Существует несколько моделей и методик расчета радиационного теплопереноса в трубчатых печах, использующих разную степень детализации. Наиболее полным является зонный метод [284, 285]. При его использовании весь топочный объем, поверхности стен и змеевика разбивают на участки (зоны) и учитывают теплообмен каждой из них со всеми остальными, принимая во внимание углы, под которыми зоны «видят» друг друга (так называемые, угловые коэффициенты). При беспламенном сжигании топлива на поверхности стен топочной камеры, что имеет место в печах пиролиза, должен задаваться расход топлива в каждую зону излучающей поверхности стен. Этот расчет должен быть связан теплопоглощением в змеевике, которое в свою очередь зависит от температуры. По простой модели теплопереноса принимается постоянная температура в топочной камере или излучающих стен и средняя температура стенки змеевика [286].

Рис. 39. Изменение температуры излучающей стенки (1), стенки змеевика со стороны горелок (2) и со стороны второго ряда (3) и потока (4) для печи с вертикальным змеевиком конструкции Гипрокаучук:

Δ, ●, ×, ○ — экспериментальные данные.



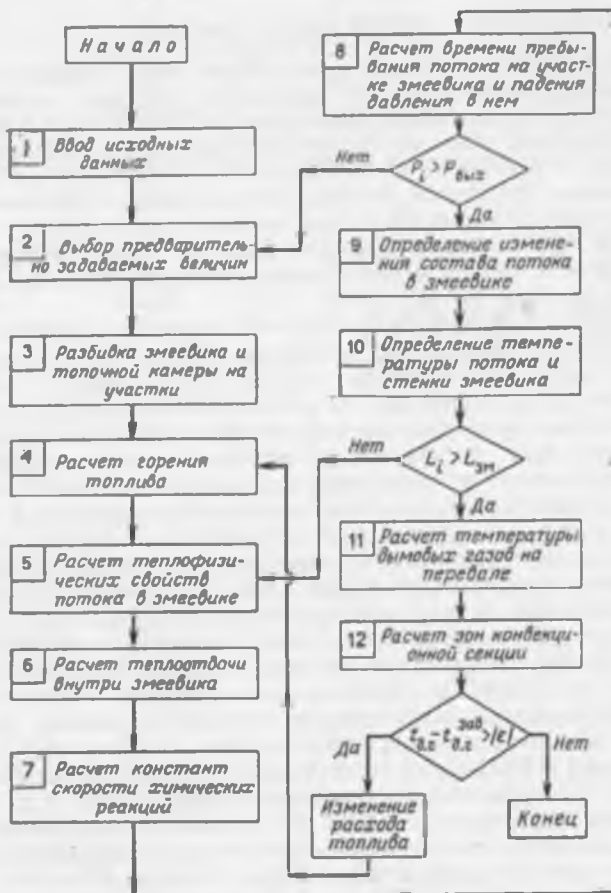


Рис. 40. Блок-схема расчета пиролизной печи

Зонный метод позволяет очень точно и с учетом всех факторов определить температуры в любых точках внутри топочной камеры. Однако он весьма громоздок, требует большого числа итераций и не имеет существенных преимуществ перед более простыми моделями [287], которые дают близкие по значению результаты. Кроме того, при сравнении результатов расчета с экспериментом никогда не известен расход топлива по нескольким десяткам или сотням отдельных горелок. А при разных расходах топлива температуры по зонам излучающих стен значительно колеблются. Использование средних температур отходящих дымовых газов и температур стенки для расчета печей — слишком грубое приближение. Эксперименты на

печей с достаточно длинными змеевиками показали, что температура поверхности излучающих стен изменяется на 70—150°C при изменении температуры поверхности змеевика от 830 до 920°C (рис. 39). В общем виде блок-схема расчета печи показана на рис. 40.

Первоначально задаются исходные данные для расчета (блок 1): расходы потоков и их температуры, составы сырья и топлива; конфигурация печи (последовательность расположения секций относительно движения дымовых газов) и змеевика; размер, число и расположение труб конвекционных секций и змеевиков; заданная температура дымовых газов, поступающих в дымовую трубу $T_{д.г}^{зад}$ и т. д. Кроме того, дополнительно задаются некоторыми величинами, которые проверяют в ходе счета (блок 2). Например, давлением сырья на входе в печь или в змеевик, чтобы получить заданную величину на выходе.

В зависимости от используемой методики расчета радиационного переноса тепла к змеевику проводится разбивка змеевика, поверхностей и объемов топочной камеры на участки (блок 3). Далее проводится расчет горения топлива (блок 4). Для расчета теплопередачи внутри змеевика должны быть определены теплофизические свойства потока в змеевике (блок 5). Плотность пирогаза рассчитывают по составу, считая его идеальным газом. Теплоемкость и вязкость рассчитывают по следующим формулам:

$$c_{p,и} = \sum_{i=1}^n (g_i c_{p,i}), \quad \mu_{и} = \sum_{i=1}^n (g_i M_i^{0,5} \mu_i) / \sum_{i=1}^n (g_i M_i^{0,5}),$$

где $c_{p,i}$, μ_i , M_i — молярная теплоемкость, [Дж/(мол·К)], вязкость (Па·с) и молекулярная масса компонента; g_i — молярная доля компонента в пирогазе; n — число компонентов в пирогазе.

Для индивидуальных веществ теплоемкость и вязкость являются функциями температуры

$$c_{p,i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + f_i T^{-2},$$

$$\mu_i = K_i \frac{M_i^{0,5} P_{атм}^{0,67}}{T_{кр}^{0,267}} \frac{(T/T_{кр})^{1,5}}{T/(T_{кр} + 0,8)}.$$

Коэффициенты берутся из литературы или рассчитываются по известным методикам [288]. Затем вычисляют критерии Рейнольдса Re и Прандтля Pr . Поскольку в змеевике поток находится в газовой фазе, для него можно принять постоянное значение критерия Прандтля, которое должно быть равным $\approx 1,0$. Тогда можно не рассчитывать теплопроводность смеси, которая является величиной не аддитивной по составу потока и сильно меняется в зависимости от содержания водорода. Удовлетворительные результаты получаются при $Pr = 0,76$.

Поток в змеевике движется со скоростью 50—300 м/с, что соответствует значению $Re = 1 \cdot 10^5$ — $6 \cdot 10^5$. При таких значениях Re можно пользоваться формулой для расчета коэффициента теплоотдачи внутри труб при турбулентном режиме (блок 6):

$$\alpha_{и} = 0,023 (d/\lambda) Re^{0,8} Pr^{0,4}.$$

Эта формула справедлива для гидродинамически установившегося потока, т. е. на участке трубы, отстоящей от входа более чем на 50—100 диаметров. Для змеевиков каждый поворот на 180° с шагом $2d$ резко нарушает режим течения и фактически эквивалентен новому входу в трубу. При диаметре змеевика 70—124 мм длина стабилизирующего участка колеблется от 4 до 12 м, т. е. соответствует длине прямых участков. Интенсивность теплообмена при таких длинах на 4—8% превышает интенсивность на стабилизированном участке [289]. Однако эту величину обычно не учитывают, поскольку с тем коэффициент 0,023 в формуле определен с погрешностью 10—15%. В связи с тем, что

по длине змеевика температура, давление, состав потока и другие параметры меняются, расчет его обычно ведут по участкам. Размеры последних выбирают такими, чтобы можно было пренебречь изменением условий внутри этих участков.

В блоке 7 производится пересчет констант скоростей химических реакций при изменении температуры потока. По известным расходам сырья и пара разбавления, составу потока, давлению и температуре рассчитывают время пребывания потока в участке змеевика и перепад давления в нем (блок 8). Коэффициент сопротивления $\chi_{тр}$ может быть найден по формуле Альтшуля, а коэффициент трения $\xi_{из}$ для поворотов змеевика на 180° по формуле, полученной преобразованием более общей зависимости [290]:

$$\chi_{тр} = 0,11 (\Delta/d + 68/Re)^{0,25}, \quad \xi_{из} = 0,273 + 3,15\chi_{тр},$$

где Δ — шероховатость трубы, мм; d — диаметр змеевика, мм.

Если на выходе из участка давление оказывается ниже заданного для выхода из змеевика $p_{вых}^{зад}$, увеличивается давление на входе, и счет начинается снова с блока 4. По известным константам скоростей реакции и времени пребывания потока в участке змеевика находится изменение состава потока в нем (блок 9). Это делается путем интегрирования системы кинетических уравнений, которая является составной частью программы. По изменению состава потока определяется требуемое для этого тепло. Исходя из теплопереноса радиацией к поверхности змеевика и теплоотдачи от нее к потоку внутри змеевика, вычисляют теплонапряженность и температуру поверхности змеевика, а также температуру потока на выходе из участка (блок 10). В связи с неравномерностью обогрева по окружности и в меньшей степени по высоте змеевика важно знать максимальные температуры его поверхности. Для этого следует учитывать коэффициент неравномерности облучения ϵ [269, 291], а также теплопроводность λ_n и толщину отложений кокса δ_n в змеевике. Тогда связь между температурами потока t_n и стенки змеевика $t_{ст}$ определяется следующим уравнением:

$$t_{ст} = t_n + eq_{cp} / \left[\frac{1}{\alpha_{nn}} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} \left(\frac{d}{d + 2\delta_{ст}} \right) + \frac{\delta_n}{\lambda_n} \left(\frac{d - 2\delta_n}{d} \right) \right].$$

Причем величина q_{cp} относится к внутренней поверхности, так как значение α_{nn} найдено для нее.

При исследовании теплопередачи в реагирующих потоках было установлено, что для эндотермических реакций интенсивность теплоотвода в химический реагирующем потоке возрастает по сравнению с нереагирующим [292]. В зоне максимальной теплонапряженности возникают и максимальные температуры, которые интенсифицируют теплоотвод, в результате коэффициент неравномерности по температуре $e_T = \Delta T_{max} / \Delta T_{cp}$ меньше, чем $e_q = q_{max} / q_{cp}$. Расчеты на ЭВМ показали, что использование величины e_q вместо e_T может завышать максимальную температуру стенки змеевика на отдельных участках на $15-60^\circ\text{C}$ [293].

В литературе отсутствуют систематические исследования теплопроводности отложений кокса в змеевиках печей пиролиза. Измерения теплопроводности образцов кокса из печей, пиролизующих различное сырье, показали, что при температурах около 100°C теплопроводность кокса, образующегося при пиролизе бензина, составляет $4,2 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ и при пиролизе этана $3,6 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ [294]. Ошибка при измерениях не превышала $\pm 12\%$ (оти.). Теплопроводность жаропрочных сплавов $\lambda_{ст}$, используемых для изготовления змеевиков, составляет $25-32 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ для интервала температуры $800-1000^\circ\text{C}$.

Последовательность расчетов с использованием блоков 5-10 повторяют по числу участков с изменением температуры на входе в каждый из них, пока не будет пройден весь змеевик. После этого в блоке 11 определяется температура дымовых газов на перевале (на выходе из топочной камеры или на входе в первую конвекционную секцию). Далее рассчитывается конвекционная зона (блок 12). Расположение секций и их число может быть различным, однако расчет каждой из них имеет одинаковый алгоритм. По известным расходам дымовых газов и нагреваемого в трубах потока определяется температура дымовых газов на выходе из секции. Исходя из геометрических размеров и теп-

физических свойств потоков, вычисляют коэффициенты теплоотдачи и общий коэффициент теплопередачи. Далее находят необходимую поверхность и число труб для ее обеспечения. После расчета каждой секции в конвекционной зоне проверяют температуру дымового газа: если она становится меньше заданной величины для входа в дымовую трубу, то счет останавливается; увеличивают расход топлива в печь и расчет повторяют с самого начала. В конце счета также сравнивают рассчитанную и заданную температуры дымовых газов. Согласование этих величин с точностью $\pm 20^\circ\text{C}$ может считаться достаточным.

Для сокращения объемов конвекционных секций в современных печах пиролиза используют оребренные трубы при температурах дымовых газов $< 850^\circ\text{C}$. В области температур $> 500^\circ\text{C}$ необходимо учитывать излучение от дымовых газов. Методики расчета коэффициента теплоотдачи к оребренным трубам с учетом излучения отсутствуют. Оценка этих величин на основании данных работы промышленных установок показала, что в расчете на гладкую трубу он может достигать $140\text{--}290 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{K})$.

Расчет сопротивления печи по тракту дымового газа и необходимой высоты дымовой трубы может быть сделан по известным методикам [295].

Описанный выше алгоритм расчета несколько видоизменяется в зависимости от поставленных задач. Так, приведенная последовательность расчета конвекционных секций соответствует «проектному» варианту, т. е. когда определяется необходимая поверхность теплопередачи. Когда поверхность задана (так называемый, «поверочный» вариант), то ищется температура нагреваемого потока. При этом секция рассчитывается итерационно, так как неизвестны температуры, до которых нагреется поток в трубах и охладятся дымовые газы. Частным случаем является расчет змеевика по температуре его стенки. Поскольку, с одной стороны, расход топлива по горелочным устройствам никогда не измеряется, а с другой, температуру поверхности змеевика можно измерить с достаточно большой точностью ($\pm 10\text{--}15^\circ\text{C}$), такие расчеты позволяют надежно определить изменение температуры по длине змеевика. Полученные результаты показывают, что изменения температуры стенки на $10\text{--}15^\circ\text{C}$ слабо влияют на температуру потока, в то время как небольшое произвольное изменение профиля температуры потока может привести к совершенно нереальным расчетным температурам стенки. Зависимости, представленные на рис. 30 и 34, рассчитаны на основании экспериментальных данных изменения температуры стенки по длине змеевика.

ЗАКАЛОЧНО-ИСПАРИТЕЛЬНЫЕ АППАРАТЫ (ЗИА)

Продукты пиролиза выходят из змеевиков промышленных печей при температуре $780\text{--}870^\circ\text{C}$. Перед поступлением в узел компримирования они должны быть охлаждены до $\approx 40^\circ\text{C}$. Утилизация тепла пирогаза играет важную роль в сокращении энергетических затрат на этиленовых установках. Пребывание продуктов пиролиза в зоне высоких температур приводит к уменьшению содержания в них целевых продуктов — олефинов и диенов — в результате их участия во вторичных реакциях конденсации и полимеризации [296]. Для сведения к минимуму потерь олефинов время пребывания продуктов в трансфер-

ной линии не должно превышать 0,005—0,012 с [297]; оптимальное время охлаждения пирогаза с температуры 815—900 °С до 540—760 °С составляет 0,005—0,015 с и не должно быть выше 0,03 с [298—300]. Быстрое охлаждение пирогаза до температуры, при которой практически прекращаются нежелательные реакции, называют закалкой. Осуществляют закалку двумя способами: 1) непосредственным смешением с хладагентом таким, как вода, углеводороды, расплавы металлов и их солей; 2) передачей тепла через стенку.

Прямое охлаждение (впрыск воды или углеводородов) увеличивает продуктовый поток и соответственно стоимость последующего его разделения, а тепло пирогаза при этом, как правило, почти не утилизируется.

В современных этиленовых производствах получили практическое использование закаочно-испарительные аппараты — теплообменники, в которых быстрое охлаждение пирогаза осуществляется за счет испарения воды с получением водяного пара давлением 3—13 МПа. Пар давлением 13 МПа используют для привода турбин компрессоров, что значительно сокращает потребление электроэнергии на установке. Пар давлением 3 МПа употребляют в качестве пара разбавления и на другие технологические нужды этиленового производства. Конструкция закаочно-испарительных аппаратов должна обеспечивать:

минимальное время пребывания пирогаза (0,01—0,03 с) от выхода из змеевика до момента достижения температуры, при которой прекращаются вторичные реакции;

минимальный перепад давления (до 0,03 МПа для чистой поверхности), что способствует повышению селективности пиролиза;

температуру стенки охлаждающей поверхности, превышающую температуру конденсации тяжелых продуктов пиролиза.

Температура начала конденсации жидких продуктов пиролиза зависит от вида используемого сырья. В соответствии с этим для конкретного сырья найдены оптимальные температуры пирогаза на выходе из ЗИА и оптимальные скорости пирогаза в трубах аппарата [301—303].

Основные параметры работы ЗИА — массовая скорость пирогаза, температура потока на выходе, время его охлаждения и перепад давления (табл. 36). Между требованиями к конструкции аппарата и указанными параметрами имеются противоречия. Так, сокращению времени охлаждения способствует увеличение массовой скорости пирогаза, в то же время снижение перепада давления требует уменьшения массовой скорости пирогаза. В связи с этим при конструировании закаочно-испарительных аппаратов для каждого конкретного случая определяют оптимальные параметры.

Расположение ЗИА может быть различным в зависимости от конструктивного оформления печи, системы закали и у-

Таблица 36. Параметры работы закалочно-испарительных аппаратов [301, 303]

Сырье	Жесткость пиролиза	Давление пара, МПа	Температура пирогаза на выходе, °С		Массовая скорость, кг/(м ² ·с)
			чистая поверхность	загрязненная поверхность	
Этан, пропан	Любая	6	300	330	50—55
Легкий бензин	Любая	7	360	450	50—55
Бензин, широкая фракция	Средняя	8—13	360	450	55—60
	Высокая	8—13	380	520	
Газойль	Любая	—	500—550	650	65—70

ловий процесса пиролиза: вверх или вниз топочной камеры, горизонтальное либо вертикальное. При ~~верхнем~~ размещении вертикального аппарата уменьшается протяженность трансферной линии до ЗИА, что является неременным условием для пиролиза повышенной жесткости; такая обвязка удобна для двухступенчатой схемы заделки пирогаза. При нижнем — увеличивается длина трансферной линии и перепад давления, и это расположение аппарата применяют для печей, работающих при малой жесткости пиролиза. Для горизонтальных ЗИА обычно делают нижний выход продуктов из печи, что удобно для ремонта, однако габариты горизонтальных аппаратов по сравнению с вертикальными значительно больше.

В зависимости от конструкции узла питания и отбора пара используют аппараты водозаполненные или с частичным наполнением кипящей водой.

Длина аппарата при пиролизе бензина или сжиженных газов, как правило, составляет 5,5—7,0 м, при пиролизе газойля — 2,0—2,5 м. Чаще всего используют трубки с наружным диаметром 31—38 мм. Циркуляционный пароводяной контур должен обеспечивать следующую кратность циркуляции: для горизонтальных аппаратов — 10, для вертикальных — 12+14 [301].

Существует две разновидности конструктивного оформления ЗИА. В первом варианте пирогаз проходит по трубкам, а по межтрубному пространству — горячая вода. Такой принцип организации движения пирогаза имеют ЗИА конструкции ВНИПИнефть и фирмы «Schmidtsche», «Borsig», «Mitsubishi (M-TLX)» и однотрубчатые — фирмы «Stone and Webster» типа «USX». Во втором варианте пирогаз проходит по межтрубному пространству аппарата. К этому типу относятся ЗИА фирмы «Mitsui».

На отечественных установках малой мощности печи среднетемпературного пиролиза с горизонтально расположенными змеевиками оборудованы кожухотрубными закалочно-испарительными аппаратами, разработанными ВНИПИнефть. Осу-

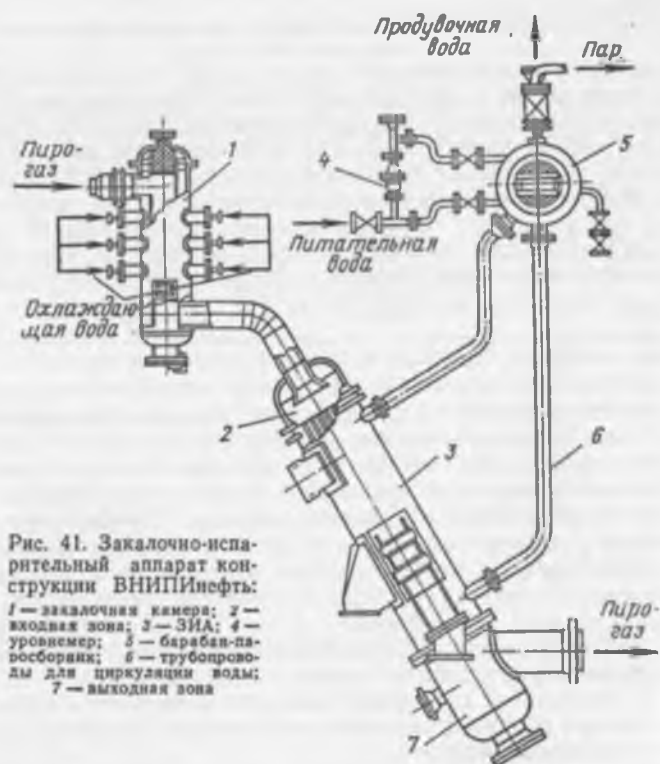


Рис. 41. Закально-испарительный аппарат конструкции ВНИПИнефть:
1 — закалочная камера; 2 — входная зона; 3 — ЗИА; 4 — уровень; 5 — барабан-паросборник; 6 — трубопроводы для циркуляции воды; 7 — выходная зона

ществование верхнего вывода пирогаза из печи, в которой радиантная зона размещена над конвекционной, повлияло на оформление системы заделки с наклонным расположением ЗИА и верхним вводом пирогаза (рис. 41). Конструкция ЗИА допускает ввод пирогаза с температурой до 680°C , для чего перед аппаратом 3 реакционная смесь подвергается водной закалке в закалочной камере 1. Температура, до которой пирогаз охлаждается в ЗИА, не менее 400°C . Трубный пучок длиной 4,5 м состоит из 101 трубок диаметром $32 \times 3,5$ мм, концы которых закреплены в трубных решетках; материал трубок — сталь 20. Массовая скорость пирогаза в трубках около $34 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Межтрубное пространство ЗИА соединено с барабаном-паросборником 5 трубопроводами, образующими замкнутый контур естественной циркуляции. Расход питательной воды регулируется по ее уровню в барабане-паросборнике. Выработка пара давлением 2,8—3,0 МПа при охлаждении пирогаза с температурой после печи $750\text{—}800^{\circ}\text{C}$ составляет около 3,2 т/ч (0,4 т/т перерабатываемого бензина) [304].

Выжиг кокса из печи осуществляется через закально-испарительный аппарат, после чего последний очищается водной

струей, подаваемой давлением 30—70 МПа с помощью гидро-монитора. Такая схема закалочного охлаждения пирогаза обеспечивает только частичную утилизацию его тепла, причем расход воды и объем сточных вод значительны. Для исключения этих недостатков проводится реконструкция данного узла, схема которой будет рассмотрена ниже.

Закаочно-испарительные аппараты, в которых пирогаз охлаждается в трубах, выполненных в виде набора параллельных одноходовых теплообменников типа «труба в трубе» либо трубок Фильда и не имеющие массивного корпуса, в мировой практике получили название ЗИА «Schmidtsche» [305—307] (рис. 42). Пирогаз входит в ЗИА через горячую камеру 1 и после охлаждения в трубах 2 попадает в холодную камеру 3. Питательная вода из коллектора 4 по трубкам 5 направляется на

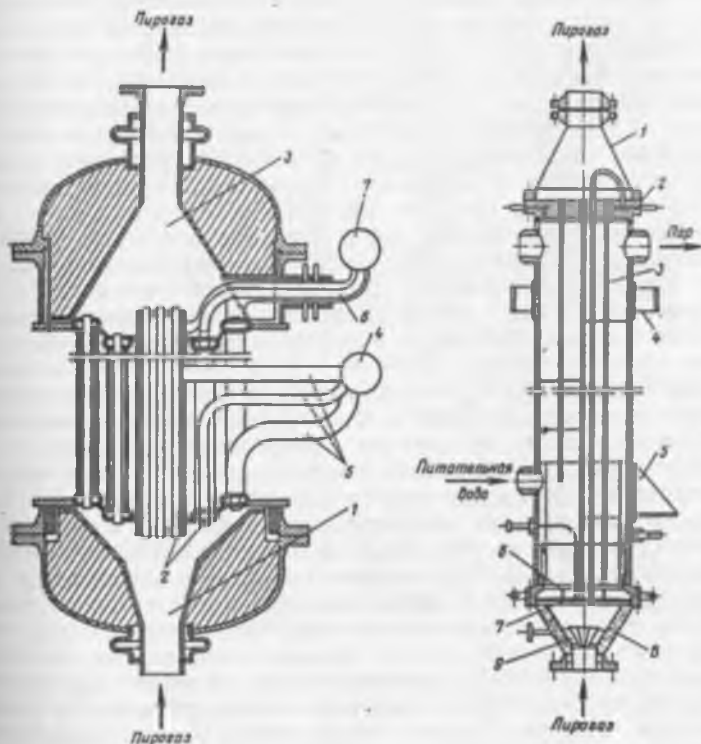


Рис. 42. Закаочно-испарительный аппарат фирмы «Schmidtsche»:

1 — горячая камера; 2 — охлаждающие трубки; 3 — холодная камера; 4 — коллектор питательной воды; 5 — водяные трубки; 6 — пароводящие трубки; 7 — паровой коллектор

Рис. 43. Закаочно-испарительный аппарат фирмы «Borsig»:

1 — входная камера; 2 — трубная решетка; 3 — трубки; 4 — направляющие для корпуса; 5 — опоры; 6 — решетки для тяг, поддерживающие нижнее днище; 7 — нижняя трубная решетка; 8 — термоизоляция входной камеры; 9 — распределитель потока

охлаждение в теплообменные элементы, испаряется и выводится в паровой коллектор 7. Важным фактором, обеспечивающим длительную работу аппаратов данного типа, является равномерность нагрузки по пирогазу всех теплообменных элементов, а также создание благоприятного гидродинамического режима течения в них газа и снижение объема застойных зон в горячей камере. Для этого либо на центральном трубном пучке устанавливают жаропрочную насадку-рассекатель, либо объем камеры заполняют насадкой с каналами, сообщающими полость горячей камеры с теплообменными элементами аппарата [307, 308]. Другая конструкция ЗИА предусматривает защиту горячей камеры от отложений кокса за счет тангенциального ввода пара в несколько точек непосредственно у трубного пучка [309].

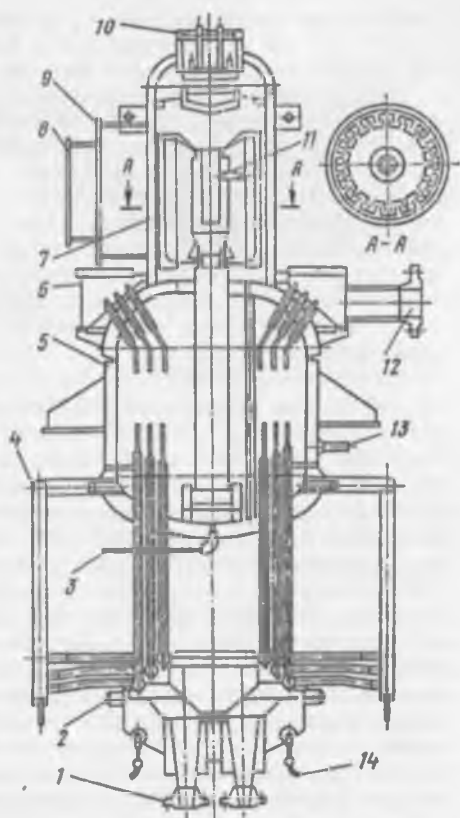
Тем не менее длительная эксплуатация этих ЗИА показала, что продолжительность их пробега вследствие быстрого закоксовывания относительно невелика — до 1000 ч, в то время как очистка и ремонт из-за сложности конструкции аппарата чрезвычайно сложны. Поэтому широкое распространение аппараты «Schmidt'sche» не получили. Предпочтение отдается устройствам, позволяющим легко очищать поверхности аппарата, контактирующие с пирогазом. Такому требованию удовлетворяют ЗИА фирмы «Borsig» (рис. 43) [310, 311].

Аппарат представляет собой кожухотрубный вертикальный одноходовой теплообменник, который имеет две трубные решетки: нижнюю толщиной 15 мм и верхнюю толщиной 155 мм. В горячей камере устанавливается распределитель потока. Нижний корпус футерован жаропрочным бетоном. ЗИА соединен циркуляционными трубами с барабаном-паросборником. Удовлетворительные эксплуатационные характеристики работы и простота обслуживания способствуют широкому распространению аппаратов, несмотря на необходимость применения массивного прочного корпуса (в условиях получения пара высоких параметров) и ряд конструктивных недостатков. Ввиду того, что трубные решетки работают при различных температурных перепадах (нижняя 650—450 °С и верхняя 260 °С, температура испарения воды 330 °С) возникают трудности в креплении концов труб за счет разницы в величине линейного расширения. Кроме того, возникают осложнения, связанные с газодинамикой потока, который, выходя из центрального штуцера с температурой 800—870 °С, должен быть равномерно распределен по всем трубам. Неравномерность потока пирогаза по охлаждающим трубкам ЗИА вызывает местное переохлаждение пирогаза и как результат — конденсацию компонентов тяжелых смол, их полимеризацию, захват ими частиц кокса и сажи, содержащихся в газе, что способствует забивке труб, расположенных преимущественно по периферии распределительной решетки.

В первые 3—5 сут пробега, когда температура поверхности

Рис. 44. Закалочно-испарительный аппарат фирмы «Mitsubishi»:

1 — штуцеры подачи пирогаза; 2 — газовый канал; 3 — продувочная линия; 4 — циркуляционная труба; 5 — корпус; 6 — коллектор; 7 — паросборник; 8 — уравнимер; 9 — перелив; 10 — лаз; 11 — подача питательной воды; 12 — штуцер выхода пирогаза; 13 — уравнилительная труба; 14 — дренаж



трубок близка к температуре охлаждающей воды и ниже температуры конденсации тяжелых компонентов пирогаза на трубках, интенсивно конденсируются и полимеризуются высококипящие соединения. При этом значительно увеличиваются температура на выходе и гидравлическое сопротивление. Процесс продолжается до тех пор, пока температура внутренней «подкоксаванной» поверхности, плохо проводящей тепло, станет настолько высокой, что углеводороды не конденсируются при данном парциальном давлении. Тогда процесс стабилизируется и температура потока может оцениваться как равновесная. В результате уменьшения проходного сечения трубок увеличивается перепад давления в аппарате. Критерием для очистки аппарата (декоксования) является температура на выходе из ЗИА, превышающая равновесную (дальнейшее увеличение этой температуры значительно снижает эффективность утилизации тепла), а также увеличение перепада давления, снижающее селективность пиролиза. При удалении кокса из змеевиков печи через ЗИА путем парового или паровоздушного выжига кокс в горячей камере выгорает полностью, а в трубках — частично.

Механическую очистку ЗИА проводят каждый третий пробег. Такая эксплуатация ведется на большинстве этиленовых производств. На некоторых предприятиях после обычного выжига проводят воздушный выжиг отложений в ЗИА. Безостановочный пробег (или с остановками через 3,5 мес)

увеличивает фонд рабочего времени печного блока, повышает эффективность утилизации тепла пирогаза и увеличивает срок эксплуатации оборудования печного агрегата.

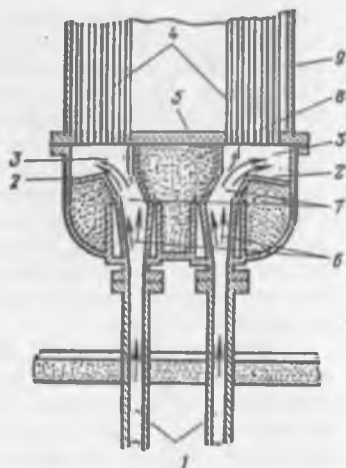
Использование распределителя в горячей камере ЗИА фирмы «Borsig» на одном отечественном крупнотоннажном этиленовом производстве позволило достичь большей эффективности закали пирогаза за счет снижения скорости забивки и увеличения длительности пробега аппаратов и, следовательно, увеличения выработки пара [312]. Основные трудности при эксплуатации ЗИА на современных установках пиролиза сжиженных газов и бензинов определяются отложением кокса и «механическими» неполадками. При переходе к пиролизу газойля эти проблемы обостряются настолько, что затрудняют использование ЗИА.

Компаниями «Mitsubishi Petrochemical» и «Mitsubishi Heavy Industries» разработан новый закально-испарительный аппарат «Mitsubishi (M-TLX)», обеспечивающий нормальную работу при пиролизе любого сырья, в том числе тяжелого газойля [303, 313—315]. ЗИА представляет собой комбинированный трубчатый теплообменник, снабженный паросборником (рис. 44). Пирогаз с температурой 750—900 °С проходит снизу вверх по трубкам, питательная вода поступает в верхнюю часть корпуса аппарата. Температура на выходе из аппарата зависит от сырья и жесткости процесса; она повышается с утяжелением сырья и ужесточением режима. Змеевики печи пиролиза присоединяются непосредственно к штуцерам ЗИА, что позволило устранить горячую камеру на входе пирогаза и свести к минимуму трудности, связанные с его коксованием, распределением газа по входному участку и механическими неполадками.

Система двойных трубок включает внутренние трубки и циркуляционные трубы (или центральную трубу) для воды и кольцевых коллекторов. Наружные трубки, по которым циркулирует вода, снизу приварены к кольцевым коллекторам, сверху вварены в днище и открываются во внутреннее пространство корпуса аппарата. Внутренние трубки, по которым проходит пирогаз, войдя в аппарат, переходят в спирали, что обеспечивает эффективность теплового расширения. Затем охлаждающие трубки присоединяются к газовыводящему каналу, имеющему горизонтальный газоотводный патрубок и систему отбойных пластин. Патрубок отвода газа расположен ниже верхнего уровня охлаждающих трубок и это способствует выносу кокса. Паросборник снабжен двойной системой сепарации пара от воды: вначале при помощи отбойников, затем посредством проволочных сеток. Система двойных трубок и вывода газа выполнена из хромоникелевой стали, входной газовый канал — из инколя-800, корпус, паросборник и другие элементы — из углеродистой стали. Производительность аппарата по пару составляет 19—21 т/ч, перепад давления закоксованного аппарата — 0,03 МПа. Перепад давления и температур на

Рис. 45. Закально-испарительный аппарат с коксовым отстойником в горячей камере:

1 — входные трубы; 2 — отстойные зоны; 3 — горячая камера; 4 — трубный пучок; 5 — трубная решетка; 6 — конические расширяющиеся патрубки; 7 — наклонные переходы; 8 — теплоизоляция; 9 — корпус; 10 — крышка



выходе после двухнедельной работы стабилизируются и затем в течение пробега изменяются незначительно. Продолжительность пробега ЗИА превышает длительность пробега печей.

Выжиг кокса из аппарата М-ТЛХ осуществляется паровоздушной смесью (3 т пара и 30% воздуха) при 700°C , вода из ЗИА полностью дренируется; механическая доочистка не требуется, время выжига составляет около 25 ч [303, 314]. Все это повышает фонд рабочего времени печных блоков и способствует сохранению оборудования.

Как указывалось ранее, при создании ЗИА большое внимание уделяется снижению отложений во входных камерах за счет уменьшения застойных зон. Для печей с верхним выходом пирогаза разработана конструкция аппарата с коксовым отстойником в горячей камере [316] (рис. 45). Горячий пирогаз из печи выходит по трубам 1, соединенным с коническими расширяющимися патрубками 6, расположенными в нижней крышке 10. Патрубки 6 через наклонные переходы 7 сообщаются с горячей камерой 3. Пространство нижней крышки 10 наполнено теплоизоляционным материалом 8. Нижняя поверхность горячей камеры 3 имеет уклон в сторону стенки крышки 10, что позволяет твердым частицам, выносимым из печи, оседать в отстойном объеме. Величина наклонной поверхности горячей камеры может изменяться в диапазоне от 1 до 60% нижней поверхности в зависимости от вида перерабатываемого сырья и режима пиролиза. Чистка такого ЗИА осуществляется механическим способом. Преимущества подобной конструкции иллюстрируются следующими показателями:

	Обычная схема	Разработан- ная схема
Скорость нарастания давления на выходе из змеевика, Па/сут	800	200
Скорость подъема температуры поверхности труб змеевика, $^{\circ}\text{C}/\text{сут}$	1,5	0,8
Пробег между остановками, сут	40	90

Представляет интерес оригинальная конструкция ЗИА фирмы «Mitsui», позволяющая эффективно охлаждать продук-

ты пиролиза, получаемые при переработке различных видов сырья (рис. 46). Аппарат состоит из паросборника и теплообменной секции, включающей утилизационную (I) и закалочную (II) части. Пирогаз поднимается между теплопередающими трубками и выходит через выходной штуцер. Трубы удерживаются на некотором расстоянии друг от друга с помощью распорок, установленных по всей длине закалочной секции и выполняющих роль дополнительного теплопередающего экрана. Питательная вода подводится через циклон в паросборник по внутренним трубкам, стекает вниз аппарата, испаряется и поднимается по кольцевому пространству между внутренней и теплоотводящей трубками. Пар отделяется в пароотделителе и выводится сверху.

Конструкция вводной части обеспечивает равномерное распределение пирогаза по периметру аппарата. По сравнению с другими конструкциями высокий коэффициент теплопередачи от пирогаза в ЗИА фирмы «Mitsui» определяет и высокую температуру стенки теплоотдающих труб, что приводит к снижению отложений кокса. Даже при жестком пиролизе бензина продолжительность пробега ЗИА достигает 3—4 мес. Паросборник и теплообменная секция объединены, теплообменные и внутренние трубки, по которым стекает вода, не имеют поворотов. Такая конструкция компактна, позволяет проводить очистку аппарата от твердых отложений одновременно с выжигом кокса из печи при удалении из него воды и подаче паровоздушной смеси при 650°C. Кокс выжигается из ЗИА в течение 24 ч [317, 318].

Создание многопоточных печей, работающих при высокой температуре (870—920°C) и малом времени пребывания сырья в зоне реакции, привело к необходимости разработки новой системы охлаждения, отличной от традиционной более быстрым охлаждением пирогаза. Такая система включает ультраселективный закалочно-испарительный аппарат «USX» (рис. 47) типа «труба в трубе», который последовательно соединен с кожухотрубным ЗИА. Каждый змеевик печи соединяется с одним аппаратом «USX»; затем 8 потоков объединяются и поступают в один кожухотрубный ЗИА. Диаметр внутренней трубы 90—140 мм, длина 10—13 м; большой диаметр внутренней трубы обеспечивает незначительный перепад давления (0,01 МПа) при высокой массовой скорости пирогаза и делает аппарат малочувствительным к отложению твердых соединений. Время пребывания пирогаза в зоне температур — от выхода из змеевика и до прекращения реакции пиролиза — составляет менее 0,015 с. Температура на выходе из аппарата «USX» равна 520°C, из ЗИА — 324°, 370° и 400°C для бензина, керосина и газойля, соответственно. Двухстадийная закаочно-теплообменная система позволяет наряду с получением высоких выходов целевых продуктов рекуперировать максимальное количество тепла пирогаза [319].

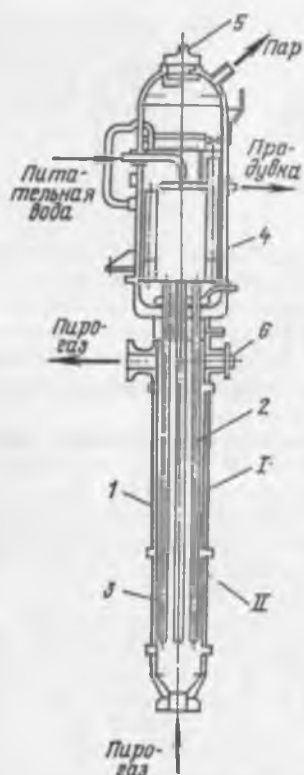


Рис. 46. Закально-испарительный аппарат фирмы «Mitsui»:

I — секция утилизации тепла; II — закалочная секция; 1 — наружный кожух; 2 — теплообменные трубки; 3 — распорка; 4 — паросборник; 5 — люк; 6 — смотровой штуцер

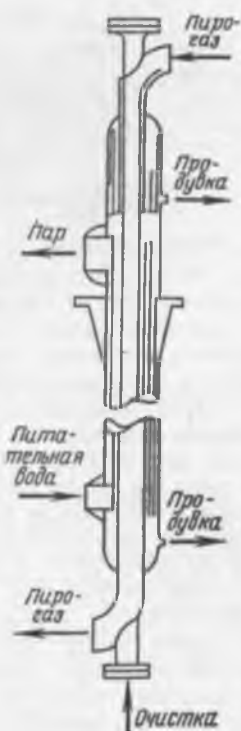


Рис. 47. Закально-испарительный аппарат типа «USX»

При пиролизе бензина пирогаз охлаждается в аппаратах «USX» и кожухотрубных ЗИА; в случае пиролиза газойля — при индексе корреляции (ИК) > 40 утилизация тепла в закалочных аппаратах нецелесообразна; при ИК $30-40$ могут применяться только аппараты «USX» и при ИК < 30 — аппараты «USX» и ЗИА.

На этиленовых установках, перерабатывающих этан и пропан, кожухотрубные ЗИА закоксовываются в горячей части, что приводит к повышению перепада давления и остановке системы через $30-40$ сут ее пробега. После установки между печью и ЗИА аппарата «USX» пробег печного блока увеличивается до $120-200$ сут. Длительность пробега печи и ЗИА на бензине равна $45-60$ сут, аппарата «USX» — от 180 до

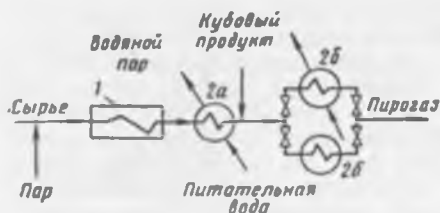


Рис. 48. Схема двухступенчатой заделки пирогаза фирмы «Idemitsu»;

1 — печь пиролиза; 2а — ЗИА I ступени; 2б — ЗИА II ступени

360 сут, ЗИА и «USX» — от 150 до 260 сут; при пиролизе газойля — 60 сут. Выжиг кокса проводится через аппарат «USX» как паровым, так и паровоздушным способом (в течение 24—36 ч). Паровой выжиг предпочтителен, поскольку уменьшается вероятность тепловых ударов в радиантной зоне. Механическая чистка аппарата «USX» выполняется через 3 цикла, а ЗИА — через 1—2 года.

Фирмой «Idemitsu Petrochemical Co» предложена двухступенчатая закалочная схема, в которой можно рекуперировать тепло пирогаза, получаемого как из сжиженных газов, так и из керосино-газойлевых фракций. Система включает первичный и вторичный аппараты; в первичном ЗИА 2а температура снижается до 600—700 °С, и в двух параллельных вторичных 2б — до 350—450 °С (рис. 48). Первичный аппарат — трубчатый с коническим распределителем со стороны входа пирогаза, вторичные могут иметь любую конфигурацию. Вторичные теплообменники работают попеременно: рабочий цикл — очистка. Для повышения скорости потока с целью уменьшения коксообразования и увеличения длительности пробега предусмотрена подача (впрыск) масла в поток пирогаза после I ступени заделки. Двухступенчатая система утилизации тепла пирогаза наряду с получением пара давлением 8—13 МПа способствует увеличению длительности пробега печи в 1,5—2 раза [320].

Схема двухступенчатой заделки пирогаза нашла широкое применение в отечественной промышленности и выполнена на базе закалочно-испарительных аппаратов, запроектированных ранее для условий входа пирогаза после водной заделки при температуре 680—730 °С. Разработана и успешно эксплуатиру-

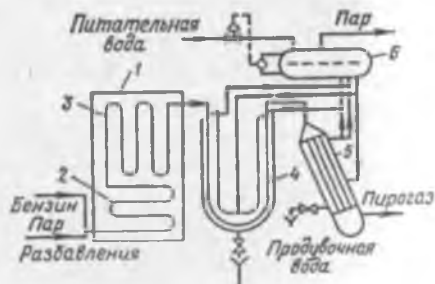


Рис. 49. Схема печного блока с системой двухступенчатой заделки пирогаза и верхним вводом в аппарат II ступени:

1 — печь пиролиза; 2 — конвекционный змеевик; 3 — радиантный змеевик; 4 — ЗИА I ступени; 5 — ЗИА II ступени; 6 — парогенератор

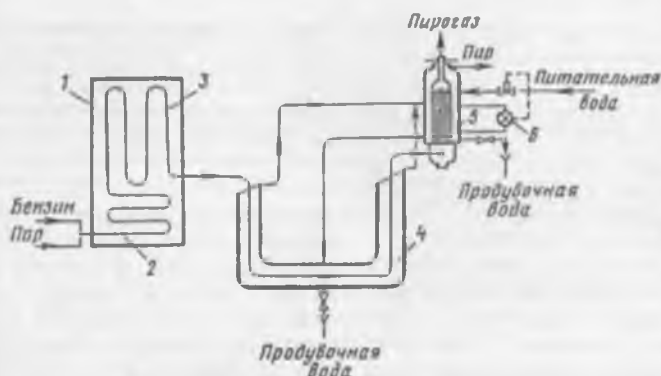


Рис. 50. Схема печного блока с системой двухступенчатой заделки пирогаза и нижним вводом в аппарат II ступени:

1 — печь пиролиза; 2 — конвекционный змеевик; 3 — радиальный змеевик; 4 — ЗИА I ступени; 5 — ЗИА II ступени; 6 — уровень

ется система заделки пирогаза, где в качестве первичного аппарата установлен теплообменник типа «труба в трубе» U-образной формы. При этом существуют две модификации аппарата II ступени: наклонный с верхним вводом пирогаза (рис. 49) и вертикальный с частичным заполнением кипящей водой, ввод реакционной смеси в которой осуществляется снизу (рис. 50). Целесообразность использования такого способа охлаждения пирогаза была продиктована, с одной стороны, необходимостью исключения узла водной заделки, с другой, — увеличением температуры процесса с 760—780 до 810—820 °C после реконструкции печи с переходом на вертикальные змеевики и уменьшением их длины.

