

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

(код и наименование направления подготовки / специальности)

«Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов»

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: Оптимизация технологии пиролиза углеводородного сырья

Обучающийся

И.И. Каримов

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.б.н. Т.М. Гребенкина

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023



Росдистант

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ ДИСТАНЦИОННО

Аннотация

Данная выпускная квалификационная работа изложена на 69 страницах, содержит 18 таблиц и 6 рисунков. Состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы, включающего 21 источников, в том числе 9 иностранных.

Целью работы является исследование оптимальных каталитических систем процесса пиролиза углеводородного сырья.

В теоретической части представлены виды сырья, применяемые в процессе пиролиза, промышленные способы производства углеводородного сырья, рассмотрены механизмы каталитического пиролиза.

В технологической части проведен анализ существующей технологии пиролиза углеводородного сырья. Предложен вариант модернизации схемы с целью улучшения качества целевого продукта.

В третьей части приведены расчеты процесса горения, тепловой нагрузки печи и ее КПД, поверхность нагрева реакционного змеевика и определено время пребывания парогазовой смеси в нем.

Содержание

Введение	4
1. Теоретическая часть	5
1.1 Основные виды сырья, применяемые в процессе пиролиза углеводородного сырья	5
1.2.1 Промышленные способы производства углеводородного сырья пиролизом	7
1.2.2 Каталитический пиролиз углеводородного сырья	7
1.2.3 Побочные продукты пиролиза углеводородного сырья	12
1.2.4 Механизм каталитического пиролиза	20
2 Технологическая часть	27
2.1 Выбор и обоснование технологии пиролиза углеводородного сырья	27
2.2 Описание технологии пиролиза углеводородного сырья	27
2.3 Результаты исследований катализаторов и их обработка	32
2.3.1 Полифосфатные катализаторы	33
2.3.2 Высокодисперсные катализаторы	35
2.3.3 Наноструктурные катализаторы	42
3 Расчетная часть	47
3.1 Исходные данные	47
3.2 Состав сырья и продуктов пиролиза	48
3.3 Расчет процесса горения	52
3.4 Конечная температура реакции	56
3.5 Тепловая нагрузка печи, ее КПД и расход топлива	56
3.6 Поверхность нагрева реакционного змеевика	61
3.7 Время пребывания парогазовой смеси в реакционном змеевике	63
Заключение	66
Список используемой литературы и используемых источников	67

Введение

Пиролиз углеводородного сырья — процесс, широко применяемый в нефтехимической промышленности для получения углеводородов. Этот процесс представляет собой термическое разложение органических соединений при отсутствии кислорода. При этом образуются олефины, ароматические соединения, водород и сажа. Пиролиз легких углеводородов: этан, пропан и бутан, особенно важен из-за их большого количества и низкой стоимости, что делает их привлекательным сырьем для производства различных низкомолекулярных ненасыщенных углеводородов.

Процесс пиролиза можно улучшить и оптимизировать с помощью катализаторов, которые могут повысить селективность, выход и эффективность процесса. Катализаторы могут снизить потребление энергии и увеличить скорость превращения углеводородов, что приводит к более высокому выходу желаемых продуктов и снижению выбросов загрязняющих веществ.

Использование катализаторов в пиролизе широко изучалось в течение последних десятилетий и различные типы катализаторов (цеолиты, металлы и оксиды металлов), исследовались на предмет их эффективности в процессе пиролиза.

Целью работы является исследование оптимальных каталитических систем процесса пиролиза углеводородного сырья.

Задачами исследования являются выявление наиболее эффективных катализаторов пиролиза легких углеводородов, исследование влияния свойств катализатора, на процесс пиролиза, а также оптимизация рабочих условий процесса, таких как температура, давление и время контакта катализатора с сырьем.

