

На правах рукописи

ШЕИН ВАДИМ ПЕТРОВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОКОНТАКТНОГО
ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.17.07

“Химия и технология топлив и специальных продуктов”

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

УФА 2002

Работа выполнена на кафедре химико–технологических процессов Салаватского филиала Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор Ахметов Сафа Ахметович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Самойлов Наум Александрович
доктор химических наук,
профессор Хайрудинов Ильдар Рашитович

Ведущая организация Башкирский государственный университет

Защита состоится «___»_____ 2002 г. в _____ на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу:
450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан «___»_____ 2002 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

Абдульминев К.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. В настоящее время наиболее актуальными являются проблемы углубления переработки нефти, повышения и оптимизации качества и рационального применения нефтепродуктов. В связи с этим большое значение приобретают исследования и работы, направленные на увеличение выхода продуктов, получаемых из нефтяного сырья. Одним из таких продуктов является этилен, получаемый путем пиролиза нефтяного сырья. Кроме этилена, путем пиролиза получают в значительных количествах пропилен, бутилены, бутадие-ен, бензол, ксилолы и другие углеводороды. На основе перечисленных продуктов работают производства полиэтилена, полистирола, спиртов, уксусной кислоты, синтетических волокон, новых видов каучука и пластмасс, моющих веществ и жирозаменителей при получении смазочных материалов и многих других продук-тов.

Основным источником получения низших олефинов является гомогенный пиролиз в трубчатых печах. Данная технология используется уже продолжитель-ное время, и потенциал по ее усовершенствованию практически исчерпан. В связи с этим особый интерес представляет перспективный процесс пиролиза на гетеро-генных катализаторах и контактах, разработка которого была начата еще в конце 50-х годов. Сочетание хорошо технически отработанного метода пиролиза в трубчатых печах с применением катализатора или контакта позволяет без сущест-венных капитальных затрат повысить селективность процесса и увеличить выход целевых продуктов. В связи с этим подбор катализатора, способного обеспечить более высокий выход целевых продуктов, позволит более полно использовать сырьевые ресурсы.

Диссертационная работа выполнена на кафедре химико-технологических процессов в соответствии с межвузовской научно-технической программой Гос-комитета РФ по высшему образованию “Технология добычи, транспорта и углуб-лений переработки нефти, газа и конденсата” (приказ Министерства образования России № 865 от 03.04.98, указание №747-19 от 22.12.97).

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Исследование кинетических закономерностей процесса пиролиза индивидуальных углеводородов и прямогонной бензиновой фракции на катализаторах и контактах различных типов и разработка технологии получения низших олефинов с использованием в процессе пиролиза в трубчатых печах гетерогенного катализатора или контакта.

Задачи исследований:

- исследование пиролиза на различных катализаторах и контактах;
- разработка кинетической модели пиролиза;
- выявление кинетических закономерностей термоконтактного и каталитического пиролиза;
- разработка математической модели промышленного реактора пиролиза;
- определение оптимальных параметров пиролиза углеводородного сырья.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА:

- разработана усовершенствованная методика расчета равновесных концентраций продуктов пиролиза в зависимости от параметров процесса;
- разработана усовершенствованная вероятностно-статистическая кинетическая модель пиролиза;
- определены кинетические закономерности и энергетические характеристики (энергии активации, предэкспоненциальные множители) реакций разложения индивидуальных углеводородов и прямогонного бензина при пиролизе на катализаторе Ц-10 и контакте «горелая порода»;
- разработана усовершенствованная математическая модель реакционного змеевика печи пиролиза. На математической модели установлено влияние основных параметров процесса (температуры, времени контакта, степени разбавления сырья водяным паром) на выход целевых продуктов пиролиза;
- выданы рекомендации по выбору оптимальных параметров процесса термоконтактного пиролиза прямогонного бензина на «горелой породе» в трубчатых печах.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ. Разработана и внедрена на кафедре химико-технологических процессов Салаватского филиала УГНТУ усовершенствованная методика по исследованию пиролиза углеводородного сырья на импульсной и проточной лабораторной установке.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на Международной научно-технической конференции, посвященной 50-летию УГНТУ, "Проблемы топливно-энергетического комплекса России" (г.Уфа, 1998 г.), Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы» (г.Уфа, 2001 г.), Международной научной конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии» (Марушкинские чтения) (г.Уфа, 2001 г.) и научно-технических конференциях и семинарах в УГНТУ и филиалах.

ПУБЛИКАЦИИ. По материалам диссертации опубликовано 16 работ, издано методическое пособие.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ. Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, библиографического списка из 124 наименований. Работа изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 79 рисунков и 41 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

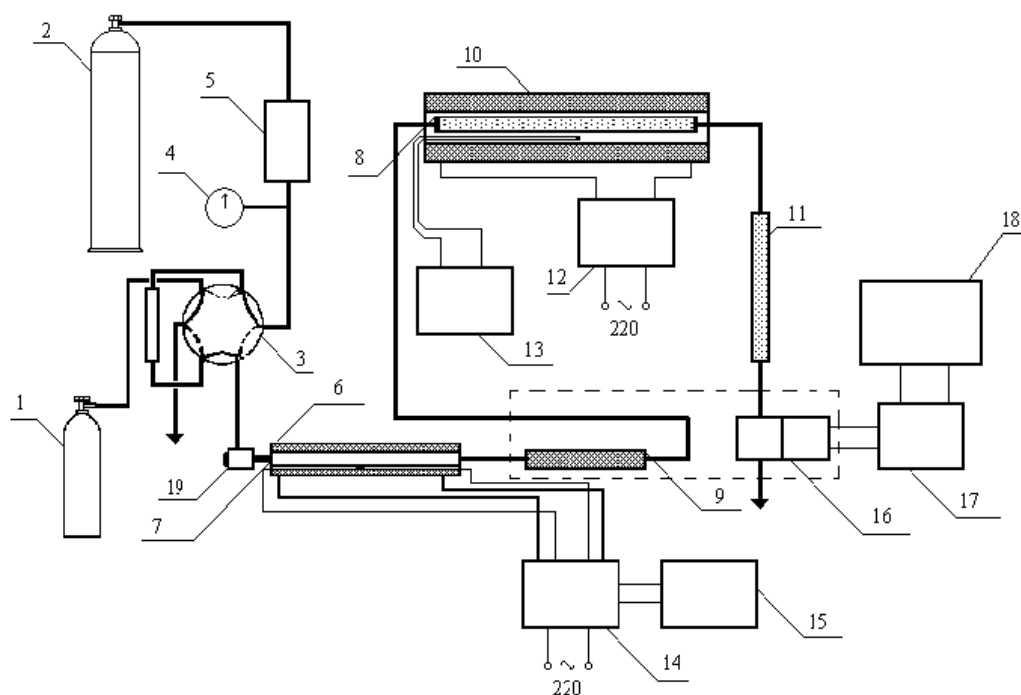
Первая глава диссертации посвящена обзору отечественных и зарубежных литературных источников по теме диссертации. Рассмотрены нетрадиционные методы пиролиза различного углеводородного сырья. Сделан обзор по используемым в процессе каталитического пиролиза катализаторам. Рассмотрено влияние типа катализатора на состав продуктов пиролиза. Отмечена перспективность термоконтактного и каталитического пиролиза как обеспечивающего более высокие выходы низших олефинов.