В схеме с использованием водозаполненного закалочного-испарительного аппарата II ступени (ЗИА_{II}) первичный аппарат (ЗИА_I) устанавливается на каждом потоке и имеет внутреннюю трубу диаметром 168 × 8 мм, длиной 9,5 м (материал — Х23Н18), внешнюю — диаметром 325 × 6 мм (материал — сталь 20). Пирогаз из двух ЗИА_I поступает в один ЗИА_{II}, размеры которого были даны ранее. В аппаратах I ступени, установленных непосредственно на выходе из печи, реакционный поток охлаждается до 600—650 °C за время ≈ 0,02 с.

Температурные профили продуктов пиролиза на выходе из ЗИА_I и ЗИА_{II}, а также профили изменения давления в течение пробега печного блока в условии пиролиза при 800 °C даны на рис. 51. Температура на выходе из аппарата I ступени практически не изменяется, из II ступени — повышается в первые 10 сут пробега сравнительно быстро, затем рост замедляется и составляет 0,5 °C в сутки. Это свидетельствует об отсутствии загрязнения теплопередающей поверхности ЗИА_I и об интенсивной конденсации смол на поверхности трубок ЗИА_{II} в

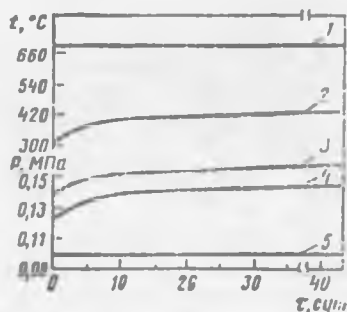


Рис. 51. Зависимость температуры t и давления P продуктов пиролиза в системе охлаждения от длительности работы τ печного агрегата:

1, 2 — температуры пирогаза после ЗИА I и II ступеней; 3, 4 — давление пирогаза на входе в ЗИА I и II ступеней; 5 — давление пирогаза после ЗИА II ступени

первый период пробега печного блока и подтверждается изменением давления на входе в аппараты. Снижение массовой скорости пирогаза в аппарате II ступени способствует увеличению толщины пленки кокса (рис. 52). Конденсация высокомолекулярных соединений происходит не по всей поверхности ЗИА_{II}. На входном его участке, где температура максимальная, отложений меньше, чем на выходных сравнительно холодных участках. Температура поверхности, покрытой твердой пленкой, относительно плохо проводящей тепло, повышается, становится равновесной и стабилизируется во времени. Чем больше разность между равновесной и фактической температурами на выходе из ЗИА_{II}, тем больше соединений конденсируется на поверхности его трубок. Оптимальная разница этих температур может быть достигнута при использовании ЗИА с частичным наполнением за счет регулирования уровня кипящей воды в аппарате (см. рис. 50) [321, 322].

ЗИА первой ступени такой системы двухступенчатого закалочного охлаждения имеет размеры, аналогичные ЗИА_I, используемого в системе с водозаполненным ЗИА_{II}. Вторая ступень представляет собой кожухотрубный теплообменник с плавающей головкой и съемным трубным пучком, состоящим из 90 трубок длиной 5 м и диаметром 32 × 3,5 м. Пирогаз поступает в трубное пространство ЗИА_{II} снизу, что исключает забивку входной трубной решетки частицами кокса. Пар выводится из верхней части ЗИА_{II}. Уровень котловой воды может меняться в пределах 30—80% высоты трубного пучка, что позволяет соответственно изменять температуру пирогаза на выходе из аппарата, и при включении чистого ЗИА сразу достигать равновесную температуру.

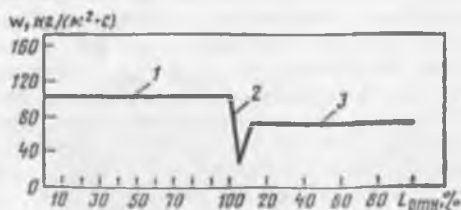


Рис. 52. Изменение массовой скорости пирогаза по длине аппаратов двухступенчатой системы закалки пирогаза:

1 — ЗИА I ступени; 2 — входная камера; 3 — ЗИА II ступени

Результаты эксплуатации данной системы охлаждения пирогаза показали, что за 60 сут пробега агрегата температура на выходе из ЗИА_I — возрастает на 18—25°C при неизменном перепаде давления, из ЗИА_{II} — увеличивается от 390 до 430°C при повышении перепада давления от 0,03 до 0,05 МПа. Осушительные паровоздушного выжига печного блока при 650—750°C без проведения механической чистки ЗИА_{II} приводит к снижению температуры на выходе из ЗИА_I до начальной величины: из ЗИА_{II} — на 15—20°C, т. е. происходит полное удаление кокса из ЗИА_I и частичное — из ЗИА_{II}.

Схема закалки пирогаза с использованием в качестве аппарата второй ступени теплообменника с частичным заполнением и нижним вводом пирогаза обеспечивает большую длительность пробега печного блока и более высокую выработку пара и из рассмотренных систем является предпочтительной [322, 323].

Следует отметить, что несмотря на удобство компоновки закалочного-испарительных аппаратов с верхним вводом пирогаза, они обладают рядом недостатков. Основной из них — низкая механическая прочность верхней трубной решетки: она растрескивается. Это связано с тем, что из-за колебаний барботажного слоя решетка периодически омывается либо кипящей водой, либо паром, в то время как с обратной стороны она контактирует с горячим пирогазом. В такие моменты резко уменьшается коэффициент теплоотдачи, поскольку теплообмен при кипении сменяется конвективным теплообменом в газовой фазе.

Таблица 37. Влияние условий пиролиза и вида сырья на скорость коксования ЗИА

Показатель	Легкий бензин (арабская нефть)	Тяжелый бензин (ромашинская нефть)	Атмосферный газойль (Средний восток)
Плотность при 15 °С, кг/м ³	670	740	835
Фракционный состав, °С:			
н. к.	46	81	219
50% (об.)	120	115	273
к. к.	172	174	330
Групповой углеводородный состав, %:			
алканы	81,9	72,3	—
нафены	15,0	19,0	—
ароматические углеводороды	3,1	8,7	—
Содержание серы, %	0,002	0,03	0,1
Температура, °С:			
на выходе печи	835	840	780
максимальная стенок труб	992	985	921
Критерий конца пробега	Змеевик	Змеевик/ЗИА	ЗИА
Пробег, сут	65	65	40

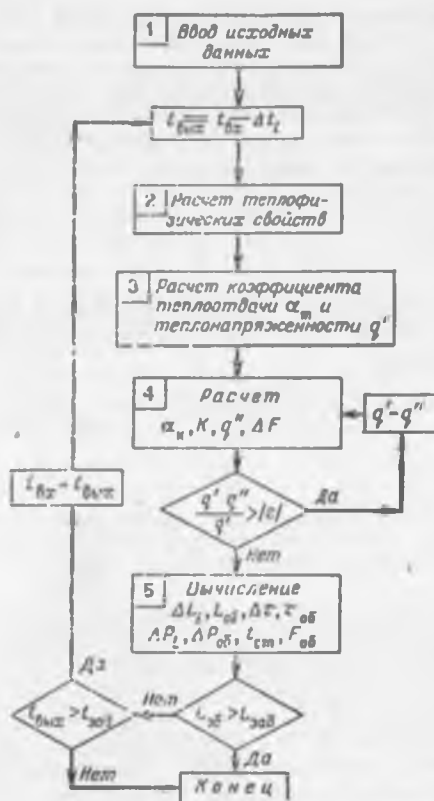


Рис. 53. Блок-схема расчета за-
кально-испарительного аппа-
рата

сти от того, на сколько градусов предполагается охлаждать пирогаз.

Теплопередача внутри трубок ЗИА рассчитывается по формуле конвективного теплопереноса для турбулентного потока (см. раздел «Расчет печей пиролиза»). Теплоперенос излучением от пирогаза может не учитываться.

Блок-схема алгоритма расчета ЗИА приведена на рис. 53. После ввода исходных данных (блок 1) определяется температура пирогаза на выходе из участка по заданному изменению температуры его, допускающему усреднение теплофизических свойств, которые рассчитываются в блоке 2 (методика их вычислений дана при описании блок-схемы рас-

чета печи пиролиза). В блоке 3 проводится определение коэффициента теплоотдачи внутри трубок (α_t), по которым идет пирогаз. Поскольку коэффициент теплоотдачи к кипящей воде α_k существенно больше α_t , предварительно рассчитывается теплонапряженность поверхности (q') без учета α_k . Затем в блоке 4 по найденному q' вычисляется α_k по формуле

$$\alpha_k = 3,8 q'^{0,7} p_n^{0,18},$$

где p_n — давление генерируемого пара, МПа; q' — теплонапряженность, Вт/(м²·К).

Итеративный цикл с блоком 4 повторяется до определения теплонапряженности поверхности теплообмена с заданной степенью точности. Обычно достаточно 1—2 итерации для достижения разницы <1%. Приведенная формула описывает теплоотдачу при кипении в пузырьковом режиме, который реализуется до кризиса кипения, наступающего при $q_{kr} < 2,3 \cdot 10^7$

Вт/м². Обычно промышленные ЗИА имеют более низкие теплонапряженности. Однако на начальных участках закалочного-испарительных аппаратов печи «Millisecond» теплонапряженность может превысить критическую величину. После расчета каждого участка определяется общий перепад давления, длина трубок, их поверхность и температура (блок 5). Счет заканчивается при достижении заданной температуры, до которой должен охладиться пирогаз, или длины трубок ЗИА. На рис. 54 показаны профили температур пирогаза и стенки трубки, теплонапряженности и времени пребывания потока по длине поверхности теплообмена.

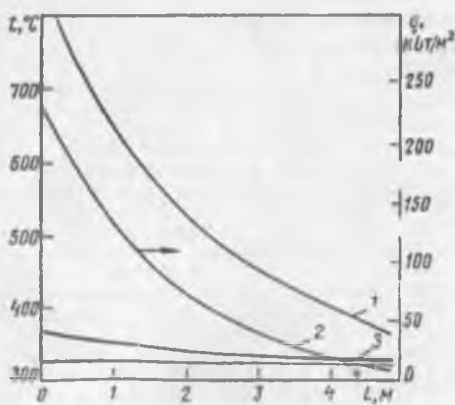
По описанному алгоритму могут быть рассчитаны и аппараты, в которых пирогаз идет в межтрубном пространстве, а вода кипит в трубках. В таком случае необходимо использовать в качестве линейного размера вместо диаметра трубки эквивалентный диаметр межтрубного пространства.

По мере работы промышленных ЗИА температура пирогаза после них повышается (см. рис. 51), а выработка пара падает. Это связано с образованием смолистых отложений и кокса внутри трубок. Два фактора определяют скорость загрязнения ЗИА: первый — конденсация высококипящих компонентов на поверхности теплообмена, второй — налипание частиц кокса и сажи, выносимых из печи. Если конденсация тяжелых продуктов и установление равновесия не должно зависеть от скорости потока в трубках, то налипание твердых частиц должно уменьшаться с увеличением скорости потока. Действительно, в промышленной практике отмечена более быстрая забивка трубок ЗИА, работающих при меньших скоростях.

Анализ повышения температуры пирогаза и сопротивления аппаратов позволяет оценить теплопроводность смолоотложений. Эта величина имеет порядок 0,5—0,8 Вт/(м·К), что весьма близко к теплопроводности жидких нафталина и антрацена.

При проектировании ЗИА необходимо строго соблюдать оптимальные весовые скорости потока в трубках, а их длину выбирать исходя из необходимой температуры на выходе. За-

Рис. 54. Расчетные изменения температуры потока (1), теплонапряженности (2), температуры стенки (3) и кипящей воды (4) по длине L трубок ЗИА.



пас как по числу трубок, так и по длине только ухудшает работу аппарата: первое приводит к ухудшению теплообмена и более быстрой забивке аппарата, а второе вызывает повышенную конденсацию на холодном конце ЗИА и дополнительное гидравлическое сопротивление. Правильно выбранный аппарат через определенное время после пуска должен выйти на «автомодельный» режим. С появлением пленки смолоотложений скорость потока растет быстрее, чем уменьшается поверхность теплообмена. При этом увеличивается интенсивность теплоотдачи от пирогаза к стенке, за счет чего повышается ее температура и толщина слоя конденсированных смол не возрастает. В таком режиме закалочно-испарительный аппарат будет эксплуатироваться достаточно долго.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПЕЧЕЙ ПИРОЛИЗА

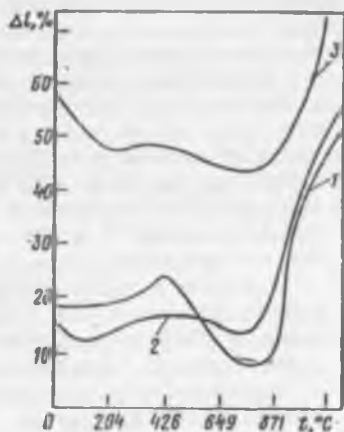
Выбор материала труб и деталей змеевика определяется их функциями и условиями эксплуатации, параметрами процессов, протекающих на внутренней и внешней их поверхности. Печи пиролиза работают циклически: стадия пиролиза сменяется стадией выжига кокса. При этом изменяются температурный режим и среда в змеевиках — при пиролизе она восстановительная, при выжиге кокса, как правило, окислительная. Материалы труб змеевиков должны выдерживать высокие рабочие температуры (выше 1000°C), перепады температур между металлом и технологическим потоком ($100\text{—}300^{\circ}\text{C}$), термические удары, возникающие при смене циклов, науглероживание и коррозию наружной поверхности труб при наличии в составе дымовых газов сернистых газов. Змеевики печей среднетемпературного пиролиза оснащаются горячедеформированными (горячекатаными) трубами, а для высокотемпературного пиролиза используют трубы, изготовленные методом центробежного литья.

Химический состав сталей, из которых изготавливают змеевики и подвески, представлен в *Приложении 5*, основные механические свойства металлов — в *Приложении 6*.

Трубы печей пиролиза изготавливают из аустенитных жаропрочных сталей, характеризующихся кристаллической решеткой твердого γ -раствора, обладающих устойчивой структурой материала. Аустенитообразующим компонентом сплава является никель, содержание которого в количестве более 18% создает условия для сохранения плотно упакованной кристаллической решетки γ -раствора, в котором замедляются процессы диффузии, благодаря чему сталь становится более жаропрочной. Хром в составе аустенитной стали (в количестве 17—27%) способствует увеличению сопротивления ползучести, длительной прочности и жаропрочности. Добавка углерода к аустенитным хромоникелевым сплавам (до 0,45%) способствует сохранению структуры, жаропрочности и увеличению длительной прочности материала. Марганец (1,5—2,0%) также является аустенитообразующим элементом, увеличивающим жаропрочность сплава. Введение кремния до 2,5% в состав сплавов типа X25H20 или X25H35 делает их более устойчивыми к науглероживанию, повышает их сопротивление окислению и коррозии в атмосфере продуктов сгорания, содержащих серу и сернистые соединения.

Рис. 55. Удлинение материала труб Δl в зависимости от температуры t :

1, 2 — центробежнолитые из стали 45Х25Н20С с содержанием 0,35 и 0,44% С; 3 — то же, из горячедеформированной стали с содержанием 0,06% С



Основным показателем, обеспечивающим использование того или иного сплава при высоких температурах, является жаропрочность, определяемая его химическим составом, а также способом изготовления из него труб. Она характеризуется текучестью и ползучестью материала, вызываемого пластической деформацией (σ). Для каждого металла устанавливается допустимая величина σ за определенный срок службы труб змеевика.

Для труб печей пиролиза допускается деформация в 5%. Значительная часть повреждений металла труб — это результат снижения его пластичности, связанного с низким пределом ползучести при высоких температурах. При испытаниях на длительную прочность определяются относительное удлинение δ (%) и относительное сужение Ψ (%) разрушенных образцов. Удлинение с изменением температуры меняется неравномерно: уменьшается оно с повышением температуры, достигая минимума в области 740—780°C; более высокие температуры способствуют увеличению пластичности сплава [329], при этом горячедеформированный материал обладает более высокой пластичностью, чем литой (рис. 55). Падение пластических свойств с течением времени свидетельствует об охрупчивании материала. Показатель пластичности для материала труб печей пиролиза является определяющим и при выборе сплавов. Для надежной работы труб необходимо, чтобы их материал имел достаточный запас пластичности ($\Psi > 50\%$) в исходном состоянии при всех эксплуатационных температурах.

Длительная прочность материала труб из литых выше, чем из горячекатаного металла [330, 331], и повышается с увеличением содержания углерода; с изменением содержания кремния от 1 до 3% в стали НК-40 она остается практически постоянной [332] и приблизительно одинакова для сталей 20Х25Н20С2 и 45Х25Н20С, а также 45Х25Н20С2 и 40Х25Н35С [334].

Важной характеристикой материала труб печей является жаростойкость (термостойкость) — сопротивляемость металла термическим ударам, возникающим при быстром нагревании и охлаждении труб. Критерием оценки термической стойкости материала труб служит число «термосмен», вызывающее появ-

ление первых трещин. При цикличности по температуре и прочих постоянных условиях наблюдается усиление ползучести и ускорение разрушения металла.

По данным фирмы «Ротпреу», стали Х25Н20 и Х25Н35 с содержанием 0,1 и 0,4% углерода при термосменах обладают низкой сопротивляемостью разрушению. Термостойкость определяли по образованию трещин в результате быстрого (7 с) нагрева образца от 20 до 850°C и быстрого (7 с) его охлаждения с 850 до 20°C. Введение в сплав, содержащий 0,1% С, легирующих присадок Ti и Nb повышает сопротивляемость разрушению от термосмен.

Различия в термостойкости горячедеформированного и центробежнолитого сплава Инколой 800 не установлен, хотя, по данным [335], деформированные сплавы отличаются большим сопротивлением термическим ударам, чем литые.

Термостойкость образца сплава Х25Н20С2 при нагреве до 1000°C и охлаждении до 400°C определяли по числу циклов, которые сталь выдерживает до разрушения. В результате термических удлинений и сокращений в материале возникала пластическая деформация. Ее накопление с увеличением числа циклов приводило к разрушению образца, который выдерживал 20—23 цикла [336].

Увеличение в материале содержания углерода снижает его термостойкость [336]. Стали на никелевой основе (Х12Н65) характеризуются повышенным сопротивлением термическим ударам по сравнению со сталями Х25Н20 и Х25Н35. Они сохраняют достаточную пластичность даже в науглероженном состоянии.

Центробежнолитые трубы обладают пониженной теплопроводностью и высоким коэффициентом теплового расширения. Это приводит к тому, что температурный градиент между наружной и внутренней поверхностями толстостенной трубы может быть значительным, и тогда труба испытывает дополнительное напряжение. Во избежание разрушения труб следует ограничивать скорость изменения температур стенок труб: при пуске и остановках она не должна превышать 50—100°C в час. Предельно допустимые температуры стенки для различных материалов приведены ниже:

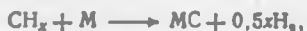
Инколой 800	900°C	HP-40	1070°C
Инколой 802	1010°C	HP-40 (+Nb)	1100°C
НК-40	1040°C	HP-40 (+5% W)	1150°C

Разрушение материала труб печей пиролиза главным образом происходит в результате науглероживания внутренней поверхности металла [243, 338], в исключительных случаях — в результате высокотемпературной или сульфидной коррозии [339].

Науглероживание — это процесс насыщения твердого раствора металла углеродом из пирогазовой среды при высоких

температурах (800 °C и выше). Стойкость используемых для труб материалов против науглероживания зависит от многих факторов, основные из них — химические свойства металла, температура и длительность нагрева, состав пирогазовой среды, скорость нагрева и охлаждения, постоянство режима и качество поверхности труб.

Механизм науглероживания хромоникелевых сталей сложен. При высоких температурах в среде пирогаза при наличии в нем C, CO и CO₂ насыщение материала пиролизных труб может происходить по реакциям:



Образующийся CO₂ вызывает обезуглероживание поверхности металла:



Таким образом, парогазовая смесь, находящаяся в трубчатом пирозмеевике, характеризуется наличием активных компонентов, определяющих углеродный потенциал: чем он выше, тем сильнее процесс науглероживания.

Науглероживающие атмосферы по содержанию углерода подразделяют на три группы: 0,3—0,4%, 0,8—0,9% и 1,3—1,5% C. В печах пиролиза углеродный потенциал непостоянен, зависит от состава сырья, количества пара разбавления и соответствует приблизительно 0,8% [340].

Предполагают, что в начале процесса науглероживания на поверхности сталей образуется защитная оксидная пленка, препятствующая диффузии углерода в твердый раствор металла [341, 342]. При перегреве стали или недостатке в ней легирующих элементов образуются в большом количестве оксиды железа. Их строение определяет возможность интенсивного диффузионного обмена, в результате происходит усиленное окисление металла. В этом случае окалина состоит из трех слоев оксидов железа (II, II—III и III). При этом оксиды легирующих элементов и сами элементы находятся в оксидной пленке в виде отдельных включений. Чем выше в металле содержание хрома, кремния и алюминия, тем длительнее действие защитной пленки. Установлено, что такая пленка содержит также двойные оксиды со структурой шпинелей типа NiO·Cr₂O₃, FeO·Cr₂O₃ и FeSiO₄. У шпинелей плотная упаковка атомов в решетке. Такие оксиды уменьшают диффузию углерода и способствуют лучшей защите металла от науглероживания.

На следующей стадии окисления вследствие изменения химического состава оксиды теряют свои защитные свойства, и происходит процесс науглероживания. Металлографический анализ науглероженных образцов труб позволил установить, что измененный слой металла состоит из трех зон: зоны оксидов пористой структуры с металлическими частицами, обез-

углероженную и науглероженную зоны. При взаимодействии пирогаза с поверхностью металла труб происходит окисление железа и в большей степени хрома — соединений с повышенным сродством к кислороду. Никель остается в виде неокисленных металлических частиц в слое оксидов. Ионы металла диффундируют к поверхности, а углерод газовой среды проникает в глубь пористого слоя оксидов, образуя карбиды хрома и железа. Чем больше разрыхление стали, тем глубже проникает углерод в сталь, особенно по границам зерен. В этих местах увеличивается кислородный потенциал, что способствует дальнейшему окислению карбидов хрома и железа, после чего они распадаются, и высвободившийся углерод диффундирует в глубь стали.

Установлено, что трубы из горячедеформированного сплава с высоким содержанием никеля Инколой 802 (40X21H32) имеют более высокое сопротивление науглероживанию, чем литые из сплава НК-40. Науглероженные трубы из Инколой 802 легко поддаются сварке [343—345, 371].

Сопротивляемость сплавов науглероживанию повышается с увеличением в них содержания никеля. Содержание хрома должно быть не менее 25%, дальнейшее его увеличение не влияет на скорость науглероживания. Добавки ниобия (до 2%), вольфрама (до 5%), молибдена (до 0,5%), меди (до 5%), алюминия (до 5%) и кремния (до 2,5%) повышают сопротивляемость материалов науглероживанию. Было найдено также, что наличие в составе сплава ванадия, марганца и титана либо не сказывается, либо способствует увеличению скорости его науглероживания [339].

Степень науглероженности поверхности материала труб определяется глубиной его насыщения и концентрацией углерода в металле. Глубина насыщения металла значительно науглероженных последних труб змеевиков печей высокотемпературного пиролиза (диаметром 125 × 9,5 мм), эксплуатируемых в условиях средней жесткости (температура на выходе 830 °C), достигает 3 мм, концентрация углерода — около 6% за один пробег [346].

С увеличением степени науглероженности металла труб изменяются его структура и физико-механические свойства. Насыщение металла углеродом сопровождается увеличением его объема и массы. Это вызывает напряжение на границе науглероженности и приводит к разрушениям, начинающимся в среднем слое стенки трубы.

Чистота обработки поверхности труб влияет на степень их науглероживания. Шероховатая поверхность характеризуется наличием эпицентров для отложения кокса, что ускоряет процесс науглероживания. В связи с этим производство труб методом центробежного литья предусматривает обязательную стадию — механическую обработку. Проточкой удаляется неравномерный "внутренний слой в 2,0—3,5 мм и" внешний — 0,8 мм.

Шероховатость (R_z) механически обработанных труб по ГОСТ 2789—59 не должна превышать 6,3 мкм. Оптимальная величина чистоты (R_a) внутренней поверхности должна быть не более 1,25 мкм, что соответствует $\nabla 7$ —8 класса и достигается хонингованием. Такая чистота поверхности труб обеспечивает образование стойкой защитной оксидной пленки, наилучшую адгезию ее с поверхностью, уменьшение скорости отложения кокса и науглероживания. Трубы, используемые в печах пиролиза установок ЭП-300, подвергаются механической обработке. Внутренняя поверхность имеет чистоту $R_a = 5$ мкм.

Печи среднетемпературного пиролиза оснащены трубами, выполненными из горячедеформированных сталей (20Х23Н18, 08Х20Н14С2, инколой 800). Температура стенки труб в условиях проведения процесса пиролиза при 760—820°C составляет 800—820°C на входном участке змеевика и 900—950°C — на выходном. Указанные выше сплавы обладают достаточно высокой жаропрочностью, умеренной механической прочностью и высокой пластичностью. Трубные подвески для горизонтально расположенных труб выполняются из высоколегированных сталей типа 20Х23Н13, решетки и другие детали фурнитуры для печей — из стали 45Х24Н12СЛ, обладающей необходимой жаропрочностью при 900—1000°C, длительной работоспособностью (не менее 5 лет) при указанных температурах в атмосфере топочных газов. Верхние трубы змеевиков конвекционной секции выполнены из жаропрочных сталей типа 20Х23Н18. Использование таких сталей в верхней части конвекции обусловлено высокими температурами дымовых газов на перевале и соответственно стенок труб. Нижние трубы конвекционной секции изготавливаются из стали типа 15Х5М или стали 20.

В печах высокотемпературного пиролиза используют высокожаропрочные стали с высоким содержанием хрома и никеля, такие, как 45Х25Н20С, 45Х25Н35С. Последние трубы змеевиков выполняют из более жаропрочных материалов, чем первые; в ряде случаев трубы по ходу змеевика имеют в своем составе различное содержание углерода. Трубы змеевиков конвекционной секции выполняют из менее жаропрочных материалов: нижние — из сталей типа 12Х18Н10Т ($t_{расч} = 740^\circ\text{C}$), средние и верхние — из оребренных труб, сталь 15Х5М ($t_{расч} = 350^\circ\text{C}$). Длительность работы труб радиантного змеевика печей среднетемпературного пиролиза составляет в среднем 5—7 лет, труб печей высокотемпературного пиролиза: входных радиантных — от 3 до 10 лет, выходных — до 7 лет.

Усовершенствование промышленных способов изготовления труб печей пиролиза осуществляется в направлении увеличения срока эксплуатации труб за счет предотвращения отложений углерода и науглероженности их поверхности. Основным металлом, способствующим отложению кокса и приводящим к науглероживанию внутренней поверхности труб пирозмеевика, является никель. Уменьшение этих процессов может быть до-

стигнуто за счет обработки поверхности труб слоем металла, не содержащего никель или содержащего его в малых количествах. Для этого предлагается следующее:

покрытие стенок труб слоями расплавленных термостойких материалов, таких, как Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 [347], Al или Cr [348] либо обработка раствором Ni-P [349];

использование жаропрочных легированных сталей на основе Ni-Cr или Mo-Cr , Cr , Co , содержащих по меньшей мере один из щелочных или щелочноземельных металлов в количестве до 100 млн^{-1} либо их оксидов в количестве 0,0005—3,0% [350, 351];

материалы, в состав которых входят щелочные и щелочноземельные металлы, существенно меньше науглероживаются, что связано, по-видимому, с каталитической активностью этих соединений в реакциях газификации углерода. Их добавки не уменьшают коррозионную стойкость и прочность труб;

обработка труб змеевика добавками соединений Sn , смеси соединений Sn-Sb , Ge-Sb , Ge-Sn или Ge-Sn-Sb ; эффективными являются тетраалкилгерманы, триформинаты или тиоацетаты сурьмы, форминаты или ацетаты олова (так, обработка металла смесью Sn-Sb уменьшает отложение углерода в 27 раз [352];

литье двухслойных труб (на внутреннюю поверхность хромоникелевой стали наносится сплав, содержащий 13—40% Cr , до 5% Ni , 0,01—4% C , <5% Si , <2% Mn , 0,15% N , <5% B , остальное — Fe) [353].

Использование двухслойного металла «Coret» для змеевика печей опробовано в промышленности Японии. Благодаря понижению скорости отложения кокса на поверхности труб и повышению стойкости против науглероживания увеличиваются срок их службы и время между выжигом кокса в печном блоке, а за счет возможности ведения процесса при более высоких температурах повышается его селективность.

Глава 6

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕЧНЫХ БЛОКОВ КРУПНОТОННАЖНЫХ ЭТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНА

Производство этилена включает следующие узлы: пиролиз, подготовку пирогаза к компримированию, компримирование пирогаза, его очистку от сернистых соединений и осушку, газоразделение. Принципиальная схема этиленового производства ЭП-300, перерабатывающая в качестве сырья бензиновые фракции, приведена на рис. 56.

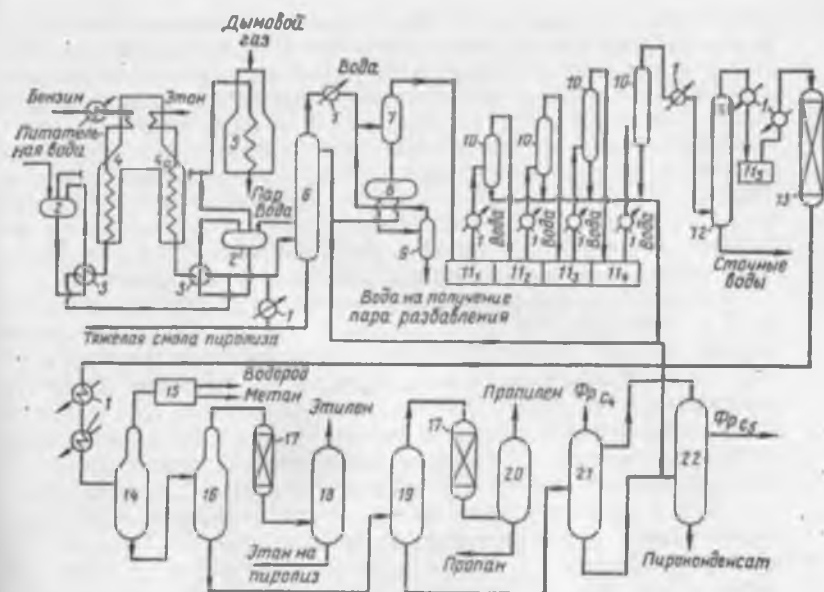


Рис. 56. Схема производства ЭП-300:

1 — теплообменные аппараты; 2 — барабан-паросборник; 3 — закалоч-испарительные аппараты; 4 — печь пиролиза бензина; 4а — печь пиролиза этана; 5 — пароперегреватель; 6 — колонна первичного фракционирования; 7 — сепаратор; 8 — отстойник; 9 — отпарная колонна; 10 — сепаратор; 11₁₋₅ — компрессоры 1—5 — ступени; 12 — колонна щелочной очистки; 13 — осушители; 14 — деметанизатор; 15 — холодный блок; 16 — этан-этиленовая колонна; 17 — реакторы гидрирования; 18 — дестиллизатор; 19 — пропан-пропиленовая колонна; 20 — депропансатор; 21 — дегутилизатор; 22 — деметанизатор

Узел пиролиза. Углеводородное сырье подвергается пиролизу в смеси с водяным паром в печи 4. Этановая фракция после отделения газоразделения (этан-рецикл) также пиролизуется в печи 4а. Реакционная смесь печей с температурой 815—850°C подвергается закалке в закалочно-испарительных аппаратах 3. Здесь за счет охлаждения пирогаза до 350—450°C вырабатывается пар давлением 11—14 МПа, который после отделения от воды в барабанах-паросборниках 2 и перегрева в пароперегревателе 5 до 540°C используется для привода турбин пирогазового и пропиленового компрессоров, а также для насосов подачи питательной воды.

Подготовка пирогаза. Парогазовая смесь, охладившись дополнительно до 175—180°C в результате смешения с циркулирующим котельным топливом, поступает в колонну первичного фракционирования 6. Из куба этой колонны отводится обезвоженная тяжелая фракция — котельное топливо, а сверху — более легкие фракции.

Тепло циркулирующего котельного топлива расходуется на подогрев сырья и выработку пара низкого давления. Поток

уходящий с верха колонны 6 при температуре 95—110°C, охлаждается в теплообменниках 1 до 40°C и поступает в сепаратор 7, где пирогаз отделяется от сконденсировавшихся углеводородов и воды, которые затем разделяются в отстойнике 8. Часть пироконденсата подается в колонну первичного фракционирования в качестве орошения основное количество его в смеси с жидкими продуктами пиролиза, выделившимися на стадии компримирования пирогаза, направляется в депентанизатор 22. Вода, после выделения из нее углеводородов в отпарной колонне 9, поступает в узел получения пара разбавления, откуда пар разбавления подается в печи пиролиза.

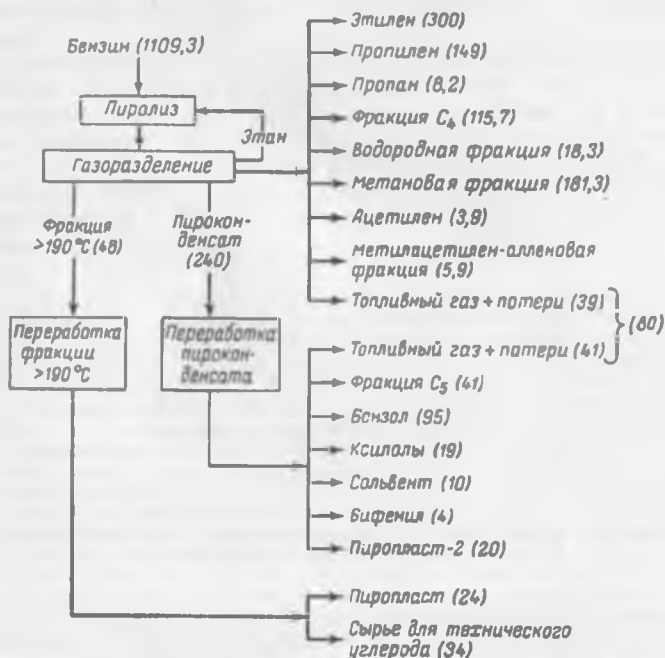
Компримирование, очистка и осушка. Пирогaз из сепаратора 7 с температурой 40°C поступает на всасывающую линию первой ступени пятиступенчатого пирогазового компрессора 11. На I—IV ступенях он компримируется до давления 1,9 МПа, охлаждается в межступенчатых холодильниках 1, отделяется от жидких углеводородов в сепараторах 10, после чего передается на очистку. Очищается пирогаз от сероводорода и диоксида углерода в колонне щелочной очистки 12 при давлении 1,9 МПа и температуре 45—50°C. Затем он охлаждается в холодильнике 1 и компримируется до давления 4 МПа в V ступени компрессора 11. Далее пирогаз охлаждается в холодильниках 1 до 15°C и поступает в осушители 13, заполненные цеолитами, где он осушается до точки росы минус 60—минус 70°C.

Газоразделение. Осушенный пирогаз последовательно охлаждается в холодильниках 1 до минус 130°C и направляется в деметанизатор 14. С верха деметанизатора отводятся водород и метан, разделение которых осуществляется в холодном блоке 15, а кубовый продукт из него подается в этан-этиленовую колонну 16. Верхний продукт колонны 16 — этан-этиленовая фракция — подвергается селективному гидрированию водородом в реакторах 17 для удаления ацетилена с помощью палладийсодержащих катализаторов.

С верха колонны 18 выделяется товарный этилен, с низа — этан, возвращаемый на пиролиз. Кубовый продукт колонны 16 направляется в колонну выделения пропан-пропиленовой фракции 19, с верха которой фракция C_3 поступает на гидрирование в реакторы 17, где происходит очистка ее от пропина (метилацетилена) и пропaдиена (аллена). Разделение пропана и пропилена осуществляется в колонне 20. Бутан-бутеновая фракция выделяется из кубового продукта пропан-пропиленовой колонны в дебутанизаторе 21. Кубовый продукт колонны 21 в смеси с жидкими углеводородами, выделенными на стадии компримирования, поступает в депентанизатор 22, с верха которого отбирается фракция C_5 , а с низа — пироконденсат.

Получаемая водородная фракция используется в реакторах гидрирования и направляется также на установку получения бензола.

Этиленовая установка ЭП-300 обеспечивает получение широкого ассортимента различных продуктов пиролиза. Материальный баланс выработки товарной продукции (в тыс. т в год) при переработке бензина приведен ниже:



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА И ОБОРУДОВАНИЕ УСТАНОВКИ ПИРОЛИЗА

Установка пиролиза включает печной блок, состоящий из печей пиролиза бензина и этана, закалочно-испарительных аппаратов (ЗИА), узел дозакалки пирогаза циркулирующим котельным топливом. Принципиальная схема печного блока представлена на рис. 57.

Бензин в резервуарах емкостного парка этиленового производства отстаивается от воды, содержащей растворенные минеральные соли, кислые и щелочные соединения. Продолжительность отстоя сырья от воды — не менее 50 ч. Механические примеси (например, оксиды железа) также удаляются из сырья при его отстое в резервуарах и при прохождении через фильтры, снабженные металлической пасадкой и установленные после сырьевых емкостей. Бензиновая фракция из сырьевых емкостей подается в теплообменники 3, где подогревается

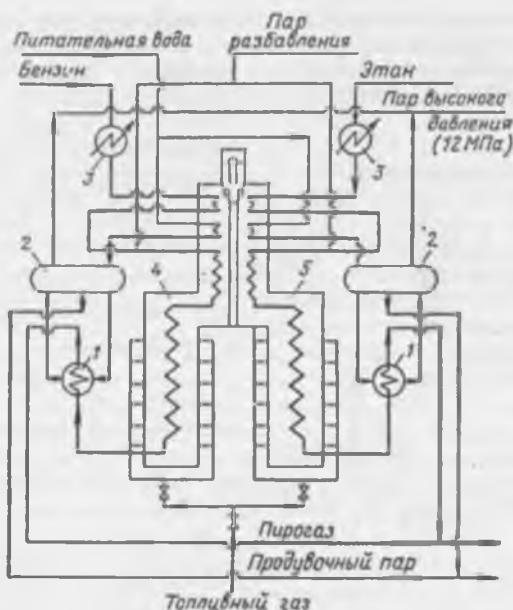


Рис. 57. Схема печного блока:

1 — закалочно-испарительные аппараты; 2 — паросборники; 3 — теплообменники; 4 — печь пиролиза бензина; 5 — печь пиролиза этана

потоком циркулирующего котельного топлива до 120°C . Подогретое сырье поступает в змеевики верхней низкотемпературной зоны конвекции печи 4, где оно нагревается до 157°C и частично испаряется. На выходе из верхней конвекционной зоны бензин смешивается с водяным паром — паром разбавления — и смесь с температурой 185°C поступает в зону высокотемпературной конвекции, где нагревается до 545°C и затем направляется в зону радиации.

Этановая фракция-рецикл из отделения газоразделения подогревается в теплообменнике 3 водяным паром до 60°C и поступает на пиролиз в печь 5, где смешивается с водяным паром разбавления. Количество пара разбавления составляет 50—60% от расхода бензина и 30—40% от расхода этана.

Установка оснащена 16-ю печами для пиролиза бензина и двумя печами пиролиза этана. Печи объединены по две общим газоходом и дымовой трубой. Каждая печь имеет свою систему утилизации тепла дымовых газов и пирогаза, состоящую из экономайзера, двух закалочно-испарительных аппаратов 1 и паросборника 2. В ЗИА происходит закалка и охлаждение пирогаза до $350\text{--}450^{\circ}\text{C}$. За счет утилизации тепла пирогаза в них вырабатывается пар высокого давления ($\approx 12\text{ МПа}$).

Дальнейшее охлаждение пирогаза до 180°C осуществляется в узле дозакалки при подаче впрыском циркулирующего котельного продукта. Дозакалка проводится в смесителе, который на одних производствах установлен после каждой печи, на других — после всех печей на объединенной линии пирогаза непосредственно перед колонной первичного фракционирования.

Питательная вода для ЗИА с установки химической подготовки поступает в конвекционную секцию пароперегревателя, где нагревается до 190°C. Затем она подается в конвекционную секцию печей пиролиза и с температурой 330°C поступает в барабан-паросборник, откуда вода поступает в ЗИА, а водяной пар давлением 13—14 МПа — в радиантную секцию пароперегревателя, где перегревается до 540°C, и далее — в заводской коллектор.

Печи пиролиза бензина установок ЭП-300 типа SRT-I четырехпоточные, с вертикальным однорядным расположением змеевиков двухстороннего облучения. Каждый змеевик состоит из восьми труб, диаметром 125×9,5 мм, общая его длина 75 м. Материал первых пяти по ходу пирогаза труб — сталь X25H20 последних трех — X25H35; максимально допустимая температура стенки труб соответственно 1040 и 1070°C. Трубы изготовлены методом центробежного литья. В конвекционной камере сверху вниз располагаются секции подогрева и испарения сырья, подогрева питательной воды и перегрева смеси сырья с водяным паром. Трубы змеевиков расположены горизонтально в шахматном порядке и имеют диаметры 102×6 мм, 79×9 мм и 102×6 мм соответственно; выполнены из материалов 15X5M, сталь 20 и 12X18H10T, расчетные температуры 350, 400 и 740°C. Трубы первых секций оребрены с целью увеличения коэффициента теплопередачи. Поверхность нагрева змеевиков конвекционных — 1381 м², радиантных — 117 м². Топка печи футерована огнеупорным кирпичом.

Производительность печи по сырью — бензину прямой перегонки (н. к. — 180°C) — 10,5 т/ч, температура на выходе из печи 830—840°C при средней жесткости пиролиза. Время пребывания сырья в зоне реакции 0,65 с. Теплопроизводительность печи 62,5 ГДж/ч, в том числе радиантной секции — 29 ГДж/ч.

Производительность печи по этану — 11 т/ч, температура на выходе из печи — 852°C, теплопроизводительность 63 ГДж/ч, в том числе радиантной секции 32,5 ГДж/ч, время пребывания сырья в зоне реакции — 0,65 с.

Установка ЭП-450 оснащена девятью печами пиролиза для бензина и двумя — для пиролиза этана.