1. Теоретическая часть

1.1 Основные виды сырья, применяемые в процессе пиролиза углеводородного сырья

«Природный газ является одним из основных видов сырья, используемого в процессе пиролиза углеводородного сырья. Он представляет собой смесь углеводородов, в основном метана, с меньшими количествами этана, пропана и бутана. В процессе пиролиза природного газа получают ценные продукты, такие как водород, сажа и различные алкены, такие как этилен и пропилен. Доступность природного газа делает его благоприятным сырьем для пиролиза. В странах со значительными запасами природный газ широко доступен и относительно недорог, что делает его лучшим выбором для производства топлива и различных веществ с помощью процесса пиролиза. Еще одним преимуществом природного газа является его высокая чистота и низкое содержание серы, что облегчает его переработку и делает его менее вредным для окружающей среды. Низкое содержание серы в природном газе снижает выбросы двуокиси серы, основной источник кислотных дождей и респираторных заболеваний» [9]. Высокая чистота природного газа также снижает потребность в дорогостоящих и сложных стадиях очистки сырья перед пиролизом.

«Водород является важным сырьем для производства аммиака, метанола и других химикатов, а технический углерод используется в качестве армирующего агента в шинах, резиновых изделиях и пластмассах. Этилен и пропилен являются строительными блоками многих химических веществ и материалов, включая пластмассы, синтетические волокна и растворители. Однако природный газ как сырье для процесса имеет и некоторые недостатки. Одной из основных проблем пиролиза природного газа является его низкая реакционная способность, которая требует высоких температур и длительного времени реакции для достижения высокой конверсии. Это может привести к

высокому потреблению энергии и затратам на производство. Кроме того, при пиролизе природного газа может также образовываться двуокись углерода, являющаяся одной из причин изменения климата» [9]. В то время как природный газ считается более чистым топливом по сравнению с углем и нефтью, производство водорода и олефинов посредством пиролиза по-прежнему приводит к образованию значительных количеств углекислого газа. Поэтому разработка более эффективных и экологически чистых технологий пиролиза имеет важное значение для уменьшения углеродного следа процессов на основе природного газа.

Бензиновые фракции обычно используются в качестве сырья для пиролиза. Эти фракции содержат до 200 компонентов, при этом около 95% из них идентифицируемы. Групповой состав углеводородов обычно используется для характеристики фракций. Данные, полученные в результате экспериментов по пиролизу отдельных углеводородов, таких как нормальные и изоалканы, нафтены и алкилароматические углеводороды, позволили выявить основные корреляции между составом продуктов разложения и структурой исходных углеводородов. Структура исходного углеводорода играет значительную роль в определении выхода определенных продуктов, таких как этилен и пропилен. Ароматические углеводороды чаще образуются из изоструктурных алканов, особенно с более высокой разветвленностью. Выход ароматических соединений также зависит от содержания углеводородов в сырье.

Помимо бензиновых фракций, в качестве сырья для пиролиза могут использоваться и тяжелые нефтяные фракции. Эти фракции имеют более высокую температуру кипения и содержат больше сложных углеводородов по сравнению с бензиновыми фракциями. Групповой углеводородный и компонентный состав тяжелых фракций нефти может варьироваться в широких пределах в зависимости от источника нефти. Пиролиз тяжелых нефтяных фракций может производить ряд продуктов, включая газы, жидкости и твердые вещества. «Выход и состав этих продуктов зависят от

различных факторов: температуры, продолжительности пиролиза и состава сырья. При пиролизе тяжелых нефтяных фракций образуются кокс и сажа, которые имеют промышленное применение. Однако использование тяжелых нефтяных фракций в качестве сырья может потребовать более совершенных технологий переработки по сравнению с бензиновыми фракциями» [15].

1.2.1 Промышленные способы производства углеводородного сырья пиролизом

«В промышленности пиролиз обычно проводят в трубчатых печах при высоких температурах 800-1200°C. Хотя этот метод прост и удобен в эксплуатации, его высокая энергоемкость и потенциальные побочные эффекты образования сажи и смолы, а также синтез комбинированных нафтеновых и ароматических углеводородов делают его менее привлекательным вариантом. Для повышения эффективности пиролизных установок были предложены различные альтернативные методы» [21]. Одним из таких методов является окислительный пиролиз, который включает добавление кислорода к углеводородному сырью для облегчения процесса окисления.