Анализ литературных данных показал, что, несмотря на значительное количество катализаторов пиролиза, кинетические закономерности реакций образования и разложения продуктов практически не изучены, а основной упор сделан

на поиск более активных катализаторов. Изучение кинетических закономерностей образования и распада продуктов реакций в зависимости от типа катализатора позволит более качественно подойти к проблеме подбора наиболее подходящего катализатора.

Во второй главе представлены методики пиролиза углеводородного сырья в импульсном и проточном режиме, а также методика расчета равновесных концентраций продуктов пиролиза. Кроме этого, дано описание используемых контактов, катализаторов и сырья.

На рисунке 1 представлена схема лабораторной импульсной установки.



- 1 - баллон с углеводородным газом; 2 - баллон с газом-носителем; 3 - кран-дозатор;
 4 - манометр; 5 - регулятор расхода; 6,10 - нагревательная печь; 7 - реактор;
 8 - комбустер; 9 - хроматографическая колонка; 11 - колонка с аскаритом;
 12 - ЛАТР; 13, 15, 18 - потенциометр КСП - 4; 14 – регулятор температуры ВРТ - 3;
 16 - детектор; 17 - блок управления детектором; 19 - испаритель

Рисунок 1 - Схема импульсной установки пиролиза углеводородов

На данной установке были проведены исследования по каталитическому и термоконтактному пиролизу. Условия проведения исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Условия проведения процесса пиролиза на импульсной установке

Параметры процесса	Металлический реактор	Кварцевый реактор
Температура, °С	540 – 900	600 – 900
Давление, МПа	0,15 – 0,25	0,10 – 0,20
Время контакта, с	1,5 – 3,1	4,0 – 6,0

Преимуществом данной установки является возможность проведения анализа продуктов на одном хроматографе, что, в сочетании с импульсным режимом, позволяет обеспечить высокую экспрессность эксперимента. Методика расчета выхода продуктов пиролиза приведена в диссертационной работе.

В данной главе также представлена установка и методика проведения пиролиза в проточном режиме. С использованием данной установки проведены исследования гомогенного и каталитического пиролиза при следующих основных параметрах: температура в реакторе 600 – 900 °С; разбавление сырья водяным паром в соотношении – от 1:0,66 до 1:3,3 масс.; время контакта от 0,1 до 5 с.

Во второй главе представлена усовершенствованная методика расчета равновесного состава продуктов пиролиза, основанная на минимизации энергии системы:

$$G = \sum_{i=1}^n m_i \mu_i, \quad (1)$$

где m_i – количество молей i -го компонента в системе; $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ – химический потенциал i -го компонента; n – число компонентов системы; a_i – активность i -го компонента.

Зельдович Я.Б. на основе условия (1) и используя условия сохранения числа атомов каждого элемента в ходе реакции, показал, что, хотя константы равновесия связаны с m_i нелинейно, существует только один набор равновесных величин m_i , имеющих физический смысл, т.е. единственность состояния равновесия. Таким образом, минимизируя уравнение (1), можно рассчитать равновесный состав системы. Исходными данными для расчетов являются состав исходного сырья, качественный состав получаемых продуктов, давление, температура.

В качестве исследуемых контактов и катализаторов использовались: горелая порода, промышленный катализатор каталитического крекинга Ц-10, катали-

затор Ц-10 промотированный хромом, катализатор Ц-10, промотированный железом. Горелая порода скапливается в отвалах обогатительных фабрик как отход обогащения бурых углей. В качестве сравнения проводились опыты на кварце (термоконтактный пиролиз) и пустом реакторе (гомогенный пиролиз).

В качестве сырья использовались индивидуальные углеводороды: пропан, пентан, гексан, гептан, октан, а также прямогонный бензин.

В третьей главе представлены: термодинамический анализ равновесного состава продуктов пиролиза; результаты экспериментального исследования в проточном и импульсном режимах; кинетическая модель и кинетические закономерности процесса пиролиза, а также проведен анализ данных, полученных с использованием данной модели.

В проточных режимах проведены исследования по гомогенному пиролизу гептана, а также пиролиз на кварце, горелой породе, катализаторах Ц-10, и Ц-10, промотированном хромом и железом, при разбавлении исходного сырья водяным паром и без разбавления.

Обработка полученных результатов пиролиза на кварце и горелой породе показала: применение кварца и горелой породы позволяет увеличить выход этилена, особенно в области высоких температур. В то же время применение кварца и горелой породы не приводит к кардинальному изменению состава газообразных продуктов пиролиза, по сравнению с гомогенным пиролизом. Это, по-видимому, связано с одинаковым радикально-цепным механизмом протекания процесса.

Обработка результатов по пиролизу на кислотных катализаторах показала, что все исследованные катализаторы дают схожее распределение продуктов по температуре. В области низких температур, независимо от наличия промотирующего металла и разбавления сырья водяным паром, преобладают углеводороды C_3 – C_4 , что указывает на протекание реакций по карбоний-ионному механизму. С ростом температуры происходит увеличение содержания в газе этилена и снижение концентрации пропилена (рисунок 2, 3), что указывает на изменение механизма распада с карбоний-ионного на радикально-цепной.