Печи пиролиза бензина этой установки типа SRT-II являются более современными, оснащены разветвленными змеевиками с трубами переменных диаметров. Печи четырехпоточные, каждый змеевик состоит из десяти труб длиной прямого участка 12,2 м, общей длиной 13 м. При этом первые четыре трубы малого диаметра (65×8 мм) объединены в две трубы большего диаметра (114×9 мм) и эти две — в одну большего диаметра (159×9,5 мм); труб большого диаметра в змеевике — четыре. Общая длина змеевика 78 м, материал всех труб пирозмеевика — НК-40, (25% Cr, 20% Ni, 0,35—0,45 C). Предельно допустимая температура стенки труб 1040°C. Трубы изготовлены методом центробежного литья. Чистота внутренней обработки R=5. В конвекционной камере, аналогично печам установок ЭП-300, расположены (начиная сверху): секции со змеевиками нагрева и испарения сырья (Ø 89×5,5 мм, углеродистая сталь) и смеси сырья и водяного пара (Ø 141×6,5 мм, углеродистая сталь), далее секции подогрева котлопитающей воды (Ø 102×11 мм, углеродистая сталь), верхней (Ø 73×5,2 мм, 15% Cr, 0,5% Mo) и нижней части высокотемпературной конвекции (Ø 73×5,2 мм, 18% Cr, 8% Ni). Все трубы, кроме змеевика нижней части высокотемпературной конвекции, оребрены с

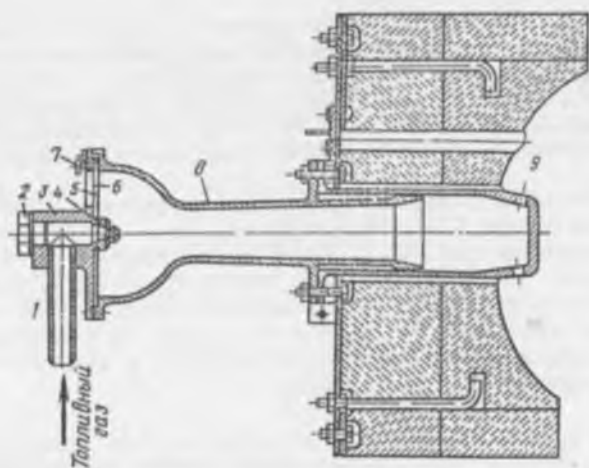


Рис. 58. Инжекторная чашеобразная горелка образца К-926:

1 — газовая трубка; 2 — болт; 3 — втулка; 4 — сопло; 5 — резонатор; 6 — распределительная головка; 7 — фиксатор; 8 — смеситель; 9 — газозоудушный распределитель (накопечник)

целью улучшения теплопередачи. Поверхность нагрева змеевиков конвекционных — 2952 м², радиантных — 206 м².

Производительность печи 22 т/ч по бензину, разбавление сырья водяным паром 60%, температура на выходе 835 °С, время пребывания сырья в зоне реакции 0,58 с. Теплопроизводительность печи 130,6 ГДж/ч, в том числе радиантной секции 59,9 ГДж/ч.

Печи пиролиза этана на установке ЭП-450 аналогичны по конструкции печам установки ЭП-300, но имеют более длинный змеевик.

На горелки печей пиролиза поступает топливный газ, подогретый до 60 °С. Предварительно он очищается от механических и жидких примесей в сепараторе и на фильтрах. Такая подготовка топливного газа необходима в связи с малым диаметром сопла в горелке (3,0—3,5 мм).

Печи пиролиза этиленовых установок ЭП-300 по проекту оборудованы инжекционными чашеобразными горелками К-926 фирмы «Cheros» (ЧССР) (рис. 58). В печи устанавливается 112 горелок в семи рядах по восемь горелок в каждом на боковых стенках топочной камеры. Горелка имеет два потока инжектируемого воздуха: первичного, создающего требуемые скорости топливно-воздушной смеси, и вторичного, регулирующего горение топливного газа. Конструкция горелки предусматривает равномерное распределение газозоудушной смеси по поверхности огнеупорной керамической чаши и обеспечивает полноту сгорания топлива.

Такая конфигурация поверхности горелки позволяет направить лучистую энергию на соответствующие участки змеевика. Однако, как показал опыт эксплуатации этих горелок,

концентрация лучистой энергии от сильно раскаленной поверхности чаши имеет место в локальных зонах змеевика и приводит к повышенному его коксованию и перегреву отдельных участков труб. Средняя тепловая мощность горелки К-926 составляет $\approx 60 \cdot 10^4$ кДж, расход топлива 20—23 м³/ч. Горелка обеспечивает работу с коэффициентом избытка воздуха, равным 1,35, при разрежении в топке 80—100 кПа. Давление топливного газа, поступающего на горелку, составляет 0,2—0,4 МПа.

Широкое распространение в промышленной практике получают газовые горелки акустического типа (АГГ), разработанные Куйбышевским политехническим институтом и Куйбышевским заводом синтетического спирта [282, 354]. Горелки характеризуются большой тепловой мощностью, широким диапазоном регулирования по топливу, равномерным температурным полем теплоизлучающей стенки печи и обеспечивает минимальный перепад температур по высоте трубы змеевика (30—40 °С) и поверхности горелки и кладки печи (70—100 °С). В корпусе горелки АГГ (рис. 59) находится акустический резонатор, где возникает вихреобразное движение потока, создающее две зоны разрежения. За счет разрежения до и после горелки и тяги в печи подсасывается атмосферный воздух и частично дымовые газы из топки. Общее количество инжектируемого горелкой атмосферного воздуха управляется регулятором инъекции, одновременно служащего глушителем шума работающей горелки. Состав топливно-воздушной смеси регулируют при помощи диска-отражателя, перемещаемого штоком и рукояткой. Выходящая из горелки газозвушная смесь направляется на раскаленные стены радиантной камеры, равномерно распределяется по их поверхности, воспламеняется и сгорает в режиме «беспламенного» горения.

В печах пиролиза этиленовых производств ЭП-300 устанавливается 24 акустические горелки типа АГГ-2 по 12 штук в

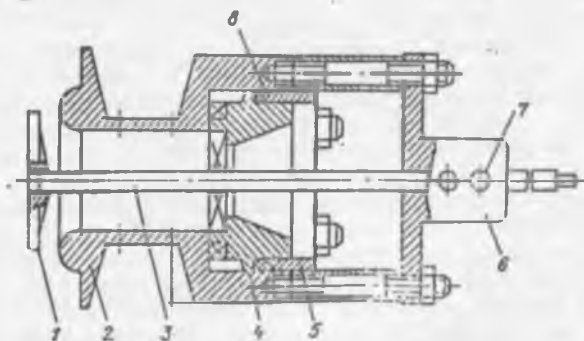


Рис. 59. Акустическая газовая горелка типа АГГ, КПИ-КЗСС:

1 — отражающий диск; 2 — корпус; 3 — шток; 4 — резонатор; 5 — прижимной фланец; 6 — направляющая втулка; 7 — стопорный болт; 8 — сальник

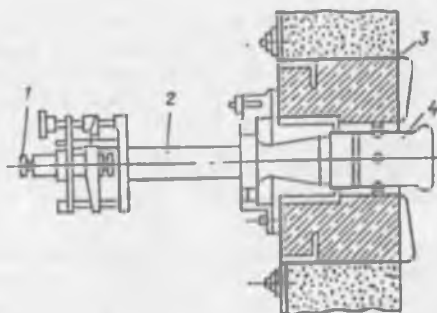


Рис. 60. Панельная горелка фирмы «John Zink»:

1 — инжектор; 2 — смеситель; 3 — керамическая деталь с завихрителем; 4 — газовый наконечник

обеих боковых стенах радиантной камеры, в три яруса по 4 штуки в каждом. Тепловая мощность акустических горелок составляет 160—500 кДж/ч, диапазон расхода топли-

ва 50—150 м³/ч. Коэффициент избытка воздуха составляет 1,05—1,08, оптимальное содержание кислорода в продуктах сгорания топлива должно быть в пределах 2—3% (об.). Для нормальной работы горелок разрежение на входе в печь должно быть равным 40—50 кПа, которое устанавливается открытием шиберов дымохода. Горелки акустического типа позволяют использовать топливный газ переменного состава, с давлением перед горелкой 0,02—0,30 МПа.

Печи пиролиза этиленовой установки ЭП-450 оборудованы инжекционными горелками типа RMS фирмы «John Zink» [355], расположенными в шахматном порядке: 7 ярусов по 8 горелок в каждом на обеих стенках топочной камеры печей. Общее количество горелок — 112 штук на одну печь. Горелка имеет керамическую излучающую панель размером 450 × 450 мм, устройство для образования вихревого потока, инжектор, смеситель и газовый распределительный наконечник с каналами, подающими топливно-воздушную смесь на сжигание (рис. 60).

Печные блоки рассматриваемых производств оборудованы закально-испарительными аппаратами, установленными непосредственно после печи. В ЗИА осуществляется закалка и охлаждение парогазовой смеси от температуры 830—850 до 350 °С, в начале — до 450—470 °С в конце пробега печных блоков пиролиза бензина, до 330—400 °С в начале и конце пробега печных блоков пиролиза этана. Закально-испарительные аппараты бензиновых и этановых печей установок ЭП-300 имеют поверхность теплообмена трубного пучка, равную 51 м², производительность их по пару составляет 1,45 т/т в начале пробега и 1,29 т/т бензина в конце. ЗИА производства ЭП-450, установленные после печей пиролиза бензина, характеризуются поверхностью теплообмена 100 м², а после печей пиролиза этана 52 м². Съем пара в начале пробега равен 1,55, в конце — 1,35 т/т бензина. Удаление солей жесткости из ЗИА осуществляется при проведении постоянной и периодической продувки. Периодическая продувка (3—4 секунды) проводится три раза в сутки.

Питательная вода для ЗИА подготавливается на установке химической подготовки, служащей для сбора парового конденсата с установок этиленового производства, обессоливания воды с ТЭЦ, химической очистки воды и конденсата на ионообменных смолах, удаления растворенного кислорода, приготовления и дозирования химических добавок.

УСТАНОВКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ ВОДЫ

К качеству питательной воды на этиленовых производствах предъявляют жесткие требования, так как оно в значительной степени определяет надежность работы закалочно-испарительных аппаратов за счет поддержания высокой чистоты внутренней поверхности парообразующего пространства и качества получаемого пара. Требования к качеству питательной воды для котлов высокого давления этиленовых производств ЭП-300 приведены ниже:

Содержание, мкг/л			Окисляемость по KMnO_4 , 5000	
кремниевой кислоты	40		мкг $\text{O}_2/\text{л}$	
SiO_2^{2-}			Удельная электрическая	30
железа Fe	20		проводимость, мкСм/м	
меди Cu	5,0		pH (после реagentной	9,1
кислорода	10		обработки)	
диоксида углерода	Отсутствие		Общая жесткость, мкэкв/л	0,5
(свободного)				
масла	300			

Установка подготовки питательной воды (рис. 61) включает следующие стадии:

обезмасливание загрязненной нефтепродуктами смеси парового конденсата давлением 0,4 и 1,2 МПа с 4—5 до 0,5—1,0 мг/л (1—2 мг/л) на фильтре 1 с активированным углем марки БАУ или КАД, имеющим сильно развитую поверхность.

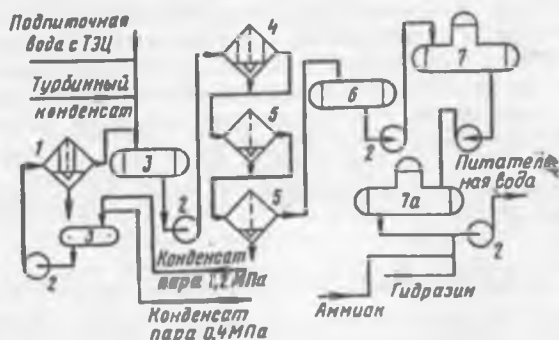


Рис. 61. Схема установки химической подготовки:

1 — фильтры активированного угля; 2 — насосы; 3 — сборники конденсата; 4 — сульфатный фильтр; 5 — фильтры смешивающего действия; 6 — приемный бак; 7, 7а — деаэризаторы

Как правило, для надежной эксплуатации работают три пары фильтров: одна — в работе, другая — в резерве, третья — на регенерации, промывке и перегрузке угля;

удаление железа с помощью фильтра 4, заполненного сульфуголем марки СК. При этом из смеси турбинного и производственного конденсата удаляется мелкодисперсная взвесь, состоящая в основном из гидроксидов железа и меди, а также задерживается аммиак, вводимый в питательную воду для коррекции рН;

обессоливание — после сульфугольного фильтра 4 паровой конденсат, в котором общее содержание солей составляет 1—20 мг/л, содержание солей кремниевой кислоты 0,03—0,1 мг/л, подается на глубокое обессоливание от солей меди, кремниевой кислоты, железа на две ступени фильтров смешанного действия 5, заполненных ионитами АВ-17-8 и КУ-2-8. Глубокое обессоливание конденсата, удаление из него кремния достигается при пропускании через фильтрующий слой катионита в Н-форме и анионита в ОН-форме; регенерируется катионит и анионит серной кислотой и гидроксидом натрия;

деаэрацию, с помощью которой из питательной воды удаляется и кислород. Источниками появления растворенных газов в питательной воде являются балансовая вода и конденсат, насыщенные газами, попадающими вследствие низкой герметичности аппаратуры и проникания воздуха в открытые дренажные баки. Применяют химическую и термическую деаэрацию; последняя осуществляется в деаэраторах 7 при низком (0,12 МПа) и 7а при высоком (0,6 МПа) давлении и обеспечивает остаточное содержание кислорода до 10 мкг/л.

Для удаления остатков растворенного кислорода, а также связывания кислорода, который может попасть в питательную воду по пути ее движения от деаэратора до ЗИА, применяют химическую обработку питательной воды реагентом — гидразингидратом, дозируемым на всасывающую линию насоса 2, что приводит к уменьшению (исключению) образования оксидов железа в питательной воде на протяжении всего «конденсатного» тракта. Предусмотрена также подача аммиачной воды для уменьшения углекислотной коррозии конденсатопровода. Рекомендуются фосфатирование воды и применение водорастворимых полимеров в качестве ингибиторов коррозии, что обеспечивает надежность работы парогенерирующих поверхностей.

УСТАНОВКА ПОЛУЧЕНИЯ ПАРА РАЗБАВЛЕНИЯ

Процесс пиролиза углеводородного сырья проводится в присутствии водяного пара, так называемого пара разбавления, давлением 0,8—1,2 МПа. Состав пара разбавления, в частности концентрация солей и величина рН, сказывается на коррозионной стойкости металлов труб печей пиролиза, оборуду-



При наличии в паре разбавления углеводородной фазы происходит более быстрое закоксовывание змеевика, могут также отлагаться полимеры на трубах конвекционной части змеевиков печи. Поэтому к составу пара разбавления предъявляются следующие требования, выполнение которых обеспечивает надежную работу узла пиролиза:

рН водной фазы	8—9
Содержание, мг/кг:	
натрия	0,1—1,0
железа	0,1—1,0
аммиака	0,1—10
пирококленсата	Отсутствие

11-599

дороды подаются в трубопровод пирогаза перед воздушным холодильником 1. Горячая вода из куба колонны 5 подогревается ЦКП в теплообменнике 2 до 170 °С и направляется в паросборник 6 для получения водяного пара давлением 0,8 МПа. Недостающее для испарения воды тепло в аппарат 6 подводится через парогенератор 7 водяным паром (давлением 1,2 МПа). Для поддержания требуемого давления в линии разбавления в него предусмотрена подача водяного пара давлением 1,2 МПа. Полученный в паросборнике 6 водяной пар перегревается в пароперегревателе 8 за счет тепла водяного пара давлением 1,2 МПа и направляется на разбавление сырья пиролиза.

Для поддержания постоянного содержания солей в паросборнике 6 предусматривается непрерывный отвод продувочной воды в количестве 5—10% через теплообменные аппараты 2. В аппаратах 2 вода охлаждается до 40 °С и затем направляется на очистку в экстрактор. При охлаждении парогазовой смеси и конденсации пироконденсата и воды в последней растворяются кислые газы, такие, как H_2S , CO , CO_2 и HCN , а также органические кислоты. рН подсмольной воды в сепараторе 3 и отстойнике 4, содержащей указанные примеси, находится на уровне 4—5. Такая вода может вызвать коррозию оборудования. Нейтрализация воды осуществляется за счет добавок в систему щелочных реагентов — аммиачной воды или гидроксида натрия. Слабощелочная среда на стадиях охлаждения пирогаза, отстоя и отпаривания водного конденсата способствует связыванию легколетучих примесей H_2S и CO_2 , для чего в шлемовую линию колонны первичного фракционирования перед аппаратом воздушного охлаждения 1 и теплообменником 2 подается 20%-й раствор аммиака (на схеме не показано).

Для нейтрализации сильных кислот перед парогенератором 7 в отпарную колонну 5 дозируются нелетучие щелочные реагенты ($NaOH$ или Na_3PO_4) в количествах, необходимых для поддержания рН в паросборнике 6 на уровне 9—10. Подачей аммиака в линию питания парогенератора 7 в потоке насыщенного пара, выходящего из узла подготовки пара разбавления, поддерживается такая же величина рН (на схеме не показано).

ПОКАЗАТЕЛИ РАБОТЫ ПЕЧНОГО БЛОКА

Параметры эксплуатации печей пиролиза на том или ином этиленовом производстве определяются потребностью получения этилена и пропилена. После ввода в эксплуатацию этиленовых установок, как правило, оценивают соответствие проектных показателей работы печных блоков фактическим. При этом при пиролизе типичного для конкретного производства сырья определяют оптимальные параметры процесса, позволяющие получать целевые продукты в заданных соотношениях, выяв-

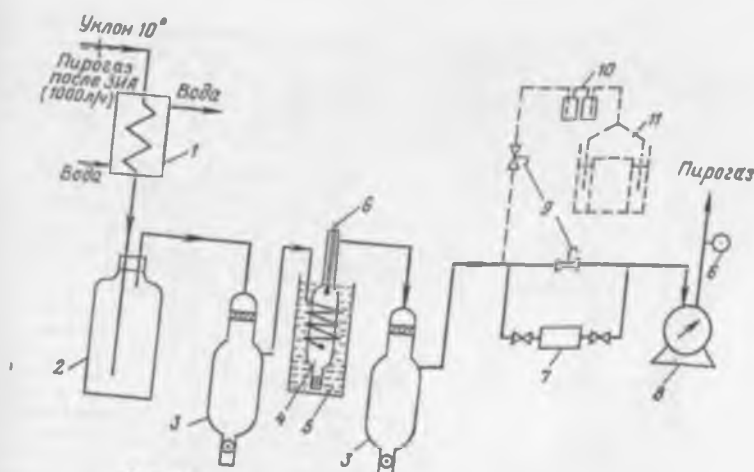


Рис. 63. Схема пробоотборной системы пирогаза:
1 — холодильник; 2 — отсекатель конденсата; 3 — алагоотделитель; 4 — ловушка конденсата; 5 — охлаждающая смесь; 6 — термометры; 7 — газовая ловушка; 8 — газовые часы; 9 — зажимы; 10 — индикатор потока; 11 — газометр

ляют балансы разложения сырья. С этой целью проводят технологические и теплотехнические испытания печных блоков.

Методика определения показателей. С помощью пробоотборных систем, в которых осуществляется дробная конденсация углеводородов C_2 и выше, определяют материальный баланс разложения перерабатываемого сырья.

Состав продуктов пиролиза углеводородного сырья определяют по анализу проб парогазовой смеси, при этом анализируют ее газообразную и жидкую углеводородные части.

Пробы отбирают с помощью отвода, приваренного к вертикальному участку трубопровода пирогаза после ЗИА с наклоном 10° для предотвращения стекания конденсата обратно в трубопровод. К отводу подсоединяется пробоотборная трубка, которая доходит до середины трубопровода; входное отверстие трубки скошено на 15° и этой частью повернуто в сторону, противоположную направлению потока. Трубка оснащена системой задвижек, позволяющих вставлять и выставлять ее во время работы. К пробоотборной трубке подсоединяется поточная либо временная пробоотборная система.

Типичная схема пробоотборной системы представлена на рис. 63. Скорость отбора 18—25 л/мин, длительность отбора 1,0—1,5 ч. За это время через сухой газовый счетчик пропускается 1000—1500 л пирогаза и получается 300—450 г жидких продуктов пиролиза, что достаточно для расчета выходов продуктов пиролиза с удовлетворительной точностью.

Анализ газообразной (с определением углеводородов до C_4) и жидкой частей пробы, наряду с анализом исходного сырья, осуществляется в лабораторных условиях хроматографическим способом. Определяют также плотность и фракционный состав (разгонка по Энглеру) сырья и жидких продуктов.

Анализ группового состава сырья выполняется хроматографическим методом, как правило, на трех приборах: на колонке с неподвижной фазой [трис(2-циантоксипропаном)] определяют содержание ароматических углеводородов, с цеолитами 13X — содержание цикланов C_5 — C_{11} , на капиллярной колонке с силсаном OV-1 — содержание n -алканов и по разности вычисляют содержание алканов изомерного строения.

дороды подаются в трубопровод пирогаза перед воздушным холодильником 1. Горячая вода из куба колонны 5 подогревается ЦКП в теплообменнике 2 до 170 °С и направляется в паросборник 6 для получения водяного пара давлением 0,8 МПа. Недостающее для испарения воды тепло в аппарат 6 подводится через парогенератор 7 водяным паром (давлением 1,2 МПа). Для поддержания требуемого давления в линии разбавления в него предусмотрена подача водяного пара давлением 1,2 МПа. Полученный в паросборнике 6 водяной пар перегревается в пароперегревателе 8 за счет тепла водяного пара давлением 1,2 МПа и направляется на разбавление сырья пиролиза.

Для поддержания постоянного содержания солей в паросборнике 6 предусматривается непрерывный отвод продувочной воды в количестве 5—10% через теплообменные аппараты 2. В аппаратах 2 вода охлаждается до 40 °С и затем направляется на очистку в экстрактор. При охлаждении парогазовой смеси и конденсации пироконденсата и воды в последней растворяются кислые газы, такие, как H_2S , CO , CO_2 и HCN , а также органические кислоты. pH подсмольной воды в сепараторе 3 и отстойнике 4, содержащей указанные примеси, находится на уровне 4—5. Такая вода может вызвать коррозию оборудования. Нейтрализация воды осуществляется за счет добавок в систему щелочных реагентов — аммиачной воды или гидроксида натрия. Слабощелочная среда на стадиях охлаждения пирогаза, отстоя и отпаривания водного конденсата способствует связыванию легколетучих примесей H_2S и CO_2 , для чего в шлемовую линию колонны первичного фракционирования перед аппаратом воздушного охлаждения 1 и теплообменником 2 подается 20%-й раствор аммиака (на схеме не показано).

Для нейтрализации сильных кислот перед парогенератором 7 в отпарную колонну 5 дозируются нелетучие щелочные реагенты ($NaOH$ или Na_3PO_4) в количествах, необходимых для поддержания pH в паросборнике 6 на уровне 9—10. Подачей аммиака в линию питания парогенератора 7 в потоке насыщенного пара, выходящего из узла подготовки пара разбавления, поддерживается такая же величина pH (на схеме не показано).

ПОКАЗАТЕЛИ РАБОТЫ ПЕЧНОГО БЛОКА

Параметры эксплуатации печей пиролиза на том или ином этиленовом производстве определяются потребностью получения этилена и пропилена. После ввода в эксплуатацию этиленовых установок, как правило, оценивают соответствие проектных показателей работы печных блоков фактическим. При этом при пиролизе типичного для конкретного производства сырья определяют оптимальные параметры процесса, позволяющие получать целевые продукты в заданных соотношениях, выяв-

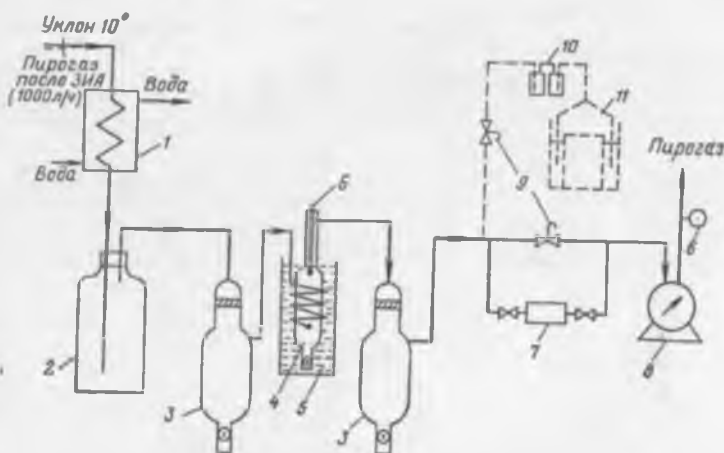


Рис. 63. Схема пробоотборной системы пирогаза:

1 — холодильник; 2 — отделитель конденсата; 3 — валаггидролизатор; 4 — ловушка конденсата; 5 — охлаждающая смесь; 6 — термометры; 7 — газовая ловушка; 8 — газовые часы; 9 — зажимы; 10 — индикатор потока; 11 — газометр

ляют балансы разложения сырья. С этой целью проводят технологические и теплотехнические испытания печных блоков.

Методика определения показателей. С помощью пробоотборных систем, в которых осуществляется дробная конденсация углеводородов C_2 и выше, определяют материальный баланс разложения перерабатываемого сырья.

Состав продуктов пиролиза углеводородного сырья определяют по анализу проб парогазовой смеси, при этом анализируют ее газообразную и жидкую углеводородные части.

Пробы отбирают с помощью отвода, приваренного к вертикальному участку трубопровода пирогаза после ЗИА с наклоном 10° для предотвращения стекания конденсата обратно в трубопровод. К отводу подсоединяется пробоотборная трубка, которая доходит до середины трубопровода; входное отверстие трубки скошено на 15° и этой частью повернуто в сторону, противоположную направлению потока. Трубка оснащена системой задвижек, позволяющих вставлять и выставлять ее во время работы. К пробоотборной трубке подсоединяется поточная либо временная пробоотборная система.

Типичная схема пробоотборной системы представлена на рис. 63. Скорость отбора 18—25 л/мин, длительность отбора 1,0—1,5 ч. За это время через сухой газовый счетчик пропускается 1000—1500 л пирогаза и получается 300—450 г жидких продуктов пиролиза, что достаточно для расчета выходов продуктов пиролиза с удовлетворительной точностью.

Анализ газообразной (с определением углеводородов до C_8) и жидкой частей пробы, наряду с анализом исходного сырья, осуществляется в лабораторных условиях хроматографическим способом. Определяют также плотность и фракционный состав (разгонка по Энглеру) сырья и жидких продуктов.

Анализ группового состава сырья выполняется хроматографическим методом, как правило, на трех приборах: на колонке с неподвижной фазой [трис(2-циантокси)пропаном] определяют содержание ароматических углеводородов, с цеолитами 13X — содержание цикланов C_6 — C_{11} , на капиллярной колонке с силиоксаном OV-1 — содержание *n*-алканов и по разности вычисляют содержание алканов изомерного строения.

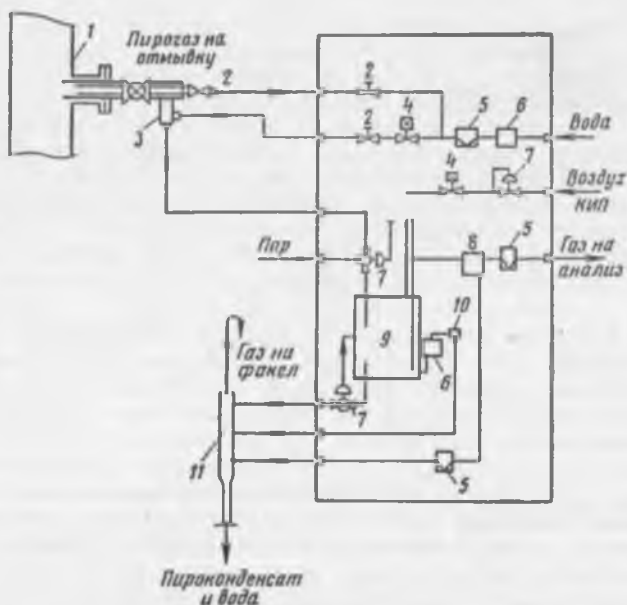


Рис. 64. Схема пробоотборной системы пирогаза фирмы «Юкогдава»:
1 — трубопровод; 2 — отсекающий; 3 — водяной смеситель; 4 — магнитные клапаны; 5 — расходомеры; 6 — фильтры; 7 — воздушные клапаны; 8 — ловушка; 9 — сепаратор; 10 — влагоотделитель; 11 — отстойник

Пирогаз анализируют на хроматографе ЛХМ-8Д с катарометром в качестве детектора, при программированном нагреве от 40 до 160°C; колонка (5 м×2 мм) заполнена оксидом алюминия с 8% NaHCO_3 (зернение 0,315—0,40 мм).

Состав легкой части пироконденсата (фракция до 150°C) определяют на хроматографе «Цвет-4» с пламенно-ионизационным детектором при температуре термостата 100°C, температуре 200°C; колонка (6 м×4 мм) с насадкой 15% трис(2-цианэтокси)пропана на хромосорбе W (зернение 0,25—0,35 мм).

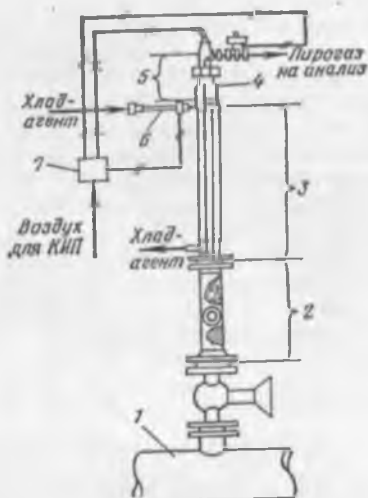
Тяжелую фракцию пироконденсата (150—к. к.) анализируют на хроматографе СПИР при программировании температуры от 50 до 250°C на колонке (6 м×2 мм) с носителем хромосорб (зернение 0,18—0,25 мм), обработанном 5% дексила [356].

Выходы компонентов пирогаза на пропущенное сырье рассчитывают по расходу газа, прошедшего через газовый счетчик, (в л) количеству пироконденсата (в г) и полному хроматографическому анализу газовой пробы.

При эксплуатации промышленных печных блоков о составе пирогаза — концентрации компонентов до C_4 включительно — можно судить по данным поточных хроматографов. Поточные системы позволяют наряду с оперативной оценкой жесткости процесса пиролиза регулировать параметры в зависимости от требований производства. Для примера показана схема фирмы «Юкогдава» (рис. 64). Жидкие продукты пиролиза в соответствии со схемой отводятся водой, газообразные направляются на поточный хроматограф. На производстве с 11-ю печами устанавливается 4 хроматографа (2 шести- и 2 пятипоточных). На одном разделяются H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , CH_4 и C_2H_2 , на втором — C_2H_6 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_3H_4 . Эксплуатация таких пробоотборных систем требует постоянного контроля из-за возможной забивки пробоотборника отложениями кокса.

Рис. 65. Система отбора проб пирогаза фирмы «Fluid Data»:

1 — трубопровод; 2 — фильтр; 3 — зона охлаждения; 4 — коагулятор; 5 — конденционер; 6 — трубка для ввода хладагента; 7 — регулятор температуры



Более простая и надежная в эксплуатации пробоотборная система, разработанная фирмой «Fluid Data», предусматривает грубое фракционирование пирогаза, при котором не нарушается соотношение компонентов в той части пирогаза, которая поступает на анализ (рис. 65). В пробу для анализа попадают компоненты вплоть до углеводородов C_4 . Поток пирогаза поступает из трубопровода в фильтр, на котором задерживаются твердые частички; они смываются обратно стекающим вниз орошением. В зоне фильтрования поддерживается разность температур, при которой тяжелые компоненты находятся в жидком состоянии, что и обеспечивает промывку фильтра. Из зоны фильтрования пары воды и углеводородов поступают в зону охлаждения, где тяжелые компоненты конденсируются. На выходе из системы измеряется температура, и расход хладагента регулируется таким образом, чтобы температура образца на выходе поддерживалась постоянной. Система проста в обслуживании, хотя и требует периодической очистки или замены фильтрующего элемента [357].

При проведении теплотехнических испытаний печи пиролиза измеряются температуры стенки труб змеевиков, излучающей стенки печи, пода, свода, разрежение в печи, расход топливного газа, определяется его состав и состав дымового газа. Температуры измеряются главным образом с помощью пирометров двух видов — оптических и инфракрасных, иногда используют термопары и контактные пирометры.

Оптические пирометры измеряют тепловое излучение поверхности труб и преобразуют его в показатель температуры. Однако эти приборы обычно показывают температуру, превышающую истинную температуру поверхности труб; на практике погрешность показания приборов оценивается в $15\text{--}20^\circ\text{C}$. Инфракрасные пирометры менее чувствительны к изменению температуры окружающей среды и дают меньшую погрешность измерений [358]. Они отличаются тем, что показания прибора воспроизводятся на шкале в цифровой форме и не нуждаются в предварительной регулировке. По сравнению с оптическими инфракрасные пирометры позволяют наряду с более точными показаниями быстро и правильно проводить большое число измерений.

ПИРОЛИЗ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

При эксплуатации крупнотоннажных этиленовых производств в качестве сырья для пиролиза используют следующие бензиновые фракции: широкие н.к. — 180°C , н.к. — 160°C , узкие

н.к.—62, н.к.—85, н.к.—110, 62—85 и 85—120°C, а также смесь этих фракций в различных соотношениях. Пиролизуют, кроме того, бензолный и толуольный рафинаты (бензин-рафинат).

Основные эксплуатационные характеристики печного блока пиролиза бензина приведены в Приложении 7. Технологические и теплотехнические показатели работы снимались при изменении температуры на выходе из печи от 800 до 850°C, расходах бензина от 10,5 до 12 т/ч и дополнительно—при температуре 830°C и расходе 9 т/ч, при разбавлении сырья водяным паром в количестве 55—65% [359].

Промышленные испытания печного блока этиленовой установки ЭП-300 проводились при пиролизе бензина следующего фракционного состава:

% (об.) отгона	н. к.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	к. к.
Температура, °C	26	59	74	84	93	102	108	114	132	149	163

Основные свойства бензина: $\rho=710$ кг/м³, молекулярная масса 100,9, содержание серы 0,05—0,10%. Состав алканов в бензине представлен в табл. 39, а ароматические углеводороды содержатся в следующих количествах:

Бензол	0,45	н-Пропилбензол	0,15
Толуол	1,08	1,3,5-Триметилбензол	0,14
Этилбензол	0,76	Диэтилбензол и 1,2,5-три-	0,14
м+п-Ксилолы	1,05	метилбензол	
Изопропилбензол	0,29	Неидентифицированные уг-	0,22
о-Ксилол	0,99	леводороды	

Зависимость выхода основных продуктов разложения бензина от температуры при различных расходах сырья на печи выражена графически на рис. 66. В режиме работы печи пиролиза при расходе бензина 9 т/ч и температуре 830°C выходы основных продуктов составляют (в %): этилен—около 26, пропилен—15,6, ΣC_4 —9,6 и метан—16,4.

Анализ данных зависимости выхода ароматических соединений и, в частности, бензола от жесткости процесса показывает, что чем она выше, тем больше выход бензола; он составляет при 800°C—4,8%, 820°C—5,5%, 830°C—6,4% и

Таблица 39. Состав алканов в бензине (%)

Число атомов С	н-Алканы	изо-Алканы	Цикло-алканы	Всего	Число атомов С	н-Алканы	изо-Алканы	Цикло-алканы	Всего
C_1	0,04	—	—	0,04	C_8	4,62	10,52	8,98	24,12
C_2	1,09	0,60	—	1,69	C_9	2,44	4,93	4,61	11,98
C_3	5,28	3,17	0,92	9,37	C_{10}	0,86	3,59	2,60	7,05
C_4	7,08	5,25	5,75	18,08					
C_7	5,97	6,18	10,25	22,40	Итого	27,38	34,24	33,11	94,73

850 °C — 7,0% при расходе сырья 10,5 т/ч. Выбор режима пиролиза должен учитывать также и поведение материала труб, поэтому оптимальный режим ведения эксплуатации печи устанавливается с учетом некоторых теплотехнических показателей ее работы.

При теплотехническом исследовании работы печного блока наряду с температурой элементов печи, труб змеевиков определяют тепловую эффективность работы печи, т. е. к.п.д. печи. Последний зависит в основном от ряда факторов — температур дымовых газов в топке и на выходе из печи, кожуха печи, теплопроводности топливного газа, работы горелок (дозирование и перемешивание воздуха и топлива).

В качестве топлива в печах использовали газ с высокой теплотворностью ($Q_p = 49,5 \div 52$ кДж/кг) следующего состава, % (мол.):

H_2	CH_4	C_2H_6	C_3
9—13	63—86	16—24	1—2

При оптимальных условиях сжигания топлива в горелочных устройствах и отсутствии подсосов воздуха в печи состав дымового газа следующий, [% (мол.)]: O_2 — 2,45, CO_2 — 9,5, CO — 0,07, N_2 — 78,8, CH_4 — отсутствие, H_2O — остальное. Во время испытаний дымовой газ характеризовался содержанием кислорода 4,7—6,2% (мол.).

Значения к.п.д. печи при различных параметрах работы находятся в пределах 80—82% (по проекту 84,4%). Снижение его вызвано более высоким коэффициентом избытка воздуха (1,40—1,55 против 1,35) и повышенной температурой отходящих дымовых газов (250—270 °C против 202 °C). При каждом изменении параметров работы печи измеряли температуры стенок по длине змеевика и по высоте каждой из радиантных труб и других элементов печи. Температура элементов печи при исследуемых режимах составляла (°C): стенок печи 1070—1120, трубных подвесок 1050—1080, потолка 1060—1080, горелок 1240—1250 и каркаса 70—120. Следует обратить внимание на большую разницу температуры керамических деталей горелок и излучающей стенки печи, достигающую 130—150 °C. Такая разница подтверждает вероятность перегрева материала участков труб, находящихся в зоне непосредственного «точечного» облучения горелкой. Кроме того, сама излучающая стенка также имеет перепад температур до 50—70 °C, что свидетельствует о неравномерности облучения труб по их высоте.

Температура стенок по высоте труб достигает максимального значения на расстоянии 3—8 м от пода печи, и в указанной зоне она на 30—60 °C выше, чем в начальной и конечной; температура стенки первой трубы змеевика при разных режимах пиролиза составляла 880—910 °C. Изменение температурного профиля стенки труб по длине змеевика в условиях экс-

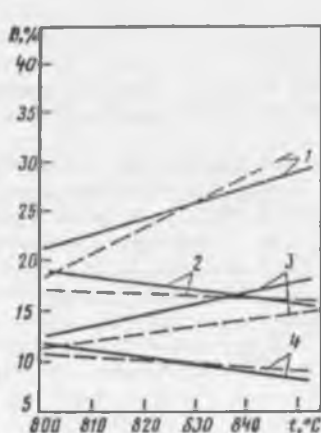


Рис. 66. Зависимость выходов B продуктов пиролиза от температуры процесса t при производительности 10,5 т/ч (——) и 12,0 т/ч (----):

1 — этилен; 2 — пропилен; 3 — метан; 4 — СС₄.

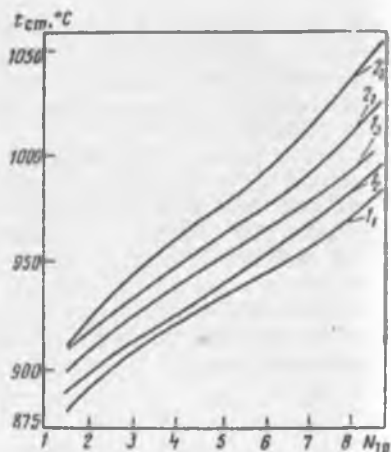


Рис. 67. Изменение температуры стенки труб $t_{ст}$ по длине пиролизевода ($N_{тр}$):
 1_1 — $t_{вмх} = 800^\circ\text{C}$; $G_c = 10,5$ т/ч; 1_2 — $T_{вмх} = 820^\circ\text{C}$; $G_c = 10,5$ т/ч; 1_3 — $T_{вмх} = 840^\circ\text{C}$; $G_c = 10,5$ т/ч; 2_1 — $T_{вмх} = 840^\circ\text{C}$; $G_c = 12$ т/ч; $\tau_{пр} = 40$ ч; 2_2 — $T_{вмх} = 840^\circ\text{C}$; $G_c = 12$ т/ч; $\tau_{пр} = 640$ ч

платации печей при увеличении температуры процесса от 800 до 840 °C (рис. 67) показывает увеличение температуры стенки приблизительно на 10 °C с возрастанием температуры процесса на 20 °C. Увеличение производительности печи с 10,5 до 12 т/ч (840 °C) приводит к увеличению температуры стенки при сравнительно чистой поверхности труб на 20 °C. Температура стенки закоксованного змеевика выше, чем у относительно чистого (разница в длительности пробега — 600 ч). При этом $\Delta t_{ст}$ по длине змеевика возрастает от начального к конечному участку. Согласно расчетам, проведенным во ВНИИОСе, слой кокса толщиной 1 мм увеличивает разность температур между пирогазовым потоком и стенкой трубы приблизительно на 20 °C.

Максимальная температура стенки достигается на седьмой и восьмой трубах змеевика, где отлагается больше кокса, чем на других, и при температуре на выходе 830 °C (при изученных производительностях) она составляет $\approx 1000^\circ\text{C}$, при температурах процесса 840—850 °C и производительности печи, близкой к проектной 10,5 т/ч, — до 1020—1030 °C, а при производительности 12 т/ч — до 1030—1050 °C. Для последних трех труб, изготовленных из стали Х25Н35, расчетная температура стенки равна 1057 °C и предельно допустимая — 1070 °C. Таким образом можно считать, что температуры стенок двух последних труб при температуре пиролиза 840 и 850 °C и особен-

но для производительности печи ≈ 12 т/ч близки к расчетному значению и находятся в опасной области, что способствует возникновению дефектов труб и отсутствию надежности в их эксплуатации.

По данным анализа расходных норм и температур стенки труб при различных условиях ведения процесса в качестве оптимального можно принять следующий режим работы печи пиролиза бензина: на чистом змеевике производительность по сырью — 11—12 т/ч, по пару 5,5—6,5 т/ч и температура на выходе — 840 °С; на закоксованном змеевике (температура стенки 1030 °С) производительность по сырью 10,5—11,0 т/ч, по пару 5,3—6,0 т/ч и температура на выходе — 830 °С. При достижении температуры стенки труб 1030 °С следует снижать температуру на выходе из печи. Поскольку максимальные значения температур как процесса, так и стенки труб находятся у выходного конца змеевика, снижение температуры пиролиза приводит примерно к удвоенному снижению температуры стенки змеевика. Уменьшение для этой цели нагрузки на змеевик нецелесообразно, так как необходимое количество тепла прямо пропорционально расходу, а коэффициент теплоотдачи внутри змеевика, определяющий в значительной степени его температуру, пропорционален расходу в степени 0,8. Необходимый эффект может быть достигнут, если уменьшение подачи сырья компенсировать эквивалентной по массе подачей пара,

Т а б л и ц а 40. Балансы пиролиза бензина прямой перегонки при различной жесткости процесса на печах типа SRT-I (%)

Компонент	Условия пиролиза*			Компонент	Условия пиролиза*		
	810 °С 0,70	830 °С 0,60	850 °С 0,48		810 °С 0,70	830 °С 0,60	850 °С 0,48
H ₂	0,83	0,90	0,95	ΣC ₄ H ₈	7,10	5,80	4,30
H ₂ S	0,10	0,06	0,06	ΣC ₄ H ₁₀	0,70	0,40	0,30
CO	0,10	0,12	0,15	ΣC ₅	4,20	3,70	3,10
CO ₂	0,05	0,07	0,10	C ₆ —C ₈ (неарома- тические)	4,50	2,70	1,60
CH ₄	14,70	16,00	17,10	Бензол	5,50	6,40	7,00
C ₂ H ₂	0,25	0,33	0,41	Толуол	3,90	4,00	4,10
C ₂ H ₄	23,60	25,30	27,30	Ксилолы + +этилбензол	1,70	1,90	2,10
C ₂ H ₆	4,60	4,00	4,00	Стирол	0,90	1,00	1,10
C ₃ H ₄	16,60	15,20	13,30	ΣC ₉	1,40	1,70	1,80
C ₃ H ₆	0,80	0,60	0,40	C ₁₀ +	4,50	5,20	5,80
Аллен	0,25	0,30	0,40	Итого	100,00	100,00	100,00
Пропин	0,13	0,20	0,28				
Бутен-1-нн-3	0,09	0,12	0,15	Расход сырья, т/т C ₂ H ₄ +C ₃ H ₄	2,49	2,47	2,46
C ₄ H ₆	3,60	4,00	4,20	Расход сырья, т/т C ₂ H ₄	4,24	3,95	3,66

* Здесь указаны температуры процесса с точностью ± 5 °С и соотношение C₂H₄/C₃H₄.

однако это также нежелательно из-за повышения расходных норм. Указанный режим эксплуатации обеспечит наряду с надежной работой труб печей оптимальные расходы сырья на 1 т олефинов.

Для оценки работы закалочно-испарительных аппаратов рассчитывали количество утилизированного в аппарате тепла и выработку пара высокого давления. Результаты расчета показывают, что выработка пара в ЗИА одной печью в период пробега несколько выше проектной величины. Эти данные подтверждаются показателями суммарной выработки пара высокого давления всех печей [см. Приложение 7].