«Другим подходом является окислительно-каталитический пиролиз, в котором для инициирования реакции используются металлические катализаторы. Иницирующий пиролиз включает добавление иницирующих добавок к сырью, чтобы помочь инициировать реакцию, в то время как термический контактный пиролиз использует теплопередачу от нагретых хладагентов для облегчения процесса. Хотя эти альтернативные методы пиролиза могут повысить эффективность процесса и увеличить производство продуктов, но сложное технологическое и инструментальное применение затрудняет их внедрение в промышленность» [14]. Поэтому необходимы дальнейшие исследования и разработки для повышения практичности и применимости этих методов.

1.2.2 Каталитический пиролиз углеводородного сырья

В процессе каталитического пиролиза используются катализаторы,

которые должны соответствовать определенным требованиям. Катализатор должен сохранять стабильность при высоких температурах и давлениях, задействованных в процессе, а также проявлять высокую активность и селективность по отношению к целевым продуктам.

Было исследовано несколько типов катализаторов для использования в каталитическом пиролизе, включая цеолиты, оксиды металлов и смешанные оксиды металлов. Эти катализаторы могут быть получены с использованием различных методов: пропитка, золь-гель и гидротермальный синтез. Выбор катализатора и метода его приготовления зависит от конкретных требований процесса.

«Каталитический пиролиз в настоящее время является наиболее значимым методом повышения эффективности пиролиза углеводородов. Текущие исследования сосредоточены на разработке гетеро- и гомогенных систем катализаторов для повышения эффективности процесса каталитического пиролиза, которые включает в себя снижение температуры процесса, увеличение селективности по готовому продукту и минимизацию образования сажи. Использование каталитических материалов имеет решающее значение для достижения этих целей, причем гетерогенные катализаторы являются наиболее перспективными благодаря их способности катализировать исходные продукты и предотвращать образование побочных продуктов и сажи. Стабильность, низкая коксуемость и оценка качества являются основными критериями выбора подходящего катализатора, которые зависят как от активного компонента, так и от материала носителя. В зависимости от способности катализировать глубокий крекинг углеводородов в пиролизе используются различные типы катализаторов: металлы, оксиды и соли металлов, керамические материалы и цеолиты, с разной эффективностью» [5].

«Промышленные катализаторы играют решающую роль в химических процессах, обеспечивая эффективное и селективное преобразование реагентов. Размер и форма частиц катализатора тщательно контролируются,

чтобы оптимизировать их характеристики в конкретных областях применения. Например, в реакторах с неподвижным слоем для крекинга нефтяных фракций обычно используются гранулы размером 2-5 мм, тогда как в технологии с псевдоожиженным слоем требуются более мелкие микросферические катализаторы диаметром 20-50 мкм [22]. В некоторых технологиях каталитического крекинга даже используются пылевидные катализаторы с размером частиц в несколько микрон, чтобы максимизировать площадь поверхности и реакционную способность» [15].

«Недавние разработки гомогенных металлокомплексных катализаторов показали многообещающие результаты благодаря их высокой активности и селективности в относительно мягких условиях. Эти катализаторы обычно содержат один атом металла или ион, координированный с лигандом, что позволяет точно контролировать их электронные и стерические свойства» [14]. «Однако гетерогенные катализаторы до сих пор широко используются в промышленности и могут содержать до 60 различных элементов» [13].

«Каталитический пиролиз углеводородного сырья можно использовать для получения низших алкенов. Было показано, что молибден, никель, вольфрам, железо, медь, рений и алюминий, а также оксиды металлов, соли и неметаллические материалы, такие как силикаты и углерод, являются эффективными катализаторами [7]. Природные алюмосиликаты и синтетические цеолиты (типы X, Y, ZSM, эриониты, мордениты и феониты), также широко изучались на предмет их каталитических свойств» [10].

Задача сведения к минимуму осаждения катализатора на стенке реактора или носителя побудила исследователей изучить новые подходы к формированию металлических частиц.

«Одним из перспективных методов является электровзрывное диспергирование, при котором образуются сверхмелкие частицы металла размером от 100 до 500 нм. При снижении температуры пиролиза на 50-70°C этот метод продемонстрировал высокие выходы этилена и пропилена наряду с благоприятной селективностью по этилену и сниженным

коксообразованием» [6]. Однако, несмотря на свои потенциальные преимущества, каталитическая активность электровзрывно-дисперсных катализаторов остается ограничением, которое требует дальнейшего изучения.