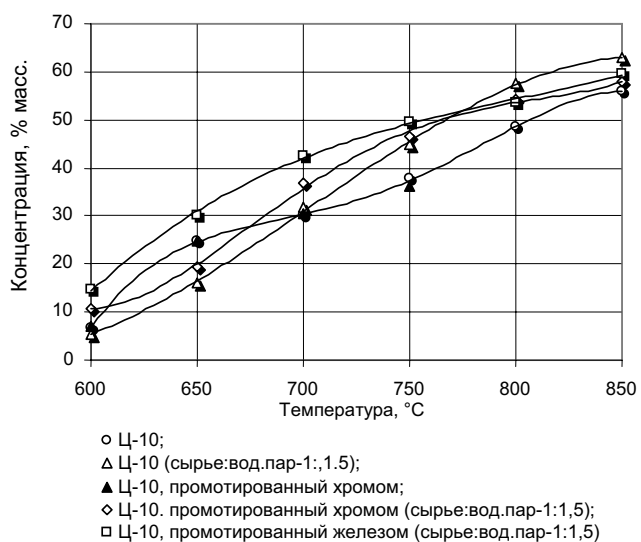


Рисунок 2 – Зависимость концентрации этилена в газе пиролиза от температуры

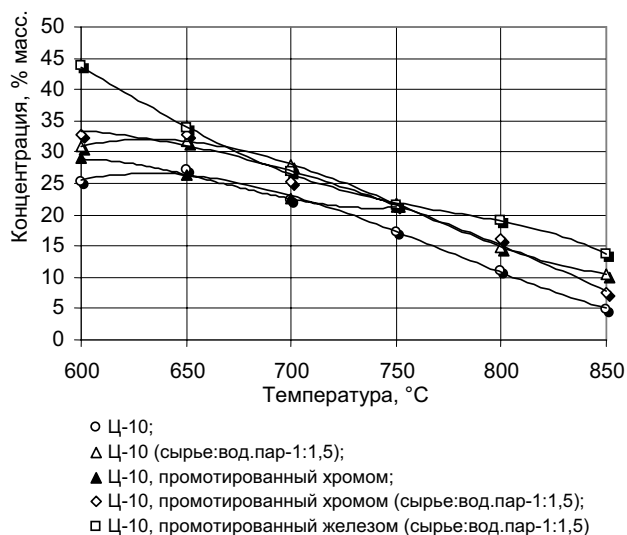


Рисунок 3 – Зависимость концентрации пропилена в газе пиролиза от температуры

Промотирование катализатора Ц-10 хромом не вызывает заметного изменения концентрации низших олефинов по сравнению с чистым катализатором Ц-10. Добавление железа, наоборот, увеличивает концентрацию этилена в области температур 600 – 700 °C и концентрацию пропилена при температуре 600 °C по сравнению с другими катализаторами (см. рисунок 3).

Таким образом, применение цеолитсодержащих катализаторов позволяет изменить состав газа в области низких температур, однако не приводит к значительному изменению выхода продуктов при данных температурах ввиду невысокой конверсии исходного сырья.

На основании данных, полученных в результате исследований, предложена кинетическая модель и выявлены кинетические закономерности процесса пиролиза. Составление кинетической модели, основанной на истинном механизме радикально – цепных реакций, весьма сложно даже для термического пиролиза, не говоря уже о термоконтактном и каталитическом пиролизе, где значительную роль играют процессы, связанные с поверхностью катализатора (внешняя и внутренняя диффузия). В связи с этим во многих работах, связанных с составлением кинетических моделей, для обработки экспериментальных данных предлагается использовать вероятно – статистические методы. На основании данного метода содержание *i*-го компонента в системе определялось по формуле

$$C_i = C_{\max} \cdot \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^{\chi} e^{-\frac{(\chi-\bar{\chi}_1)^2}{2\sigma^2}} d\chi \cdot \left(1 - \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^{\chi} e^{-\frac{(\chi-\bar{\chi}_2)^2}{2\sigma^2}} d\chi \right), \quad (2)$$

где C_{\max} - максимальное термодинамически возможное содержание i -го компонента в системе; $\bar{\chi}_1$, $\bar{\chi}_2$ и σ - параметры нормального закона распределения.

Значение σ характеризует интенсивность роста выхода олефина в зависимости от значения χ . Значения $\bar{\chi}_1$ и $\bar{\chi}_2$ характеризуют значения χ , при которых наблюдается максимальная скорость образования и разложения олефина. Кроме этого, значение $\bar{\chi}_1$ является косвенной характеристикой селективности по выходу данного олефина. Константа скорости разложения сырья определяется по уравнению Аррениуса. Значение C_{\max} рассчитывалось по предложенной во второй главе методике.

Установлено, что изменение равновесного выхода в данном случае может быть описано с помощью нормального закона распределения Гаусса:

$$C_{\max} = k \cdot \left(1 - \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^x e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \right), \quad (3)$$

где k – коэффициент; σ - стандартное отклонение распределения (дисперсия); μ – среднее арифметическое распределение, вычисляемое по формуле

$$\mu = A_1 \ln \frac{P_c}{1 + A_2 P_c} + A_3, \quad (4)$$

где A_1 , A_2 , A_3 – постоянные коэффициенты; P_c – парциальное давление исходного сырья, МПа; $x = \frac{1000}{T}$; T – температура, К.

Значения коэффициентов для расчета равновесного выхода приведены в диссертационной работе. Полученные зависимости справедливы в диапазоне температур 500 – 950 °С, при разбавлении от 0 до 100 моль разбавителя на 1 моль сырья и давления в системе от 0,01 до 0,3 МПа.

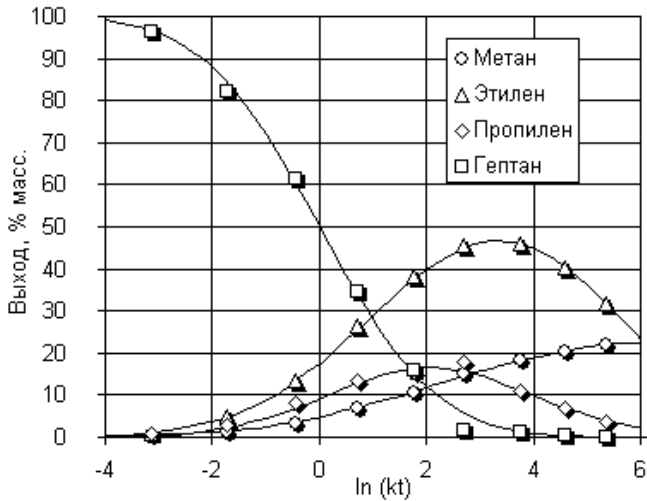


Рисунок 4– Зависимость выхода основных продуктов при пиролизе на кварце от фактора жесткости

Как видно из рисунка 4, предлагаемая кинетическая модель хорошо согласуется с экспериментальными данными. Точки на графике соответствуют экспериментальным данным, а сплошные – линии расчетным значениям, полученным по модели.