На основе опыта длительной эксплуатации печного блока с учетом изменения давлений в период пробега между операциями выжига кокса для пиролиза разной жесткости определены материальные балансы разложения бензинового сырья (табл. 40). На печах типа SRT-II установки ЭП-450 подвергались пиролизу бензиновые фракции различного фракционного состава — типичная (I) и облегченная (II) смеси прямогонного бензина с гексановой фракцией:

	Фр. п. к. —180 °C (I)	Фр. п. к. —160 °C (II)
Плотность, кг/м ³	710	690
Фракционный состав, °C:		
н. к.	45	42
50% (об.)	107	94
к. к.	178	161
Групповой углеводородный состав, %:		
н-алканы	24,3	39,6
изо-алканы	49,5	34,4
циклоалканы	22,4	23,0
ароматические углеводороды	3,8	3,0

Испытания при постоянных условиях показывают, что чем сырье легче, тем выше выход целевых олефинов (табл. 41). Результаты длительного пробега на облегченном сырье свидетельствуют о том, что в сравниваемых условиях пиролиза при работе 10 печных блоков использование облегченного сырья обеспечивает увеличение выхода этилена на 5,3, бутадиена-1,3 на 8,8 и бензола на 4,7% (отн.) на пропущенное сырье, при этом выход товарной продукции при работе 9 печных агрегатов выше, чем при работе 10 на типичном сырье; средний пробег печей увеличивается на 260 ч. Энергетические показатели по производству в целом в расчете на 1 т этилена и пропилена сокращаются: условное топливо на 7,3%, тепловая энергия — 4,6%, электроэнергия — 4,5%, обратная вода — 2,1%, пар с ТЭЦ — на 10% [360].

Представляет интерес сопоставление данных по пиролизу типичных образцов бензина в условиях средней жесткости (температура 830—835 °C) для печей типа SRT-I и SRT-II

Таблица 41. Балансы пиролиза бензиновых фракций I и II в печи SRT-II
Условия пиролиза: $t=835^{\circ}\text{C}$, расход сырья 22 т/ч, пара — 11 т/ч

Компонент	Выход продуктов, %		Компонент	Выход продуктов, %	
	I	II		I	II
H_2	0,8	0,9	ΣC_3	3,3	4,0
C_2H_4	16,8	17,0	C_6-C_8	2,5	2,3
C_3H_6	5,0	4,8	(неароматические)		
C_4H_8	26,4	27,1	Бензол	6,5	6,8
C_5H_{10}	0,7	0,5	Толуол	4,3	4,0
C_6H_{12}	15,5	15,8	Этилбензол + ксилолы	2,1	1,9
C_7H_{14}	0,3	0,3	Стирол	1,2	1,0
C_8H_{16}	0,6	0,5	C_9	1,2	0,8
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	0,3	0,4	C_{10+}	5,6	4,2
$\Sigma \text{C}_6\text{H}_{12}$	3,2	3,8	Итого	100,0	100,0
C_4H_6	3,7	3,9			

(табл. 40 и 41). Бензины имеют одинаковую плотность (710 кг/м^3), примерно одинаковый фракционный состав; бензин перерабатываемый на печах SRT-II, отличается повышенным содержанием алканов изомерного строения (на 13%) и пониженным — циклоалканов (на 9%), т. е. характеризуются более высоким потенциалом по пропилену.

Сравнение данных табл. 40 и 41 показывает, что выход целевых продуктов и особенно этилена выше при переработке бензина на печах SRT-II. Повышенный выход этилена на печи SRT-II является функцией более высокой средней температуры процесса, о чем свидетельствует сопоставление температурного профиля стенки труб по длине пиролизевики (рис. 68). Более высокий выход пропилена на этой печи является результатом большего потенциального содержания его в перерабатываемом сырье.

ПИРОЛИЗ ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ

Актуальным направлением использования побочных продуктов нефтепереработки — широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) — и сжиженных газов — газов, выделяемых в процессе прямой перегонки нефти, является переработка их в производстве этилена. Состав ШФЛУ зависит от типа перерабатываемой нефти и глубины отбора. Они содержат смесь углеводородов от C_2 до C_5-C_7 и основными компонен-

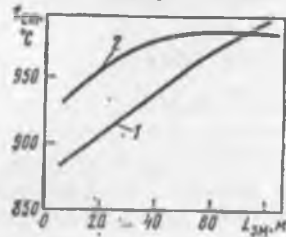


Рис. 68. Зависимость температурного профиля стенки труб $t_{\text{ст}}$ от длины змеевика $L_{\text{зм}}$ при температуре на выходе 835°C для печей типа SRT-I (1) и SRT-II (2)

Таблица 42. Выходы продуктов пиролиза прямогонного бензина ШФЛУ и смеси бензина и ШФЛУ на печах пиролиза производства ЭП-300 (%)

Компонент	Температура пиролиза, °С								
	820	830	840	820	830	840	820	830	840
	Бензин			ШФЛУ			Бензин (90%)+ +ШФЛУ (10%)		
H ₂	1,1	1,2	1,3	1,4	1,45	1,5	1,2	1,25	1,3
CO	0,1	0,15	0,15	Следы	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
CO ₂	Следы			0,05	0,05	Следы	Следы		
C ₂ H ₂	0,4	0,5	0,6	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6
C ₂ H ₄	14,1	15,5	17,3	20,7	22,5	22,7	15,5	16,0	17,5
C ₂ H ₆	5,6	6,1	5,8	5,0	6,4	5,4	5,5	5,8	5,6
C ₃ H ₄	25,2	26,2	27,6	25,7	29,1	32,0	25,4	26,5	28,0
C ₃ H ₆	0,7	0,6	0,6	3,6	3,3	3,0	1,2	1,1	1,1
C ₃ H ₈	15,3	14,5	14,4	21,8	17,4	16,5	15,5	14,7	14,5
C ₄ H ₆	0,2	0,3	0,3	1,0	1,2	1,0	0,3	0,4	0,4
ΣC ₄	9,3	8,4	8,0	13,15	9,2	8,2	9,0	8,6	8,4
в том числе									
C ₄ H ₈	3,0	3,7	3,9	2,4	2,7	2,7	3,5	3,7	3,8
Пироконденсат	28,0	26,55	23,95	6,9	8,7	9,1	25,8	25,05	22,5
Расход сырья, т на 1 толефинов	2,47	2,46	2,38	2,1	2,15	1,98	2,44	2,43	2,35

тами являются пропан и бутан. Сжиженные газы — индивидуальные углеводороды, например, *n*-бутан или пропан, также рассматриваются в качестве возможного сырья для пиролиза.

Типичный состав ШФЛУ, перерабатываемой на одной из установок ЭП-300 (%): C₂H₆ — 0,3—2,0, C₃H₆ — 30—35, *изо*-C₄H₁₀ — 24—28; *n*-C₄H₁₀ — 20—25 и C₅H₁₂ — 1—2,5. Переработка этих газов может осуществляться двумя путями — в смеси с бензином и отдельно. Пиролиз прямогонного бензина, ШФЛУ и их смеси при соотношении 90 и 10% соответственно в интервале температур 820—840 °С, времени контакта 0,7 с и разбавлении сырья водяным паром 55% иллюстрируется данными табл. 42. При этом подвергали пиролизу бензин плотностью при 20 °С, равной 700—710 кг/м³, с содержанием серы 0,01—0,02% следующего фракционного и группового состава:

Фракционный состав, °С:

к. к.	40—48
50% (об.)	95—103
к. к.	150—165

Групповой состав, %:

<i>n</i> -алканы	28—33
<i>изо</i> -алканы	34—36
нафты	30—34
ароматические углеводороды	2—6

По сравнению с бензином пиролиз ШФЛУ характеризуется в условиях низких степеней превращений более высокими выходами пропилена наряду с большим остаточным содержанием

фракции C_4 , а по мере ужесточения режима — при сохранении достаточного высокого выхода пропилена ($\approx 17\%$) — существенно большими выходами этилена. Результаты совместного пиролиза указанной смеси при температуре 840°C показали некоторое увеличение выхода олефинов C_2-C_4 (361).

В табл. 43 представлены выходы товарных продуктов при совместном и раздельном пиролизе прямогонного бензина и ШФЛУ в реальных условиях работы производства ЭП-300 с учетом рецикла этана. Показано повышение выхода этилена и пропилена с установки при использовании ШФЛУ, особенно при раздельной его переработке, что подтверждается и данными расчетов по правилу аддитивности, выполненных по фактическим показателям при пиролизе бензина, этана и ШФЛУ с учетом потерь на установке газоразделения. Длительный опыт эксплуатации одного из производств ЭП-300 подтверждает более высокую эффективность раздельного пиролиза бензина и фр. C_3-C_4 по сравнению с пиролизом их смеси.

При оценке количества бензина, возможного для замены на газообразное сырье, рассматриваются эксплуатационные характеристики оборудования отдельных узлов этиленового производства, и выбирается способ пиролиза — совместный или раздельный. Опыт показывает, что эксплуатация печей не вызывает каких-либо затруднений при совместном пиролизе, если в смеси содержится 18—25% газообразного сырья. В этом случае газообразный и бензиновый потоки смешиваются в сырьевом трубопроводе до теплообменника для нагрева сырья перед подачей его в печь пиролиза. Большее содержание ШФЛУ или сжиженного газа в смеси при подаче ее в теплообменник приводит к вскипанию бензина, при этом возникают трудности оценки его расхода на отдельные печи. Возможна переработка только газообразного сырья в печах пиролиза,

Таблица 43. Сопоставление выходов продуктов пиролиза прямогонного бензина, его смесей с фракцией C_3-C_4 (%)

Продукт	Бензин	Бензин+ ШФЛУ (10 : 10)	Бензин+ ШФЛУ (50 : 10)*	Продукт	Бензин	Бензин+ ШФЛУ (50 : 10)	Бензин+ ШФЛУ (90 : 10)*
Этилен	25,8	26,2	26,9	Метан	16,8	16,8	16,3
Этан (в топливо)	1,7	1,7	1,7	Водород	1,4	1,5	1,3
Пропилен	13,1	13,4	13,8	Потери	1,5	1,5	1,5
Пропан	1,4	1,8	1,9	Итого	100,0	100,0	100,0
Фракция C_4	8,9	9,1	8,8				
Пирокоондсат	24,4	23,5	23,8				
Тяжелая смола пи- ролиза	4,9	4,5	4,5	Расход сырья на 1 т олефинов, т	2,57	2,52	2,46

* Пиролиз бензина и ШФЛУ на раздельных печах.

в частности на установке ЭП-300 при производительности до 12 т/ч.

С точки зрения работоспособности остального оборудования схемы этиленовых установок, запроектированных на бензиновом сырье, допустимая доля указанных газов к бензинам, оценивается в 20% от перерабатываемого сырья. Пиролиз сжиженных газов — *n*-бутана и пропана, а также ШФЛУ как показано выше (см. также Приложение 8), характеризуется более низкими по сравнению с бензином выходами пироконденсата и особенно, тяжелых жидких продуктов — пиролиза. В связи с этим усложняется работа узла первичного фракционирования и циркуляционного контура по тяжелым жидким продуктам. Указанная концентрация газообразного потока в смеси с бензином обеспечивает нормальную работу узла первичного фракционирования. Данные Приложения 8 показывают также, что замена бензинового сырья на газообразное в количестве 20% приводит к уменьшению расхода сырья на 1 т целевых олефинов, одновременно увеличивается выработка метановодородной и пропан-пропиленовой фракции. Поэтому при использовании смешанного сырья ограничивающим условием стабильной работы этиленового производства является пропускная способность метановой и пропан-пропиленовой колонны узла газоразделения, а также усложнение эксплуатации узла первичного фракционирования.

При совместной переработке в пиролизных печах бензина с газообразным сырьем с высоким содержанием *n*-бутана (от 40% и выше) при температуре 820—830 °С степень превращения последнего составляет 93—96%. Непрореагировавший *n*-бутан составляет существенную долю во фракции C_4 . Так, при пиролизе бензинов выход *n*-бутана составляет 0,3—0,4%; при частичной замене бензина на газообразное сырье в продуктах пиролиза смеси будет содержаться до 2,5—3,0% *n*-бутана. Концентрация бутадиена-1,3 во фракции C_4 , выход которой на сырье составляет $\approx 10\%$, падает на 20—25% и снижается ниже допустимых пределов. Для предотвращения этого *n*-бутан и ШФЛУ с высокой его концентрацией целесообразно пиролизовать отдельно от бензина при температуре выше 835 °С, чтобы достичь максимальной степени его превращения.

ПИРОЛИЗ ЭТАНА

При пиролизе бензиновых фракций наряду с другими продуктами образуется этан. Этан получается также при гидрировании ацетиленовых соединений фракции C_2 на установке разделения газообразных продуктов пиролиза. С целью снижения расхода сырья на получение целевого продукта — этилена на всех этиленовых производствах организована переработка этана-рецикла. Пиролиз его осуществляется в отдель-

Таблица 44. Выход продуктов пиролиза при раздельном и совместном пиролизе бензина и этана на установке ЭП-300

Условия процесса: температура 830 °С, время пребывания 0,7 с, разбавление водяным паром 40–50% на сырье

Компонент	Этан	Бензин	Этан+бензин (1:1)*	Компонент	Этан	Бензин	Этан+бензин (1:1)*
H ₂	3,3	0,9	1,6/2,2	C ₂ H ₄	0,25	0,15	0,15/0,2
CO	0,2	0,1	0,18/0,15	ΣC _n	1,2	9,8	4,7/5,5
CO ₂	0,15	0,05	0,02/0,05	C ₆ и выше	1,7	26,0	11,6/13,3
CH ₄	6,7	15,6	11,6/10,85	Степень газо-образования	—	73,9	77/73
C ₂ H ₂	0,2	0,3	0,25/0,25	бензина, %			
C ₂ H ₄	41,0	5,0	26,7/23,5	Степень вращения этана, %	пре- 59,0	—	47/53
C ₂ H ₆	44,2	25,5	34,8/34,95				
C ₃ H ₈	0,1	0,6	0,5/0,35				
C ₄ H ₁₀	1,0	16,0	7,9/8,7				

* Числитель — фактические данные, знаменатель — расчетные.

ных, так называемых «этановых» печах. Для обеспечения стабильной и длительной работы печи пиролиза этана к его составу предъявляются следующие требования: содержание этана должно быть не менее 96%, этилена не более 1,5% и пропилена не более 3,0%; «зеленое масло» (углеводородные полимеры), которое образуется в процессе гидрирования ацетиленов во фракции C₂, должно отсутствовать.

Пиролиз этана ведут при температуре 830–850 °С с добавлением водяного пара в соотношении 0,4:1,0. Длительность пробега печного блока определяется скоростью отложений кокса на поверхности труб змеевика и ЗИА. С целью снижения коксообразования в сырьевую линию перед пиролизной печью подается ингибитор — этилмеркаптан в количестве 80–200 млн⁻¹ на 1 т этана. Резкое увеличение содержания оксидов углерода в пирогазе и повышение давления на входе в печь свидетельствует об интенсивном отложении кокса в аппаратах печного блока, которое является следствием несоблюдения требований к составу сырья и нестабильности подачи ингибитора.

Переработка совместно с этаном бензина, служащего донором сернистых соединений, показала возможность уменьшения влияния указанных выше факторов на работу печного блока. Количество бензина, подаваемого в печь пиролиза этана, достигает 40%. При этом возрастает длительность пробега блока (по сравнению с переработкой этана в присутствии этилмеркаптана) и меняется структура кокса; последний получается более мягким и рыхлым (в ЗИА) и легче удаляется из аппаратов. В результате периодичность чистки ЗИА снижается. Положительное влияние на эксплуатацию печей пиролиза этана при смешении его с бензином показано длительным опытом работы установок ЭП-450 и ЭП-250 [362].

Ниже приведены результаты промышленных испытаний процессов раздельного пиролиза этановой и бензиновой фракций и их совместной переработки в соотношении, равном 1:1 (табл. 44). Выявленные при испытании зависимости выходов компонентов пирогаза, степени газообразования бензина и степени превращения этана при раздельном и совместном распаде подтверждают выводы [132] о некотором инициировании пиролиза бензина продуктами распада этана. Синергический эффект при совместном пиролизе этана и бензина свидетельствует о возможности такого ведения процесса [363]. В ходе эксплуатации этиленовых производств бывают случаи переработки этана в печах пиролиза бензина.

РАСХОДНЫЕ НОРМЫ СЫРЬЯ

Эффективность производства низших олефинов или полнота превращения сырья характеризуется его расходом на получение 1 т целевого продукта. При использовании ранее в качестве сырья пиролиза газообразных углеводородных фракций и при предпочтительном потреблении на нефтехимических предприятиях этилена расходная норма по сырью устанавливалась на основе данных по выработке этилена. В последующие годы в связи с привлечением в качестве сырья для этиленовых установок ЭП-60, ЭП-300 и ЭП-450 бензиновых фракций пиролиз стал рассматриваться и как источник производства пропилена, бутадиена и бензола. При этом встал вопрос о пересмотре расходных показателей по сырью не только на 1 т вырабатываемого этилена, но и на 1 т этилена и пропилена.

Изучение влияния параметров процесса на распределение продуктов пиролиза, а также результаты технологических испытаний промышленных печей пиролиза крупнотоннажных этиленовых установок подтверждают необходимость выбора определенной степени жесткости процесса с получением различных выходов этилена и пропилена при примерно одинаковой расходной норме на 1 т этих олефинов.

Условия, способствующие выработке основных продуктов пиролиза, иногда не совпадают или даже противоположны. Так, повышенный выход этилена получается при высокой температуре процесса и малом времени контакта, а пропилена — при умеренных температурах и небольших временах контакта. Например, в печах установки ЭП-300 выход этилена увеличивается с ростом температуры до 850°C при достижении максимума по выходу пропилена при 800—820°C; суммарный выход этилена и пропилена остается приблизительно на одном уровне.

При этом с повышением температуры процесса от 810 до 850°C расход сырья на 1 т этилена уменьшается от 4,24 до 3,66 т, в то время как на 1 т олефинов он снижается всего с 2,49 до 2,46 (см. табл. 40).

Таблица 45. Баланс разложения бензина, этана и бензина с учетом рецикла этана в условиях пиролиза средней жесткости

Компонент	Бензин	Этан	Бензин + этан- рецикл	Компонент	Бензин	Этан	Бензин + этан- рецикл
H ₂	0,9	3,3	1,06	Аллен	0,3	0,25	0,29
H ₂ S	0,06		0,05	Метилацетилен	0,2		0,18
CO	0,12	0,2	0,12	Винилацетилен	0,12	1,2	0,11
CO ₂	0,07	0,15	0,08	C ₄ H ₆	4,0		3,75
C ₂ H ₄	16,0	6,7	15,38	ΣC ₄ H ₈	5,8		5,43
C ₂ H ₂	0,33	0,2	0,32	ΣC ₄ H ₁₀	0,4		0,40
C ₃ H ₄	25,3	41,0	26,38	Пироконденсат	21,1	1,7	20,08
C ₃ H ₆	4,0	44,2	6,73	Фр. > 200 °С	5,2		
C ₄ H ₆	15,2	1,0	14,24				
				Итого	100,0	100,0	100,00

Для режима средней жесткости пиролиза бензина прямой перегонки ниже дан баланс разложения сырья с учетом рецикла этана (табл. 45) на выходе из печного блока. Расходная норма сырья с рециклом этана составляет 2,35 т/т олефинов, а с учетом потерь этилена и пропилена в отделении газоразделения расход бензина становится равным 2,45—2,48 т на 1 т целевых продуктов.

Таким образом, в настоящее время, как правило, расход сырья считается не на этилен, а на сумму этилена и пропилена. Расходная норма сырья на 1 т олефинов—это основной критерий, характеризующий работу этиленового производства. Он учитывает выработку олефинов в цехе пиролиза и потери их в цехе газоразделения, выражаемые коэффициентом извлечения.

УСЛОВИЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПЕЧНЫХ БЛОКОВ

Эксплуатация печных блоков ведется в циклическом режиме: нагрев — пиролиз — выжиг кокса (из трубок печи и частично из закалочно-испарительного аппарата) — охлаждение — чистка ЗИА. Длительность цикла тем больше, чем больше время пробега печи в режиме пиролиза. После охлаждения система печь — ЗИА разъединяется, и закалочно-испарительный аппарат подвергается чистке водяной струей (давлением 50—70 МПа) с помощью гидромонитора, после чего он подсоединяется к печи, и следующий цикл начинается с нагрева. На отдельных отечественных и зарубежных этиленовых производствах [365] очистка ЗИА от твердых отложений осуществляется воздушным выжигом, что позволяет сократить в цикле работы печи стадии охлаждения и нагрева. Такой способ ведения эксплуатации более эффективен и экономичен, так как снижаются расходы топлива и материала для труб, сокращаются трудовые затраты. Однако после воздушного вы-

жиги отложения частично остаются в ЗИА, и после ряда циклов требуется механическое удаление остатков кокса из ЗИА. Для этого печь охлаждают, проводят чистку ЗИА, затем систему нагревают.

В эксплуатационном цикле печи нагрев проводится при подъеме температуры до 300—350°C со скоростью 30—50°C в час и далее — со скоростью 50—100°C в час. При достижении температуры на выходе из змеевиков 760°C в условиях, когда система получения пара высокого давления в закалоч-но-испарительном аппарате задействована, начинают подавать сырье в печь. Пуск печи осуществляется за 20—40 мин. При более низких температурах подачи сырья материал труб змеевика становится менее пластичным, что понижает надежность его эксплуатации; при более высоких температурах пуска, как и при более длительном пуске, в продуктах разложения сырья образуется большое количество высокомолекулярных соединений. Последние интенсивно конденсируются и полимеризуются на чистых и холодных (330°C) трубках ЗИА, что снижает длительность пробега печного блока.

Длительность пробега печей определяется рядом факторов. Основной из них — температура процесса. Чем она выше, тем больше в пирогазе концентрация соединений, приводящих к образованию и отложению кокса на стенках труб, а также соединений, конденсирующихся и откладывающихся вместе с выносимым из змеевиков коксом на поверхности трубок ЗИА (см. гл. 4). Наибольшее коксообразование происходит на трех последних трубах и, как правило, на перегретых участках.

При отложении слоя кокса на поверхности труб змеевика ухудшается теплопередача от стенок труб к пирогазу, что способствует перегреву труб, повышению температуры стенок труб в этих участках. Наружная поверхность труб при окислительном воздействии повышенных температур в атмосфере дымовых газов меняет свой цвет. Трубы в зонах самой высокой температуры имеют более светлый цвет. По степени изменения цвета труб в различных местах змеевика можно ориентировочно оценить распределение высокотемпературных зон в печи.

Для оценки степени закоксованности труб змеевика на заводах проводится постоянный контроль за состоянием труб — визуальный осмотр внешней поверхности змеевика и измерение температуры стенок труб с помощью пирометра. При достижении предельно допустимой для данного материала температуры поверхности трубы на любом участке змеевика требуется остановка печи на выжиг. Дальнейший нагрев этой части трубы способствует интенсивному науглероживанию ее материала и может привести к повреждению трубы.

Трубки закалоч-но-испарительного аппарата при длительной работе постепенно покрываются коксом и отложениями, выносимыми из змеевика печи с потоком пирогаза; это — продукты конденсации и полимеризации высокомолекулярных соединений пирогаза. При пиролизе бензина и газойля твердые отложения распределяются по всей длине трубок ЗИА, при

пиролизе газообразного сырья — главным образом на входном конце трубок аппарата.

При декоксовании печи контролируют температуру потока на переходе из конвекционной секции в радиантную, не допуская превышения 740°C , которая определяет температуру металла труб в этой зоне змеевика на уровне предельно допустимой.

Существует два способа выжига кокса — паровоздушный и паровой. На большинстве этиленовых производств декоксование проводится с использованием паровоздушного способа; он легче и быстрее осуществляется. Выжиг, как правило, протекает при температуре, близкой к температуре пиролиза; процесс — экзотермический.

Паровоздушный выжиг ведется следующим образом. Устанавливается стационарный режим — температура и расход пара, принятые регламентом производства. Температура 800°C , принятая на многих заводах, обеспечивает высокую скорость декоксования и сохранение механических свойств металла труб. При более низкой температуре — 750°C , скорость выжига также достаточна, однако материал труб характеризуется минимальной пластичностью и может быть поврежден в ходе процесса. Более высокая температура — 850°C незначительно увеличивает скорость выжига, а вероятность местных перегревов возрастает.

Режим работы горелок должен быть таким, чтобы температура в топке была равномерной. Это регулируется большим числом включенных горелок, работающих с возможно меньшим выделением тепла: оставляют работающими все горелки нижних рядов и горелки вертикальных рядов, расположенных в шахматном порядке. Горелки около выходного конца змеевика гасят для создания более равномерного распределения температуры металла труб. Расход водяного пара устанавливается соответствующим диаметру последней трубы радиантного пироозмеевика и для трубы $\varnothing 140$ мм он соответствует 1000 кг/ч . Воздух в начальный момент декоксования подают постепенно в количестве $2,5\%$ от расхода пара. Во время пуска воздуха внимательно следят за состоянием труб змеевика (визуально и с помощью пирометра). Выжиг кокса протекает самопроизвольно и распространяется на закоксованные участки. Наблюдают за передвижением фронта сгорания углерода. При появлении горячих светлых пятен или при превышении температуры стенки труб над предельными значениями для металла последних труб змеевика уменьшают поток воздуха и отключают горелки в области светлых пятен. Контролируют горение по анализу газа выжига на содержание CO_2 визуальным осмотром и измерением температуры стенки труб с помощью пирометра.

Расход воздуха увеличивается в ходе последовательных стадий до 10 , 20 , 40 и 60% от расхода пара. Каждая стадия

жиги отложения частично остаются в ЗИА, и после ряда циклов требуется механическое удаление остатков кокса из ЗИА. Для этого печь охлаждают, проводят чистку ЗИА, затем систему нагревают.

В эксплуатационном цикле печи нагрев проводится при подъеме температуры до 300—350 °C со скоростью 30—50 °C в час и далее — со скоростью 50—100 °C в час. При достижении температуры на выходе из змеевиков 760 °C в условиях, когда система получения пара высокого давления в закалоч-но-испарительном аппарате задействована, начинают подавать сырье в печь. Пуск печи осуществляется за 20—40 мин. При более низких температурах подачи сырья материал труб змеевика становится менее пластичным, что понижает надежность его эксплуатации; при более высоких температурах пуска, как и при более длительном пуске, в продуктах разложения сырья образуется большое количество высокомолекулярных соединений. Последние интенсивно конденсируются и полимеризуются на чистых и холодных (330 °C) трубках ЗИА, что снижает длительность пробега печного блока.

Длительность пробега печей определяется рядом факторов. Основной из них — температура процесса. Чем она выше, тем больше в пирогазе концентрация соединений, приводящих к образованию и отложению кокса на стенках труб, а также соединений, конденсирующихся и откладывающихся вместе с выносимым из змеевиков коксом на поверхности трубок ЗИА (см. гл. 4). Наибольшее коксообразование происходит на трех последних трубках и, как правило, на перегретых участках.

При отложении слоя кокса на поверхности труб змеевика ухудшается теплопередача от стенок труб к пирогазу, что способствует перегреву труб, повышению температуры стенок труб в этих участках. Наружная поверхность труб при окислительном воздействии повышенных температур в атмосфере дымовых газов меняет свой цвет. Трубы в зонах самой высокой температуры имеют более светлый цвет. По степени изменения цвета труб в различных местах змеевика можно ориентировочно оценить распределение высокотемпературных зон в печи.

Для оценки степени закоксованности труб змеевика на заводах проводится постоянный контроль за состоянием труб — визуальный осмотр внешней поверхности змеевика и измерение температуры стенок труб с помощью пирометра. При достижении предельно допустимой для данного материала температуры поверхности трубы на любом участке змеевика требуется остановка печи на выжиг. Дальнейший нагрев этой части трубы способствует интенсивному науглероживанию ее материала и может привести к повреждению трубы.

Трубки закалоч-но-испарительного аппарата при длительной работе постепенно покрываются коксом и отложениями, выносимыми из змеевика печи с потоком пирогаза; это — продукты конденсации и полимеризации высокомолекулярных соединений пирогаза. При пиролизе бензина и газойля твердые отложения распределяются по всей длине трубок ЗИА, при

пиролизе газообразного сырья — главным образом на входном конце трубок аппарата.

При декоксовании печи контролируют температуру потока на переходе из конвекционной секции в радиантную, не допуская превышения 740°C , которая определяет температуру металла труб в этой зоне змеевика на уровне предельно допустимой.

Существует два способа выжига кокса — паровоздушный и паровой. На большинстве этиленовых производств декоксование проводится с использованием паровоздушного способа; он легче и быстрее осуществляется. Выжиг, как правило, протекает при температуре, близкой к температуре пиролиза; процесс — экзотермический.

Паровоздушный выжиг ведется следующим образом. Устанавливается стационарный режим — температура и расход пара, принятые регламентом производства. Температура 800°C , принятая на многих заводах, обеспечивает высокую скорость декоксования и сохранение механических свойств металла труб. При более низкой температуре — 750°C , скорость выжига также достаточна, однако материал труб характеризуется минимальной пластичностью и может быть поврежден в ходе процесса. Более высокая температура — 850°C незначительно увеличивает скорость выжига, а вероятность местных перегревов возрастает.

Режим работы горелок должен быть таким, чтобы температура в топке была равномерной. Это регулируется большим числом включенных горелок, работающих с возможно меньшим выделением тепла: оставляют работающими все горелки нижних рядов и горелки вертикальных рядов, расположенных в шахматном порядке. Горелки около выходного конца змеевика гасят для создания более равномерного распределения температуры металла труб. Расход водяного пара устанавливается соответствующим диаметру последней трубы радиантного пироозмеевика и для трубы $\varnothing 140$ мм он соответствует 1000 кг/ч. Воздух в начальный момент декоксования подают постепенно в количестве $2,5\%$ от расхода пара. Во время пуска воздуха внимательно следят за состоянием труб змеевика (визуально и с помощью пирометра). Выжиг кокса протекает самопроизвольно и распространяется на закоксованные участки. Наблюдают за передвижением фронта сгорания углерода. При появлении горячих светлых пятен или при превышении температуры стенки труб над предельными значениями для металла последних труб змеевика уменьшают поток воздуха и отключают горелки в области светлых пятен. Контролируют горение по анализу газа выжига на содержание CO_2 визуальным осмотром и измерением температуры стенки труб с помощью пирометра.

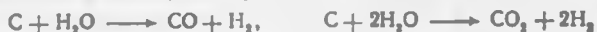
Расход воздуха увеличивается в ходе последовательных стадий до 10 , 20 , 40 и 60% от расхода пара. Каждая стадия

выдерживается и считается завершенной при: содержании CO_2 в газах выжига 1—2% (об.), отсутствии на трубах местных перегревов и температурах стенки труб, не превышающих предельно допустимую величину для материала труб. Кокс выжигается из всех змеевиков одновременно. Контроль между стадиями ведется по потокам 1, 3 и 2, 4 четырехпоточной печи, а окончательный контроль — по одному потоку.

Считается, что выжиг завершен при концентрации CO_2 в газах выжига, равной 0,2% (об.). Однако, если декоксованию подвергается печь пиролиза газообразного сырья, содержание CO_2 на выходе может быть отличным от нуля даже по окончании выжига, так как при этом в значительной мере выгорает часть кокса, который отлагается в ЗИА на входном его участке.

После выжига контролируют давление на входе: если оно не превышает принятого значения, выжиг считается окончательным. Затем охлаждают печь для чистки ЗИА со скоростью 50—70°C в час (не более 100°C в час), либо устанавливают температуру на выходе из печи (пусковую температуру) и вновь подают в печь сырье.

Паровой выжиг предусматривает поддержание температуры на выходе из печи $\approx 1000^\circ\text{C}$ — на уровне предельно допустимой для применяемых материалов труб. Преимуществом этого способа является то, что реакции газификации кокса



протекают с поглощением тепла и при отсутствии резких колебаний температуры, т. е. исключается возможность перегрева труб.

Паровой выжиг — процесс более медленный, чем паровоздушный. Перед паровой очисткой при поддержании постоянной температуры на выходе из печи одновременно прекращают подачу сырья и повышают расход водяного пара. Паровой выжиг ведется при максимально возможных температурах на выходе из печи — в интервале 980—1020°C, при этом температура стенки труб змеевика не должна превышать 1040 и 1070°C для материалов НК-40 и НР-40 соответственно. Оптимальная скорость реакции газификации кокса — в условиях при 1000°C более чем втрое превышает скорость реакции при 950°C. Подъем температуры осуществляется со скоростью не более 100°C в час. При паровой очистке труб от кокса, как и в процессе паровоздушного выжига, контролируется температура перехода потока из конвекционной секции в радиантную.

Оценка эффективности паровой очистки труб от кокса затруднена, поскольку состав газов выжига определяется только температурой и постоянен в течение всего процесса; в газах содержится 53% H_2 , 42% CO и 5% (об.) CO_2 . Количество образующегося газа характеризует интенсивность декоксования. Когда процесс газификации кокса близится к завершению,

скорость газообразования падает, при этом поток разбавляющего водяного пара остается постоянным. Отношение газ/пар служит мерой количества образовавшегося газа. В парогазовой смеси, выходящей из печи, объем пара намного превышает объем газа. При пропускании части смеси, выходящей из печи, через холодильник пробоотборника пар конденсируется и его объем уменьшается до объема газа. В начале очистки, когда скорость удаления кокса велика, объем газа выше объема сконденсировавшегося пара; по мере уменьшения количества кокса в трубах, скорость образования газа снижается. Когда объем газа, отобранного в единицу времени, уменьшится до 20—25% объема сконденсированного пара, процесс декоксования можно считать законченным.

В ходе эксплуатации печей, перерабатывающих сырье, содержащее смолистые соединения и имеющее отклонения от требований ТУ по плотности, содержанию олефинов, а также при наличии в паре разбавления углеводородов и солей жесткости, в конвекционных трубах змеевиков откладываются твердые соединения. О них можно судить по давлению на входе в печь, которое после ряда операций выжига кокса при пуске остается выше проектного. Осуществление «обратного» выжига позволяет очистить эти трубы. После выжига по стандартному методу паровоздушную смесь при закрытой арматуре ЗИА подают в первый и третий потоки и выводят через второй и четвертый потоки, температура нагрева потоков в радиантной секции — 800—830 °С. После достижения концентрации CO_2 в отходящем потоке 0,2% (об.) паровоздушная смесь при закрытой арматуре ЗИА подается через второй и четвертый потоки и выводится через первый и третий потоки. Операции сопровождаются увеличением в газах выжига концентрации CO_2 от 0,2 до 2,5% (об.). В первый период подачи паровоздушной смеси при закрытой арматуре ЗИА в два потока ее расход составляет 0,5 т/ч при давлении 0,8 МПа; в течение 4 ч газификации расход паровоздушной смеси постепенно увеличивается, достигая 2 т/ч, при одном и том же давлении. Это происходит за счет увеличения диаметра трубок при газификации твердых отложений в конвекционной части змеевика [364].

В печи пиролиза с сырьем и паром разбавления в ряде случаев попадают соли, которые откладываются на поверхности труб и не удаляются при выжиге кокса. В этом случае трубы печи и ЗИА «промывают» паровым конденсатом. Необходимость проведения такой промывки является также сохранение давления на входе в змеевики выше проектного.

С целью удаления солей из змеевиков печи и ЗИА после выжига кокса в змеевики подают вместе с воздухом паровой (турбинный) конденсат по специально смонтированной схеме. При промывке расход парового конденсата на змеевик составляет 1000—1200 т/ч. Температура на выходе из печи равна

80—90°C (при снижении температуры со скоростью не выше 100°C в час), температура дымовых газов на перевале — 200—230°C. Первоначально четыре змеевика заполняются паровым конденсатом и выдерживаются при указанной выше температуре 2—4 ч. Затем последовательно промывают змеевики 1 и 3, 2 и 4. При этом отбирают на анализ конденсат на входе в печь и на выходе из змеевиков для определения pH. При выравнивании значений pH парового конденсата на входе и выходе из змеевиков 1 и 3 промывку их прекращают и промывают змеевики 2 и 4. Конденсат после промывки отводят вместе с химически загрязненными сточными водами.

В последнее время осваивается термический способ очистки закоксованных трубок ЗИА. Технология способа заключается в следующем: по окончании выжига кокса из змеевиков печи прекращают подачу пара и через печь пропускают воздух или его смесь с кислородом со скоростью, составляющей 0,1—3,0 скорости подачи сырья пиролиза при проведении процесса. Нагретый в трубах змеевика воздух с температурой 600—1000°C поступает в ЗИА, где происходит выжиг кокса. В частности, на четырехпоточной печи при производительности одного потока 2,2 и 1,05 т/ч по бензину и пару соответственно после завершения паровоздушного выжига кокса из змеевиков подачу пара прекращают и через печь в течение 30 ч пропускают воздух в количестве 1,3 т/ч на поток. При температуре на выходе из змеевика 850°C температура на выходе из ЗИА снижается до 335°C, при этом генерируется пар давлением 12,5 МПа. По окончании выжига кокса из ЗИА подачу воздуха прекращают и начинают подавать пар и сырье на пиролиз [365].

Обратный выжиг и промывка труб печей позволяет поддерживать чистой теплообменную поверхность змеевиков, что обеспечивает поглощение максимального количества тепла в процессе пиролиза и увеличение к.п.д. печи на 1—2% [366].

НАДЕЖНОСТЬ РАБОТЫ ОБОРУДОВАНИЯ ПЕЧНОГО БЛОКА

Надежность работы печного блока узла пиролиза оценивается следующими критериями: длительностью работы труб змеевика, целостностью футеровки топочной камеры и особенно свода печи, работоспособностью пружинной системы подвесок, конусов закалочно-испарительных аппаратов. Как правило, наиболее узким местом работы печного блока являются: для печи — выход труб змеевика радиантной секции из строя, для закалочно-испарительного аппарата — отрыв труб от трубной решетки, деформация облицовки нижнего конуса и уточнение нижней трубной решетки.

Состояние труб и других элементов змеевиков наряду с визуальным осмотром оценивается методом неразрушающего контроля с использованием магнетоскопа [367, 368] и магнито-

характеризующих степень науглероживания металла труб, а также с применением цветной дефектоскопии для определения наличия трещин.

Основные показатели, характеризующие надежность работы печного оборудования, следующие: режим работы горелочных устройств, условия пуска и остановки, условия выжига кокса, состав сырья и пара разбавления, соблюдение требований выполнения правильного монтажа змеевиков, организация ремонтных работ и обеспечение наличия резервных печей, соблюдение технологического режима.

Длительность работы труб в значительной степени определяется состоянием горелочных устройств. Обычно выходит из строя материал последних по ходу змеевика труб на участке, расположенном на одном уровне с горелкой и обращенном в сторону горелки. Горелки печей пиролиза имеют разные мощность и температуру излучающей чаши при разном рассеивании дымового газа. Чем выше температура чаши горелки и больше разница температур ее и светящейся стенки печи, тем больше зона перегрева на трубах змеевика. Следует подчеркнуть, что на печах фирмы «Cheros», где эта разница достигает 170°C, трубы выходят из строя в несколько раз быстрее, чем на печах фирмы «Lumpius», где разница составляет только 65—70°C. Использование горелок, которые исключают разницу температур излучающей стенки и сферы горелок и точечный перегрев участков труб, находящихся против чаши горелок, и характеризуются равномерным распределением температур по длине и высоте излучающей стенки, будет способствовать увеличению срока службы труб змеевиков. В качестве таковых могут рассматриваться горелки типа АГГ конструкции КПИ и КЗСС.

Разрежение в печи также влияет на температуру труб змеевика. Недостаточная тяга создает избыточное давление в топке и способствует перегреву труб.

В ходе эксплуатации материал труб науглероживается и претерпевает изменения в своем составе. Материалы ненауглероженной (I) и науглероженной (II) зоны имеют следующие составы [369]:

Материал и его состояние	Cr	Ni	Fe
НК-40:			
I	19,5	22,0	55,5
II	5,5	33,0	58,0
НР-40:			
I	20,3	24,5	43,2
II	6,2	43,4	48,2
Икколол 800:			
I	15,6	34,2	49,5
II	7,3	39,3	52,0

Большая глубина науглероженного слоя, а также характер наблюдаемых на трубах дефектов свидетельствует о перегреве металла в процессе эксплуатации. С увеличением степени на-

углероженности металла труб изменяются его структура и физико-механические свойства. Насыщение металла твердым углеродом сопровождается увеличением объема и массы. Это вызывает объемно-структурные напряжения на границе науглероженный — ненауглероженный слой материала. Металл становится более твердым, менее пластичным и подвержен охрупчиванию, начинающемуся в среднем слое стенки трубы.

Возможность проведения сварки старого металла с новым оценивается по изменению его состава. Для этого используется метод неразрушающего контроля, основанный на измерении магнитной проницаемости металла труб с помощью магнетоскопа [367]. Используемые для изготовления труб радиантной камеры змеевика хромоникелевые трубы в нормальных условиях не магнитны. Однако при проникании в них заметного количества углерода происходит образование карбида, матрица сплава настолько обедняется хромом, что остается магнитный железоникелевый сплав.

Использование обычного магнита может охарактеризовать науглероженность материала труб качественно. Максимальная магнитная проницаемость имеет место на участках последних труб, расположенных против излучающих чаш горелок. Определение намагниченности поверхности труб проводится для корректировки температуры процесса либо для изменения тепловой мощности соответствующих горелок. Измерения магнитной проницаемости позволяют предсказать срок службы труб.

При пуске (или остановке, особенно аварийной) печей выходу материала труб из строя способствует несоблюдение скорости повышения или снижения температур, а именно 120—180 вместо 50—100 °C в час, принятой во избежание разрушения труб в результате резкого увеличения термического напряжения. Для исключения тепловых ударов при пуске и остановке печей скорость изменения температуры следует строго выдерживать в соответствии с регламентом.

При пуске с недостаточно декоксованными трубами часть кокса с последних срывается и выносится вначале паром, а затем парогазовой смесью в трубки закалочного-испарительного аппарата, что сказывается на увеличении перепада давления в ЗИА, ухудшении теплопередачи и увеличении температуры на выходе из него.

На ряде производств этилена в трубах радиантных змеевиков печей наблюдается коррозионное повреждение металла, причем на дефектных участках труб оно выражено заметнее. Коррозия материала змеевика может быть вызвана действием при высоких температурах солей, попадающих в змеевики с сырьем и паром.

Основным источником солей в сырьевом потоке является вода, попадающая в смеси с бензином в результате неудовлетворительных условий приема и отстоя бензина. Растворенные

в воде соли, в том числе соли натрия (до 60 мг/л), сульфаты (10 мкг/л), хлориды (до 30 мг/л), а также железо (до 5 мг/л), наряду с растворенными сернистыми соединениями активизируют коррозию металла труб [370].

Пар разбавления, получаемый по схеме, представленной на рис. 62, не всегда соответствует нормам по величине pH и при $\text{pH} < 8,5$ он также может вызывать коррозию труб.

Эксплуатация печей некоторых этиленовых установок в первые годы после пуска сопровождалась значительным выходом труб змеевиков из строя. Образцы с язвенной коррозией участка трубы со сварным швом, соединявшим трубы, после 1547, 8414 и 3300 ч работы анализировались [334, 371, 372]. Наблюдаемая на образцах коррозия может быть вызвана присутствием в среде щелочи, сульфидов, сульфатов и карбонатов, а также хлоридов, которые с металлом и кислородом образуют легкоплавкие либо летучие соединения и усиливают коррозионное разрушение металла. Рентгеноструктурный фазовый анализ продуктов коррозии выявил, что они состоят из Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и γ -фазы, а количественный и качественный анализы выявили наличие в продуктах коррозии сульфидной серы.

По макроструктуре труба после эксплуатации мало отличается от исходной. Микроструктура ненауглероженного металла характерна для состояния после «старения», которому подвержены такие материалы при повышенных температурах независимо от рабочей среды. Рост зерна и выделение вторичных карбидов приводит к охрупчиванию металла при 20 °С, а дополнительное науглероживание сообщает металлу еще большую хрупкость и приводит к снижению прочностных характеристик как при 20 °С, так и при повышенных (600, 700, 800, 950 °С) температурах. Относительные удлинение и сужение для дефектной трубы с пробегом 3300 ч по сравнению с новой составляют всего 1,6 и 0% вместо 21,0 и 20,5% соответственно.

Металлографическое исследование металла показало наличие на образцах науглероженного слоя на глубину 1,0—1,5 мм после 1547 ч, 4 мм после 3300 ч с трещиной после 3000 ч.