«Металлические катализаторы необходимы для пиролиза углеводородов, и среди них выделяются катализаторы на основе хрома, галлия, железа и платины. Наиболее эффективными катализаторами для пиролиза алканов является платина и хром, а для производства мономеров стирола будет использоваться катализатор на основе галлия, хрома и железа» [8].

«Недавние исследования показали многообещающие результаты для разработки более экономичных и эффективных катализаторов. Например, в исследовании Nawaz, Z. катализатор Pt-Sn/Al-SAPO-34 использовался для прямого дегидрирования пропана в пропилен, что привело к селективности по пропилену более 95% с конверсией в диапазоне от 31 до 24% при 590°C. Это было достигнуто с помощью новой бимодальной системы сжижения, которая предлагает многообещающий подход к каталитическому пиролизу» [1].

Другое исследование Chu, W. Yang, X. Tang, Y. Wang, F. Wei показало, что как низкое, так и высокое содержание олова в носителе оказало положительное влияние на процесс пиролиза, что указывает на возможность оптимизации составов катализаторов для конкретных применений.

«С другой стороны, новый катализатор Pt-Sn/слит-SAPO-34, предложенный в работе Ballarini, A.D. показал высокое сажеобразование по сравнению с другими катализаторами, что может привести к дезактивации катализатора. Тем не менее, катализаторы продемонстрировали превосходную гидротермическую стабильность в непрерывных реакционных циклах регенерации с использованием кремниевых кислот» [3].

«Металлические катализаторы необходимы в различных химических процессах, включая органический синтез и пиролиз углеводородов. Например, в работе Nawaz, Z. катализатор Pt-Sn/SAPO-34 продемонстрировал высокую

селективность по пропилену и бутену выше 96 и 90 мас.% соответственно при дегидрировании легких алканов. Однако в процессе образовалось небольшое количество сажи 0,2 % масс. [4] Okada, Y. предложен катализатор Sn-Pt/ZnO/Al₂O₃ для дегидрирования изобутана, показывающий высокую селективность, причем авторы подчеркивают влияние характеристик катализатора на процесс» [5].

«Известно использование катализаторов на основе иридия в реакциях пиролиза и дегидрирования. Например, в работе Allen, К.Е. в качестве катализатора пиролиза крупных алканов использовался комплекс иридия(III) [6], а в работе Rodriguez, Р. – катализатор дегидрирования алканов на основе иридия [7]».

«Катализаторы на основе оксидов металлов (оксид алюминия), активными компонентами которых являются оксиды хрома, увеличивают список их применения в различных процессах органического синтеза» [12]. В нефтехимической промышленности микросферические алюмохромовые катализаторы широко используются для дегидрирования низших алканов и получения алкенов C₃–C₅ в кипящем слое. Как правило, для носителей оксида алюминия требуются катализаторы, которые были подвергнуты термической обработке или обладают уменьшенной удельной поверхностью. «Нанесение активного компонента, или модификатора, на высокотемпературные формы алюминиевых носителей может повысить активность и селективность катализаторов и продлить срок их службы» [10]. Хотя единого мнения о причинах этого нет, прокаливание при 800-900°С может повысить селективность алюмохромового катализатора для дегидрирования н-бутана.

«Изучая увеличение дегидрирующей активности катализатора, Е.С. Егорова показала, что носитель из γ -оксида алюминия претерпевает фазовый переход в (θ , δ)-Al₂O₃ при прокаливании в диапазоне температур от 900°С до 1000°С. В результате этого фазового перехода удельная площадь поверхности катализатора уменьшается, в то время как его поры расширяются, вызывая слияние ионов Cr(III) и кластеров Cr₂O₃ в более крупные частицы оксида

хрома(III). Это, в свою очередь, увеличивает выход изобутилена. Это изменение в составе фазы носителя также наблюдалось в исследованиях Егоровой С.Р., для увеличения дегидрирующей активности катализатора» [8].