Параметры уравнения Аррениуса для исследованных катализаторов приведены в таблице 2.

При анализе кинетических параметров установлено, что разбавление водяным паром приводит к росту кажущейся энергии активации для всех катализаторов и контактов, независимо от их типа (таблица 2). При этом катализаторы кислотного типа имеют более низкую кажущуюся энергию активации по сравнению с кварцем и горелой породой, что подтверждается литературными данными, согласно которым кислотные катализаторы активны в области относительно низких температур.

Таблица 2 - Параметры уравнения Аррениуса для н-гептана

Катализатор, контакт	$\ln(k_0)$	E , кДж/моль
Пустой реактор (разбавление водяным паром 1:1,5)	27	210
Кварц	23	200
Кварц (разбавление водяным паром 1:1,5)	33	266
Горелая порода	25	209
Горелая порода (разбавление водяным паром 1:0,66)	35	280
Горелая порода (разбавление водяным паром 1:1,5)	39	314
Горелая порода (разбавление водяным паром 1:3,3)	42	344
Горелая порода (10%, разбавление водяным паром 1:1,5)	25	193
Ц-10	21	167
Ц-10 (разбавление водяным паром 1:1,5)	26	203
Ц-10, промотированный Cr	16	139
Ц-10, промотированный Cr (разбавление водяным паром 1:1,5)	30	232
Ц-10, промотированный Fe (разбавление водяным паром 1:1,5)	32	255

Установлено, что зависимость кажущейся энергии активации от парциального давления носит логарифмический характер, например, для пиролиза гептана на горелой породе она опишется уравнением

$$E = -48,313 \ln(P_c + 1) + 432,52, \quad (5)$$

где E – кажущаяся энергия активации; P_c – парциальное давление сырья.

Также установлена компенсационная зависимость предэкспоненциального множителя от кажущейся энергии активации, которая позволяет определить константу скорости разложения гептана в следующем виде:

$$k = 0,3566 \cdot e^{\left(\frac{1}{947} - \frac{1}{T}\right) \frac{48,313 \ln \frac{P_c+1}{7726,8}}{R}}, \quad (6)$$

где k – константа скорости разложения гептана; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Параметры уравнения (2) для целевых продуктов пиролиза приведены в диссертации. Установлено, что параметры σ , $\bar{\chi}_1$ и $\bar{\chi}_2$ для пропилена и бутиленов постоянны для определенного катализатора или контакта и не зависят от степени разбавления сырья водяным паром. Таким образом, выход пропилена и бутиленов определяется скоростью разложения исходного углеводорода и максимально возможным термодинамическим выходом данного олефина. Установлено, что значение σ также не зависит от числа углеродных атомов в образующемся олефине, т.е. интенсивность роста выхода для низших олефинов одинакова.

Значение $\bar{\chi}_2$ для этилена увеличивается с ростом степени разбавления сырья. Так, например, для пиролиза на горелой породе зависимость значений $\bar{\chi}_2$ от парциального давления сырья носит логарифмический характер и описывается уравнением

$$\bar{\chi}_2 = -0,861 \ln(P_i + 7) + 8,641. \quad (7)$$

Сравнение кинетических параметров на различных катализаторах показывает, что для гомогенного пиролиза, кварца и горелой породы параметры σ , $\bar{\chi}_1$ и $\bar{\chi}_2$ близки, что указывает на одинаковый механизм протекания реакций пиролиза. При анализе значений $\bar{\chi}_1$ установлено, что наибольшая скорость образования этилена достигается, когда используются кварц, горелая порода и пустой реактор, а пропилена и бутиленов – при использовании кислотных катализаторов.

Значение $\bar{\chi}_2$ для этилена при пиролизе на горелой породе увеличивается с увеличением степени разбавления водяным паром, следовательно, можно предположить, что водяной пар препятствует протеканию вторичных реакций, что способствует повышению выхода этилена. Зависимость значений $\bar{\chi}_2$ от парциального давления сырья носит логарифмический характер и описывается уравнением:

$$\bar{\chi}_2 = -0,861 \ln(P_i + 7) + 8,641. \quad (8)$$

Полученные кинетические зависимости позволяют оценить и прогнозировать выход целевых продуктов пиролиза в зависимости от основных параметров процесса. Установлено, что наибольшее влияние на выходы низших олефинов оказывают степень разбавления сырья водяным паром и тип катализатора.

На рисунках 5 и 6 приведены выходы этилена пиролиза гептана в зависимости от степени разбавления водяным паром при использовании горелой породы и катализатора Ц-10, рассчитанные с использованием предложенной кинетической модели и найденных кинетических параметров.

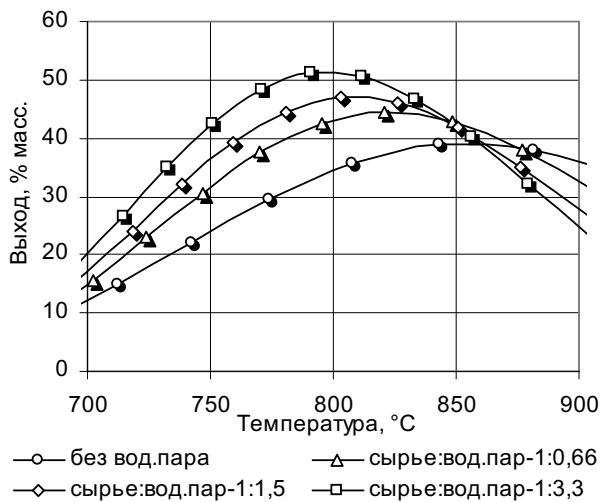


Рисунок 5 – Выход этилена при пиролизе на горелой породе в зависимости от степени разбавления сырья водяным паром при времени контакта 0,5 с