В работе [373] обобщены данные по эксплуатации 28 установок, на которых пиролизу подвергали этан, пропан, бутан, легкий бензин, бензин и газойль. Рассмотрены результаты работы семи различных сплавов и причины разрушений при работе труб с температурой стенки 803—1120 °С. Время работы входных и средних труб змеевика — минимум 3 года, обычно 10 лет. Срок эксплуатации выходных труб короче и составляет от 6 мес до 7 лет. Причина разрушения и замены труб — науглероживание при неравномерном обогреве и, как результат, — продольное и периферическое растрескивание труб и наличие прогаров. Имеют место также окисление и оплавление труб из-за перегрева во время декоксования. Отмечалось также утоньшение стенок трубок как результат выкрашивания металла, окисления и сульфирования.

Работа калачей входных и средних труб змеевика — от 1,5 до 10 лет, среднее время работы — 5 лет. Кованные (штампованные) двойники мало отличаются от литых. Время работы выходных двойников заметно короче — 6 мес — 4 года. Основные причины выхода калачей из строя — эрозия, особенно на входном участке змеевика, растрескивание и науглероживание.

Наиболее часто используемые методы контроля труб печей пиролиза: определение магнитной проницаемости с помощью магнитоскопа — 11 установок, визуальный осмотр — 11, радиографический метод — 8 и гидростатический способ — 6 установок. При этом в качестве критерия для замены являются главным образом прогары (5), науглероживание (6) и отдуины (8 установок).

На срок службы печных труб влияет их толщина: тонкостенные трубы реже выходят из строя из-за меньших термических напряжений. Обработка внутренней поверхности труб улучшает их работу. Обобщение эксплуатационных показателей по данным одного из семинаров фирмы «Lummus» пока-

зывает, что в печах при температуре стенки 1065 °С работают 4 года первые 1—6 трубы по ходу змеевика, 3 года — 7—9 и 2 года — последние 10—11 трубы.

Наряду с выходом из строя труб наблюдается разрушение футеровки стен и свода печи, выполненной из жаропрочного огнеупорного кирпича. Нарушение целостности футеровки — результат несоблюдения режима ее сушки, перегрева при неудовлетворительно организованной тяге, местных перегревов, в частности при прогаре труб змеевика, наличия факела и длительного его горения. В этой области топочной камеры температура футеровки может подниматься выше предельно допустимой для данного материала, что вызовет его разрушение. При повторном использовании огнеупорного материала для ремонта свода и кладки стен очень важным условием стабильной работы печи является соблюдение режима сушки и нагрева футеровки. При неотрегулированной тяге в случае неудовлетворительной работы горелочных устройств в топочной камере может перегреваться и деформироваться кожух печи.

Закаленно-испарительный аппарат выходит полностью из строя при короблении трубной решетки в случае перегрева металла и отрыва трубок, что возможно при отсутствии поступления воды в аппарат при выходе из строя уровнемера или несоблюдения уровня воды в барабане-паросборнике.

На ряде производств в ЗИА поступает питательная вода, которая из-за неудовлетворительной работы узла ее подготовки имеет отклонения от регламента по величине рН до 4—5, по содержанию солей, в частности с превышением солей Na в 3—4 раза, кремниевой кислоты в 1,5—2 раза, жесткости — в 1,5—2 раза. Эти примеси, а также кислая реакция воды усиливают коррозию металла, особенно в месте приварки труб к трубной решетке аппарата и в зоне застойных зон. Коррозия приводит к утончению металла и отрыву трубок от трубной решетки.

В случае несоответствия качества питательной воды регламентным нормам предусматривается увеличение продувки ЗИА. Использование приборов, фиксирующих цвет питательной воды, позволяет оперативно реагировать при нарушении целостности труб теплообменника нагрева питательной воды котельным топливом и попадании котельного топлива в питательную воду.

Для контроля за работой ЗИА и предотвращения отрыва трубок от трубной решетки на ряде производств измеряется давление на входе в ЗИА, во входной его конус. При этом не допускается превышение давления более 0,13 МПа.

НЕТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПИРОЛИЗА

К настоящему времени единственным освоенным и широко распространенным в промышленности методом пиролиза, как известно, является пиролиз в трубчатых печах. Несмотря на новый подход к технологии «трубчатого» пиролиза, включая изменения конструкции змеевика печи, приведшие к увеличению выходов низших олефинов и повышению технико-экономических показателей этиленового производства в целом, возможности этого процесса ограничены (см. гл. 4). Из известных ограничений процесса пиролиза в трубчатых печах немаловажное значение имеют и трудности с применением сырья, склонного к повышенному коксообразованию. Необходимость расширения сырьевой базы, сокращения удельного расхода сырья, а также удельных энергетических и материальных затрат привела к разработке большинством ведущих зарубежных фирм новых модификаций процесса, в основном рассчитанных на пиролиз тяжелых видов углеводородного сырья. Работы в этом направлении ведутся и в Советском Союзе. Разрабатываются не только процессы пиролиза утяжеленного сырья (мазут, вакуумный газойль, нефть), но и принципиально новые методы со значительным повышением выходов этилена. К числу таких процессов (основные характеристики их приведены ниже) относятся в первую очередь следующие:

пиролиз в присутствии гетерогенных катализаторов (каталитический пиролиз);

высокотемпературный пиролиз с использованием газообразных теплоносителей (водяного пара, дымового газа, водорода);

пиролиз в присутствии иницирующих добавок, гидропиролиз;

пиролиз в расплаве металлов и их солей;

термоконтактные процессы.

ПИРОЛИЗ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Одним из перспективных направлений развития процесса пиролиза является применение гетерогенных катализаторов, позволяющих увеличить скорость реакций разложения исходных углеводородов и образования низших олефинов, бутадиена-1,3 и других продуктов. В условиях гетерогенно-каталитического пиролиза достигается, как было показано советскими исследователями, повышенная селективность процесса по олефинам и более высокие, чем при термическом пиролизе, выходы этилена за проход [374]. Кроме того, по сравнению с термическим пиролизом за счет ускорения реакций разложения углеводородов применение катализаторов позволяет достигать при равных температурах более высокие степени превращения или

Таблица 46. Результаты пиролиза прямогонного бензина на различных катализаторах пиролиза

Показатель	Катализатор					
	I	II	III	IV	V	VI
Температура, °C	780	780	750	850	650	840—850
Объемная скорость, ч ⁻¹	3—4	3	1,8	—	—	—
Время контакта, с	0,1	0,1—0,2	0,4	0,68	Сведений нет	0,5—0,6
Водяной пар, %	100	100	200	102	"	50
Выход, %						
H ₂	1,8	1,4	1,0	2,5	0,8	0,9
CO	0,1	0,4	2,9	2,5	Не опред.	0,2
CO ₂	0,3			13,8		
CH ₄	14,5	20,4	10,0	17,3	3,3	15,5
C ₂ H ₆	1,7	7,5	—	1,8	3,4	4,2
C ₂ H ₄	39,9	38,3	30,5	36,3	31,2	28,7
C ₂ H ₂	0,5	0,3	—	0,9	2,5	0,3
C ₃ H ₈	14,1	16,3	16,3	13,4	26,2	14,8
ΣC ₄ H ₁₀	0,3	—	—	—	2,2	0,5
ΣC ₄ H ₈	3,4	0,6	4,1	1,0	10,9	5,1
C ₄ H ₆	6,0	1,9	1,3	4,8	—	4,3
Степень газобразования, %	83,8	88,1	75,9	80,1	80,3	75,2

при более низких температурах — равные степени превращения. Благодаря этому снижается удельное потребление энергии.

Публикации (в основном патенты), касающиеся приготовления, свойств, активности и стабильности гетерогенных катализаторов пиролиза появились в литературе с начала 60-х годов. Наибольший интерес и значение уже в тот период получили исследования по каталитическому пиролизу, выполненные в Московском институте нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина под руководством Я. М. Паушкина и С. В. Адельсон [375]. В качестве активных компонентов катализаторов для пиролиза в публикациях предлагаются соединения многих элементов периодической системы, в большинстве случаев оксиды металлов переменной валентности (например, ванадия, индия, марганца, железа, хрома, молибдена и др.), оксиды и алюминаты щелочных и щелочноземельных металлов (большой частью кальция и магния) и редкоземельных элементов, а также кристаллические или аморфные алюмосиликаты [376]. Обычно активные вещества наносят на носители, в качестве которых применяют пемзу, различные модификации оксида алюминия или циркония, некоторые алюмосиликаты. Сведения о работах по исследованию процесса каталитического пиролиза, опубликованные до 1978 г., систематизированы в обзоре [377].

Из множества разработанных и предложенных катализаторов пиролиза в наибольшей степени исследованы и дают лучшие результаты метаванадат калия, оксид индия, оксиды

кальция и магния, некоторые цеолиты; интерес представляют также железохромовые катализаторы с добавлением оксида калия. В табл. 46 представлены результаты каталитического пиролиза в лабораторном проточном реакторе в плотном слое следующих катализаторов: метаванадат калия (20%) на синтетическом корунде (I) [378], оксид индия (20%) + оксид калия (5%) на пемзе (II) [379], железохромовый катализатор — (88% Fe_2O_3 , 7% Cr_2O_3) (III) [380]; оксид кальция и алюминия (IV) [381], морденит, модифицированный никелем (20%), на аморфном алюмосиликате (V) [382]. Для сравнения приведены показатели термического пиролиза в условиях высокой жесткости (VI) [383].

Наибольшую активность из исследованных катализаторов показали ванадат калия и оксид индия. Обращает на себя внимание тот факт, что высокий выход этилена, достигающий 38—40% на прямогонный бензин, может быть получен при температуре 780°C [378]. Суммарный выход низших олефинов C_2 — C_4 при этом составляет 60—63%, в то время как термический пиролиз в жестких условиях (температура 830—840°C) позволяет получить суммарный выход этилена, пропилена и бутенов 52,9%. На катализаторе ванадате калия проведены систематические исследования по пиролизу различных видов сырья от этана до вакуумного газойля (табл. 47) [384]. Наиболее подробному изучению подвергался бензин прямой перегонки. В качестве сырья каталитического пиролиза в отдельных случаях целесообразно применение и тяжелых нефтяных фракций, в частности вакуумного газойля. Показана возможность каталитического пиролиза вакуумного газойля, однако высокий выход кокса свидетельствует о значительных техно-

Т а б л и ц а 47. Результаты каталитического пиролиза различных видов сырья (добавка пара к сырью 100%)

Показатель	Этан	Пропан	н-Бутан	Прямогонный бензин (35—165°C)	Атмосферный газойль (235—350°C)	Вакуумный газойль (351—500°C)
Температура, °C	820	820	780	780	770	780
Время контакта, с	0,2	0,6	0,6	0,1	0,3	0,2
Выход, %:						
H_2	3,8	2,7	1,7	1,3	1,0	1,1
CH_4	3,5	29,0	21,2	14,0	9,3	13,6
C_2H_4	58,0	52,1	45,0	38,0	30,7	25,6
C_3H_6	0,5	7,0	14,6	14,5	14,4	8,5
C_4H_8	0,3	0,4	1,4	3,0	5,6	1,2
C_5H_{10}	0,8	3,5	2,9	5,0	4,4	2,5
Степень превращения, %	66,9	97,0	95,1	—	—	—
Степень газообразования, %	—	—	—	80,3	68,3	55,6
Выход C_2H_4 на превращенное сырье, %	86,7	53,7	47,3	—	—	—

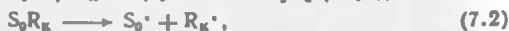
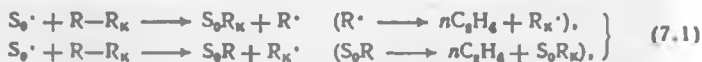
логических трудностях при практическом применении этого сырья. Чтобы избежать коксообразования, вакуумный газойль, предназначенный для каталитического пиролиза, следует предварительно подвергнуть каталитической обработке в присутствии водорода.

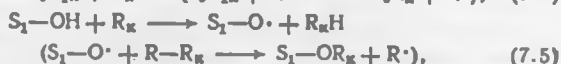
Результаты пиролиза вакуумного газойля, предварительно подвергнутого гидрокрекингу, в лабораторном реакторе при 780°C, времени контакта 0,15 с и 100%-м разбавлении паром на катализаторе ванадат калия на синтетическом корундовом носителе приведены ниже [384] (выход продуктов пиролиза, %):

H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	CO + CO ₂	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₅ H ₁₀	Кокс	Σ ненасыщенных C ₂ -C ₄
1,1	15,3	33,6	0,2	14,5	2,9	5,7	0,5	57,2

При каталитическом пиролизе значительно ускоряется превращение исходных углеводородов по сравнению с термическим, особенно при относительно низких температурах. С повышением температуры значение термической составляющей в превращении углеводородов (*n*-гексан и циклогексан в присутствии ванадата калия на пемзе) возрастает, составляя 12% при 740°C, 31% при 780°C и 55% при 820°C [385]. Таким образом, при температурах ниже 800°C основную роль в реакциях в присутствии катализатора играет каталитический пиролиз.

Химизм и механизм катализа при пиролизическом разложении углеводородов до сих пор мало исследованы. На основании изучения пиролиза модельных углеводородов при 650—700°C в присутствии катализаторов — оксидов магния, железа и алюминия — пришли к заключению [386], что результатом применения катализатора является увеличение степени конверсии исходного сырья, но распределение продуктов пиролиза не зависит от наличия и природы дополнительной поверхности; пиролиз углеводородов в присутствии исследованных катализаторов протекает по гетерогенно-гомогенному радикально-цепному механизму. На поверхности катализатора могут существовать несколько типов активных центров, ускоряющих, по данным работы [387], реакцию пиролиза в несколько раз. К таким центрам относятся центры со свободной валентностью (поверхностные анион-радикалы — S₀[•]), а также поверхностные гидроксигруппы — S₁—OH, которые, как правило, имеются в оксидных катализаторах. На поверхности катализатора при пиролизе углеводородов возможны [387] следующие реакции:





Здесь $R_K^\cdot$ — короткие радикалы ($H^\cdot$, $CH_3^\cdot$, $C_2H_5^\cdot$), а $R^\cdot$ — более длинные радикалы. Реакции (7.1) и (7.2) представляют собой гетерогенное инициирование пиролиза углеводородов, реакции (7.4) и (7.5) являются гетерогенными реакциями продолжения цепи.

Схема (7.1) — (7.6) объясняет повышение скорости расщепления исходного углеводорода $R-R_K$ вследствие увеличения «концентрации» свободной валентности в единице реакционно-го объема, причем часть единиц свободной валентности принадлежит углеводородным радикалам, а остальные — поверхностным активным центрам. Таким образом, роль катализатора в каталитическом пиролизе может заключаться в том, что он, дополнительно к реакциям в объеме, открывает путь расщепления углеводородов по гетерогенным реакциям инициирования и продолжения цепи типа (7.1), (7.4) и (7.5).

В присутствии других катализаторов механизм пиролиза может быть иной. Так, в присутствии ванадата калия было найдено, что в ряде случаев имеются количественные различия продуктов каталитического и термического пиролиза. Например, при равной степени конверсии *n*-бутана при каталитическом пиролизе образуется на 20—30% (отн.) больше этилена и бутадиена-1,3, но меньше бутенов, чем при термическом [388]. Это показывает, что катализатор может в какой-то степени ориентировать направление взаимодействия радикалов с расположенными различным образом атомами водорода исходного углеводорода [389] в ходе реакций продолжения реакционной цепи, а не только ускорять разложение исходного углеводорода.

Отмечена специфическая роль разбавителя — водяного пара при каталитическом пиролизе. Если в процессе термического пиролиза пар является только разбавителем сырья и практически не участвует в реакциях разложения исходных углеводородов, то при использовании гетерогенного катализатора (ванадат калия) степень превращения сырья (например, пропана) значительно повышается в присутствии пара [390]. Возможно, вода подвергается диссоциативной адсорбции на поверхности катализатора с последующей десорбцией активных радикалов $OH^\cdot$ или активированным взаимодействием их с углеводородами на поверхности. Отмечена также роль водяного пара на окисленной поверхности оксидно-индиевого катализатора пиролиза, выражающаяся в дополнительной генерации активных радикалов [391].

Таким образом, применение катализаторов пиролиза позволяет существенно увеличить скорость реакций собственно

разложения (крекинга) углеводородов без увеличения скорости вторичных реакций типа присоединения, в которых расходятся этилен, другие алкены, алкадиены. Это приводит к увеличению выходов алкенов и позволяет применить более мягкие условия, чем при термическом пиролизе.

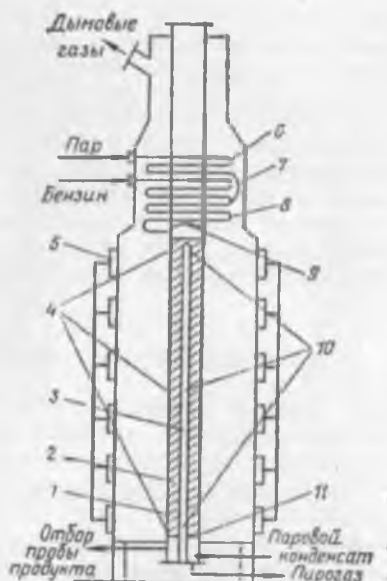
Вместе с тем значение вторичных реакций при каталитическом пиролизе возрастает с увеличением удельной поверхности (пористости) катализаторов, так как десорбция и переход в объем радикалов и алкенов с поверхности, расположенной внутри пор, затруднен. При этом повышается выход вторичных (жидких) продуктов и кокса, снижается выход этилена и других низших олефинов. На образцах катализатора с развитой внутренней поверхностью и мелкими порами устья пор закрываются отложениями кокса, и внутренняя поверхность не «работает». Поэтому для каталитического пиролиза целесообразно выбирать носитель с небольшой удельной поверхностью и крупными порами. Носители с удельной поверхностью порядка $1-10 \text{ м}^2/\text{г}$ являются подходящими для катализаторов пиролиза. Так, носитель, широко прежде применявшийся в исследовательских работах с катализатором ванадатом калия — пемза имеет удельную поверхность $6 \text{ м}^2/\text{г}$, а синтетический корунд — $1 \text{ м}^2/\text{г}$ [378]. Как показали исследования влияния носителя на результаты пиролиза, среди испытанных носителей — кварц, пемза, синтетический корунд — лучшими показателями обладает корундовый носитель. Выбор оптимального носителя был подтвержден и результатами длительных пробегов на опытной установке. При этом учитывалась не только механическая прочность носителя, но и его каталитическая активность и коксуемость.

Коксообразование и отложение кокса на поверхности катализатора могут осложнить осуществление процесса в промышленных масштабах. Лабораторные опыты показали, что введение в состав катализатора веществ — модификаторов позволяет снизить коксообразование. Модифицирование катализатора проводили солями металлов K_2CO_3 , K_2SO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и борной кислотой [392]. Предпочтительным модификатором оказалась борная кислота, которая при прокаливании переходит в оксид бора; введение ее в состав катализатора в количестве 1,9% снизило скорость коксообразования в 8—9 раз.

Наиболее селективные катализаторы пиролиза — ванадат калия, оксид индия, железохромовый (см. табл. 46) были испытаны в масштабе опытной установки производительностью 40—50 кг/ч по сырью, в качестве которого применяли прямогонный бензин. Основным аппаратом опытной установки является цилиндрическая вертикальная печь (рис. 69), в центр которой помещена реакционная труба (легированная сталь Х23Н18, $\varnothing 100 \text{ мм}$), обогреваемая двумя рядами панельных горелок, расположенными противоположно. В реакционную трубу засыпан слой катализатора высотой 3 м; температур в

Рис. 69. Схема опытной печи каталитического пиролиза:

1 — реакционная труба; 2 — слой катализатора; 3 — карман для термопара; 4 — пристенные термопары; 5 — панельные горелки; 6 — змеевик для перегрева пара; 7 — змеевик для испарения бензина; 8 — змеевик для перегрева сырьевой смеси; 9 — перегородка; 10 — внутренние термопары; 11 — катализаторная решетка



слое измерялась термопарами, расположенными во внутренней гильзе (кармане). Сырье испарялось, смешивалось с водяным паром, подогревалось до 600—630 °С в отдельном конвекционном змеевике и проходило слой катализатора сверху вниз [393]. Для приготовления катализатора — ванадата калия применили специально синтезированный отечественный керамический поглотитель муллитокорунд.

Ванадиевый катализатор готовят пропиткой прокаленного носителя; при определенных постоянных условиях растворами ванадата калия и борной кислоты, сушат и прокаливают. Готовый катализатор содержит 2,5—5% ванадата калия и 1,5—2,0% оксида бора и характеризуется следующими свойствами: удельная поверхность 1 м²/г, пористость 27,1%, плотность кажущаяся 2,67 г/см³, прочность на раздавливание 100 МПа [394].

Вместо ванадата калия можно употреблять ванадат аммония с добавлением к раствору гидроксида калия.

Испытания на опытной установке (сырье — примогонный бензин) проводили с добавлением водяного пара 70—75% к сырью. В слое катализатора на протяжении последних по ходу сырья 2/3 его длины разница температур по высоте слоя не превышала 10—15 °С. Были найдены оптимальные условия пиролиза в присутствии данного катализатора: температура 785—790 °С и объемная скорость 2,8—3,2 ч⁻¹ [393]. Выход основных продуктов при оптимальных условиях: 33,5—35,0% этилена, 17—18% пропилена, 5,3—5,5% бутадиена; выход жидких продуктов пиролиза составляет 13—18%.

В результате пиролиза на опытной установке бензина-рафината в присутствии ванадата калия (при добавлении водяного пара 100% к сырью) было получено при оптимальных условиях (температура 780 °С) 33—34% этилена, до 20% пропилена и около 5% бутадиена-1,3 [395]. Длительность рабочего пробега превысила 5000 ч, в том числе длительность двух непрерывных пробегов (без регенерации катализатора) составила 1500 и 2000 ч. Была проверена и показана стабильность работы катализатора: выходы этилена и других низших оле-

Таблица 48. Выходы продуктов каталитического пиролиза прямогонного бензина

Компонент	Выход, %	Компонент	Выход, %
H ₂	1,00	ΣC ₄	1,20
CO	0,15	C ₆ —C ₈ (не ароматиче- ские углеводороды)	3,40
CO ₂	0,24	Бензол	4,20
CH ₄	15,50	Толуол	2,70
C ₂ H ₄	3,20	Ксилолы	1,40
C ₂ H ₆	34,5	Стирол	0,50
C ₃ H ₆	0,50	C ₉ (ароматические угле- водороды)	0,90
C ₃ H ₈	17,20	C ₈ (не ароматические углеводороды)	0,20
C ₄ H ₆	0,20	C ₁₀ +	1,30
C ₄ H ₈	0,20	Кокс	0,01
C ₄ H ₁₀	0,50		
ΣC ₄ H ₈	6,0		
C ₄ H ₁₀	5,00		
			Итого 100,00

финов за время рабочего пробега практически не изменялись, а отложения кокса после 1500 ч непрерывной эксплуатации составили 0,008% на пропущенное сырье [394].

Когда перепад давлений в слое катализатора в результате отложения кокса увеличивался в 2,5—3,0 раза, пробег заканчивали. Закоксованный катализатор регенерировали паровоздушной смесью. Регенерацию проводили в мягких условиях: температура в слое катализатора не более 600 °С, содержание кислорода в паровоздушной смеси 0,5—1,0%.

В табл. 48 приведены выходы продуктов каталитического пиролиза прямогонного бензина с пределами выкипания 40—180 °С и плотностью 710 кг/м³. Данные получены на опытной установке каталитического пиролиза в присутствии ванадата калия на мулито-корундовом носителе при оптимальных (см. выше) условиях процесса.

Ведение пиролиза в присутствии катализатора дает возможность существенно снизить расход сырья в процессе производства низших олефинов. Расчеты показали высокую эффективность и экономичность каталитического пиролиза, например себестоимость 1 т этилена + пропилена, полученных в таком процессе, на 10—12% ниже их себестоимости при термическом пиролизе. Следующим этапом разработки процесса каталитического пиролиза будет создание опытно-промышленной установки. Реакционное устройство на этой установке будет представлять собой ряд параллельных вертикальных труб, каждая из которых, заполненная катализатором, служит реактором. Сырье после испарения и подогрева в конвекционной камере распределяется равномерно по всем реакционным тру-

бам с помощью верхнего коллектора и распределительных трубок. Сырье движется по одноходовым реакционным трубам (без поворотов) и по окончании реакции поступает непосредственно в нижний коллектор. Пройдя его, сырье подвергается закалке в аппарате при условиях, применяемых на установках термического пиролиза. Реакционное устройство обогревается с двух сторон газовыми горелками, расположенными в несколько (не менее двух) горизонтальных рядов, что позволит установить оптимальное температурное поле по длине реакторов. Схема переработки продуктов пиролиза после закалочного-испарительного аппарата аналогична схеме их переработки при термическом пиролизе.

ПИРОЛИЗ В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННЫХ ИНИЦИАТОРОВ

В качестве гомогенных инициаторов реакций пиролиза изучен и предложен ряд веществ: галогены и галогенсодержащие вещества, а также органические пероксиды и пероксид водорода [394, 396], сера и серосодержащие вещества [397], водород и соединения, образующие при термическом разложении водород [398] и ряд других. Из исследованных инициаторов пиролиза самыми активными оказались галогенсодержащие, пероксидные соединения, а также водород и вещества, выделяющие водород при нагревании.

Из числа галогенсодержащих и пероксидных инициаторов наиболее активными найдены хлороводородная кислота и пероксид водорода [396]. Результаты пиролиза с этими инициаторами приведены в табл. 49. Для эффективного иницирующего действия H_2O_2 добавка его к сырью должна быть в количестве на порядок больше, чем HCl . Применение данных инициаторов позволяет ускорить первичные реакции разложения сырья и при более мягких условиях, чем при термическом пиролизе, увеличивает выход этилена и селективность процесса по этилену. Недостатком пиролиза с пероксидами является значительный расход дорогостоящих веществ, а пиролиз в присутствии галогеноводородов сопровождается значительной коррозией оборудования из-за агрессивности последних, что может создать существенные технические трудности.

Довольно эффективной иницирующей добавкой к нефтяным фракциям при пиролизе является водород. Введение водорода в зону реакции ускоряет первичные реакции разложения сырья и реакции дальнейшего разложения олефинов, образовавшихся на первой стадии реакции (пропилена, бутенов) с дополнительным образованием, в частности, этилена [399]. Вместе с тем наличие водорода в системе приводит к снижению коксообразования, так как, присоединяясь к ненасыщенным и неактивным радикалам, образующим постепенно кокс, водород обрывает цепные радикальные реакции, ведущие к его полному сгоранию. Исследования подтвердили благоприятное воз-

Таблица 49. Результаты гомогенно-иницированного пиролиза различных видов сырья с инициаторами HCl (IA) и H_2O_2 (IB) в сравнении с термическим пиролизом (II)

Показатель	Пропан			Примесный бензин (35–165 °C)			Атмосферный газойль (190–350 °C)		
	IA		II	IA		IB	IA		IB
	IA	IB	II	IA	IB	II	IA	IB	II
Температура, °C	800	800	840	800	800	840	820	820	840
Время пребывания, °C	0,4	0,4	—	0,3	0,2	0,4	0,3	0,3	0,5
Водной пар : сырье, %	1:1	1:1	0,4:1	1:1	1:1	0,5:1	1:1	1:1	1:1
Инициатор : сырье	0,001:1	0,01:1	—	0,001:1	0,01:1	—	0,001:1	0,01:1	—
Выход, %:									
CH_4	18,4	17,8	24,6	16,4	15,8	15,8	12,9	13,2	10,6
C_2H_6	47,4	45,3	36,2	40,2	38,6	27,5	27,8	29,6	23,0
C_3H_8	15,3	15,1	14,2	11,3	10,2	13,2	8,0	7,8	14,5
C_4H_{10}	3,0	3,4	1,3	4,5	5,1	3,1	4,6	3,2	4,1
$\Sigma \text{C}_2-\text{C}_4$ ненасыщенных	66,2	66,0	51,7	60,1	58,8	48,1	43,9	44,0	47,3
Степень превращения, %	87,9	87,2	96,0	—	—	—	—	—	—
Степень газообразования, %	—	—	91,9	80,8	79,6	70,3	61,3	61,7	63,1

действие добавки водорода на выход этилена при пиролизе прямогонного бензина в условиях равного времени пребывания (с этой целью добавляли также азот) и одинаковой жесткости [398]:

Добавка H_2/N_2 , моль/моль сырья	0/4	1/3	2/2	4/0
Выход, %:				
C_2H_4	13,00	14,70	16,00	17,10
C_2H_2	0,37	0,19	0,08	—
C_3H_4	29,09	32,36	34,50	35,83
C_3H_6	15,10	13,40	12,48	11,65
C_4H_6	4,75	4,00	3,59	3,32
C_4H_8	6,00	5,10	4,50	4,30
пиробензин	23,21	21,38	19,75	18,65
фракция $>200^\circ C$	2,65	2,28	2,00	1,75

К недостаткам пиролиза с добавкой водорода относятся значительный расход водорода, стоимость производства которого достаточно высока, и значительно увеличенный объем газообразных продуктов пиролиза, что отрицательно сказывается на работе аппаратов разделения пирогаза. С целью улучшения технологических и экономических показателей процесса было предложено [400] вести пиролиз в присутствии водорода под давлением 2,0—2,5 МПа (гидропиролиз). Во избежание при этом значительного гидрирования легких олефинов гидропиролиз следует вести при высоких (800—900°C) температурах и малых временах пребывания — около 0,1 с. В процессе получается высокий выход этана. С целью увеличения выхода этилена его следует направлять на рециркуляцию (или подвергать отдельно термическому пиролизу). Гидропиролиз прямогонного бензина при условии рециркуляции этана и фракции C_3 , включая пропилен, позволяет получить до 40—45% этилена; выход метана достигает 34%, пиробензина — до 20%, тяжелой фракции пироконденсата — не превышает 2—3% [400]. В рассматриваемом процессе в качестве сырья можно использовать тяжелые нефтяные фракции (вакуумный газойль и др.), а также фракции с значительным содержанием ненасыщенных и даже ароматических углеводородов.

Иницирующей добавкой вместо водорода может быть соединение, образующее H_2 в процессе пиролиза, например этан. Исследования пиролиза прямогонного бензина в присутствии этана показали, что в этом случае выход этилена из бензина заметно выше, а пропилена и бутенов — ниже [401], однако резко снижается степень превращения этана. Чтобы избежать этого недостатка, целесообразно подвергать этан предварительному пиролизу и полученные продукты подавать в зону пиролиза бензина или газойля. Так, при подаче продуктов пиролиза этана в зону пиролиза (810°C) прямогонного бензина выход этилена возрастает [363], но выход алкенов C_4 снижается почти наполовину. Зависимости выходов продуктов пи-

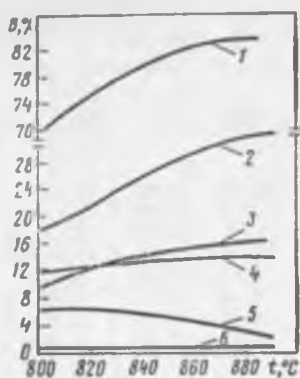


Рис. 70. Зависимость выходов B продуктов пиролиза бензина от температуры пиролиза этана t :

1 — Σ газообразных продуктов; 2 — C_2H_4 ; 3 — C_3H_6 ; 4 — C_4H_8 ; 5 — C_5H_{10} ; 6 — H_2

ролиза прямогонного бензина при $810^\circ C$ с добавкой к нему продуктов пиролиза этана (40% от бензина) от температуры предварительного пиролиза этана представлены на рис. 70 [363]. Показана возможность получения высокого выхода этилена, причем выход может быть увеличен еще более путем повышения температуры в зоне

совместного пиролиза. Так, при температуре $840^\circ C$ выход этилена может достигнуть 34%.

Добавка к сырью пиролиза некоторых органических кислородсодержащих соединений (органические кислоты, спирты, в том числе метанол, но не альдегиды) в количестве до 10% [402] способствует увеличению выхода низших олефинов на 5—15% (отн.), особенно возрастает выход этилена. Увеличение выхода низших олефинов происходит за счет образования из кислородсодержащих соединений радикалов $\cdot H$, $\cdot CH_3$, $\cdot OH$, которые активизируют пиролиз на стадиях развития и обрыва цепи [402]. Заметно, что действие кислородсодержащих соединений тем действеннее, чем тяжелее перерабатываемое сырье.

Наряду с рассмотренными выше предложены в качестве инициаторов реакции пиролиза и другие соединения. Рекомендуется, например, добавлять к сырью свободную серу или серосодержащие соединения (H_2S , CS_2 , SO_2 , сульфиды органические или неорганические, меркаптаны, сульфоксиды и др.) в количестве до 1,5% (считая на серу) к сырью [397]. В некоторых случаях это приводит к увеличению конверсии сырья и повышению выхода олефинов. Однако добавление серы, способствуя снижению коксообразования, повышает выход олефинов не при любых условиях ведения реакции [397].

Предложен в качестве инициатора и аллен. Найдено [403], что аллен инициирует термическое разложение углеводородов, вступая с ними в реакции диспропорционирования



где $R\cdot$ — углеводородный радикал.

Вследствие ускорения разложения исходного углеводорода добавление аллена в количестве 0,25% к петролейному эфиру повышает выходы этилена на 4—8%, бутадиена-1,3 на 15—20% (отн.) по сравнению с обычным пиролизом [404]. Ацало-

гичное воздействие на реакцию пиролиза оказывает и смесь аллена с метилацетиленом [404].

Рассмотренные способы инициированного пиролиза представляют значительный научный интерес. Многие из них — инициирование кислородсодержащими веществами, алленом и др. — требуют дальнейшей разработки. Некоторые могут иметь и практическое значение при определенной технико-экономической конъюнктуре, например пиролиз с добавлением к сырью водорода или веществ, образующих водород. Представляет теоретический и практический интерес пиролиз с инициатором — метанолом, но этот способ нуждается в дальнейшей разработке и проверке.

ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕДАХ

Среди перспективных способов термической переработки углеводородов следует назвать пиролиз углеводородных фракций, в расплавленных средах. Его достоинства — возможность переработки практически любых видов сырья от легких углеводородных газов до тяжелых жидких фракций (вакуумный газойль, сырая нефть); высокоэффективная теплопередача, обусловленная непосредственным контактом сырья с расплавом и высокоразвитой поверхностью теплообмена; простота непрерывной эвакуации из реакционной зоны твердых продуктов распада (сажи, кокса), благодаря чему отпадает необходимость в периодических остановках реактора для выжигания кокса.

В качестве расплава употребляют некоторые металлы (свинец, висмут, кадмий, олово и др.) и их сплавы, соли — хлориды, карбонаты и др. — или многокомпонентные солевые расплавы, а также шлаковые (оксидные) расплавы [405]. Металлические расплавы обладают высокой теплопроводностью, малой вязкостью, но они интенсивно окисляются и относительно дороги. Солевые расплавы не имеют основного недостатка металлических — интенсивной окисляемости, но по сравнению с металлами обладают меньшей теплопроводностью, а некоторые — высокой летучестью и термической нестабильностью, что осложняет сепарацию и регенерацию расплавов. Относительно дешевые шлаковые расплавы характеризуются высокими температурами плавления, не слишком высокой вязкостью, повышенным агрессивным воздействием на конструкционные материалы, поэтому их применяют редко.

Способы контактирования перерабатываемых углеводородов с расплавами различны — барботаж через слой расплава, переработка в дисперсии расплавленной среды или при пленочном течении расплава и др. По способу подвода к сырью тепла расплавы могут служить теплоносителями либо тепло может передаваться в реакционную зону извне аналогично процессу пиролиза в трубчатых печах. Разрабатывался барботаж-

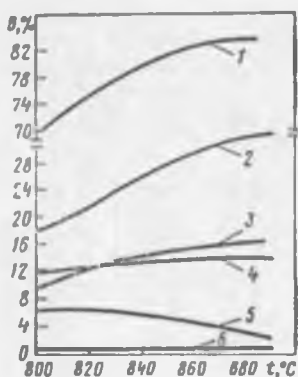


Рис. 70. Зависимость выходов B продуктов пиролиза бензина от температуры пиролиза этана t :

1 — Σ газобразных продуктов; 2 — C_2H_4 ; 3 — C_2H_2 ; 4 — C_3H_4 ; 5 — ΣC_4H_6 ; 6 — H_2

ролиза прямогонного бензина при $810^\circ C$ с добавкой к нему продуктов пиролиза этана (40% от бензина) от температуры предварительного пиролиза этана представлены на рис. 70 [363]. Показана возможность получения высокого выхода этилена, причем выход может быть увеличен еще более путем повышения температуры в зоне

совместного пиролиза. Так, при температуре $840^\circ C$ выход этилена может достигнуть 34%.

Добавка к сырью пиролиза некоторых органических кислородсодержащих соединений (органические кислоты, спирты, в том числе метанол, но не альдегиды) в количестве до 10% [402] способствует увеличению выхода низших олефинов на 5—15% (отн.), особенно возрастает выход этилена. Увеличение выхода низших олефинов происходит за счет образования из кислородсодержащих соединений радикалов $\cdot H$, $\cdot CH_3$, $\cdot OH$, которые активизируют пиролиз на стадиях развития и обрыва цепи [402]. Заметно, что действие кислородсодержащих соединений тем действеннее, чем тяжелее перерабатываемое сырье.

Наряду с рассмотренными выше предложены в качестве инициаторов реакции пиролиза и другие соединения. Рекомендуются, например, добавлять к сырью свободную серу или серосодержащие соединения (H_2S , CS_2 , SO_2 , сульфиды органические или неорганические, меркаптаны, сульфоксиды и др.) в количестве до 1,5% (считая на серу) к сырью [397]. В некоторых случаях это приводит к увеличению конверсии сырья и повышению выхода олефинов. Однако добавление серы, способствуя снижению коксообразования, повышает выход олефинов не при любых условиях ведения реакции [397].

Предложен в качестве инициатора и аллен. Найдено [403], что аллен инициирует термическое разложение углеводов, вступая с ними в реакции диспропорционирования



где $R\cdot$ — углеводородный радикал.

Вследствие ускорения разложения исходного углеводорода добавление аллена в количестве 0,25% к петролейному эфиру повышает выходы этилена на 4—8%, бутадиена-1,3 на 15—20% (отн.) по сравнению с обычным пиролизом [404]. Ацало-

гичное воздействие на реакцию пиролиза оказывает и смесь аллена с метилацетиленом [404].

Рассмотренные способы инициированного пиролиза представляют значительный научный интерес. Многие из них — инициирование кислородсодержащими веществами, алленом и др. — требуют дальнейшей разработки. Некоторые могут иметь и практическое значение при определенной технико-экономической конъюнктуре, например пиролиз с добавлением к сырью водорода или веществ, образующих водород. Представляют теоретический и практический интерес пиролиз с инициатором — метанолом, но этот способ нуждается в дальнейшей разработке и проверке.

ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕДАХ

Среди перспективных способов термической переработки углеводородов следует назвать пиролиз углеводородных фракций в расплавленных средах. Его достоинства — возможность переработки практически любых видов сырья от легких углеводородных газов до тяжелых жидких фракций (вакуумный газойль, сырая нефть); высокоэффективная теплопередача, обусловленная непосредственным контактом сырья с расплавом и высокоразвитой поверхностью теплообмена; простота непрерывной эвакуации из реакционной зоны твердых продуктов распада (сажи, кокса), благодаря чему отпадает необходимость в периодических остановках реактора для выжигания кокса.

В качестве расплава употребляют некоторые металлы (свинец, висмут, кадмий, олово и др.) и их сплавы, соли — хлориды, карбонаты и др. — или многокомпонентные солевые расплавы, а также шлаковые (оксидные) расплавы [405]. Металлические расплавы обладают высокой теплопроводностью, малой вязкостью, но они интенсивно окисляются и относительно дороги. Солевые расплавы не имеют основного недостатка металлических — интенсивной окисляемости, но по сравнению с металлами обладают меньшей теплопроводностью, а некоторые — высокой летучестью и термической нестабильностью, что осложняет сепарацию и регенерацию расплавов. Относительно дешевые шлаковые расплавы характеризуются высокими температурами плавления, не слишком высокой вязкостью, повышенным агрессивным воздействием на конструкционные материалы, поэтому их применяют редко.

Способы контактирования перерабатываемых углеводородов с расплавами различны — барботаж через слой расплава, переработка в дисперсии расплавленной среды или при пленочном течении расплава и др. По способу подвода к сырью тепла расплавы могут служить теплоносителями либо тепло может передаваться в реакционную зону извне аналогично процессу пиролиза в трубчатых печах. Разрабатывался барботаж-

Таблица 50. Выходы продуктов (%) при пиролизе различных видов сырья в среде расплавленного циркулирующего свинца

Продукт	Пропан	н-Гептан	Бензин	Сырая нефть	Продукт	Пропан	н-Гептан	Бензин	Сырая нефть
H ₂	1,41	0,27	1,11	0,77	ΣC ₆ H ₁₀	—	0,16	0,08	0,13
CH ₄	31,63	13,25	20,49	14,52	ΣC ₇ H ₈	—	6,11	2,26	2,13
C ₂ H ₆	4,65	9,13	3,89	3,76	C ₈ H ₆	—	3,62	4,76	4,20
C ₂ H ₄	42,50	42,28	34,71	29,80	Жидкие	—	1,03	5,60	5,81
C ₃ H ₈	5,33	0,77	0,23	0,27	продукты				
C ₃ H ₆	10,01	19,80	10,02	11,35	Кокс	4,47	3,48	16,85	27,26

ный и в дальнейшем дисперсионный в системе газлифта процесс пиролиза с использованием расплавов солей [406].

Значительный комплекс исследований по пиролизу углеводородов и нефтяных фракций в расплавах с изучением различных способов аппаратурного оформления процесса проведен в МИТХТ им. М. В. Ломоносова под руководством профессора Н. С. Печуро [407, 408]. Обзор по этому способу пиролиза содержится в работе [409].

Изучали способ переработки углеводородов в диспергированной расплавленной среде (свинец), циркулирующей по принципу газлифта, причем транспортирующим агентом служило исходное сырье, а теплоноситель циркулировал по замкнутому циклу [407]. Результаты пиролиза пропана, н-гептана, легкого прямогонного бензина (50—142°C) и сырой бакинской нефти с добавлением 40% водяного пара представлены в табл. 50.

При пиролизе в дисперсии расплавленного теплоносителя могут быть получены высокие выходы этилена, но выходы пропилена ниже, чем при термическом пиролизе. Образуется также значительное количество кокса, который, однако, при соответствующем конструктивном оформлении, можно вывести из реакционной зоны, сохраняя непрерывность процесса. Пиролиз в присутствии расплавленных теплоносителей был проверен в условиях укрупненной опытно-промышленной установки, и полученные результаты достаточно хорошо совпадают с лабораторными [410].

Более высокая степень смешения углеводородов со средой и ускорение теплопередачи достигаются ведением процесса в потоке нагретых паров теплоносителя. Агрегат для пиролиза углеводородов в среде нагретых конденсирующихся паров теплоносителя выполнен в виде замкнутой циркуляционной системы [408]. Пары теплоносителя из испарителя поступают в зону реакции, где, конденсируясь, сообщают необходимое тепло сырью. Теплоноситель отделяется от продуктов пиролиза в сепараторе и возвращается в испаритель. Пиролиз в потоке

конденсирующихся паров теплоносителя характеризуется значительно меньшим коксообразованием по сравнению с процессом в среде диспергированного теплоносителя.

Способ пиролиза и метод закалки продуктов пиролиза в аппаратах с жидким теплоносителем разработаны в Энергетическом институте им. Г. М. Кржижановского [411]. В их основу положен принцип, так называемой, «острой струи», образующейся при вдувании струи газа — углеводородного сырья на поверхность расплава, где при этом получается гидродинамическая впадина (лунка), в которой интенсивно протекают тепло- и массообмен. В аппарате с жидким теплоносителем (свинцом) в интервале температур реакции 640—950°C найдено, что при пиролизе прямогонного бензина могут быть получены выходы этилена до 38%, при пиролизе сырой нефти — до 22%; из нефти образуются также 20—30% твердых продуктов (сажа и кокс).

Недостатками пиролиза углеводородного сырья в присутствии расплавленного теплоносителя являются необходимость нагрева и циркуляции теплоносителя, а также сложность отделения его от продуктов реакции. Этих недостатков лишены способы пиролиза углеводородов в присутствии расплавов, но с внешним подводом тепла, например пиролиз в трубчатых печах с дисперсионным или дисперсионно-кольцевым течением расплава. Расплав в этих процессах улучшает теплопередачу между разогретой стенкой реактора и потоком и замедляет (или предотвращает в случае дисперсионно-кольцевого течения при наличии пленки расплава на стенке реактора) отложение кокса в зоне реакции.

Разработан процесс (под фирменным названием «Космос», фирма «Mitsui Petrochemical», Япония) пиролиза углеводородов в расплаве солей в трубчатых печах с внешним обогревом [412]. В качестве расплава солей используют эвтектическую смесь, состоящую из Na_2CO_3 , K_2CO_3 и Li_2CO_3 , с низкой

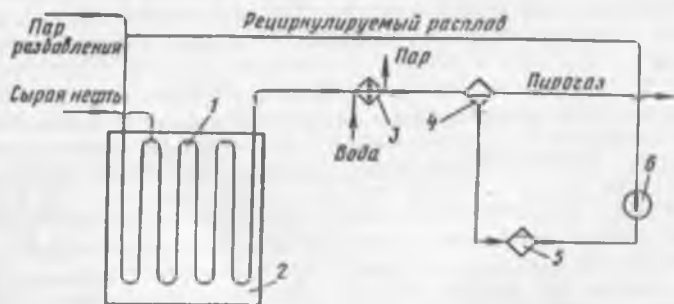


Рис. 71. Схема процесса пиролиза «Космос»:

1 — реакционный аппарат; 2 — трубчатая печь; 3 — закалочно-испарительный аппарат; 4 — сепаратор; 5 — емкость для расплава; 6 — насос

температурой плавления и относительно высокой термостойкостью. В схеме процесса применяют обычную трубчатую печь, снабженную системой циркуляции расплава солей (рис. 71). Внутренние стенки реактора покрыты пленкой расплава, движущегося в дисперсионно-кольцевом режиме в одном направлении с потоком сырья, поэтому кокс на них не отлагается. В реакционных змеевиках из испытанных материалов можно перерабатывать лишь малосернистые нефти с содержанием серы не более 0,2%, чтобы избежать коррозии аппаратуры. В табл. 51 приведены выходы основных продуктов пиролиза бензина прямой перегонки и сырой нефти месторождения Тачинг (КНР) в процессе «Космос». Условия пиролиза: расход сырья 3 кг/ч, температура стенки змеевика на выходе 800°C, отношение пар:сырье 1,33, расплав:сырье 2,0, время пребывания 0,55—0,6 с [412].

Процессу «Космос» свойствен ряд недостатков: высокое содержание CO и CO₂ в продуктах пиролиза, относительно низкая теплопроводность солевой пленки расплава, значительная кратность циркуляции расплава и повышенный расход пара. Эти недостатки могут быть устранены, если в качестве расплава использовать металлы или смеси на их основе (например, свинец и смеси на его основе). Движение расплава осуществляется в дисперсионно-кольцевом режиме [413]. На поверхности реактора образуется пленка металлического расплава толщиной $10^{-2} \div 10^{-4}$ см, которая защищает поверхность змеевика от отложения кокса и улучшает передачу тепла. При этом теплонапряженность поверхности змеевика может быть повышена в 5—7 раз по сравнению с процессами без расплава, что позволит сократить длину змеевика и время пребывания в нем сырья (до 0,05 с), вследствие чего повысится и выход целевых продуктов. Например, выход этилена при пиролизе прямогонного бензина в результате снижения времени пребывания повышается с 26—28 до 41% [413]. Отрицательные моменты пиролиза с данным расплавом обусловлены недостатками применения металлов в качестве расплава, сложностью отделения расплавленных металлов от продукта пиролиза.

Таблица 51. Выход основных продуктов в процессе пиролиза «Космос»

Пиролиз бензина				Пиролиз сырой нефти			
компонент	выход, %	компонент	выход, %	компонент	выход, %	компонент	выход, %
H ₂	1,12	C ₃ H ₆	16,63	H ₂	2,09	C ₃ H ₆	11,19
CH ₄	11,55	C ₃ H ₈	0,31	CH ₄	12,48	C ₃ H ₈	0,16
C ₂ H ₂	0,54	C ₄	11,37	C ₂ H ₄	0,30	C ₄	6,65
C ₂ H ₄	27,79	CO	0,20	C ₂ H ₄	25,19	CO	1,30
C ₂ H ₆	2,29	CO ₂	1,68	C ₂ H ₆	2,21	CO ₂	15,30

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПИРОЛИЗ С ГАЗООБРАЗНЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

Принцип процесса пиролиза, в котором подвод тепла осуществляется высоконагретым газообразным теплоносителем, нашел свое развитие еще в 60-х годах. Первоначально процессы пиролиза осуществлялись в среде дымовых газов и были ориентированы преимущественно на получение ацетилена. Среди них следует назвать процессы фирм «Montekatini» [414], «SBA — Kellog» [415], «Höchst» [416], «Eastmen» [417]. Отечественные организации — ВНИИОС, Институт газа АН УССР, ВНИИНефтехим, ВНИИГаз [418] — в этот период проводили разработку процессов пиролиза различного сырья в реакторах смешения с дымовыми газами и перегретым водяным паром. Однако, эти процессы не были использованы в промышленности в силу технических недоработок некоторых стадий, низких технико-экономических показателей, сложности переработки пирогаза и выделения целевых продуктов [419].

Процесс высокотемпературного пиролиза в адиабатическом реакторе, осуществляемый в присутствии нагретого до 1600—2000°C теплоносителя, характеризуется высокой селективностью. Повышенная селективность достигается путем проведения процесса при ультракоротком времени контакта и сверхвысоких температурах теплоносителя, при которых активную роль в реакциях разложения начинает играть радикал OH. Следствием активации OH-радикалов является быстрое взаимодействие водяного пара с углеводородами [420]. Объяснение участия H_2O и CO_2 в радикальных реакциях при повышенных температурах было найдено и исследовано [421] с использованием кинетической модели SPIRO. Установлено, что оптимальная начальная температура пиролиза легкой бензиновой фракции при давлении 0,35 МПа равна 1400°C. Аналогичный оптимум найден и для других видов сырья. Изменение начальных температур при высокотемпературном пиролизе является критерием получения требуемого соотношения выходов пропилена и этилена: при 1250°C отношение $C_3H_6 : C_2H_4 = 0,23$, при 1200°C — 0,35. Пиролиз в адиабатическом реакторе дает превышение выходов этилена по сравнению с трубчатым пиролизом для всех видов сырья, за исключением этана, для которого уже пиролиз в трубчатых печах обеспечивает полное использование этиленового потенциала (80%-й выход при 65%-й конверсии). При пиролизе пропана выход этилена возрастает с 36 до 41%, *n*-бутана — с 36 до 48%, изобутана — с 12 до 15% и для легкой фракции бензина — с 30,4 до 40% по сравнению с пиролизом в трубчатых печах. Выход этилена при высокотемпературном пиролизе сырого вакуумного газойля соответствует таковому, получаемому в условиях пиролиза в трубчатых печах глубоко гидрированного вакуумного газойля.

Японская фирма «Kurecha Chemical Industry» [422, 423] в 1970 г. пустила в эксплуатацию первую промышленную установку по пиролизу нефти в среде перегретого до 2000°C водяного пара. Установка включала в себя узел пиролиза с годовой мощностью 100 тыс. т нефти, узел переработки смол с годовой мощностью 15 тыс. т смол и узел переработки пека. Перегрев пара осуществлялся в регенеративных пароперегревателях, футерованных огнеупорным материалом — стабилизированным оксидом циркония (верхний слой) и оксидом алюминия (нижний слой). Соотношение перегретого пара и нефти поддерживалось в пределах 2—4, температура смеси продуктов пиролиза на выходе из реактора $900\text{--}1200^{\circ}\text{C}$, время пребывания $(1\text{--}5) \cdot 10^{-3}$ с.

Процесс характеризуется высоким выходом жидких продуктов пиролиза с уникальными свойствами, позволяющими на базе их переработки получать углеродное графитное волокно, специальные углеродистые материалы, масла специального назначения, пеки и другие ценные продукты. При выборе оптимальных условий пиролиза фирма ориентировалась не столько на получение высоких выходов низших олефинов, сколько на обеспечение максимально выгодного состава жидких продуктов, что сопровождалось, как правило, высоким соотношением в газе пиролиза ацетилена к этилену (1:1).

Дальнейшее развитие процесса высокотемпературного пиролиза осуществлялось совместными усилиями японских фирм «Kurecha Chemical Industry», «Chiyoda Chemical Ind.» и американской фирмы «Union Carbide». Разработка процесса пиролиза с модернизированным реактором (ARC) осуществлялась на шести пилотных установках в США и Японии, укрупненной опытной установке в Японии и демонстрационной установке мощностью 2,25 тыс. т в год этилена на заводе фирмы «Union Carbide» в Сидрифте (штат Техас, США) [424—426]. Исследования на демонстрационной установке проводились в течение 18 мес, причем длительность пробегов непрерывной эксплуатации зависела от вида применяемого сырья и в некоторых случаях достигала 30 сут.

Результаты работ демонстрационной установки на бензине, атмосферном и вакуумном газойле, на широкой фракции нефти и мазуте, а также выполненные проектно-конструкторские разработки явились для фирм основанием для проектирования установки пиролиза с модернизированным реактором мощностью 454 тыс. т этилена в год при переработке в качестве сырья нефти. Пуск установки был намечен на середину 80-х годов. Был сконструирован реактор мощностью 16,3 тыс. т по сырью, прошедший испытание в «продувочном» режиме, используемом при испытании ракетных двигателей [426].

Процесс высокотемпературного гомогенного пиролиза с модернизированным реактором ARC был переориентирован на максимизацию получения этилена с привлечением широкой

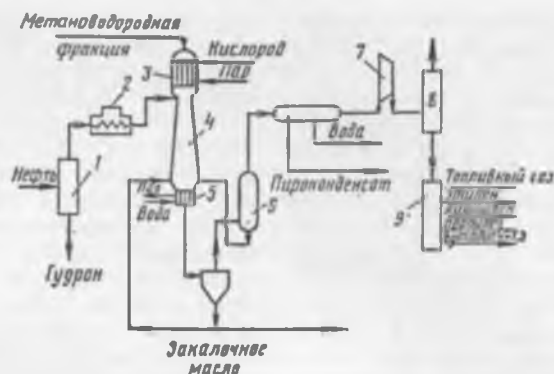


Рис. 72. Схема процесса пиролиза с модернизированным реактором типа ARC:

1 — установка перегонки нефти; 2 — нагреватель; 3 — камера горения; 4 — реактор; 5 — запалочный аппарат типа «Озак»; 6 — ректификационная колонка для выделения пиробензина; 7 — компрессор; 8 — система очистки газов от кислых компонентов; 9 — система газоразделения

гаммы углеводородного сырья. Получение и целевая переработка тяжелых смол пиролиза, являющаяся отличительной чертой первоначального процесса фирмы «Kurecha», по существу утратили свое значение. Фирма «Union Carbide» считает нецелесообразным пиролиз в реакторе ARC мазута, так как он имеет высокую коксую способность и дает низкий выход этилена.

Схема процесса пиролиза с модернизированным реактором ARC приведена на рис. 72. Газообразное топливо сжигают в кислороде в многосопловой горелке с подачей водяного пара для регулирования температуры продуктов сгорания на уровне 2000 °C. Топливом может служить метановодородная фрак-

Таблица 52. Выходы продуктов пиролиза с модернизированным реактором ARC

Показатель	Безия лег- кой арави- ской нефти	Атмосфер- ный газойль ливийской нефти	Вакуумный газойль тя- желой ара- вийской нефти	Широкая фракция легкой ара- вийской нефти
Плотность ρ , кг/м ³	716,1	820,3	923,0	828,0
Пределы выпкипания, °C	32—149	149—343	343—566	32—566
Выход, %:				
этилен	37,6	30,9	26,4	31,7
пропилен	15,8	10,7	10,5	11,6
фракция C ₃	10,2	8,1	7,4	7,8
фракция (H ₂ +CH ₄)	13,9	11,7	11,6	11,5
пироконденсат	16,8	20,2	11,4	19,5
в том числе				
бензол — толуол —	8,4	9,6	6,0	9,3
ксилол				
фракция >200 °C	5,8	18,4	32,7	17,9

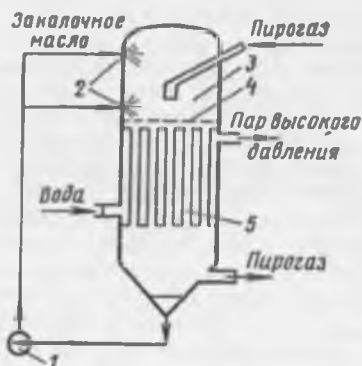


Рис. 73. Схема закально-испарительного аппарата «Ozaki»:

1 — циркуляционный насос; 2 — сопло для впрыска закалочного масла; 3 — секция предварительного охлаждения; 4 — распределительная решетка; 5 — секция утилизации тепла пирогаза

ция, получаемая в самом процессе. На установке имеется узел выделения тяжелого остатка из нефти, и на пиролиз может поступать сырье заданного фракционного состава — атмосферный или вакуумный газойль, отбензиненная нефть и др. Подогретое до 300—400 °С сырье впрыскива-

ется в поток горячих продуктов сгорания в реактор, имеющий форму трубки Вентури, где одновременно происходит смешение, испарение и пиролиз сырья. Время контакта 0,015—0,030 с, температура потока снижается от 1200 °С в начале реактора и до 900 °С на выходе из него.

Специально для этого процесса был разработан закально-испарительный аппарат типа «Ozaki» (рис. 73), в котором не происходит закоксовывания даже при пиролизе тяжелого нефтяного сырья [427]. Закалочное масло распыляют в поток пирогаза, выходящий из реактора, и охлаждают его до 330—340 °С, при этом на трубках аппарата образуется жидкая пленка, предотвращающая его загрязнение. За счет тепла парогазовой смеси в ЗИА генерируется пар давлением 11,9 МПа. Выходы продуктов пиролиза различных видов сырья, полученные на демонстрационной установке, приведены в табл. 52 [426, 427]. В зависимости от жесткости процесса пиролиза, отличающегося технологической гибкостью, соотношение выхода пропилена к этилену может изменяться в пределах от 0,17 до 0,63, а ацетилена к этилену — от 0,04 до 0,13.

К процессам автотермического пиролиза нефти, в котором тепло реакции подводится за счет сжигания части сырья или жидких продуктов пиролиза, можно отнести процесс РСС фирмы «Dow» [428]. Схема процесса приведена на рис. 74. Реакционный блок состоит из топочной камеры, зоны конверсии оксида углерода и собственно зоны пиролиза. Температура дымовых газов регулируется подачей водяного пара, за счет которого осуществляется также реакция конверсии СО с образованием CO_2 и H_2 . Из зоны паровой конверсии оксида углерода дымовые газы поступают в зону пиролиза, куда впрыскивается предварительно подогретое сырье. Температура в топочной камере равна 1600—2000 °С, в зоне конверсии СО — 1300—1600 °С, в зоне пиролиза 700—1000 °С; время контакта 0,1 с, давление 0,03—0,448 МПа [429]. Процесс РСС отработывался на установках разной производительности — 1,6—3,2 м³/сут.

На более крупной установке длительность опытных пробегов превышала 200 сут. Был исследован пиролиз сернистого котельного топлива, мазута и нефти. На основе полученных данных запроектирована установка мощностью 13,6 тыс. т этилена в год. Процесс фирмы «Dow» характеризуется высокими (24—25%) выходами этилена при пиролизе нефти и вакуумного газойля; выход ацетилена при этом составляет 2,5—2,7%.

Процесс, основанный на принципе смешения высоконагретого теплоносителя с пиролизуемым сырьем разрабатывается в течение ряда лет на пилотной установке производительностью до 200 кг/ч по сырью ПО «Салаватнефтеоргсинтез» и ВНИИОС'ом. Процесс ориентирован на пиролиз тяжелых нефтяных фракций—вакуумного газойля и мазута. Теплоносителем служит смесь водяного пара и водорода с температурой до 1600—1900°C, получаемая смешением предварительно подогретого водяного пара с продуктами сгорания водорода в кислороде. Реактор (рис. 74) имеет камеры горения и пиролиза. Камера горения цилиндрической формы футерована изнутри специальными керамическими материалами (набивные массы из корунда и диоксида циркония) и охлаждается водой для защиты стенок аппарата, выполненных из стали 12Х18Н10Т.

Камера пиролиза выполнена из металла, футерована огнеупорным материалом. Узел ввода сырья обеспечивает его подачу по оси реактора, линейная скорость теплоносителя 300—400 м/с. Закалка пирогаза осуществляется водой, подаваемой через тангенциальные вертикальные щели. Допустимая температура в камере сгорания—до 1900°C, температура реакции 850—1050°C, отношение водяного пара к сырью составляет 3÷4:1, время пребывания 0,001—0,040 с. Процесс протекает в избытке водорода, роль которого возрастает с повышением температуры: избыток H_2 положительно влияет на процесс, повышая выходы низших олефинов и снижая коксообразование.

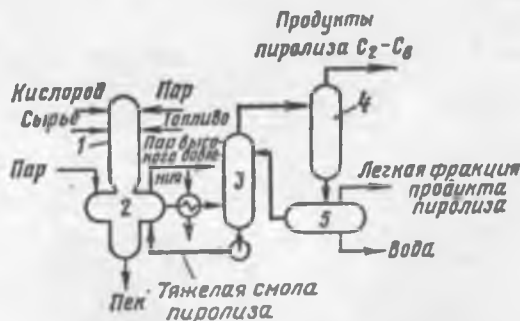


Рис. 74. Схема процесса пиролиза фирмы «Dow»:

1 — реактор; 2 — закалочно-испарительный аппарат; 3 — колонна первичного фракционирования пирогаза; 4 — отпарная колонна; 5 — отстойник

образного коксового теплоносителя, который циркулирует в системе. Избыточный кокс сжигается в нагревателе, а оставшая часть его с температурой 1000°C поступает в реактор; температура пиролиза 750—800°C. На пилотных установках мощностью 120 т/сут фирмы «Mitsubishi» и «Chiyoda» проводили испытания процесса КК по пиролизу вакуумного газойля [432].

Специально для пиролиза остатков вакуумной перегонки нефти фирмами «Gulf Oil Chemical», «Gulf Canada» и «Stone and Webster» (США) разрабатывается термический регенеративный процесс пиролиза ТРП [435—437]. Процесс отличается низким отношением пар:сырье (0,2—0,4), возможностью пиролиза тяжелых нефтяных фракций и рецикла ненасыщенных углеводородов. Процесс проводится при непосредственном контакте сырья с горячим порошкообразным теплоносителем в «разреженном слое» (низкая объемная концентрация теплоносителя) при 870—980°C, времени контакта 0,25 с, что соизмеримо со временем реакции в трубчатых печах пиролиза, отношении пар:сырье, равном 0,2÷0,4:1. Система циркуляции порошкообразного теплоносителя в процессе термического регенеративного пиролиза аналогична таковой в процессе каталитического крекинга «флюид» с лифт-реактором. Преимуществом процесса является постоянство давления, по величине соответствующего давлению на выходе из трубчатой печи пиролиза. Исследования проводили на установке мощностью 2 тыс. т в год этилена (данные по выходам продуктов пиролиза, схемам и аппаратам не приводятся).

Пиролиз тяжелых нефтяных фракций фирма «Petroleum and Chemical» [438] проводит в циклически работающих реакторах, футерованных огнеупорным материалом. В процессе «Паккал» распыленное сырье подают сверху на слой раскаленной (выше 1200°C) насадки. Цикл работы реактора — четыре минуты — включает подачу распыленного сырья и пара, продувку и регенерацию. При температуре пиролиза нефтяного остатка 1000°C выход этилена составлял 21—22%, пропилена 7% наряду с пеком (13%) и коксом (8%).

Опубликовано мало данных по экономике термоконтактных процессов пиролиза, но судя по тому, что эти методы до настоящего времени не реализованы в промышленных масштабах, ни один из них существенными преимуществами перед пиролизом в трубчатых печах не обладает. Следует, однако, отметить, что из перечисленных процессов термоконтактного типа промышленное осуществление получили процессы фирм «Lurgi» и «BASF»; по процессу «Lurgi» было построено шесть установок производительностью 20—40 тыс. т этилена в год. Фирма «BASF» построила установку по пиролизу нефти производительностью 40 и 60 тыс. т этилена в год. В дальнейшем указанные установки были либо демонтированы, либо работали на более легких видах сырья. По мнению западных экс-

пертов, термоконтактные процессы пиролиза нефти не являются перспективными и не могут быть рекомендованы при создании этиленовых производств большой мощности. В последние годы, судя по практически полному отсутствию публикаций, интереса к термоконтактным процессам пиролиза зарубежные фирмы не проявляют. Исключение, пожалуй, составляют публикации по процессу термического регенеративного пиролиза фирмы «Gulf Oil Chemical» и «Stone and Webster». В то же время общий, скорее рекламный характер этих публикаций и отсутствие в них экспериментальных данных и сведений об аппаратурном и технологическом оформлении процесса не позволяют определить принципиально новые технические решения термоконтактных процессов пиролиза, интерес к которым относился к 60-м годам.

Из большого числа ранних работ по термоконтактному пиролизу в СССР (ИНХС АН СССР, ИНХП АзССР, ВНИИ НП, ВНИИОС, ВНИИнефтехим, ГрозНИИ), находившихся на различных стадиях отработки, наибольший интерес представляет процесс пиролиза мазута и нефти ВНИИ НП. Процесс ведется в псевдооживленном слое порошкообразного кокса и может осуществляться в двух вариантах: в общем слое или с предварительным разделением сырья на легкую и тяжелую фракции. В последнем случае пиролиз дистилятной фракции ведется в прямоточном реакторе при повышенной температуре (750—800 °C) и времени контакта 0,4—1,0 с, а остатка — при более низкой температуре (650—750 °C) и времени контакта 10 с (селективный пиролиз). Выход продуктов (на сырье) селективного пиролиза мазута составляет: 21—22% этилена, 12—13% пропилена, 1,9—2,2% бутадиена-1,3. Процесс прошел длительную отработку на опытно-промышленной установке [439].

Одним из способов получения низших олефинов на базе альтернативного сырья является синтез их из синтез-газа (СО и H_2). Это направление возникло в связи с наметившимся более широким вовлечением в химическую переработку углей и природного газа, из которых и может быть получен синтез-газ [440]. Экономические аспекты использования альтернативного сырья на базе угля даны в *Приложении 9*.

Синтез олефинов из СО и H_2 проводится в присутствии катализаторов, содержащих железо и марганец и промотированных никелем, при температуре 350—420 °C и давлении 1—2 МПа. Степень превращения монооксида углерода составляет 80—90%. Выход олефинов C_2 — C_4 достигает 60—80 г/м³ исходной газовой смеси [441]. Доля этилена и пропилена в олефинах составляет по 25%. Одновременно образуется большое количество метана и газообразных алканов, последние могут быть подвергнуты пиролизу по традиционной технологии.

Получение этилена и ацетиленов из метана и природного газа для хлорэтена осуществляется в процессе «Benson» [442, 443]. Метан взаимодействует с хлором, образующийся метил-

хлорид пиролизуют с получением этилена, ацетилен, хлорида водорода. Этилен хлорируется до дихлорэтана, который пиролизуется до хлорэтена. Ацетилен гидрохлорируется прямо до хлорэтена. Процесс осуществляется без применения катализатора при температуре 1700—2000 °С и атмосферном давлении. В процессе «Venison» выход полезных продуктов составляет 70—75%. Процесс разработан в Институте углеводов (Liebert Sinion Institut) в г. Лос-Анжелос (США), его реализацию в промышленности прорабатывает голландская фирма КТИ. По предварительной оценке фирмы КТИ, которая планирует строительство пилотной установки в Бельгии, капитальные затраты на создание процесса «Venison» будут ниже, чем для существующих технологий пиролиза бензина. Однако технико-экономические показатели этого процесса невысоки и основным преимуществом фирма КТИ считает использование доступного и дешевого сырья — природного газа.

Глава 8

ЭКОНОМИКА ПРОИЗВОДСТВА НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ

К числу важнейших факторов, определяющих уровень технико-экономических показателей производства низших олефинов, относятся следующие: состав и качество сырья пиролиза, достигнутая селективность процесса, единичная мощность установки, организация энергетических потоков и степень утилизации вторичных материальных ресурсов.

СЫРЬЕВОЙ ФАКТОР В ФОРМИРОВАНИИ ЗАТРАТ

В настоящее время основная тенденция технического прогресса экономики нацелена на снижение нагрузки на минерально-сырьевую базу общественного производства. Поддержание достаточно высоких темпов выработки низших олефинов с ориентацией на использование сырья одного вида увеличивает нагрузку на конкретный сырьевой источник.

На ранних этапах развития процесс пиролиза в СССР и странах Западной Европы базировался на относительно избыточных нефтяных фракциях, но в последние годы обеспечение производства этилена нефтяным сырьем превратилось в специальную задачу. Общий рост потребности в нефтепродуктах способствует расширению добычи нефти в неблагоприятных горно-геологических условиях, а ресурсы прямогонного бензина, передаваемого на пиролиз, компенсируются в дорогостоящих процессах вторичной переработки нефти. В тенденции нефтяное сырье для производства этилена становится дорогим,

Таблица 53. Капитальные затраты в установку мощностью 500 тыс. т этилена в год*

Установка, работающая на индивидуальном сырье	Капитальные затраты	Установка, работающая со 100%-й гибкостью по сырью	Капитальные затраты
Этан	0,73	Этан — пропан	0,86
Пропан	0,83	Пропан — бензин	1,07
Бензин	1,00	Бензин — атмосферный газойль	1,15
Атмосферный газойль	1,13		

* Капитальные затраты даны в относительных величинах, за 1,0 приняты капитальные затраты в агрегат переработки бензина.

и эффективность его применения в этой области снизится. С другой стороны, развитие вторичных процессов переработки нефти влечет за собой увеличение объема попутно получаемых нефтяных газов, что создает предпосылки к расширению сырьевой базы пиролиза за счет газообразных фракций C_2 — C_4 . Аналогичную сырьевую функцию должна выполнять в нашей стране и газоперерабатывающая промышленность — важный потенциальный источник этана, широкой фракции углеводородов и газовых бензинов.

В мировой и отечественной нефтехимии уже обозначились признаки адаптации к реально складывающимся и прогнозируемым условиям обеспеченности углеводородным сырьем. Так, за рубежом при выборе новых проектов нефтехимических производств в число важнейших требований включается гибкость по отношению к перерабатываемому сырью. Достижение гибкости по сырью на установках производства этилена вызывает некоторое увеличение капитальных вложений по сравнению с агрегатами, использующими какой-либо один вид сырья. Это объясняется монтажом дополнительных аппаратов и модификацией оборудования. В табл. 53 приведены данные о капитальных затратах для создания обычных установок, работающих на одном сырье, и гибких установок, способных перерабатывать «парное» сырье [197]. Как следует из этих данных, полная гибкость этиленовых производств требует дополнительных капитальных вложений, что объясняется увеличением производительности ряда узлов схем (обеспечением запаса мощности). Чтобы снизить размер этих дополнительных капитальных вложений, при определенных условиях целесообразна частичная заменяемость сырья, а не полная.

Увеличение капитальных затрат на гибкие установки при использовании сжиженных газов вместо этана происходит главным образом за счет колонного оборудования и теплообменников; повышение капиталоемкости печных блоков и узла компримирования невелико. Аналогично распределяются дополнительные капитальные затраты и на установках, приспособленных к пиролизу парного сырья бензин — атмосферный

газойль (в % к суммарному увеличению капитальных вложений) [444]:

Колонны разделения	продук- 42	Теплообменники	24
тов		Компрессоры	2
Печи пиролиза	24	ЗИА, трансферная линия и др.	8

Применительно к пиролизу газообразного сырья целесообразность «ограниченной гибкости» показана в работе [445]. Относительная величина капитальных затрат на установке со 100%-й гибкостью по этану — пропану — бутану примерно на 10% выше, чем на установках с «ограниченной гибкостью», приспособленных к пиролизу оптимальных смесей этана, пропана и бутана, что видно из приведенных ниже данных:

Этан	1,00	Этан — пропан — и-бутан при 1,32
Пропан	1,23	100%-й гибкости
и-Бутан	1,18	Смеси этана, пропана и и-бу- 1,21
		тана

Примечание: Бутан рекомендуется пиролизовать отдельно от смесей этан — пропан.

Энергетические расходы на гибких установках, по литературным данным, практически не превышают таковых при работе только на одном сырье, а в некоторых случаях затраты энергии в зависимости от качества пиролизуемых углеводородов и режима процесса могут быть даже ниже [197]. Однако общая сумма эксплуатационных расходов при переработке, например, бензина на установке, могущей использовать и бензин и атмосферный газойль, оказывается выше, чем на агрегате, предназначенном и спроектированном для переработки бензина.

Гибкие установки с экономической точки зрения оправдывают себя только при длительном снабжении нестабильным сырьем. Если же этиленовый агрегат в обозримый перспективным планом период будет обеспечен одним видом сырья, целесообразно проектировать обычную установку, которая в отдаленной перспективе может быть переоборудована в гибкую.

Выбор сырья относится к числу наиболее сложных вопросов организации производства низших олефинов. По отчетным данным о себестоимости олефинов, например, на отечественных предприятиях выявить самый эффективный вид сырья пиролиза практически невозможно. Так, среднеотраслевая себестоимость этилена и пропилена на установках с абсорбционным газоразделением, работающих преимущественно на смешанном газообразном сырье, на 15% ниже, чем на агрегатах ЭП-60, применяющих бензин. Однако такое сопоставление не вполне корректно, поскольку абсорбционные схемы не обеспечивают качество олефинов, достигаемое на установке ЭП-60 с помощью низкотемпературного разделения. Характерно, что показатели себестоимости заметно различаются по установкам

равных мощностей и перерабатывающих одинаковое сырье. Большое значение при формировании себестоимости на действующих производствах имеет уровень загрузки мощностей установок: при полной загрузке себестоимость низших олефинов на агрегатах средних единичных мощностей оказывается, по отчетным данным, ниже чем на крупнотоннажных установках, работающих с недогрузкой.

В СССР калькулирование себестоимости производства низших олефинов осуществляется следующим образом. С суммарных текущих затрат на комплекс снимается попутная продукция: пироконденсат — по стоимости сырья пиролиза; фракция углеводородов C_4 — по оптовой цене, зависящей от содержания бутадиена-1,3; топливные фракции — по цене топливных продуктов на конкретном предприятии. Остаток текущих затрат распределяется между этиленом и пропиленом поровну.

Списание попутной продукции, например, при пиролизе бензина компенсирует (без учета производства бензола из пироконденсата) до 60—70% стоимости исходного сырья. Сумма списания попутных продуктов уменьшается по мере перехода от пиролиза бензина к пиролизу этана. При примерно равных в условиях СССР ценах на прямогонный бензин, этан и сжиженные газы снижение расходной нормы сырья и ряда других статей затрат при переходе от пиролиза бензиновых фракций к газообразным сопровождается почти равным уменьшением стоимости попутной продукции. Поэтому снижения себестоимости по сравнению с использованием бензина практически нет.

Как уже отмечалось, в перспективе с ростом потребностей в продуктах нефтехимии отечественная структура сырья пиролиза расширится. Основанием расширения служит состояние топливно-энергетического баланса в целом по народному хозяйству. Однако состояние такого баланса должно найти отражение в соотношении цен на различные виды углеводородного сырья с тем, чтобы использование предпочтительных с народнохозяйственной точки зрения ресурсов углеводородов не ущемляло хозрасчетных интересов нефтехимических предприятий.

За рубежом целевым продуктом пиролиза считается этилен, а все остальные, включая пропилен, — попутными и снимаются с суммарных затрат на комплекс по рыночным ценам. На капиталистическом рынке в последние 5—7 лет пропилен и бензол реализуются по ценам, которые, как правило, ниже цен на этилен. Важно также, что за рубежом разница цен на конечные продукты пиролиза и сырьевой бензин меньше аналогичной разницы в СССР. Так, в нашей стране отношение товарной продукции установки ЭП-300 (с учетом производства бензола) к стоимости затраченного бензина составляет 2,25. В странах Западной Европы это отношение равно 1,35. Иначе говоря, в условиях СССР пиролиз бензина эффективнее, чем

в странах Западной Европы. В перспективе в СССР технико-экономические показатели производства низших олефинов из жидкого и газообразного сырья будут сближаться.

В период 1975—1985 гг. производство этилена в СССР увеличилось в 1,7 раза. Потребление углеводородного сырья при этом возросло в 1,8 раза, что объясняется ростом доли бензина в сырьевой структуре пиролиза за прошедшие 10 лет в 1,5 раза. Средняя мощность единичной установки производства этилена увеличилась за прошедшее десятилетие в два раза.

СТОИМОСТНО-МОЩНОСТНОЙ ФАКТОР

Мощность единичной установки — второй после сырья фактор, оказывающий наибольшее влияние на уровень технико-экономических показателей производства низших олефинов. Например, при росте производительности установки, работающей на бензине, с 60 до 300 тыс. т этилена в год удельные капитальные вложения снижаются примерно вдвое, а себестоимость этилена и пропилена уменьшается на 30%.

Максимальная единичная мощность 540—600 тыс. т этилена в год была достигнута в 70-е годы в США при общем объеме производства этого продукта 9 млн. т., а в Западной Европе — 4 млн. т. В последние 10—15 лет на фоне продолжающегося роста суммарного производства этилена этот наиболее высокий уровень единичной мощности в промышленно развитых странах превышен не был, хотя в принципе возможно строительство установок мощностью до 1 млн. т этилена в год.

Основное внимание исследователей и разработчиков этиленовых производств в последнее время сосредоточено не на росте мощностей агрегатов, а на создании материало- и энергоэкономных процессов пиролиза и разделения продукта. Так, современные зарубежные установки по расходу энергии на 40—60% экономичнее тех, что были построены 10—15 лет тому назад, тогда как диапазон наиболее распространенных единичных мощностей установок держится в пределах 300—450 тыс. т этилена в год.

На выбор мощности этиленовой установки влияют различные факторы. Это — достигнутая надежность работы однопоточной системы оборудования, возможности стабильного обеспечения сырьем в значительных количествах в районе размещения, высокая капиталоемкость синхронного ввода потребляющих этилен производств, крупные убытки от аварий и длительной работы многотоннажных агрегатов с неполной нагрузкой. К перечню такого рода факторов следует добавить и ограниченные резервы повышения селективности в существующей сегодня технологии производства низших олефинов термическим жестким пиролизом углеводородов в трубчатых печах. На лучших современных установках жесткого пиролиза бензина выход этилена близок к предельно достижимому в трубча-

том реакторе, и дальнейшее увеличение этого выхода возможно только при пересмотре основных принципов принятой технологии (переход на другие типы реакторов, на каталитический процесс пиролиза и др.).

Если расходы сырья и энергии на тонну продукции при увеличении мощности остаются постоянными или снижаются незначительно, то единственный источник снижения текущих затрат на производство — накладные расходы и заработная плата персонала, величины которых функционально связаны с основными фондами установки. Но чем выше мощность нефтехимического производства, тем ниже доля накладных расходов в себестоимости продукта и меньше, следовательно, размер экономии, достигаемой за счет дальнейшего роста единичной производительности.

При снижении расходной нормы этана на 13% — с 1,5 до 1,3 т/т этилена — себестоимость этилена на установке мощностью 300 тыс. т снизится примерно на 10%. Это равноценно с точки зрения экономии текущих затрат переходу мощности от 300 к 600 тыс. т. этилена в год при сохранении расходной нормы этана на уровне 1,5 т/т. Для капитальных вложений эффект увеличения единичных мощностей установок характеризуется значением, так называемого, стоимостно-мощностного коэффициента α , определяемого по формуле:

$$K_6 = K_m (M_6/M_m)^\alpha,$$

где K_6 и K_m — суммарные капитальные вложения в создание установок соответственно большей и меньшей мощности; M_6 и M_m — годовой выпуск продукта на установке, соответствующей большей и меньшей мощности.

Коэффициент указывает степень непропорциональности роста мощности и суммарных капитальных вложений в создание установок: чем ближе значение α к единице, тем менее эффективно увеличивать мощность.

ФАКТОР МАТЕРИАЛОЕМКОСТИ

Значение экономии сырья и энергии для технико-экономических показателей производства низших олефинов можно показать на примере совершенствования существующих отечественных схем и разрабатываемых новых процессов, описанных в предыдущих главах книги.

Каталитический пиролиз. Расход бензина при переходе от термического к каталитическому пиролизу снижается в расчете на 1 т низших олефинов на 0,5 т, что обеспечивает экономию текущих затрат на 12,3 млн. руб. Товарная продукция каталитического пиролиза в оптовых ценах на 17% больше, чем при термическом, а приведенные затраты на 1 руб. товарной продукции в каталитическом процессе на 15% ниже.

Реконструкция действующих установок среднетемпературного процесса пиролиза. В настоящее время до 50% производ-

ства низших олефинов в СССР осуществляется на установках среднетемпературного пиролиза. Выходы этилена и пропилена, получаемые при пиролизе бензина в таких режимах, составляют соответственно 18—22 и 14—18,5%. Перевод установок ЭП-60 на жесткий режим позволяет за счет роста выхода олефинов сэкономить расход бензина на 8%, энергетических средств — на 17%.

Ингибирование коксоотложения. Осуществляемое на действующих отечественных предприятиях ингибирование коксоотложения в печах пиролиза не только увеличивает длительность пробега печей между очистками от кокса, но и позволяет ужесточить режим пиролиза. В результате расход углеводородного сырья сокращается на 5%, а энергетические затраты — на 4%.

Жесткость режима также относится к числу факторов, определяющих уровень затрат на производство низших олефинов в трубчатых печах. Увеличение температуры процесса с 800—810 до 840—850°C при снижении времени контакта с 0,9—1,0 до 0,4—0,5 с сопровождается ростом выходов продуктов: этилена — с 25,1 до 28,7%, пропилена — с 11,7 до 14,8%, бутадиена — с 3,5 до 4,3%, бензол-толуол-ксилольной фракции — с 11,8 до 14,4% на бензин. Экономический эффект на установке ЭП-300 от ужесточения режима достигает 3—4 млн. руб. в год, удельный расход сырья и энергии на тонну целевой продукции пиролиза бензина снижается с 1,36 до 1,28 т эквивалента нефти.

Сегодня в связи с преобладанием бензина в сырьевой базе пиролиза под целевой продукцией процесса понимается не только этилен и пропилен, а также — фракция углеводородов C_4 и пироконденсат, из которого получают бензол. Сопоставительные расчеты эффективности требуют учета балансов производства и потребления всего ассортимента продукции, производимой пиролизом углеводородов. Это особенно важно, когда исследуются варианты использования углеводородного сырья, взаимозаменяемого не только в производстве низших олефинов, но и в производстве моторных топлив, например прямогонного бензина и сжиженных газов.

При пиролизе 2,45 т сжиженных газов (требуемых для производства 1 т этилена) можно получить из фракции C_4 с учетом дегидрирования содержащегося в ней бутена до 0,09 т бутадиена-1,3, а при пиролизе 3,18 т бензина — 0,24 т. Разница составит 0,15 т бутадиена-1,3, и чтобы скомпенсировать ее, потребуется подвергнуть дегидрированию 0,32 т *n*-бутана. Следовательно, расход сжиженного газа в производстве этилена надо скорректировать до 2,77 т/т. Без учета дегидрирования бутена расход бутана в расчете на 1 т бутадиена-1,3 составляет 2,29, а с учетом 2,16 т/т. При пиролизе сжиженных газов производится с каждой тонной этилена ароматических углеводородов на 0,38 т меньше, чем при пиролизе бензина. С учетом компенсации этого количества бензол — толуол —

ксиололов в нефтепереработке общий расход углеводородного сырья по варианту пиролиза сжиженных газов составит 3,15 т/т этилена, т. е. экономия в натуральном выражении практически сводится к нулю.

Проектные показатели производства бутадиена-1,3 в различных процессах приведены ниже (в %):

	Выделение из фракции C ₄ пиролиза бензинов	Одностадий- ное дегид- рирование и-бутана
Штаты	100	643
Удельные капитальные вложения в основное производство	100	151
Себестоимость	100	283
Удельные приведенные затраты	100	258

Если учесть, что производство бутадиена-1,3 дегидрирова-
нием и-бутана обходится дороже, чем из фракции C₄ пиролиза,
то и в стоимостном выражении эффективность пиролиза сжи-
женных газов по сравнению с бензином снижается. Аналогич-
ную с производством бутадиена-1,3 роль в замещении жидкого
сырья пиролиза газообразным выполняет и производство бен-
зола. Из зарубежных данных о соотношении затрат на произ-
водство ароматических углеводородов различными методами
следует, что получение бензола в процессе жесткого рифор-
минга «Аромайзинг» с последующим деалкилированием толуо-
ла требует по сравнению с переработкой пироконденсата в
бензол методом «Пиротол» существенно больших капитальных
вложений [446]. Необходимо, однако, иметь в виду, что, когда
потребности в попутных продуктах пиролиза бензина пол-
ностью удовлетворены, газообразное сырье имеет неоспоримое
преимущество перед жидким нефтяным, особенно на фоне тен-
денций к удорожанию нефтепродуктов.