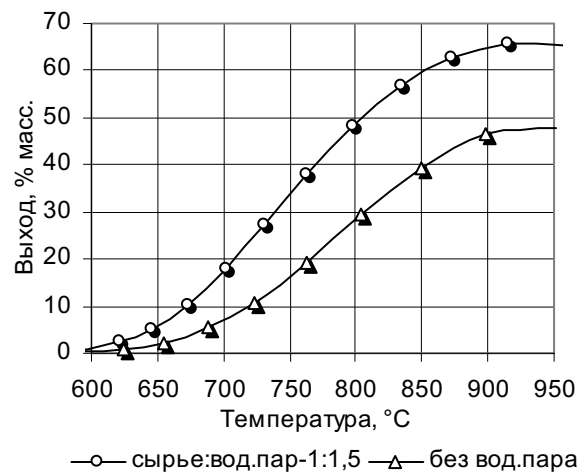


Рисунок 6 – Выход этилена при пиролизе на Ц-10 в зависимости от степени разбавления сырья водяным паром при времени контакта 0,5 с

Как видно из рисунков, независимо от типа применяемого катализатора происходит увеличение выхода этилена при увеличении степени разбавления сырья водяным паром. При использовании *горелой породы* наряду с увеличением выхода этилена происходит смещение максимального выхода в область более низких температур. При использовании *катализатора Ц-10* разбавление сырья

водяным паром также приводит к увеличению выхода этилена, однако смещение максимума выхода в область более низких температур не наблюдается.

На рисунках 7 и 8 представлены графики выходов этилена и пропилена и при гомогенном пиролизе, пиролизе на горелой породе и катализаторе Ц-10. полученные с использованием предложенной кинетической модели и найденных кинетических параметров.

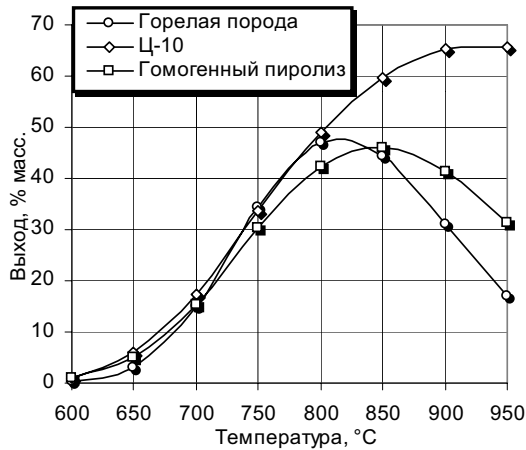


Рисунок 7 – Выход этилена при пиролизе гептана на различных катализаторах (разбавление водяным паром 1:1,5 масс.) при времени контакта 0,5 с

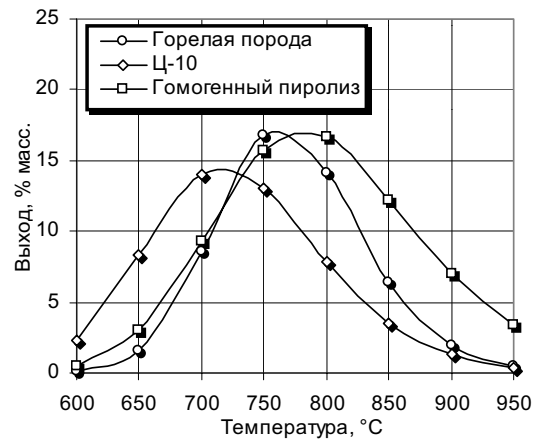


Рисунок 8 – Выход пропилена при пиролизе гептана на различных катализаторах (разбавление водяным паром 1:1,5 масс.) при времени контакта 0,5 с

Из рисунка 7 видно, что в области низких температур тип и наличие катализатора не оказывают существенного влияния на *выход этилена*. В области температур 750 – 800 °C наличие катализатора приводит к увеличению выхода этилена по сравнению с гомогенным пиролизом. При дальнейшем росте температуры на выход этилена оказывает влияние тип катализатора. При использовании катализатора кислотного типа Ц-10 происходит дальнейший рост выхода этилена, а при использовании горелой породы – падение. При пиролизе на горелой породе происходит более интенсивное падение выхода этилена, чем при гомогенном пиролизе.

Выход пропилена в значительной степени зависит от типа применяемого катализатора (см. рисунок 8). В области умеренных температур (600 – 700 °C) применение кислотного катализатора позволяет увеличить выход пропилена по сравнению с гомогенным и термодиффузионным пиролизом на горелой породе. Это связано с протеканием реакций на кислотном катализаторе по карбоний – ионно-

му механизму. В области высоких температур наибольшие выходы пропилена получены при гомогенном пиролизе.

Таким образом, получение наибольшего выхода этилена независимо от типа применяемого катализатора и контакта требует увеличения температуры и снижения времени контакта. Однако применение катализатора или контакта позволяет увеличить максимальный выход этилена по сравнению с гомогенным пиролизом при проведении процесса при одинаковой температуре и оптимальном времени контакта.

В главе также приведены результаты пиролиза индивидуальных *n*-алканов в импульсном режиме. Математической обработкой полученных значений установлено, что пиролиз в импульсном режиме аналогичен пиролизу на проточной установке при разбавлении инертным разбавителем.

Наличие дополнительной поверхности, вероятно, инициирует более ранний обрыв цепи радикально-цепного механизма, что приводит к уменьшению длины цепи и смещению радикально-цепного механизма в сторону радикального. Влияние поверхности наблюдается и в проточном режиме. Так, увеличение степени заполнения реактора горелой породой (с 10 до 100%), при прочих одинаковых условиях, также приводит к росту кажущейся энергии активации (с 193 до 314 кДж/моль). Такой же характер изменения кажущейся энергии активации наблюдается и при переходе с гомогенного пиролиза к термоконтakтному пиролизу на кварце – энергия активации увеличивается с 210 до 266 кДж/моль (см. таблицу 2).

Обработка экспериментальных данных показала, что кажущаяся энергия активации разложения исходного *n*-алкана практически не зависит от его длины, а изменение значения k_0 экспоненциально зависит от мольного соотношения С:Н в исходной молекуле *n*-алкана. Данная зависимость описывается уравнением

$$k_0 = 9.865 \cdot 10^6 e^{49,56x} . \quad (9)$$

Также установлена линейная зависимость кинетических параметров (σ , $\bar{\chi}_1$ и $\bar{\chi}_2$) от мольного соотношения С:Н в молекуле исходного *n*-алкана.

На рисунках 9 и 10 показаны зависимости изменения содержания непревращенного сырья и этилена в продуктах пиролиза от температуры, рассчитанные по разработанной модели.

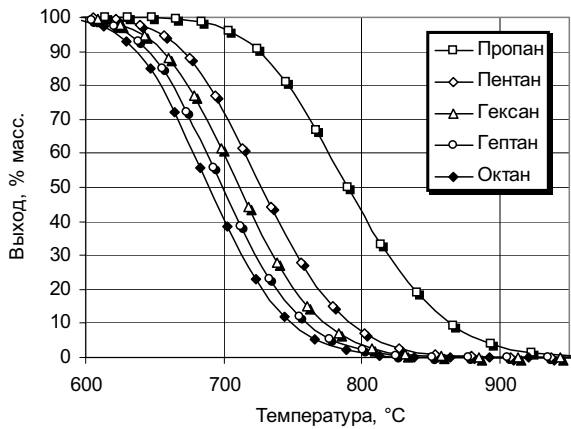


Рисунок 9 – Содержание непревращенного сырья в продуктах пиролиза при времени контакта 0,5с

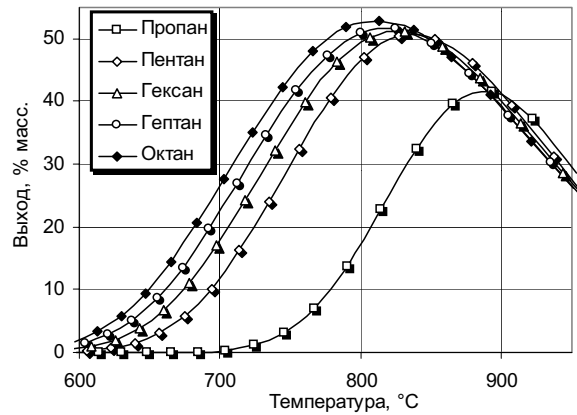


Рисунок 10 – Содержание этилена в продуктах пиролиза при времени контакта 0,5с

Как видно из рисунка 9, с увеличением длины *n*-алкана увеличивается скорость разложения и при одинаковой температуре наиболее устойчивым является пропан, а наименее – октан. Установлено, что при переходе от пропана к октану происходит смещение *максимального выхода этилена* в область более низких температур, при этом происходит увеличение значения максимального выхода этилена. Однако уменьшение содержания этилена с ростом температуры в продуктах пиролиза происходит по одной общей кривой, независимо от длины цепи *n*-алкана используемого, в качестве сырья (см. рисунок 10).

Таким образом, было установлено, что повышение длины цепи *n*-алкана способствует увеличению максимального выхода этилена и пропилена.

В четвертой главе представлены результаты исследований по пиролизу прямогонного бензина на проточной установке. Опыты проводились с пустым реактором, на кварце, горелой породе с полным и частичным (10% объема реактора) заполнением и на катализаторе Ц-10.

Установлено, что при пиролизе прямогонного бензина, происходит снижение концентрации этилена и рост концентрации пропилена и бутенов – при уменьшении степени газообразования. Перераспределение в выходе газообразных продуктов связано с наличием в бензине, помимо *n*-алканов также изо-алканов и алкил-циклогексанов, которые в условиях пиролиза более склонны к образованию

бутиленов и пропилена. Снижение газообразования, вероятно, связано с наличием в прямогонном бензине ароматических углеводородов, которые устойчивы к реакциям распада.

Полученные результаты показали, что пиролиз прямогонного бензина протекает с меньшей кажущейся энергией активации, чем пиролиз н-гептана, несмотря на их близкий элементный состав, для всех рассмотренных катализаторов (см. таблицы 2 и 3).

Таблица 3 - Параметры уравнения Аррениуса для бензина

Катализатор, контакт	Ln(k ₀)	E, кДж/моль
Пустой реактор	24	202
Кварц	20	166
Горелая порода	22	182
Горелая порода (заполнение реактора 10 %)	22	175
Ц-10	12	97

Сравнение значений кинетических параметров этилена на различных катализаторах показало, что, как и при пиролизе н-гептана, для пустого реактора, кварца и горелой породы параметры σ , $\bar{\chi}_1$ и $\bar{\chi}_2$ близки, что указывает на одинаковый механизм протекания реакций пиролиза. Оценка полученных результатов также показала: значения σ для этилена, как при пиролизе н-гептана, так и при пиролизе прямогонного бензина, являются близкими, что указывает на слабо выраженную зависимость данного параметра от состава сырья.

В таблицах 4 и 5 представлены выходы этилена и пропилена при гомогенном пиролизе, пиролизе на кварце, горелой породе и катализаторе Ц-10, полученные с использованием предложенной кинетической модели и найденных кинетических параметров.

Из таблицы 4 видно, что в области температур от 700 до 800 °С наибольший выход этилена получен на катализаторе Ц-10. При температуре 850 °С максимальный выход может быть получен при использовании кварца. Применение горелой породы при полном и частичном заполнении реактора также позволяет увеличить выход этилена во всем рассмотренном диапазоне температур (700 – 850 °С) по сравнению с гомогенным пиролизом.

Таблица 4 – Выход этилена при пиролизе прямогонного бензина (время контакта 0,5 с)

Контакт или катализатор	Выход этилена, % масс., при температуре			
	700 °С	750 °С	800 °С	850 °С
Гомогенный пиролиз	6,00	14,45	23,35	27,50
Горелая порода	5,41	13,44	24,37	34,59
Горелая порода (10 %)	8,40	17,72	27,58	33,80
Кварц	5,57	13,59	24,66	35,60
Ц-10	12,55	22,05	30,50	35,05

Таблица 5 – Выход пропилена при пиролизе прямогонного бензина (время контакта 0,5 с)

Контакт или катализатор	Выход пропилена, % масс., при температуре			
	700 °С	750 °С	800 °С	850 °С
Гомогенный пиролиз	5,03	11,66	13,55	9,29
Горелая порода	5,97	11,30	15,04	15,19
Горелая порода (10 %)	8,86	14,57	15,51	11,89
Кварц	5,87	10,32	13,51	14,06
Ц-10	9,79	11,57	12,40	12,35

Максимальный выход пропилена при одинаковом времени контакта в значительной степени зависит от типа применяемого катализатора и температуры. Так, при температуре 700 °С предпочтительно применение горелой породы с частичным заполнением реактора и катализатора Ц-10 (см. таблицу 5). В области температур 750 – 800 °С наибольший выход пропилена обеспечивает пиролиз на горелой породе с частичным заполнением катализатора. При дальнейшем повышении температуры (до 850 °С) целесообразно применение горелой породы с максимальным заполнением реактора и кварца. Среди исследованных образцов, с учетом возможности технической реализации, нами предлагается пиролиз на горелой породе при заполнении реакционного объема на 10 %.