Некоторые реакции модели «Терасуг» и их аррениусовские параметры

Реакция	$\lg A_{\text{ар}}$	$E_{\text{ар}}$	$\lg A_{06}$	E_{06}
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\cdot$	16,6	360,0	13,8	0
$\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{CH}_3\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\cdot$	16,8	343,0	13,0	0
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot$	16,8	339,0	12,6	0
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{CH}_3\cdot + n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$	16,7	332,0	12,6	0
$\text{изо-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{CH}_3\cdot + \text{изо-C}_3\text{H}_7\cdot$	16,8	343,6	12,6	0
$n\text{-C}_5\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\cdot + n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$	16,4	328,1	12,5	0
$\text{изо-C}_5\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{изо-C}_3\text{H}_7\cdot$	16,7	324,0	12,5	0
$1\text{-C}_4\text{H}_9 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7\cdot + \text{CH}_3\cdot$	16,3	309,3	13,2	0
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3\cdot + \text{H}\cdot$	15,3	461,0	13,4	0
$\text{C}_3\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_5\cdot + \text{H}\cdot$	15,0	334,4	13,4	0
$2\text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_9\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\cdot$	14,7	271,7	13,3	0
$\text{C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot$	15,0	397,1	12,4	0
$2\text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\cdot + \text{изо-C}_3\text{H}_7\cdot$	15,0	259,2	—	—
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot$	16,8	449,8	9,5	0
$2\text{-C}_4\text{H}_9 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_7\cdot + \text{H}\cdot$	15,7	309,3	—	—
$\text{изо-C}_4\text{H}_9 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_7\cdot + \text{H}\cdot$	15,7	309,3	—	—
$n\text{-C}_6\text{H}_{14} \longrightarrow 2n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$	15,7	332,3	—	—
$n\text{-C}_6\text{H}_{14} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\cdot + n\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$	16,0	332,3	—	—
$2\text{-C}_6\text{H}_{14} \longrightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot + \text{изо-C}_3\text{H}_7\cdot$	16,0	328,1	—	—
$3\text{-C}_6\text{H}_{14} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{втор-C}_4\text{H}_9\cdot$	16,0	324,0	—	—
$1\text{-C}_6\text{H}_{10} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{C}_4\text{H}_9\cdot$	15,8	292,6	—	—
$\text{цикло-C}_6\text{H}_{10} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_9\cdot$	15,7	313,5	—	—
$\text{C}_6\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_7\cdot + \text{H}\cdot$	15,0	473,2	13,2	0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{CH}_3\cdot$	15,0	334,4	—	—
$n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_9\cdot + n\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$	14,9	153,4	—	—
$\text{C}_3\text{H}_9\cdot \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}\cdot$	13,9	165,5	13,4	12,5
$n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\cdot$	13,6	140,0	11,8	33,0
$n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}\cdot$	13,6	140,0	13,3	14,2
$\text{изо-C}_3\text{H}_7\cdot \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}\cdot$	14,3	172,6	13,4	12,5
$n\text{-C}_4\text{H}_9\cdot \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot$	13,4	136,7	11,7	35,5
$\text{втор-C}_4\text{H}_9\cdot \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\cdot$	13,7	137,9	11,9	33,0
$\text{трет-C}_4\text{H}_9\cdot \longrightarrow \text{изо-C}_4\text{H}_9 + \text{H}\cdot$	13,6	163,0	—	—
$\text{C}_4\text{H}_7\cdot \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}\cdot$	13,9	213,2	13,3	7,9
$\text{C}_5\text{H}_9\cdot \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}\cdot$	13,3	200,6	12,5	6,3
$\text{C}_5\text{H}_9\cdot \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_4 + \text{H}\cdot$	12,9	221,5	—	—

Реакция	$\lg A_{\text{пр}}$	$E_{\text{пр}}$	$\lg A_{06}$	E_{06}
$n\text{-C}_9\text{H}_{11}^{\cdot} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + n\text{-C}_7\text{H}_7^{\cdot}$	13,6	137,9	—	—
$n\text{-C}_9\text{H}_{11}^{\cdot} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_5^{\cdot}$			—	—
$n\text{-C}_9\text{H}_{11}^{\cdot} \rightleftharpoons 1\text{-C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3^{\cdot}$			11,6	33,0
$3\text{-C}_6\text{H}_{10}^{\cdot} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{втор-C}_6\text{H}_9^{\cdot}$			—	—
$3\text{-C}_6\text{H}_{10}^{\cdot} \longrightarrow 2\text{-C}_6\text{H}_9 + \text{C}_2\text{H}_5^{\cdot}$	13,6	137,9	—	—
$3\text{-C}_6\text{H}_{10}^{\cdot} \longrightarrow 2\text{-C}_6\text{H}_{10} + \text{CH}_3^{\cdot}$			—	—
$3\text{-C}_6\text{H}_{10}^{\cdot} \longrightarrow \text{изо-C}_6\text{H}_{10} + \text{CH}_3^{\cdot}$			—	—
$3\text{-C}_6\text{H}_{10}^{\cdot} \longrightarrow 1\text{-C}_6\text{H}_9 + \text{C}_2\text{H}_5^{\cdot}$			—	—
$\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}^{\cdot} \longrightarrow 1\text{-C}_6\text{H}_{11}^{\cdot}$	13,6	137,9	—	—
$\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}^{\cdot} \longrightarrow \text{цикло-C}_6\text{H}_{10} + \text{H}^{\cdot}$			—	—
$1\text{-C}_8\text{H}_9^{\cdot} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_3^{\cdot}$	13,6	112,9	—	—
$1\text{-C}_8\text{H}_9^{\cdot} \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_9 + \text{H}^{\cdot}$			—	—
$1\text{-C}_8\text{H}_9^{\cdot} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_9^{\cdot}$			—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4^{\cdot} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}^{\cdot}$	13,3	167,2	13,4	13,4
$\text{CH}_4 + \text{H}^{\cdot} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CH}_3^{\cdot}$	13,8	52,2	12,4	50,6
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}^{\cdot} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5^{\cdot}$	13,7	41,4	12,0	59,4
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2 + n\text{-C}_2\text{H}_7^{\cdot}$	13,5	40,1	—	—
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{изо-C}_2\text{H}_7^{\cdot}$	13,3	34,7	—	—
$n\text{-C}_6\text{H}_{10} + \text{H}^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2 + n\text{-C}_6\text{H}_9^{\cdot}$	13,5	37,2	—	—
$n\text{-C}_6\text{H}_{10} + \text{H}^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{втор-C}_6\text{H}_9^{\cdot}$	13,5	30,5	—	—
$\text{изо-C}_6\text{H}_{10} + \text{H}^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{изо-C}_6\text{H}_9^{\cdot}$	13,6	40,1	—	—
$\text{изо-C}_6\text{H}_{10} + \text{H}^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{трет-C}_6\text{H}_9^{\cdot}$	13,6	25,1	—	—
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3^{\cdot}$	13,0	54,3	—	—
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5^{\cdot}$	13,0	31,3	—	—
$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_7^{\cdot}$	13,2	33,4	—	—
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3^{\cdot} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5^{\cdot}$	11,9	49,3	12,0	75,2
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3^{\cdot} \longrightarrow \text{CH}_4 + n\text{-C}_2\text{H}_7^{\cdot}$	12,0	46,0	—	—
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3^{\cdot} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{изо-C}_2\text{H}_7^{\cdot}$	11,8	40,1	—	—
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3^{\cdot} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3^{\cdot}$	11,9	46,0	—	—
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3^{\cdot} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5^{\cdot}$	11,6	40,1	—	—
$n\text{-C}_6\text{H}_{10} + \text{CH}_3^{\cdot} \longrightarrow \text{CH}_4 + n\text{-C}_6\text{H}_9^{\cdot}$	12,1	45,1	—	—
$n\text{-C}_6\text{H}_{10} + \text{CH}_3^{\cdot} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{втор-C}_6\text{H}_9^{\cdot}$	12,1	38,4	—	—
$\text{изо-C}_6\text{H}_{10} + \text{CH}_3^{\cdot} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{изо-C}_6\text{H}_9^{\cdot}$	12,4	45,1	—	—
$\text{изо-C}_6\text{H}_{10} + \text{CH}_3^{\cdot} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{трет-C}_6\text{H}_9^{\cdot}$	11,6	28,4	—	—
$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_3^{\cdot} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_4\text{H}_7^{\cdot}$	11,9	41,8	—	—
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3^{\cdot} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5^{\cdot}$	12,0	75,2	11,5	62,7
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_3^{\cdot} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + n\text{-C}_2\text{H}_7^{\cdot}$	12,0	58,5	—	—

Реакция	$\lg A_{\text{пр}}$	$E_{\text{пр}}$	$\lg A_{\text{об}}$	$E_{\text{об}}$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_8 + \text{изо-C}_3\text{H}_7 \cdot$	12,0	54,3	—	—
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot$	12,0	54,3	11,2	62,7
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_8 + n\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot$	12,0	58,5	—	—
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_8 + \text{втор-C}_4\text{H}_9 \cdot$	12,0	52,2	—	—
$\text{изо-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_8 + \text{изо-C}_4\text{H}_9 \cdot$	12,0	67,7	—	—
$\text{изо-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_8 + \text{трет-C}_4\text{H}_9 \cdot$	12,0	52,2	—	—
$1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H} \cdot \longrightarrow \text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_7 \cdot$	13,2	26,3	—	—
$1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_3 \cdot \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_4\text{H}_7 \cdot$	11,9	34,3	—	—
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + n\text{-C}_2\text{H}_5 \cdot$	11,4	71,0	—	—
$n\text{-C}_6\text{H}_{12} + \text{H} \cdot \longrightarrow \text{H}_2 + n\text{-C}_6\text{H}_{11} \cdot$	13,8	34,3	—	—
$n\text{-C}_6\text{H}_{12} + \text{CH}_3 \cdot \longrightarrow \text{CH}_4 + n\text{-C}_6\text{H}_{11} \cdot$	12,6	42,2	—	—
$n\text{-C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_{14} + n\text{-C}_6\text{H}_{11} \cdot$	12,0	46,0	—	—
$n\text{-C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_{14} + n\text{-C}_6\text{H}_{11} \cdot$	11,7	54,3	—	—
$n\text{-C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_{14} + n\text{-C}_6\text{H}_{11} \cdot$	11,7	62,3	—	—
$1\text{-C}_6\text{H}_{10} + \text{H} \cdot \longrightarrow \text{H}_2 + 1\text{-C}_6\text{H}_9 \cdot$	13,2	26,3	—	—
$1\text{-C}_6\text{H}_{10} + \text{CH}_3 \cdot \longrightarrow \text{CH}_4 + 1\text{-C}_6\text{H}_9 \cdot$	12,0	34,3	—	—
$1\text{-C}_6\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_{12} + 1\text{-C}_6\text{H}_9 \cdot$	11,7	54,3	—	—
$1\text{-C}_6\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_{12} + 1\text{-C}_6\text{H}_9 \cdot$	11,5	54,3	—	—
$1\text{-C}_6\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_{12} + 1\text{-C}_6\text{H}_9 \cdot$	11,8	62,7	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{H} \cdot \longrightarrow \text{H}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot$	12,7	31,4	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{H} \cdot \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3 \cdot$	13,0	20,9	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \cdot \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot$	11,6	38,5	—	—
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_7 \cdot$	11,0	35,5	—	—
$1\text{-C}_6\text{H}_8 + \text{H} \cdot \longrightarrow \text{втор-C}_6\text{H}_9 \cdot$	12,9	15,0	—	—
$1\text{-C}_6\text{H}_8 + \text{CH}_3 \cdot \longrightarrow \text{изо-C}_6\text{H}_{11} \cdot$	11,4	33,0	—	—
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3 \cdot \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \cdot$	11,0	23,0	—	—
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_7 \cdot$	11,0	29,3	—	—
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \longrightarrow \text{цикло-C}_6\text{H}_8 \cdot$	11,5	37,6	—	—
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow \text{цикло-C}_6\text{H}_8 \cdot$	11,5	37,6	—	—
$1\text{-C}_6\text{H}_{10} + \text{H} \cdot \longrightarrow n\text{-C}_6\text{H}_{11} \cdot$	13,3	15,0	—	—
$\text{C}_2\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \longrightarrow \text{цикло-C}_6\text{H}_7 \cdot$	11,8	29,3	—	—
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow \text{цикло-C}_6\text{H}_8 + \text{H} \cdot$	9,5	36,9	—	—
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow \text{цикло-C}_6\text{H}_8 + \text{H} \cdot$	11,8	25,1	—	—
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_7 \cdot \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_8\text{CH}_2 + \text{H} \cdot$	12,5	20,9	—	—
$\text{C}_2\text{H}_8 \cdot + \text{H} \cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_8$	13,6	0	—	—
$n\text{-C}_6\text{H}_{11} \cdot + \text{H} \cdot \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$	13,5	0	—	—
$\text{изо-C}_6\text{H}_{11} \cdot + \text{H} \cdot \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$	13,5	0	—	—

Продолжение

Реакция	$\lg A_{\text{пр}}$	$E_{\text{пр}}$	$\lg A_{\text{об}}$	$E_{\text{об}}$
$n\text{-C}_4\text{H}_9\cdot + \text{H}\cdot \longrightarrow n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	13,2	0	—	—
$\text{C}_3\text{H}_7\cdot + \text{CH}_3\cdot \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	13,0	0	—	—
$\text{C}_3\text{H}_7\cdot + \text{CH}_3\cdot \longrightarrow 1\text{-C}_4\text{H}_9$	13,6	0	—	—
$n\text{-C}_4\text{H}_9\cdot + \text{CH}_3\cdot \longrightarrow n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	12,5	0	—	—
$\text{C}_4\text{H}_7\cdot + \text{H}\cdot \longrightarrow 2\text{-C}_4\text{H}_9$	13,3	0	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot + \text{H}\cdot \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	12,5	0	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_3\cdot \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	12,1	0	16,3	309,3
$2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot \longrightarrow \text{C}_{14}\text{H}_{14}$	11,2	0	—	—
$2\text{C}_3\text{H}_7\cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_8$	12,7	0	—	—

Примечание. A в с^{-1} или $\text{см}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$; E в кДж/моль .

Приложение 2

Компонентный состав бензиновых фракций (в %)

Компонент	Прямогонный бензин		Бензин-ра- финат. н. к. -160°C
	н. к. -140°C	н. к. -180°C	
Пропан	—	—	0,37
изо-Бутан	—	0,06	0,26
n-Бутан	—	0,61	0,32
изо-Пентан	0,19	2,52	0,88
n-Пентан	1,04	5,30	1,18
2,2-Диметилбутан	0,02	0,04	1,35
Циклопентан	0,70	1,32	1,49
2,3-Диметилбутан	—	—	—
2-Метилпентан	2,87	3,80	8,74
3-Метилпентан	1,87	2,30	7,14
n-Гексан	7,04	7,69	13,35
2,2,3-Триметилбутан	—	—	—
Метилциклопентан	4,95	5,23	6,33
2,4-Диметилпентан	0,30	0,28	0,88
2,2-Диметилпентан	—	—	0,13
3,3-Диметилпентан	—	—	0,95
Бензол	0,21	0,30	—
Циклогексан	3,13	2,98	0,33
2-Метилгексан	4,07	3,44	11,79
2,3-Диметилпентан	—	—	—
3-Метилгексан	3,63	3,03	10,80
1,3-Диметилциклопентан-цис	1,36	1,18	0,93
1,3-Диметилциклопентан-транс	1,27	1,09	0,95
1,2-Диметилциклопентан	3,22	2,71	2,10
n-Гептан	9,52	7,72	12,03
Метилциклогексан	7,89	6,34	0,74
1,1,3-Триметилциклопентан	—	0,21	0,13
2,2,4-Триметилциклопентан	—	—	0,26
Этилциклопентан	2,23	1,72	0,26
2,5-Диметилгексан	0,48	0,34	0,49

Приложение 3

Компонент	Прямогонный бензин		Бензин-ра- финал, н. к. —160 °С
	н. к. —140 °С	н. к. —180 °С	
2,4-Диметилгексан	0,58	0,41	0,75
1,2,4-Триметилциклопентан	0,84	0,63	0,16
2,3,3-Триметилпентан	—	—	0,28
1,2,3-Триметилциклопентан	1,24	0,86	0,09
2,3,4-Триметилпентан	0,18	0,14	0,03
Толуол	0,22	1,83	0,46
1,1,2-Триметилциклопентан	0,12	0,12	0,05
2,3-Диметилгексан	0,66	0,46	0,69
2-Метилгептан	4,34	2,93	2,30
4-Метилгептан	1,42	0,96	1,34
1,3-Диметилциклогексан	1,64	1,23	0,03
3-Метилгептан	3,42	2,38	3,29
1,1-Диметилциклогексан	0,22	0,16	0,41
1-Этил-3-метилциклопентан-цис	0,76	0,56	0,52
1-Этил-3-метилциклопентан-транс	0,74	0,52	—
1-Этил-2-метилциклопентан	1,87	1,34	0,34
1,3-Диметилциклогексан	1,03	0,80	0,21
1,2-Диметилциклогексан	0,58	0,50	—
н-Октан	7,18	5,09	2,16
Изопропилциклопентан	0,22	0,18	—
Этилциклогексан	2,30	1,96	—
н-Пропилциклопентан	—	—	0,04
1,1,3-Триметилциклогексан	—	—	—
2,6-Диметилгептан	1,62	1,39	0,06
2,5-Диметилгептан	0,76	0,50	0,19
Этилбензол	1,28	0,98	0,33
1,2,3-Триметилциклогексан	0,46	—	—
2-Метил-3-этилгексан	0,20	0,20	—
1,4-Диметилбензол	1,22	1,00	1,13
2,3-Диметилгептан	0,53	0,52	—
4-Этилгептан	0,10	0,06	0,03
4-Метилоктан	0,42	0,44	0,13
2-Метилоктан	0,55	0,69	0,15
1,3-Диметилбензол	0,63	0,78	0,65
3-Метилоктан	0,59	0,54	—
1-Этил-4-метилциклогексан	0,47	0,77	—
1-Этил-2-метилциклогексан-цис	0,06	0,13	—
1-Этил-2-метилциклогексан-транс	0,34	0,10	—
н-Нонан	0,98	2,12	—
Неидентифицированные соединения	4,24	6,51	—

Приложение 3

Физико-химические свойства бензинов

Показатель	Прямогонные бензины			Газоконденсатный бензин	Слякочный бензин	Бензин-рафинал
Температура, °С:						
начало кипения	32	37	38	44	65	58
выкипания 50% (об.)	57	82	98	89	115	84
конец кипения	109	160	168	183	170	126

Продолжение

Показатель	Прямгонные бензины			Газоком-денсатный бензин	Славянский бензин	Безином-рафинат
Плотность, кг/м ³	670	700	710	703	761	694
Молекулярная масса	—	93	—	—	—	91,9
Состав, %:						
н-алканы	39,2	73,5	28,6	27,8	18,2*	28,7
изо-алканы	31,1		26,5	34,0	9,2	53,1
нафты	27,1		28,5	23,2	4,7	11,6
ароматические углеводороды	2,6	5,3	6,4	15,0	13,6	6,6

* Содержащие олефинов 54,3% (об.).

Приложение 4

Групповой углеводородный состав бензинов (%)

Углеводороды	Прямгонные бензины					Безином-рафинат 68—120 °C	Славянский бензин 68—170 °C	Газоком-денсатный бензин 44—183 °C
	28—65 °C	30—85 °C	32—110 °C	34—135 °C	45—180 °C			
н-Алканы	41,40	30,50	39,15	37,28	28,64	28,70	28,34**	27,20
в том числе:								
C ₇	—	—	—	—	0,15	—	0,09	—
C ₈	6,40	0,70	4,03	0,74	2,71	0,40	0,20	0,40
C ₉	16,90	5,60	19,25	15,39	7,55	0,60	1,35	4,70
C ₁₀	18,10	11,60	12,23	14,46	6,37	14,00	4,80	8,60
C ₁₁	—	12,30	2,81	6,78	5,10	12,10	9,50	5,40
C ₁₂	—	0,30	0,83	2,09	3,48	1,50	7,72	3,10
C ₁₃	—	—	—	0,71	2,45	0,10	3,54	2,70
C ₁₄	—	—	—	0,11	0,83	—	1,14	2,30
изо-Алканы	45,70	26,8	31,10	40,50	22,5	53,10	—	34,60
в том числе:								
C ₇	—	1,20	—	—	—	0,50	—	—
C ₈	33,40	6,00	6,99	11,50	3,25	1,30	—	4,30
C ₉	12,30	7,00	16,76	14,48	7,30	18,00	—	6,00
C ₁₀	—	10,80	5,12	6,75	5,06	24,20	—	6,60
C ₁₁	—	1,80	2,27	3,24	5,59	9,10	—	7,00
C ₁₂	—	—	—	2,77	4,85	—	—	5,30
C ₁₃	—	—	—	1,76	0,43	—	—	5,40
Нафты	11,70	39,70	27,10	20,40	38,50	11,60	5,03	23,20
в том числе:								
C ₇	9,40	2,00	2,86	1,77	1,35	0,20	0,41	0,40
C ₈	2,30	13,60	12,73	6,89	7,80	5,60	0,58	5,00
C ₉	—	22,10	7,82	7,18	12,74	5,20	2,81	7,30
C ₁₀	—	2,00	3,09	3,25	10,31	0,60	1,23	6,60
C ₁₁	—	—	0,60	1,06	4,43	—	—	3,10
C ₁₂	—	—	—	0,25	1,88	—	—	0,80
Ароматические углеводороды	1,20	3,00	2,61	1,82	6,37	6,60	13,98	15,00
в том числе:								
C ₇	1,20	2,50	0,90	0,39	2,04	—	—	2,80
C ₈	—	0,50	0,90	0,67	1,61	—	—	4,70
C ₉	—	—	0,81	0,60	2,03	—	—	5,50
C ₁₀	—	—	—	0,16	0,69	—	—	2,00

* Содержание олефинов 54,65%.

** Суммарное содержание алканов нормального и изостроения.

Приложение 5

Химический состав сталей, используемых для труб печей пиролиза
этиленовых производств (в %)*

Марка	C	Si	Mn	Cr
Сталь 20	0,17—0,24	0,17—0,37	0,35—0,65	0,25
15X5M**	≤0,15	≤0,5	≤0,5	4,5—6
12X18H10T***	≤0,12	≤0,8	≤2,0	17—19
20X25H20C2 (HK-40)	≤0,2	2,0—3,0	≤1,5	24—27
45X25H35C (HP-40)	0,4—0,5	≤1,5	≤1,5	24—28
20X23H18	≤0,2	≤1,0	≤2,0	22—25
08X20H14C2	≤0,08	2,0—3,0	≤1,5	19,0—22,0
Инколой 800	0,05	0,5	0,8	21
Инколой 802	0,4	0,4	0,8	21

Продолжение

Марка	Ni	S	P	Cu/Al
Сталь 20	0,25	≤0,04	≤0,035	0,25
15X5M**	≤0,6	≤0,025	≤0,03	—
12X18H10T***	9—11	≤0,02	≤0,035	≤0,035
20X25H20C2 (HK-40)	18—21	≤0,02	≤0,035	≤0,035
45X25H35C (HP-40)	33—37	≤0,03	≤0,03	—
20X23H18	17—20	≤0,02	≤0,035	—
08X20H14C2	12,0—15,0	≤0,025	≤0,035	—
Инколой 800	32,5	0,08	—	0,4/0,4
Инколой 802	32,5	0,08	—	—/0,6

* Остальное до 100% Fe.
** 0,45—0,60% Mo.
*** Ti—5·C—0,3.

Приложение 6

Механические свойства сталей

Марка	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %
Сталь 20	≥440	≥260	≥22	≥50
15X5M	≥400	≥220	≥24	≥50
12X18H10T	≥520	≥200	≥45	≥20
20X25H20C2 (HK-40)	≥440	≥245	≥10	≥50
45X25H35C (HP-40)	≥520	≥250	≥43	≥16
20X23H18	550	270	—	—
08X20H14C2	520	—	35	—

Основные эксплуатационные характеристики печного блока пиролиза бензина производства ЭП-300

Показатель	Параметры испытаний печного блока									
Расход бензина, т/ч	9,4	10,4	10,2	11,0	10,4	10,3	12,5	12,0	12,4	
Температура, °С:										
на выходе из змеевиков*	835	800	820	830	840	850	800	820	840	
в радиантном змеевике*	765	750	757	760	768	770	751	763	765	
на переходе из конвекции в радиацию	507	485	475	499	503	510	482	487	506	
дымовых газов на перевале	976	977	982	990	998	1003	1005	1010	1026	
дымовых газов на выходе из печи	255	256	252	256	258	268	258	270	273	
пирогаза после ЗИА**	393	393	406	403	401	406	411	413	417	
Давление на входе в печь, МПа	0,49	0,49	0,51	0,51	0,63	0,51	0,55	0,53	0,56	
Расход топливного газа, т/ч	1,5	1,3	1,4	1,5	1,5	1,55	1,75	1,69	1,78	
Тепло, 10 ⁷ кДж:										
затраченное	8,04	7,39	—	8,82	7,68	—	9,03	—	—	
полезно использованное	6,68	5,95	—	6,75	6,20	—	7,26	—	—	
утилизированное ЗИА	в 1,90	1,94	2,05	—	2,16	—	2,22	2,35	2,47	
КПД печи	82,06	80,54	—	82,10	80,72	—	83,70	—	—	
Коэффициент избытка воздуха	1,40	1,55	—	1,36	1,53	—	1,48	—	—	
Содержание, % (об.):										
CO ₂ ***	6,65	9,72	—	10,7	9,3	—	—	9,9	—	
	10,9	11,8	—	11,3	10,7	11	11,5	11,4	11,9	
O ₂	4,99	5,95	—	4,57	6,10	—	5,63	—	—	
Выработка пара высокого давления:										
т/ч	15,2	15,5	16,4	—	17,2	—	17,8	18,8	19,7	
т/т бензина	1,62	1,49	1,61	—	1,42	—	1,42	1,57	1,59	

* Средние значения по четырем потокам.

** Средние значения по двум потокам.

*** В числителе — данные лабораторного анализа, в знаменателе — данные поточного анализатора.

**Выработка товарной продукции на установке ЭП-300
при переработке бензина, а также смесей бензина
и сжиженных газов**

Показатель	Бензин	Бензин + сжижен- ный газ (про- пан : н-бу- тан = 50 : 50)	Бензин + сжижен- ный газ (про- пан : н-бу- тан : изобу- тан = — 35 : 35 : 30)
Взято, тыс. т в год:			
бензин	1110,0	830,4	862,0
сжиженные газы	—	207,6	215,5
Итого:	1110,0	1038,0	1077,5
Получено, тыс. т в год:			
этилен	300,3	300,4	300,1
пропилен	149,1	144,5	152,0
пропановая фракция	8,00	15,3	13,4
бутан-бугеновая фракция	115,7	103,6	115,9
фракция C ₆ негидрированная	41,2	32,3	33,4
метановодородная фракция	199,6	200,3	211,4
этан	11,7	8,7	9,0
пирокоиденсат	240,0	189,6	198,3
тяжелая смола пиролиза	24,1	21,3	21,7
потери + кислые газы	20,4	22,0	22,3
Итого:	1110,0	1038,0	1077,5
Расход сырья:			
т на 1 т этилена	3,70	3,46	3,58
т на 1 т олефинов	2,47	2,33	2,37

**Экономика использования альтернативного сырья
на базе угля**

Наиболее сложный вопрос экономики низших олефинов состоит в выборе сырья. Ранее эта проблема была рассмотрена с учетом традиционного нефтехимического сырья — продуктов переработки нефти, попутных и природных газов. Была показана целесообразность последовательного замещения жидкого нефтяного сырья газообразным по мере удорожания прямогонного бензина. Действительно, при росте затрат на добычу нефти замыкающим сырьем пиролиза станут жидкие нефтяные фракции — прямогонный бензин, оценка которого может быть сделана на основе затрат на компенсацию его ресурсов за счет дополнительной добычи нефти, глубокой переработки мазутов

и вакуумного газойля, использования альтернативных моторных топлив.

Однако публикуемые сегодня в литературе прогнозы заставляют расширить границы анализа, включив в него уголь как источник производства низших олефинов и ряда других химических продуктов.

По прогнозам 70-х годов переход традиционной нефтехимии на альтернативное сырье, и прежде всего угольное, в конце текущего столетия представлялся необходимым, не требующим экономического обоснования, мероприятием. В последних публикациях перспектива полного исчерпания доступных ресурсов нефти не отвергается, однако основное внимание уделяется не «шоковому» сдвигу в структуре применения первичных энергоносителей, а постепенному переходу от использования «дешевой» нефти к использованию нефти «дорогой». В этом случае целесообразную последовательность замещения нефти в важнейших областях ее применения углем можно установить путем обычного сопоставления затрат.

Современный органический синтез, базирующийся на нефтяном сырье, объединяет весьма разнообразные процессы, поэтому возникает необходимость выяснить рациональную последовательность перехода на альтернативное сырье внутри отрасли. Выбор сырья на отдельную перспективу с помощью обычных методов экономического анализа достаточно труден, что обусловлено малой надежностью долгосрочных прогнозов цен и затрат на добычу первичных энергоносителей. Поэтому при стоимостных оценках корректно ограничиться лишь установлением общих условий, при которых то или иное перспективное изменение в сырьевой базе отрасли окажется экономически оправданным. Как и в случае с газообразным и жидким сырьем, рассмотренными выше, необходимо выяснить, при каких соотношениях цен либо затрат на добычу угля или нефти переход от нефтяного сырья к угольному становится целесообразным и в каких именно производствах. Однако в условиях неопределенности и недостатка надежной экономической информации стоимостной подход к определению конкурентоспособности альтернативного сырья должен быть дополнен анализом натуральных показателей, в данном случае материалоемкости процессов [440, 447, 448].

«Нефтяной кризис» 70-х годов, затронувший экономику развитых капиталистических стран, оказал влияние на направленность химико-технологических исследований. В органическом синтезе начались интенсивные работы в области «химии- C_1 », в которой в качестве сырья используются метанол и синтез-газ. Это сырье может быть получено из угля. Современные достижения в области катализа позволяют в относительно мягких условиях получать из метанола и синтез-газа такие продукты нефтехимии, как этилен, бензол, этиленгликоль, этанол, ацетальдегид, уксусную кислоту, уксусный ангидрид, винилацетат.

В работе [449] приводятся следующие теоретические расходы синтез-газа, получаемого из угля ($H_2:CO=1:2$), на производство продуктов в процессах «химии- C_1 » (кг/кг): уксусная кислота—1,29; уксусный ангидрид—1,52; этиленгликоль—1,56; винилацетат—2,02; этанол—2,52; этилен—4,14.

Эти данные объясняют причины, по которым уксусную кислоту уже сейчас производят методом карбонилирования метанола, полученного из природного газа, тогда как этилен в крупных масштабах из альтернативного сырья пока не вырабатывается. Производство этилена из угля методом Фишера—Тропша, осуществляемое в специфических условиях (ЮАР) [450], представляет собой пример применения угольного сырья при практически полном отсутствии ресурсов нефти. Эффективность процессов «химии- C_1 » снижается в ряду уксусная кислота—этилен, поскольку к концу этого ряда все большее количество водорода и кислорода сырья теряется, образуя воду.

По «угольному» варианту уксусная кислота, этиленгликоль, винилацетат и этанол производятся непосредственно из синтез-газа и метанола, минуя стадию получения этилена. По «нефтяному» варианту перечисленные продукты производятся из этилена, который получают пиролизом бензина. При использовании угля этилен производится из синтез-газа через метанол.

По мере удорожания нефти удельные приведенные затраты на производство продуктов из «нефтяного» этилена растут. Скорость этого роста определяется расходной нормой сырья. Таким образом для каждого продукта существуют свои условия, при которых его производство из угля и нефти становится равноэффективным. Например, «угольный» вариант производства уксусной кислоты окажется эффективнее «нефтяного» после того, как 1 т у.т. нефти станет в 4—5 раз дороже 1 т у.т. угля.

При получении из угля рассматриваемой группы продуктов в «химии- C_1 » наибольшими издержками характеризуется производство этилена, т. е. наиболее дешевый сырьевой продукт традиционной нефтехимии становится самым дорогим в «химии- C_1 ». Производство на его основе кислородсодержащих соединений невыгодно, их дешевле получать непосредственно из метанола и синтез-газа.

Включение в анализ природного газа не меняет последовательности замещения «нефтяного» сырья на метанол и синтез-газ.

К последствиям «нефтяного» кризиса 70-х годов относятся также возросшая популярность энергоэкономических исследований. По данным [451], энергоемкость 1 т прямогонного бензина можно определить как 1,057 т э.н. (тонна эквивалента нефти). В комплексных химических производствах распределение энергозатрат наиболее просто можно представить следующим образом: продукция, предназначенная для использования в качестве топлива, вычитается из суммы затрат энергии на

комплекс по низшей теплоте сгорания; остаток распределяется пропорционально выходам продуктов, применяемых для химических целей. Полная энергоемкость производства химического продукта складывается из энергоемкости сырья и энергозатрат на собственно производство этого продукта, т. е. учитывается вся энергия, поступающая «со стороны». Затраты электроэнергии, пара, воды и т. д. переводятся в т.э.н.

Перспективные этиленовые установки, в которых в качестве сырья используется прямогонный бензин, полностью обеспечивают свои энергетические потребности за счет попутных материальных и энергетических ресурсов [451]. При селективности олефинового комплекса по химической продукции 74% (на сырье) расход бензина составит 1,35 т/т этилена, или 1,43 т.э.н. [448]. Зная энергоемкость бензина и этилена, можно рассчитать энергоемкость других продуктов нефтехимии.

Методика определения энергоемкости производств химических продуктов из альтернативного сырья аналогична. Например, 1 т метанола, полученного из угля, эквивалентна 1,1 т.э.н. [452]. Если энергетический к.п.д. производства олефинов из метанола равен 40%, энергоемкость получения этилена из «угольного» сырья составит 2,8 т.э.н./т, т. е. в 2 раза больше, чем из «нефтяного».

Ниже приводятся данные по энергоемкости (материалоемкости) производства нефтехимических продуктов из «угольного» и «нефтяного» сырья [440] (в т.э.н./т):

Продукт	Из «нефтяного» сырья	Из «угольного» сырья
Этилен	1,43	2,8
Уксусная кислота	1,36	1,5—2,1*
Этиленгликоль	1,64	2,2—2,8*
Винилацетат	1,87	2,4—2,9*
Этанол	1,60	1,5—2,7*
Полиэтилен	1,90	3,3*
Полivinилхлорид	1,74	2,5*

* Из этилена, полученного из угля через метанол.

Как следует из приведенных выше данных, с точки зрения затрат энергии, при переходе на «угольное» сырье кислородсодержащие соединения целесообразно производить непосредственно из метанола и синтез-газа, минуя стадию получения этилена. Иначе говоря, вывод, сделанный на основе стоимостного критерия, совпадает с результатами анализа на основе натуральных показателей.

Существенная разница в стоимостных и энергетических характеристиках производства продуктов промышленного органического синтеза из угля и нефти показывает, что эта отрасль должна переводиться на «угольное» сырье в последнюю очередь, сырьевую базу ее следует расширять за счет привлечения этана, сжиженных газов, мазута.

В прогнозируемых условиях возможного удорожания нефтяного и газового сырья перед нефтехимической промышленностью встает задача повышения эффективности переработки сырьевых углеводородов. Эта задача тем более важна, что, основываясь на современном состоянии технологии превращения угля в химическую продукцию, можно утверждать, что до полного исчерпания ресурсов нефти и этанолсодержащих газов сырьем для органического синтеза будут оставаться низшие олефины нефтяного и газового происхождения.

Мировая и отечественная нефтехимия уже начала проявлять признаки адаптации к реально складывающимся условиям и прогнозам в обеспечении углеводородным сырьем. Расширению сырьевой базы способствуют продолжающиеся исследования в области пиролиза мазута и сырой нефти, проводимые отечественными и зарубежными исследователями. Значительные резервы экономии сырьевых и энергетических затрат содержит и традиционный термический пиролиз углеводородов с водяным паром — основной источник низших олефинов в мировой и отечественной нефтехимии в ближайшие 15—20 лет.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Chem. Ind. Update, 15 апреля 1985 г.
2. Тенденции в области сырья для производства органических продуктов. Доклад ЕЭК от 29.06.84.
3. Петров А. Д. Пути развития органического синтеза. М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1943. 122 с.
4. Развитие химической промышленности в СССР, 1917—1980. Т. 1. М.: Наука, 1984. 344 с.
5. Horiuchi H. // Chem. Econ. & Eng. Rew. 1982. V. 14. N 7—8. P. 35—41.
6. PROMT. 1983. V. 75. N 12. P. 103—105.
7. Уадамс Л. // Нефть, газ, и нефтехимия за рубежом. № 3. 1983. С. 87—88.
8. Chem. Market Reporter. 14.1.1985. P. 52, 54.
9. Oil & Gas J. 1983. V. 81. N 39. P. 55—60.
10. PROMT. 1984. V. 76. N 8. P. 95.
11. Japan Chem. Week. 1983. V. 24. N 1226. P. 2.
12. Бюлл. иностр. коммерч. инф-ции (БИКИ). 8. IX. 84.
13. БИКИ. 23. VIII. 84.
14. Greck B. F. // Chem. and Eng. News. 1984. V. 62. N 11. P. 17—38.

15. *Hydroc. Proc.* 1983. V. 62. N 11. P. 94—98.
16. *Greek B. F.*//*Chem. a. Eng. News.* 1985. V. 63. N 12. P. 22—23.
17. *PROMT.* 1984. V. 76. N 4. P. 99.
18. *Eur. Chem. News.* 1982. V. 38. N 1031. P. 18.
19. *Chem. a. Eng. News.* 1984. V. 62. N 24. P. 37, 64.
20. *Chem. Week.* 1984. V. 135. N 9. P. 46—51.
21. *БИКИ*, 1983, № 83.
22. *БИКИ*, 1983, № 121.
23. *Mol. A.//Oil a. Gas J.* 1984. V. 82. N 11. P. 55—59.
24. *Каралетянц М. Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 583 с.
25. *Сталл Д., Витрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений./пер. с англ. В. А. Левицкого/Под ред. Я. И. Герасимова, М.: Мир, 1971. 807 с.
26. *Pletsch H.*//*Erdöl und Kohle.* 1957. Bd. 10. N 10. S. 666.
27. *Kopernicky I.*//*Ropa a Uhlie.* 1981. V. 23. N 12. P. 701.
28. *Магарил Р. З.* Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М.: Химия, 1976. 312 с.
29. *Rice F. O., Herzfeld K. F.*//*J. Am. Chem. Soc.* 1934. V. 56. N 2. P. 284—289.
30. *Kossiakoff A., Rice F. O.*//*J. Am. Chem. Soc.* 1943. V. 65. N 4. P. 590—595.
31. *Магарил Р. З.* Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970. 224 с.
32. *Zdonik S. B., Green E. J., Hallee L. P.*//*Oil a. Gas J.* 1967. V. 65. N 34. P. 86—89.
33. *Калиненко Р. А., Шеведова С. Г., Наметкин Н. С.*//*Нефтехимия.* 1979. Т. 19. № 3. С. 415—424.
34. *Illes V., Pleszkats J., Szepeszy L.*//*Acta Chim. Acad. Scient. Hung.* 1973. V. 79. N 3. P. 259—278.
35. *Калиненко Р. А., Шевелькова Л. В., Титов В. Б. и др.*//*Нефтехимия.* 1976. Т. 16. № 1. С. 100—106.
36. *Сатанова Р. Б., Калиненко Р. А., Наметкин Н. С. и др.*//*Кинетика и катализ.* 1981. Т. 22. № 2. С. 291—297.
37. *Бродский А. М., Калиненко Р. А., Лавровский К. П. и др.*//*ДАН СССР.* 1965. Т. 163. № 4. С. 920—923.
38. *Шевелькова Л. В., Бродский А. М., Калиненко Р. А., Лавровский К. П.*//*ДАН СССР.* 1965. Т. 160. № 2. С. 409—412.
39. *Калиненко Р. А., Мальцева Л. Е., Белостоцкий М. Г., Фейгин Е. А.*//*Нефтехимия.* 1972. Т. 12. № 5. С. 698—705.
40. *Магарил Р. З.*//*Хим. кинетика и катализ.* М.: Наука. 1979. С. 82—85.
41. *Шевелькова Л. В., Веденеева Л. М., Калиненко Р. А., Лавровский К. П.*//*Нефтехимия.* 1972. Т. 12. № 5. С. 693—697.
42. *Benson S. W., Haugen G. R.*//*J. Phys. Chem.* 1967. V. 71. N 6. P. 1735—1746.
43. *Kinney R. E., Krowley D. J.*//*Ind. Eng. Chem.* 1954. V. 46. N 2. P. 258—264.
44. *Blouri B.*//*Rev. Inst. franc. de pétrole.* 1981. V. 36. N 1. P. 65—80.
45. *Szwarc M.*//*J. Chem. Phys.* 1948. V. 16. N 2. P. 128—136.
46. *Grisdale R. O.*//*J. Appl. Phys.* 1953. V. 24. N 9. P. 1082—1091.
47. *Денисевич Е. В., Теснер П. А.*//*ДАН СССР.* 1973. Т. 212. № 3. С. 660—662.
48. *Kinney C. R., Del Bel E.*//*Ind. Eng. Chem.* 1954. V. 46. N 3. P. 548—556.
49. *Vokros J. C.*//*Chem. a. Phys. of Carbon.* 1969. V. 5. P. 118.
50. *Березина Э. Н., Магарил Р. З.* Основной органический синтез и нефтехимия. Вып. 4. Ярославль. Изд-во Ярославского политехнич. ин-та, 1975. С. 8—11.
51. *Теснер П. А.* Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972. 136 с.

52. *Fitzer E., Müller K., Schaefer W.*//Chem. a Phys. of Carbon. 1971. V. 7. P. 237—383.
53. *Kopinke F. D., Porzel E., Bach G. e. a.*//Erdöl und Kohle. 1981. Bd. 34. N 5. S. 204—208.
54. *Groff M. J., Albright L. F.*//Carbon. 1982. V. 20. N 4. P. 319—330.
55. *Dienfendorfer R. J.*//J. Chim. Phys. 1960. V. 57. N 10. P. 815—821.
56. *Бексон С.* Термохимическая кинетика./Пер. с англ. Ю. П. Ямпольского/Под ред. М. С. Ениколопяна. М.: Мир. 1971. 306 с.
57. *Кондратьев В. Н.* Константы скоростей газофазных реакций. М.: Наука. 1970. 351 с.
58. *König M., Reiher T., Radeck D., Nowak S.*//Chem. Techn. 1980. Bd. 32. N 1. S. 29—33.
59. *Edelson D., Allara D. L.*//Int. J. Chem. Kin. 1980. V. 12. P. 605—621.
60. *Семенов Н. Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: АН СССР. 1958. 350 с.
61. *Szabo Z. G.*//Zel'schr. Phys. Chemie Neue Folge. 1967. Bd. 55. S. 1—5.
62. *Szabo Z. G., Thege I. K.*//Zeitschr. Phys. Chemie Neue Folge. 1973. Bd. 84. S. 62—66.
63. *Мошн Ф. Б.*//Успехи химии. 1967. Т. 36. С. 1223.
64. *Мулява М. П., Шевчук В. У.*//ДАН СССР. 1966. Т. 171. С. 1369—1372.
65. *Koutensky J., Punt L.*//Sb. prací z výzk. chem. vyuz. uhlí, dehtu a ropu. 1974. S. 13. P. 83—96.
66. *Гориславец С. П., Дмитриев В. М., Довгопол Н. М.*//Хим. технол. 1974. № 2. С. 45—49.
67. *Гориславец С. П., Дмитриев В. М., Довгопол Н. М.*//Хим. технол. 1980. № 5. С. 45—47.
68. *Тучинский М. Р., Родных Ю. В.* Математическое моделирование и оптимизация пиролизных установок. М.: Химия, 1979. 168 с.
69. *Snow H. C., Schuit C. H.*//Chem. Eng. Prog. 1957. V. 53. N 3. P. 133—139.
70. *Towell D. D., Martin F. F.*//Amer. Inst. Chem. Eng. J. 1961. V. 7. N 4. P. 693—698.
71. *Petryshuk W. F., Johnson A. I.*//Can. J. Chem. Eng. 1968. V. 46. N 3. P. 172—181.
72. *Mihall R., Wolnaroschy A.*//Rev. Chim. 1973. V. 24. N 5. P. 344—352.
73. *Van Damme P. S., Narayanan S., Froment G. F.*//Amer. Inst. Chem. Eng. J. 1975. V. 21. N 6. P. 1065—1073.
74. *Froment G. F., Van de Steins O., Van Damme P. S.*//Ind. Eng. Chem., Proc. des. devel. 1976. V. 15. N 4. P. 495—504.
75. *Haraguchi T., Nakashio F., Sakai W.*//169-th Meeting of Amer. Chem. Soc. 1975. P. 99—116.
76. *Sundaram K. M., Froment G. F.*//Chem. Eng. Sci. 1977. V. 32. N 6. P. 609—617.
77. *Калиненко Р. А., Титов В. В., Романова Е. Г.*//Нефтехимия. 1976. Т. 16. № 6. С. 870—876.
78. *Зеленцов В. В., Степанов А. В.*//Хим. технол. 1975. № 4. С. 18—19.
79. *Мухина Т. Н., Черных С. П., Фурер С. М., Харитонов Б. Е.*//Нефтепер. и нефтехим. 1980. № 4. С. 26—28.
80. *Arai I., Murata M., Tanaka S., Saito S.*//J. Chem. Eng. Jap. 1977. V. 10. N 4. P. 303—307.
81. *Murata M., Saito S.*//J. Chem. Eng. Jap. 1975. V. 8. N 1. P. 39—45.
82. *Tanaka S., Arai I., Saito S.*//J. Chem. Eng. Jap. 1976. V. 9. N 2. P. 161—163.
83. *Динцес А. И., Фрост А. В.*//ДАН СССР. 1934. Т. 3. С. 510—512.
84. *Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. И., Уманский С. Я.* Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976. 192 с.
85. *Gelinas R. J.*//J. Comp. Phys. 1972. V. 9. N 2. P. 222—236.
86. *Seinfeld J. H., Lapidus L., Hwang M.*//Ind. Eng. Chem., Fund. 1970. V. 9. N 2. P. 226—235.
87. *Guerlin E. W., Sorensen J. P., Stewart W. E.*//Comp. and Chem. Eng. 1977. V. 1. P. 197—203.