В пятой главе представлена математическая модель реакционного змеевика печи и произведено моделирование реакционного змеевика. На разработанной модели выявлено влияние основных параметров работы печи. На рисунках 11 и 12 показаны выходы целевых продуктов пиролиза при различной температуре на выходе из печи в зависимости от расхода сырья. Расчеты проводились при следующих постоянных параметрах: разбавление сырья водяным паром – 50% масс.; температура потока на входе в камеру радиации – 500 °С; коэффициент избытка воздуха печи – 1,4.

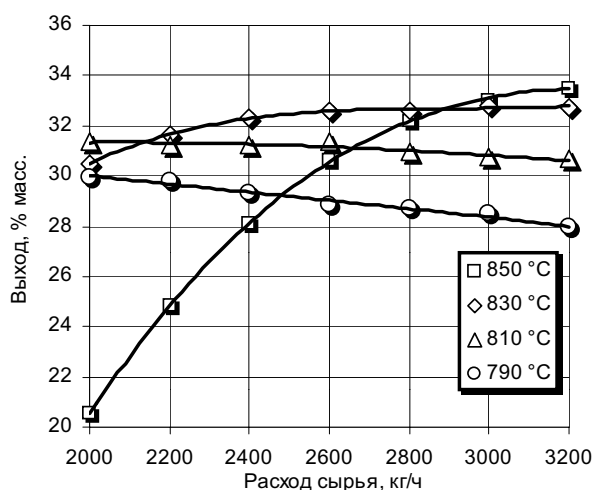


Рисунок 11 – Зависимость выхода этилена от расхода сырья при различной температуре на выходе из печи

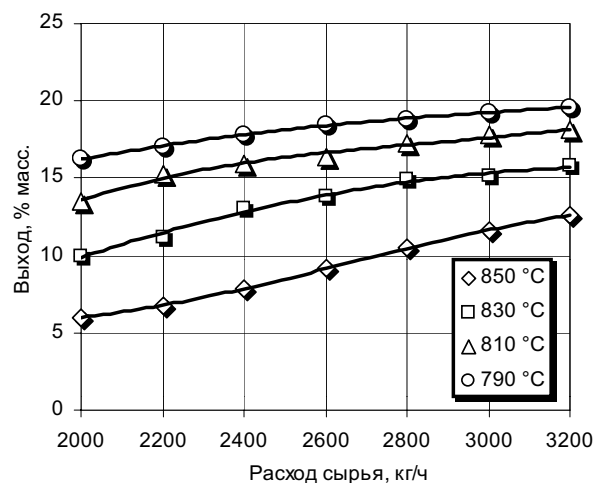


Рисунок 12 – Зависимость выхода пропилена от расхода сырья при различной температуре на выходе из печи

Как видно из рисунка 11, выход этилена в значительной степени зависит как от расхода сырья, так и от температуры на выходе из печи. Также установлено, что рост температуры на выходе из печи и увеличение расхода сырья приводит практически к линейному повышению температуры перевала и расхода топлива в печь.

Таким образом, для повышения выхода этилена необходимо уменьшение времени контакта, которое может быть достигнуто увеличением расхода сырья и водяного пара и ростом температуры на выходе из печи, на что указывается и в других работах [2]. Для печей SRT-1 наиболее приемлемой температурой является 830 °C. При такой температуре, как видно из рисунка 11, наиболее оптимальным является расход сырья в диапазоне 2600 – 2800 кг/ч на один поток, что соответствует нагрузке на печь 10 – 11 т/ч.

Анализ математической модели и промышленных данных показали, что наиболее оптимальными параметрами работы печи являются следующие: расход сырья на один поток – 2800 кг/ч; температура на выходе из печи 830 °C; разбавления сырья водяным паром 50 % масс. В таблице 6 представлены результаты, полученные по модели для гомогенного и термоконтактного пиролиза в одинаковых условиях.

Таблица 6 – Результаты гомогенного и термоконтактного пиролиза, рассчитанные по модели

Наименование показателя	Гомогенный пиролиз	Термоконтактный пиролиз на горелой породе	
Расход бензина, т/ч	11,2	11,2	11,2
Расход водяного пара, т/ч	5,6	5,6	5,6
Температура, °С:			
на выходе из змеевика	830	830	790
на переходе из конвекции в радиацию	500	500	500
дымовых газов на перевале печи	997	992	983
Расход топливного газа, т/ч	1,49	1,49	1,40
Выходы, % масс.:			
этилена	25	33	29
пропилена	18	15	19
бутиленов	8	2	5

Как видно из таблицы, применение горелой породы позволяет увеличить выход этилена на 8% масс., однако при этом происходит снижение выхода пропилена на 3% масс. и бутиленов – на 6% масс. Снижение температуры на выходе из печи до 790 °С позволяет увеличить как выход пропилена, так и выход бутиленов при незначительном снижении выхода этилена (см. таблицу 6). Таким образом, применение горелой породы позволяет значительно увеличить выход этилена при одинаковых условиях проведения процесса с гомогенным пиролизом либо получить сопоставимые выходы при более мягких условиях проведения процесса, что может благоприятно сказаться на условиях работы печи пиролиза.

Также в данной главе представлено обоснование и предложена реконструкция печного блока производственного комплекса ЭП-300. Проведенный расчет технико-экономических показателей свидетельствует об экономической эффективности предлагаемой реконструкции.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1 Впервые проведены экспериментальные исследования процесса пиролиза на «горелой породе» - отходе обогащения бурых углей с использованием различных видов углеводородного сырья:

- установлено, что при пиролизе н-гептана и прямогонного бензина содержание этилена на 5 – 10% масс. выше, чем при гомогенном пиролизе;

- выявлено, что увеличение степени разбавления сырья водяным паром способствует увеличению концентрации этилена в пирогазе на 5 – 20% масс.;

- показано, что применение горелой породы при полном и частичном заполнении реакционной зоны способствует росту выхода этилена при пиролизе н-гептана и прямогонного бензина по сравнению с гомогенным пиролизом на 5 – 10% масс.

2 Впервые проведены экспериментальные исследования процесса пиролиза на промышленном катализаторе каталитического крекинга Ц-10 с использованием различных видов углеводородного сырья:

- установлено, что при пиролизе н-гептана и прямогонного бензина в области температур 600 – 750 °С содержание пропилена в пирогазе возрастает на 10 – 15% масс. по сравнению с гомогенным пиролизом;

- выявлено, что при пиролизе н-гептана в области температур 750 – 850 °С содержание этилена в пирогазе на 5 – 7% масс. выше по сравнению с гомогенным пиролизом;

- показано, что разбавление сырья водяным паром способствует росту концентрации этилена и пропилена в пирогазе и увеличению степени газообразования;

- установлено, что промотирование катализатора Ц-10 железом способствует росту концентрации пропилена и бутиленов по сравнению с пиролизом на катализаторе Ц-10 при температуре 600 °С на 7 и 13% масс. соответственно;

- выявлено, что промотирование катализатора Ц-10 железом способствует росту концентрации этилена в области температур 600 – 750 °С на 5 – 12% масс. по сравнению с пиролизом на катализаторе Ц-10.

3 Разработана и реализована на ЭВМ усовершенствованная вероятностно-статистическая кинетическая модель пиролиза. Проведены исследования кинетики пиролиза различных видов углеводородного сырья. Определены кинетические параметры и найдены кинетические закономерности процесса пиролиза для различных контактов и катализаторов.

4 На основе разработанной усовершенствованной кинетической модели проведено математическое моделирование реакционного змеевика печи пиролиза на контакте «горелая порода». На математической модели установлено влияние основных параметров на процесс пиролиза.

5 На математической модели выявлено, что применение горелой породы при частичном заполнении реакционной зоны позволяет увеличить выход этилена на 6% масс. по сравнению с гомогенным пиролизом при оптимальных условиях проведения процесса.

6 Показана возможность реконструкции печей пиролиза комплекса ЭП-300 путем частичного заполнения реакционного змеевика горелой породой. Установлено, что данная реконструкция позволит увеличить прибыль на 376 835 тыс.руб.

Основные положения диссертации изложены в публикациях:

1 Шеин В.П., Баширов Р.Ф., Хамидуллина А.Н. и др. Импульсный метод исследования термокаталитического разложения углеводородов // Тезисы докладов XX межвузовской научно–технической конференции студентов, аспирантов и преподавателей, посвященной 50–летию УГНТУ и г.Салавату. –Уфа, 1998. – С.45.

2 Шеин В.П., Баширова Г.М., Муртазин Ф.Р. // Тезисы докладов XX межвузовской научно–технической конференции студентов, аспирантов и преподавателей, посвященной 50–летию УГНТУ и г.Салавату. –Уфа, 1998. – С.50.

3 Шеин В.П., Муртазин Ф.Р., Ахметов С.А. и др. Импульсный метод изучения кинетики пиролиза индивидуальных углеводородов // Методы кибернетики химико-технологических процессов: Тез. докл. V Междунар. науч. конф. – Уфа, 1999. – С.151.

4 Муртазин Ф.Р., Ахметов С.А., Жирнов Б.С., Баширов Р.Ф., Шеин В.П. Вероятностно-статистическая математическая модель пиролиза углеводородов // Методы кибернетики химико-технологических процессов: Тез. докл. V Междунар. науч. конф. – Уфа, 1999. – С.154.

5 Баширов Р.Ф., Муртазин Ф.Р., Жирнов Б.С., Шеин В.П. Каталитический пиролиз бензина на микросферическом катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия с отечественными технологиями в XXI век: Материалы II конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа, 2000. – С.128.

6 Шеин В.П., Муртазин Ф.Р., Жирнов Б.С. и др. Каталитический пиролиз гептана // Нефтепереработка и нефтехимия с отечественными технологиями в XXI век: Материалы II конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа, 2000. – С.129.

7 Шеин В.П., Муртазин Ф.Р., Жирнов Б.С. и др. Хроматографический метод анализа продуктов пиролиза углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия с отечественными технологиями в XXI век: Материалы II конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа, 2000. – С.130.

8 Шеин В.П., Муртазин Ф.Р., Ахметов С.А. Термоконтатный пиролиз гептана на горелой породе // Нефтегазопереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы: Тез. докл. Междунар. науч.–практ. конф. – Уфа, 2001. – С.164.

9 Муртазин Ф.Р., Шеин В.П., Ахметов С.А. Вероятностно-статистическая кинетическая модель пиролиза индивидуальных углеводородов // Нефтегазопереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы: Тез. докл. Междунар. науч.–практ. конф. – Уфа, 2001. – С.230.

10 Баширов Р.Ф., Муртазин Ф.Р., Шеин В.П. и др. Пиролиз бензина на микросферическом катализаторе // Труды Стерлитамакского филиала АН РБ. Сер. Химия и химические технологии. – Уфа, 2001. – Вып.2. – С.17.

11 Шеин В.П., Муртазин Ф.Р., Баширов Р.Ф. и др. Импульсный и проточный методы исследования термического и каталитического пиролиза // Труды Стерлитамакского филиала АН РБ. Сер. Химия и химические технологии. – Уфа, 2001. – Вып.2. – С.151.

12 Муртазин Ф.Р., Баширов Р.Ф., Шеин В.П. и др. Методы исследования реакций термолиза углеводородного сырья: Учеб.-метод. пособие к выполнению учебно-исследовательской работы студентов специальности 24.05. – Уфа, 2001. – 24 с.

13 Шеин В.П., Ахметов С.А., Муртазин Ф.Р. и др. Исследование влияния катализатора и разбавления сырья водяным паром на пиролиз н-гептана // Нефть и газ – 2001: проблемы добычи, транспорта и переработки: Межвуз. сб. науч. тр. – Уфа, 2001. – С.354.

14 Шеин В.П., Муртазин Ф.Р. Влияние парциального давления сырья на кинетические параметры пиролиза // Нефть и газ – 2001: проблемы добычи, транспорта и переработки: Межвуз. сб. науч. тр. – Уфа, 2001. – С.361.

15 Шеин В.П. Каталитический пиролиз прямогонного бензина // Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения): Тез. докл. II Междунар. науч. конф. – Уфа, 2001. – С.124.

16 Шеин В.П., Муртазин Ф.Р., Ахметов С.А. и др. Математическое описание равновесных концентраций продуктов пиролиза // Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения): Тез. докл. II Междунар. науч. конф. – Уфа, 2001. – С.125.