88. Chan I. N. I., Birnbaum I., Lapidus L.//Ind. Eng. Chem. Fund. 1978. V. 17. N 3. P. 133—148.
89. Gear C. W.//Comm. of ACM. 1971. V. 14. N 3. P. 176—179; 186—190.
90. Меньщиков В. А., Апелбаум А. Л., Фалькович Ю. Г. Производство низших олефинов/Сб. трудов НИИСС. 1974. Вып. 5. С. 68—77.
91. Allara D. L., Edelson D. A.//Int. J. Chem. Kinet. 1975. V. 7. N 4. P. 479—507.
92. Меньщиков В. А., Фалькович Ю. Г., Апелбаум А. Л./Научные основы переработки нефти и газа в нефтехимии. Тезисы докладов. М.: ЦНИИТнефтехим, 1974. С. 58.
93. Edelson D. A., Allara D. L.//Am. Inst. Chem. Eng. J. 1973. V. 19. N 3. P. 638—642.
94. Chernovisov G. N., Fejgiu E. A., Butowsky V. A.//7-th Internat. Congr. of Chem. Eng. Chem. Equipm. Design Automat. CHISA—81, Praha, 1981. P. 39—48.
95. Фейгин Е. А., Бах Г., Вербицкая С. Н. и др.//Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 4. С. 548—555.
96. Kerr J. A. Evaluated Kinetic Data on Gas-Phase addition Reactions. London: Butterworths, 1972. 384 с.
97. Dente M., Ranzi E., Goossens A. G.//Comput. and Chem. Eng. 1979. V. 3. P. 61—75.
98. Barendregt S., Dente M., Ranzi E., Dulm F.//Oil a. Gas J. 1981. V. 79. N 14. P. 90—118.
99. Caillaud J. B., Padmanabhan L.//Chem. Eng. J. 1971. V. 2. N 4. P. 227—232.
100. Frey H. W., Walsh R.//Chem. Rev. 1969. V. 69. N 1. P. 103—124.
101. Руководство по анализу нефти/Сб. ВНИГРИ и ВНИГНИ/Под ред. А. И. Богомолова и Л. И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1966. 299 с.
102. Методы исследования нефтей, нефтепродуктов, присадок, катализаторов и адсорбентов/Труды ВНИИ НП. М.: Химия. Вып. 10. 1967. 128 с.
103. Lassmann E., Wernioke H. J.//Oil a. Gas J. 1979. V. 77. N 2. P. 95—99.
104. Illes V.//Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1969. V. 59. N 1. P. 35—55.
105. Seshadri K. S., Bacha J. D., Albaugh E. W.//Fuel. 1982. V. 61. N 11. P. 1095—1100.
106. Ferrara I., Barbagallo G., Filla U.//La Chimica e l'Ind. 1971. V. 53. N 12. P. 1138—1147.
107. Illes V.//Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1971. V. 67. N 1. P. 41—60.
108. Van Damme P. S., Froment J. F., Baltasar W. B.//Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Devel. 1981. V. 20. N 2. P. 366—376.
109. Illes V.//Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1969. V. 59. N 2. P. 229—247.
110. Froment G. F.//AJChE Journal. 1977. V. 23. N 1. P. 93—106.
111. Sandler S., Chung J.//Ind. Eng. Chem. 1961. V. 53. N 5. P. 391—394.
112. Шевелькова Л. В., Иванюк М. В., Наметкин Н. С.//Нефтехимия. 1980. Т. 20. № 6. С. 837—845.
113. Illes V.//Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1971. V. 67. N 3. P. 339—355.
114. Froment G. F., Van de Steene B. O., Sumedha O.//Oil a. Gas J. 1979. V. 77. N 16. P. 87—90.
115. Мухина Т. Н., Бабаш С. Е., Фейгин Е. А.//Производство низших олефинов. Вып. 5. М.: Химия. 1974. С. 7—19.
116. Illes V., Pleszkats I., Szepesy L.//Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1973. V. 79. N 3. P. 259—278.
117. Illes V., Welther K., Szepesy L.//Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1974. V. 80. N 1. P. 1—17.
118. Illes V., Pleszkats J.//Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1974. V. 80. N 3. P. 247—266.
119. Szepesy K., Welther K., Szalai O.//Hung. Journ. of Ind. Chem. 1977. V. 5. P. 233—282.
120. Бабаш С. Е. Влияние состава сырья на распределение продуктов пиролиза. Дис. на соискание уч. степ. канд. техн. наук. М., МИТХТ, 1971. 186 с.
121. Зеленцов В. В., Степанов А. В., Лукин Д. М., Фирсов В. Н., Сулужик Н. Н.//Нефтеперераб. и нефтехим. 1971. № 8. С. 20—21.

122. Магарил Р. Э., Польская Н. И.//Нефтеперераб. и нефтехим. 1976. № 5. С. 25—26; Жоров Ю. М., Васильева Н. И., Панченков Г. М., Кузьмин С. Т.//Хим. и технол. топлив и масел. 1977. № 3. С. 9—11.
123. Кириченко Н. А., Столяров Л. В.//Труды ВНИИ НП. 1980. № 35. С. 92—98.
124. Корочук С. И., Калинин Р. А., Лавровский К. П.//ДАН СССР. 1971. Т. 197. № 3. С. 593—596.
125. Шведелькова Л. В., Веденеева Л. М.//XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1974. С. 262—263.
126. Ямпольский Ю. П., Рыбин В. М., Молодых Э. Н.//ДАН СССР. 1973. Т. 213. № 2. С. 394—397.
127. Ямпольский Ю. П., Наметкин Н. С.//Нефтехимия. 1975. Т. 15. № 3. С. 388—396.
128. Ямпольский Ю. П., Цихлински В.//Нефтехимия. 1976. Т. 16. № 4. С. 560—568.
129. Jampolski Ju. P.//Reac. Kinet. Catal. Lett. 1976. V. 5. N 2. P. 111—117.
130. Max D. A., Jones S. T.//Hydroc. Proc. 1983. V. 62. N 12. P. 89—90.
131. Zack R. S., Skamser R. O.//Hydroc. Proc. 1983. V. 62. N 10. P. 99—104.
132. Mol A.//Hydroc. Proc. 1981. V. 60. N 2. P. 129—131.
133. Minet R. G., Tsai F.//Chem. Eng. Prog. 1980. V. 76. N 7. P. 31—35.
134. Ross L. L., Shu W. R.//Oil a. Gas J. 1977. V. 73. N 43. P. 58—64.
135. Picciotti M.//Hydroc. Proc. 1980. V. 59. N 9. P. 223—228.
136. Гориславцев С. П., Дмитриев В. М., Тимошенко П. Н. и др.//Хим. техн. 1978. № 6. С. 32—34.
137. Newman J. R.//Chem. Eng. (USA). 1975. V. 82. N 4. P. 52—54.
138. de Blieck I. L., Mol A., Linderhaus R. S.//Inf. Chem. 1973. N 123. P. 71—78, 85—90.
139. Zdonik S. B., Green E. J., Hallee L. P.//Oil a. Gas J. 1966. V. 64. N 51. P. 75—80.
140. Калечиц И. В., Сокова Н. В., Бабаш С. Е.//Влияние состава сырья на выход основных продуктов пиролиза. Обзор ЦНИИТЭнефтехим. М. 1971. 23 с.
141. Ицек С. Е., Мухина Т. Н., Барабанов Н. Л.//Хим. пром. 1964. № 3. С. 163—165.
142. Green E. S., Stanley B. et al.//Hydroc. Proc. 1975. V. 54. N 9. P. 164—168.
- ✓ 143. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки. Справочник. М.: Химия, 1979. 565 с.
144. Informations Chimie. 1984. Octobre. N 254. P. 129—151.
145. Oil and Enterprise. 1984. N 17. P. 20—22.
146. Mol A., De Molt A. N., Draaisma G. G.//Oil a. Gas J. 1976. V. 74. N 2. P. 102—105.
147. Günshel H., Zimmermann G., Lautzsch U.//Chem. Technik. 1983. Bd. 35. N 8. S. 407—410.
148. Becker K., Günshel H., Großmann M.//Chem. Technik. 1981. Bd. 33. N 11. P. 556—559.
149. Харитонов Б. Е., Волохова Г. С., Васильева Н. И.//Нефтехимия. 1985. Т. 25. № 5. С. 615—620.
150. Магарил Р. Э., Польская Н. И., Колесникова Л. В. и др.//Хим. и технол. топлив и масел. 1975. № 6. С. 5—8.
151. Günshel H., Zimmermann G., Lorenz R. et al.//Journ. prakt. Chemie. 1981. Bd. 323. N 4. S. 607—615.
152. Günshel H., Zimmermann G., Lantzsch J. e. a.//Chem. Technik. 1983. Bd. 35. N 9. S. 456—459.
153. Zimmermann G., Bach G., Günshel H.//Symposium Alken-77. 1977. P. 1.3—1.7; Offen M. J.//Hydroc. Proc. 1976. V. 55. N 10. P. 123—127.
154. Zdonik S. B., Hayward G. L.//Hydroc. Proc. 1976. V. 55. N 1. P. 149—151.

155. *Renvard R. J., Swift H. E.*//Ind. Chem. Prod. Res. a. Dev. 1984. V. 23. N 1. P. 106—111.
156. *Matarrese G., Santoro E., Covini R., Pignataro F.*//Oil a. Gas J. 1983. V. 81. N 24. P. 111—114.
157. Харитонов Б. Е., Фурер С. М., Дешкин В. А., Шахун А. Н.//Пути интенсификации процессов производства низших олефинов. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1985. С. 19—27.
158. Харитонов Б. Е., Волохова Г. С., Васильева И. И. и др.//Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 4. С. 520—528.
159. Черных С. П., Мухина Т. Н., Фурер С. М. и др.//Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 4. С. 560—567.
160. Мухина Т. Н., Фурер С. М., Харитонов Б. Е., Нурматов Г./Актуальные направления научно-технического прогресса в производстве низших олефинов. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1983. С. 3—8.
161. *Schnetzler H., Dittmann H., Wernicke H. G.*//Chem. Eng. Progr. 1980. V. 32. N 5. P. 54—55.
162. Роз А., Фернандес-Бауджик Дж. М./Материалы 10 мирового нефтяного конгресса. 1979. Цит. по: *Wehrmeier F. H.*//International Petrol. Times. 1980. N 2128. S. 11—13.
163. *Goetzmann S. Q., Kreuter W., Wernice H. G.*//Hydroc. Proc. 1979. V. 58. N 6. P. 109—112.
164. *Grimmer G.*//Erdöl und Kohle. 1975. Bd. 28. N 12. S. 569—570.
165. *Wernicke H. J., Kreuter W.*//Hydroc. Proc. 1979. V. 58. N 10. P. 137—142.
166. *Curcacko M.*//Ropa a Uhlie. 1985. V. 27. N 2. P. 69—71.
167. *Vibynal J., Snerž Z.* Способ гидрирования сырья для пиролиза углеводородов. А. с. 219739 СССР, 1985: МКИ С 10G 45/50; *Kubička R., Vitvar M., Koter B.* и др. Способ гидрирования сырья для пиролиза углеводородов. А. с. 226813 СССР, 1985: МКИ С 10 G 45/50.
168. *Summer C., Fernandez-Baujin J. M.*//Chem. Eng. Progr. 1983. V. 79. N 12. P. 39—41; *Vieweg H. G., Zimmermann G., Rehm R.*//Chem. Technik. 1983. Bd. 35. N 5. S. 240—244.
169. *Gallei E. F., Dreyer H. D., Himmel W.*//Hydroc. Proc. 1982. V. 61. N 11. P. 97—101.
170. Мухина Т. Н., Фурер С. М., Чумаченко Т. П. и др.//Нефтеперераб. и нефтехим. 1986. № 3. С. 13—15.
171. Мухина Т. Н., Лесохина Г. Ф., Чумаченко Т. П./Пути интенсификации процессов производства низших олефинов. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1985. С. 37—42.
172. *Schleppinghoft B.*//Erdöl und Kohle. 1974. Bd. 27. N 5. S. 240—245.
173. *Ginger G. P., Bangug D.*//Petrole et techn. 1980. N 271. P. 30—32.
174. *Piccioli M.*//Chem. Eng. Progr. 1979. V. 61. N 12. P. 91—98.
175. Беренц А. Д., Воль-Эпштейн А. Б., Мухина Т. Н., Аврех Г. Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: Химия, 1985. 212 с.
176. Беренц А. Д./Повышение селективности и углубление комплексного производства низших олефинов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. С. 36—44.
177. Кугучева Е. Е., Машинский В. И., Гамбург Е. Я., Беренц А. Д.//Хим. пром. 1984. № 11. С. 6—9.
178. Машинский В. И., Гамбург Е. Я., Кугучева Е. Е., Беренц А. Д.//Хим. пром. 1985. № 3. С. 10—12.
179. Кугучева Е. Е., Беренц А. Д., Машинский В. И.//Исследование состава жидких продуктов пиролиза. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. 56 с.
180. Фрязинов В. В., Колесникова Т. А., Мухина Т. Н.//Нефтехимия. 1980. Т. 20. № 2. С. 289—296.
181. Лесохина Г. Ф., Мухина Т. Н., Ходаковская В. А./Состав и переработка жидких продуктов пиролиза на отечественных установках. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1977. 88 с.
182. Мухина Т. Н., Кричко А. А., Черных С. П. и др.//Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 5. С. 643—654.

183. Беренц А. Д., Трифонов С. В., Гамбург Е. Я. и др.//Опыт переработки пирококденсата на крупнотоннажной этиленовой установке. М.: ЦНИИТЭ-нефтехим. 1983. 96 с.
184. Варшавер Е. М., Думский Ю. В., Козодой Л. В. и др.//Хим. и технол. топлив и масел. 1977. № 3. С. 17—19.
185. Думский Ю. В., Беренц А. Д., Козодой Л. В., Мухина Т. Н./Нефтеполимерные смолы. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1983. 54 с.
186. Welt T.//Oil a. Gas J. 1980. V. 78. N 15. P. 77—81.
187. Калечиц И. В.//Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1977. № 1. С. 3—7.
188. Lohr B., Schwab W.//Linde-Ber. Techn. Wiss. 1979. N 45. S. 18—27.
189. Koenig H. J., Lohr B., Richter H.//Chem. Ind. 1977. V. 29. N 11. P. 776—781.
190. Mol A., de Bleeck J.//Oil a. Gas J. 1975. V. 73. N 19. P. 96—99.
191. Lohr B., Dittman H.//Oil a. Gas J. 1977. V. 75. N 43. P. 65—72.
192. Draaisma J., Mol A.//Hydroc. Proc. 1977. V. 56. N 4. P. 149—155.
193. Maddock M. J.//Oil a. Gas J. 1984. V. 82. N 36. P. 60—62.
194. Goetzmann S., Merz I.//Chem. Eng. Progr. 1983. V. 79. N 12. P. 45—49.
195. Sumner C., Fernandez-Baufin J. M.//Chem. Eng. Progr. 1983. V. 79. N 12. P. 39—44.
196. Picciotti M.//Hydroc. Proc. 1980. V. 59. N 4. P. 223—228.
197. Mikulla K. D., Bölt H., Richter H.//Linde-Ber. Techn. Wiss. 1979. N 45. S. 28—47.
198. Kopernický I.//Ropa a Uhlí. 1982. V. 24. N 3. P. 158—172.
199. de Bleeck J. L., Goossens A. G.//Hydroc. Proc. 1971. V. 50. N 3. P. 76—80.
200. Van Damme P. S., Willems P. A., Froment J. F.//Oil a. Gas J. 1984. V. 82. N 36. P. 68—70, 72—73.
201. James I. L., Hopkins E., Oriss R.//Rev. Assoc. franc. techn. pétrole. 1973. N 217. P. 56—74.
202. Crynes B. L., Albright L. F.//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Devel. 1969. V. 8. N 1. P. 25—31.
203. Naumburg K.//Ropa a Uhlí. 1968. V. 10. N 2. P. 69—77.
204. Hirato M., Ioshioka S.//Internat. Chem. Eng. 1973. V. 13. N 2. P. 347—354.
205. Ямпольский Ю. П., Бродский А. М., Калинин Р. А., Лавровский К. П.//Нефтехимия. 1964. Т. 4. № 5. С. 691—699.
206. Hirato M., Ioshioka S.//Chem. Econ. a. Eng. Rev. 1973. V. 5. N 11. P. 46—52.
207. Ennis B. P., Boyd H. B., Oriss R./High Temperature Chem. Reaction engineering Symp. Narrogate. 1975. Lond. 1975. P. 12/1—12/10.
208. Фурер С. М. Исследование и разработка технологии высокотемпературного пиролиза нефтяных фракций. Дис. на соискание уч. степ. канд. техн. наук. МХТХТ им. М. В. Ломоносова. М. 1978. 132 с.
209. Фурер С. М., Мухина Т. Н., Коваленко М. Н. и др.//Хим. и технол. топлив и масел. 1978. № 7. С. 13—15.
210. Zdonik S. B., Green E. J., Hallee L. P.//Oil a. Gas J. 1968. V. 66. N 3. P. 91—94.
211. Chambers L. E., Pobler W. S.//Hydroc. Proc. 1974. V. 53. N 1. P. 121—126.
212. de Bleeck J. L., Goossens A. J.//Inform. chim. 1971. N 98. P. 99—100, 103—107.
213. Illes V., Szalai O., Csermely Z., Otto A.//Chem. Technik. 1978. Bd. 30. N 3. S. 122—126.
214. Shu R., Ross L. L.//Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1982. V. 21. N 3. P. 371—377.
215. Dorn R. K., Maddock M. J.//Hydroc. Proc. 1972. V. 51. N 11. P. 79—84.
216. Courty M., Berlion I.//Industrie pétrole Europe. 1972. V. 40. N 436. P. 43—47.
217. Lohr B., Schwab W.//Linde-Ber. Techn. Wiss. 1979. N 45. S. 18—27.
218. Goossens A. J., Westerduin R. F., Mol A.//Erdöl und Kohle. 1975. Bd. 28. N 10. S. 471—478.
219. Horák J., Pragrood M. Chem. průmysl. 1983. V. 33. N 12. P. 617—622.

220. Mol A.//Oil a. Gas J. 1983. V. 81. N 13. P. 78—82.
221. Mol A.//Hydroc. Proc. 1974. V. 53. N 7. P. 115—119.
222. Fraser W., Witt R.//Rep. on 70-th annual meet. of AIChE, New-York. 13—17 nov. 1977. Цит. по: Oil a. Gas J. 1978. V. 76. N 18. P. 75—76.
223. Lohr B., Dittman H.//Oil a. Gas J. 1977. V. 75. N 43. P. 65—74.
224. Tsai T. C.//Oil a. Gas J. 1985. V. 83. N 12. P. 96—101.
225. Froment G. F.//Chem. Eng. Sci. 1981. V. 36. N 8. P. 1271—1282.
226. Бородина Л. М., Теснер П. А.//Нефтехимия. 1980. Т. 20. № 3. С. 388—389.
227. Березина Э. Н., Магарил Р. З.//Химия твердых топлив. 1977. № 5. С. 156—159.
228. Денисевич Е. В., Теснер П. А.//Нефтехимия. 1980. Т. 20. № 3. С. 390—392.
229. Магарил Р. З., Польская Н. И., Колесникова Л. В. и др.//Хим. и технол. топлив и масел. 1975. № 6. С. 5—8.
230. Kopinke F.-D., Zimmermann G., Bach G. et al. Erdöl und Kohle. 1983. Bd. 36. N 9. S. 423—424.
231. Fernandez-Baujin J. M., Solomon S. M.//Oil a. Gas J. 1976. V. 74. N 31. P. 94—95.
232. Рауд Э. А., Лазман М. З.//Всес. конф. по аэрогидродинамике хим. аппаратов Аэрохим-1. Северодонецк. 1981. Ч. 3. Секц. 4—5, Северодонецк. 1981. С. 152—154.
233. Lahay J., Badie P., Duret J.//Carbon. 1977. V. 15. N 2. P. 87—93.
234. Мухина Т. Н., Барабанов Н. Л.//Труды НИИСС. Вып. 1. 1958. Л.: ГХИ. С. 29—40.
235. Chambers L. E., Potter W. S.//Hydroc. Proc. 1974. V. 53. N 3. P. 95—100.
236. Horák J., Stunová M. S.//Chem. Technik. 1981. Bd. 33. N 8. P. 406—410.
237. Jamazaki D., Htrala J., Morimoto T.//Mitsubishi Heavy Ind. Techn. Rev. 1982. V. 19. N 2. P. 149—155.
238. Shah J. T., Stuart E. B., Sheth K. D.//Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Devel. 1976. V. 15. N 4. P. 518—524.
239. Аарна А. Я., Васильев В., Жиряков Ю. Н.//Изв. АН ЭССР. Сер. Химия, 1984. Т. 33. № 1. С. 39—45.
240. Nishiyama I., Tamai I.//Chem. Technol. 1980. V. 10. N 11. P. 680—684.
241. Аарна А. Я., Жиряков Ю. Н.//Эксплуатация, модернизация и ремонт оборудования в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. 1982. № 1. С. 12—15.
242. Аарна А. Я., Тедер Ю. Т.//ЖПХ. 1979. Т. 52. № 8. С. 1845—1848.
243. Müller K.//Nickel-Ber. 1968. Bd. 26. N 6. S. 121—128.
244. Smith G., Young D. J., Trimm D.-L.//Oxid. Metals. 1982. V. 18. N 5—6. P. 229—243.
245. Фейгин Е. А., Рауд Э. А., Резников А. Д.//Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наукова думка. 1980. Вып. 5. С. 88—91.
246. Ladd R. J., Soderquist F. J. Высокотемпературные реакции: Пат. 3262983 США. 1966. НКН 260—669.
247. Hordák J., Jiráček F., Stunová M. Chemický Průmysl. 1981. V. 31. N 8. P. 393—397.
248. Байос М., Веселы В.//Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 4. С. 523—534.
249. Trimm D. L., Turner A. M.//J. Chem. Technol. a. Biotechnol. 1981. V. 31. N 5. P. 285—289.
250. Fitzer E., Müller K.//Ber. Deutsch. Keram. Ges. 1971. Bd. 48. N 6. S. 269—275.
251. Alliot L.//Chimie et Ind., Genie chim. 1971. V. 104. N 3. P. 291—284.
252. Мухина Т. Н., Набережнова Г. Н., Нелглов А. В. и др.//Хим. и технол. топлив и масел. 1979. № 1. С. 6—8.
253. Santiago J. A., Francesconi J. D., Moretti N. L.//Oil a. Gas J. 1983. V. 81. N 39. P. 80—82.
254. Старшов И. М., Фахриев А. М., Галимов Р. Г.//Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. 1977. № 6. С. 95—96.

255. Weinland B. W. Фосфорсодержащие соединения — ингибиторы коксообразования в печах пиролиза. НКИ 208—48; Пат. 4105540 США, 1978. МКИ С 10 G 9/16.
256. Boon K. // Oil а. Gas J. 1983. V. 81. N 39. P. 83—85.
257. Kukes S., Harries J. R., Porter R. A., Reed L. E. Снижение коксообразования при термическом крекинге: Пат. 4410418 США, 1983. НКИ 208—48. МКИ С 10 G 9/16.
258. Мухина Т. Н., Барабанов Н. Л., Полонская И. Д. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1977. № 1. С. 25—27.
259. Godar R. L., Naiman M. J. Ацилированные углеводородные сукцинаты: Пат. 3585123 США, 1971. НКИ 208—48. МКИ С 10 G 9/16.
260. Барабанов Н. Л., Столяр Г. Л., Мухина Т. Н., Родионова Т. Е. Способ получения олефиновых углеводородов: А. с. 482490 СССР. МКИ С 10 G 9/16, С 10 G 9/16.
261. Столяр Г. Л., Мухина Т. Н., Меньщиков В. А. и др. // Ингибирование коксоотложения в печах пиролиза. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. 32 с.
262. Kohfeldt W. C., Hebert F. J. Удаление кокса и предотвращение коксообразования в трубчатых нагревателях: Пат. 2893941 США, 1959. НКИ 208—48.
263. King J. E., Jones S. T. Предотвращение коксообразования на установке пиролиза углеводородов: Пат. 3617478 США, 1971. НКИ 208—48, МКИ С 10 G 9/16.
264. Мухина Т. Н., Столяр Г. Л., Барабанов Н. Л. и др. // Сборн. тр. НИИСС. 1974. Вып. 5. С. 34—43.
265. Столяр Г. Л., Меньщиков В. А., Мухина Т. Н., Ашихмин А. Г. // Хим. пром. 1976. № 10. С. 16—18.
266. Меньщиков В. А., Столяр Г. Л., Апеляbaum А. Л. и др. // Хим. пром. 1979. № 8. С. 11—13.
267. Столяр Г. Л., Родионова Т. Е., Маркина Л. П., Потихонова Т. М. // Повышение селективности и углубление комплексности производства низших олефинов. Сборн. научн. тр. ВНИИОС. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1981. С. 22—28.
268. Бахшиян Ц. А. Трубчатые печи с излучающими стенками топки. М.: ГОСИНТИ, 1960. 192 с.
269. O'Sullivan T. F., Hofstein L. // Oil а. Gas J. 1971. V. 69. N 5. P. 70—73.
270. Blyth B. M. // Oil а. Gas J. 1974. V. 72. N 16. P. 91—97; там же. N 17. P. 60—64.
271. Petroleum Times. 1981. N 5. P. 30—35.
272. Lohr B., Schwab W. // Chem. Econ. Eng. Rev. 1979. V. 11. N 7. P. 15—22.
273. Zillikens P. // Erdöl und Kohle. 1970. Bd. 23. N 10. S. 645—648.
274. Mol A. // Oil а. Gas J. 1984. V. 82. N 11. P. 55—59.
275. Dluzniewski J., Oriss R., Wallace J. // Oil а. Gas J. 1981. V. 79. N 15. P. 121—130.
276. Nowowiejski B., Oriss R. // Petr. et techn. 1984. N 305. P. 30—37.
277. Nowowiejski B., Petterson W. C. // Chem. Eng. Progr. 1982. V. 78. N 5. P. 49—51.
278. Leftin G. P., Corte Z. A. // Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Develop. 1972. V. 11. P. 613—617.
279. Ennis B. P., Boyd H. B., Oriss R. // Chem. techn. 1975. N 11. P. 693—699.
280. Welther K., Szalai O. // Hungar J. Industr. Chem. 1977. V. 5. N 3. P. 233—244.
281. Petrol. а. Petrochem. 1968. N 3. P. 85.
282. Ентус Н. Р., Шарухин В. В. Газовые горелки трубчатых печей. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. 55 с.
283. Gillett F. L. // Hydros. Proc. 1984. V. 63. N 2. P. 69—72.
284. Hottel H. C., Cohen E. S. // AIChE Journal. 1958. V. 4. N 1. P. 3—14.
285. Hottel H. C., Sarofim A. F. // Radiative transfer. New-York: McGraw Hill, 1967. 520 p.
286. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки. М.: Химия, 1979. 568 с.

287. *Scholand E.*//Int. Chem. Eng. 1983. V. 23. N 4. P. 600—610.
288. *Рид Р., Прауэни Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
289. *Михеев М. А.* Основы теплопередачи. М. — Л.: ГЭИ, 1956. 392 с.
290. Справочник по гидравлическим сопротивлениям. М.: Машиностроение, 1975. 559 с.
291. *Бахшиян Ц. А., Баклашов В. Е., Зарубина Л. В., Ушаневич М. М.*/Трубочатые печи. М.: Химия, 1969. С. 11—105.
292. Теплообмен в химически реагирующих газовых носителях/Под ред. А. К. Красина, В. Б. Нестеренко, А. Н. Девойно. Минск: Наука и техника, 1971. 168 с.
293. *Гольдштейн Л. Х.*/Сб. научных трудов ВНИИОС. М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1983. С. 84—93.
294. *Лякишев Г. Г.*/Сб. научных трудов ВНИИОС. М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1981. С. 90—94.
295. Тепловой расчет котельных агрегатов (нормативный метод)/Под ред. Н. А. Кузнецова. М.: Энергия, 1973. 259 с.
296. *Tsang W.*//Int. J. Chem. Kinet. 1978. V. 10. N 8. P. 821—827.
297. *Lohr B., Dittman H.*//Oil a. Gas J. 1978. V. 76. N 20. P. 63—68.
298. *Hallee L. P., Green E. J., Woebcke H.* Аппаратура для нагрева и способ нагрева углеводородов. Пат. 3407789 США, 1968. НКН 122—356.
299. *Дорм Р. К., Маддок М. Д.*//Инженер-нефтяник. 1972. № 12. С. 80—87.
300. *Барабанов Н. Л., Мухина Т. Н., Столяр Г. Л., Майоров В. И.*//Нефтепереработка и нефтехимия. 1972. № 3. С. 31—34.
301. *Mol A., Westenblik I.*//Hydroc. Proc. 1974. V. 53. N 2. P. 83—87.
302. *Bassler E. J.*//Oil a. Gas J. 1975. V. 73. N 11. P. 93—95.
303. *Sato T., Onishi G.*//Bull. Japan Petr. Inst. 1971. V. 13. N 2. P. 279—284.
304. *Массальский К. Е., Кальницкий О. В., Костерик Ю. В.* Современное состояние и пути повышения эффективности использования тепла пиролиза на этиленовых установках. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1977. 33 с.
305. *Buschmann K., Markert F., Meyer H.* Получение углеводородов, в частности этилена, термическим крекингом: Пат. 1229068 ФРГ, 1966, НКН 120—19/01.
306. *Buschmann K., Markert F., Meyer H., Vollhardt F.* Получение этилена термическим крекингом: Пат. 3392211 США, 1968, НКН 260—683.
307. *Knülle H. R.*//Chem. Eng. Progr. 1972. V. 68. N 7. P. 53—56.
308. *O'Sullivan F., Buschmann K., Meyer H., Schweitzer A.* Входное устройство закалочного-испарительного аппарата: Пат. 3357485 США, 1967, НКН 165—174.
309. *Buschmann K., Meyer H., Nonnenmacher H., Schweitzer A.* Способ и устройство для термического крекинга углеводородов: Пат. 3414632 США, 1968, НКН 260—683.
310. *Moore G. A.*//Chem. Eng. Progr. 1973. V. 69. N 1. P. 43—46.
311. *Friend W. L., Crawford J. J.*//Oil a. Gas Internat. 1967. V. 7. N 1. P. 78—80.
312. *Трифонов С. В., Григорович Б. А., Митрофанов А. И. и др.*//Нефтепереработка и нефтехимия. 1984. № 1. С. 20—22.
313. *Mitsubishi Heavy Ind. Technical Review.* 1971. N 6. P. 92—93.
314. *Sato T., Abiko T., Sagami A.*//Chem. Econ. a. Eng. Rev. 1972. V. 4. N 7. P. 14—20.
315. *Kawana J.*//Chem. Econ. a. Eng. Rev. 1972. V. 4. N 1. P. 13—17.
316. *Sato T., Onishi J., Omori J. et al.* Процесс крекинга углеводородов: Пат. 3763262 США, 1973, НКН 260—683.
317. *Sato T.*//Chem. Econ. a. Eng. Rev. 1977. V. 9. N 6. P. 16—24.
318. *Shimizu S., Nonaka M.*//Chem. Econ. a. Eng. Rev. 1982. V. 14. N 1—2. P. 35—37.
319. *Arisaki K., Hiruta T., Kawamura S.*//Chem. Econ. a. Eng. Rev. 1976. V. 8. N 7—8. P. 33—35.
320. Заявка 53-335°1 Японии, 1978. МКН С 07с—11/04, 3/30; F 28d—1/00.

321. Гандман Э. Е., Мухина Т. Н., Бабаш С. Е.//Нефтепереработка и нефтехимия. 1980. № 2. С. 26—29.
322. Гандман Э. Е., Бабанская Л. Н., Мухина Т. Н. и др.//Нефтепереработка и нефтехимия. 1983. № 5. С. 26—29.
323. Гандман Э. Е., Новожиллов Л. В., Юшин Н. И. и др. Способ получения низших олефинов: А. с. 960222 СССР, 1982, МКИ С 10 G 9/14.
324. Кунуги Т., Томинага Н.//Нефтехимия. 1968. Т. 8. № 2. С. 307—310.
325. Sato T., Sagami H., Iokkaichi U. Способ закалки газа пиролиза: Пат. 1945139 ФРГ, 1970, МКИ С 07 с 11/02.
326. Ohashi S., Arisaki K.//Hitachi Rev. 1978. V. 27. N 1. P. 1—3.
327. Joto K.//Chem. Econ. v. Eng. Rev. 1973. V. 5. N 11. P. 33—45.
328. Мол А.//Инженер-нефтяник. 1973. № 7—8. С. 53—57.
329. Van Echo L. A., Roach D. W., Hall A. M.//Am. Inst. Mech. Eng. Trans. 1967. V. 89. N 6. P. 31—35.
330. Goel A. P.//Chemical Age of India. 1969. V. 20. N 1. P. 73—82.
331. Steinkusch W.// Archiv Eisenhüttenwesen. 1976. Bd. 47. N 4. S. 241—246.
332. Steinkusch W.//Werkstoffe und Korrosion. 1979. Bd. 30. N 12. S. 837—845.
333. Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М.: Metallurgia. 1969.
334. Дьяков В. Г., Левтонова Н. М., Медведев Ю. С. Эксплуатация материалов в углеводородных средах печей пиролиза. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1983. 52 с.
335. Дьяков В. Г., Ческис Х. Н., Левтонова Н. М. Жаропрочные материалы для высокотемпературного оборудования. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1978. 93 с.
336. Smolen H.//Erdöl und Kohle. 1969. Bd. 22. N 9. S. 557—561.
337. Uemura I., Okamoto T., Takahashi N. e. a. Заявка 58-157894. Япония. 1983. МКИ с 10847/100.
338. Schley J. R., Bennett F. W.//Corrosion. 1967. V. 23. N 9. P. 276—287.
339. Wolfe L. H.//Material Performance. 1978. V. 17. N 4. P. 38—44.
340. Ческис Х. Н., Левтонова Н. М.//Эксплуатация, модернизация и ремонт оборудования. 1971. № 5. С. 16—18.
341. Gravenhorst M., Steinkusch W.//Archiv Eisenhüttenwesen. 1975. Bd. 46. N 6. S. 397—400.
342. Grabke H., Möller R., Schnaas A.//Werkstoffe und Korrosion. 1979. Bd. 30. N 11. S. 794—799.
343. Chambers L. E., Potter W. S.//Hydroc. Proc. 1974. V. 53. N 8. P. 99—103.
344. Chambers L. E., Potter W. S.//Hydroc. Proc. 1976. V. 55. N 6. P. 81—83.
345. Wenschhol D. E.//Hydroc. Proc. 1974. V. 53. N 3. P. 95—100.
346. Arisaki K., Tamai N.//Hitachi Hyoron. 1970. V. 52. N 2. P. 69—77.
347. Tabata K. Регулирование отложения кокса на внутренней поверхности реактора риформинга: Заявка 58-27787 Япония, 1983, МКИ С 10 G 9/16, С 01 В 3/24.
348. Konoki K. Пиролиз углеводородов в реакторе из огнеупорной стали: Заявка 57-141490 Япония, 1982, МКИ С 10 G 9/04, 9/16; С 23 с 9/02.
349. Konoki K. Трубы из огнеупорной нержавеющей стали для реактора пиролиза: Заявка 57-140643 Япония, 1982, МКИ В 01 г 19/00, 19/02; С 07 В 29/00.
350. Watanabe Y. Предотвращение отложения кокса при пиролизе углеводородов: Заявка 58-104988 Япония, 1983, МКИ С 10 G 9/16.
351. Watanabe Y. Предотвращение отложения кокса при пиролизе углеводородов: Заявка 58-104992 Япония, 1983, МКИ С 10 G 9/16.
352. Höhle M., Müller N. Изоляционное устройство высшей прочности: Пат. 4424889 США, 1983, НКИ 191—39, МКИ В 60 т 1/18.
353. Konoki K. Изготовление термостойких труб для реактора пиролиза углеводородов: Заявка 58-32688 Япония, 1983, МКИ С 10 G 9/20, С 10 G 9/16.
354. Шарихин В. В., Кириченко С. П., Печников А. С. и др. Газовая горелка: А. с. 954707 СССР, 1982, МКИ F 23 d 13/00.
355. Ротационная газовая горелка: Г. з. 1535256 Франция, 1968, МКИ F 23 d.

356. Алексеева А. В., Кузнецова Е. Е., Смирнова З. Е. и др. Аналитический контроль в производстве низших олефинов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. 64 с.
357. Welt T. // Oil & Gas J. 1980. V. 78. N 35. P. 90—100.
358. Oorschot B. P. G., Hesselman G. A. M., Wanden Berg W. A. // Oil & Gas J. 1983. V. 81. N 18. P. 194—196, 201—202.
359. Бабаш С. Е., Стариков В. Г., Мухина Т. Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1985. № 7. С. 28—31.
360. Лемаев Н. В., Трифонов С. В., Григорович Б. А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1985. № 7. С. 25—27.
361. Чеховский Р. А., Мухина Т. Н., Авдонин П. Ф. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1985. № 4. С. 17—19.
362. Трифонов С. В., Григорович Б. А., Митрофанов А. И. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1985. № 3. С. 21—23.
363. Мухина Т. Н., Фурер С. М., Харитонов Б. Е. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1980. № 4. С. 26—30.
364. Трифонов С. В., Мухитов И. Х., Митрофанов А. И. Способ очистки конвекционной части пиролизного мезелка: А. с. 1077919 СССР МКИ С 10 G 9/16.
365. Sliwka A. Способ термического декоксования холодильников для крекинга: Пат. 4420343 США, 1983, НКИ 134—22, 15, МКИ В 08 b 9/02.
366. Сиболд Дж. Дж. // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1980. № 3. С. 124—128.
367. Крикке Р. Х., Хобинг Д., Смит К. // Переработка углеводородов. 1976. № 8. С. 47—49.
368. Ашбах В. Г. // Переработка углеводородов. 1976. № 8. С. 49.
369. Yatazaki D., Hirata I., Morimoto T. // Mitsubishi Heavy Ind. Tech. Rev. 1981. V. 18. N 6. P. 117—122; там же, v. 19. N 2. P. 149—155.
370. Сологуб Ф. И., Левченко Д. Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1982. № 5. С. 12—15.
371. Миловидова Л. Н. // Хим. пром. за рубежом. М.: НИИТЭхим. 1978. № 183. С. 53—77.
372. Дьяков В. Г., Левтонова Н. М., Медведев Ю. С. Эксплуатация жаростойких материалов в топочной атмосфере нефтехимических производств. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. 43 с.
373. Moller G. E., Warren C. W. // Material Performance. 1981. V. 20. N 10. P. 27—37.
374. Паушкин Я. М., Лиакумович А. Г., Никифоров П. А. и др. Разработка и усовершенствование технологии химических производств. Стерлитамак: Башкир. респ. правл. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1969. С. 96—98.
375. Лысых О. В., Панова И. Ю., Паушкин Я. М. и др. // Газов. пром. 1969. № 11. С. 46—49.
376. Nowak S. // Sitzungsber Acad. Wiss. DDR, Nath.-Naturwiss.-Techn. 1980. Bd. 12. N 3. S. 3—27.
377. Мухина Т. Н., Черных С. П., Беренц А. Д. и др. Пиролиз углеводородного сырья в присутствии катализаторов. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1978. 72 с.
378. Адельсон С. В., Крейнина Г. П., Липкинд Б. А. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1980. № 4. С. 32—35.
379. Елизаров Ю. Г., Черчес Б. Х., Плевако Л. В. // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 1. С. 58—63.
380. Валитов Р. Б., Панченков Г. М., Прусенко Б. Е. // Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 14. С. 608—613.
381. Tomita T., Kitagawa M. // Chem. Ing. Techn. 1977. Bd. 49. N 6. S. 469.
382. Зульфугаров Э. Г., Шарифова Э. Б., Зейналова Ф. А. и др. // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 5. С. 641—645.
383. Мухина Т. Н., Меньщиков В. А., Барабанов Н. Л. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1977. Т. 22. № 1. С. 8—17.
384. Адельсон С. В., Никонов В. И., Крейнина Г. П. и др. // Хим. и технол. топлив и масел. 1980. № 7. С. 19—22.
385. Адельсон С. В., Лысых О. В., Паушкин Я. М. // Нефтехимия. 1975. Т. 15. № 6. С. 836—841.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Современное состояние производства и потребления низших олефинов	6
Основные этапы развития процесса пиролиза углеводородного сырья	6
Производство и потребление продуктов пиролиза	8
Сырьевая база производства низших олефинов	11
Глава 2. Научные основы процесса пиролиза углеводородов . .	13
Термодинамика пиролиза углеводородов	13
Механизм пиролиза углеводородов	15
Реакции свободных углеводородных радикалов	16
Кинетические параметры элементарных реакций	27
Математические модели кинетики пиролиза	29
Глава 3. Пиролиз различных видов сырья	41
Газообразное сырье	41
Бензиновые фракции	46
Тяжелые нефтяные фракции	51
Фракция C_4 и жидкие продукты пиролиза	58
Пиролиз на олефиновых установках, гибких по перерабатываемому сырью	66
Глава 4. Параметры процесса и их значение для оптимального ведения пиролиза	72
Влияние параметров пиролиза на жесткость и селективность процесса	72
Влияние параметров на коксообразование и отложение кокса при пиролизе углеводородного сырья	85
Глава 5. Конструктивное оформление блока пиролиза	95
Трубчатые печи	95
Реконструкция печей пиролиза	109
Расчет печей пиролиза	113
Закалочно-испарительные аппараты (ЗИА)	117
Расчет закалочно-испарительных аппаратов	133
Материальное оформление печей пиролиза	136
Глава 6. Эксплуатационные характеристики печных блоков крупнотоннажных этиленовых производств	142
Технологическая схема производства этилена	142
Технологическая схема и оборудование установки пиролиза . . .	145
Установка химической подготовки воды	151

Установка получения пара разбавления	152
Показатели работы печного блока	154
Пиролиз бензиновых фракций	157
Пиролиз широкой фракции легких углеводородов и сжиженных газов	163
Пиролиз этана	166
Расходные нормы сырья	168
Условия эксплуатации печных блоков	169
Надежность работы оборудования печного блока	174

Глава 7. Нетрадиционные методы пиролиза 179

Пиролиз в присутствии гетерогенных катализаторов	179
Пиролиз в присутствии гомогенных инициаторов	187
Пиролиз углеводородного сырья в расплавленных средах	191
Высокотемпературный пиролиз с газообразным теплоносителем	195
Термоконтактные процессы пиролиза	200

Глава 8. Экономика производства низших олефинов 204

Сырьевой фактор в формировании затрат	204
Стоимость-мощностной фактор	208
Фактор материалоемкости	209

Приложения 212

Библиографический список	224
------------------------------------	-----

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Современное состояние производства и потребления низших олефинов	6
Основные этапы развития процесса пиролиза углеводородного сырья	6
Производство и потребление продуктов пиролиза	8
Сырьевая база производства низших олефинов	11
Глава 2. Научные основы процесса пиролиза углеводородов . .	13
Термодинамика пиролиза углеводородов	13
Химизм пиролиза углеводородов	15
Реакции свободных углеводородных радикалов	16
Кинетические параметры элементарных реакций	27
Математические модели кинетики пиролиза	29
Глава 3. Пиролиз различных видов сырья	41
Газообразное сырье	41
Бензиновые фракции	46
Тяжелые нефтяные фракции	51
Фракция C_4 и жидкие продукты пиролиза	58
Пиролиз на олефиновых установках, гибких по перерабатываемому сырью	66
Глава 4. Параметры процесса и их значение для оптимального ведения пиролиза	72
Влияние параметров пиролиза на жесткость и селективность процесса	72
Влияние параметров на коксообразование и отложение кокса при пиролизе углеводородного сырья	85
Глава 5. Конструктивное оформление блока пиролиза	95
Трубчатые печи	95
Реконструкция печей пиролиза	109
Расчет печей пиролиза	113
Закально-испарительные аппараты (ЗИА)	117
Расчет закально-испарительных аппаратов	133
Материальное оформление печей пиролиза	136
Глава 6. Эксплуатационные характеристики печных блоков крупнотоннажных этиленовых производств	142
Технологическая схема производства этилена	142
Технологическая схема и оборудование установки пиролиза	145
Установка химической подготовки воды	151

Установка получения пара разбавления	152
Показатели работы печного блока	154
Пиролиз бензиновых фракций	157
Пиролиз широкой фракции легких углеводородов и сжиженных газов	163
Пиролиз этана	166
Расходные нормы сырья	168
Условия эксплуатации печных блоков	169
Надежность работы оборудования печного блока	174

Глава 7. Нетрадиционные методы пиролиза 179

Пиролиз в присутствии гетерогенных катализаторов 179

Пиролиз в присутствии гомогенных инициаторов 187

Пиролиз углеводородного сырья в расплавленных средах 191

Высокотемпературный пиролиз с газообразным теплоносителем 195

Термоконтактные процессы пиролиза 200

Глава 8. Экономика производства низших олефинов 204

Сырьевой фактор в формировании затрат 204

Стоимостно-мощностной фактор 208

Фактор материалоемкости 209

Приложения 212

Библиографический список 224

Производственное издание

Тамара Николаевна Мухина
Николай Леонидович Барабанов
Софрина Ефимовна Бабаш
Вадим Алексеевич Меньщиков
Геннадий Липанович Аврех

ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Редактор *И. А. Захарьянц*
Художник *Е. В. Бекетов*
Художественный редактор *В. И. Киселёва*
Технический редактор *Ю. А. Пантелеева*
Корректор *Н. А. Иванова*

ИБ № 1578

Сдано в наб. 15.10.86. Подп. в печ. 29.01.87. Т 07549. Формат
бумаги 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная.
Печать высокая. Усл. печ. л. 15,0. Усл. кр.-отт. 15,0. Уч.-изд.
л. 16,90. Тираж 1800 экз. Заказ № 599. Цена 1 р. 20 к.
Изд. № 2606.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Моск-
ва, Стромынка, 21, корп. 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Го-
сударственном комитете СССР по делам издательства, поли-
графии и книжной торговли.
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.