«В работе Nakamura, D.N. «Мировые мощности по производству этилена», изучалась каталитическая активность металлсодержащих цеолитов в активации метана и было установлено, что природа и содержание металла существенно влияют на их активность. Катализаторы H-ZSM-5, содержащий медь и железо, и Na-ZSM-5, содержащий железо, оказались наиболее активными среди исследованных цеолитов [9]».

«Обширные исследования по изучению адсорбции водорода ионообменными катионами в цеолитных катализаторах, которые свидетельствуют о том, что цеолиты, содержащие более высокие пропорции цинка и кадмия со значительным содержанием кремнезема, проявляют замечательную эффективность в адсорбции молекулярного водорода. Примечательно, что процесс адсорбции включает гетеролитическую диссоциацию водорода, это приводит к образованию кислых гидроксильных групп и гидрид-ионов, связанных с катионами даже при комнатной температуре. Кроме того, недавние исследования показали, что контроль размера пор цеолитов может значительно повлиять на их способность адсорбировать водород» [10].

«В исследовании Антонова А.В, при использовании железосодержащих цеолитов для преобразования метана в более ценные углеводороды, показано, что цеолитные катализаторы Fe-ZSM-5 способны эффективно преобразовывать метан в этилен и пропилен, среди других высших углеводородов. Было замечено, что селективностью реакции можно управлять, регулируя условия реакции, включая температуру и объемную скорость» [11].

1.2.3 Побочные продукты пиролиза углеводородного сырья

Основной проблемой, связанной с применением пиролиза, является образование сажи, что приводит к необходимости остановки процесса для

очистки реактора, а также к экономическим потерям и техническим трудностям.

Скорость накопления сажи на стенках трубы реактора зависит от множества факторов, включая температуру реакции, период протекания реакции в зоне реакции, парциальное давление углеводородов, эффект пленки и химический состав материала трубы. В процессе пиролиза происходит образование твердого и воскообразного продукта, известного как пиролизный кокс [8], который в основном осаждается на стенках реактора и почти полностью состоит из углерода. Отложение пиролизного кокса препятствует теплопередаче через стенку трубы, поскольку его теплопроводность в десять и более раз ниже, чем у сталей. Это, в свою очередь, усиливает науглероживание, коррозию и износ материала трубы. Эти аспекты приводят к снижению производства этилена, сокращению срока службы трубопроводов и сокращению продолжительности капитального ремонта печи.

Кокс, полученный при пиролизе, представляет собой гетерогенную смесь, которая может образовывать различные типы коксовых продуктов с различной структурой и физическими свойствами в зависимости от условий процесса.

Можно выделить три класса кокса: пироуглерод, волокнистый углерод и изотропный кокс из технического углерода.

Пироуглерод, также называемый анизотропным коксом, образует упорядоченные слои, в то время как волокнистый углерод принимает форму нитей или игл, а изотропный кокс из технического углерода состоит из почти сферических частиц. Скорость образования пироуглерода ниже по сравнению с волокнистым углеродом и изотропным коксом из технического углерода.

«Коксы типов 1 и 2 в основном образуются при пиролизе этана. Механическая прочность кокса возрастает с повышением температуры пиролиза, поэтому необходимо избегать резких перепадов температуры, чтобы предотвратить необратимые деформации рулона. При нормальных условиях эксплуатации температура не должна превышать или падать

быстрее, чем на 1 °С в минуту, поскольку превышение этой скорости может привести к необратимым деформациям, которые в конечном итоге могут привести к поломке катушки» [8].

Скорость образования кокса при пиролизе зависит не только от условий процесса, но и от конструктивных характеристик печи и змеевика. Скорость образования кокса определяется равномерностью подвода тепла по длине и окружности труб. Чтобы снизить скорость образования кокса и предотвратить локальный перегрев, необходимо выровнять тепловой поток. На скорость образования кокса также влияет состояние поверхности трубы. Увеличение шероховатости внутренней поверхности трубы приводит к более высокой скорости образования кокса. Кроме того, материал, используемый для изготовления труб для пиролиза, может влиять на скорость осаждения кокса из-за каталитических свойств определенных металлов.

«Металлы проявляют различную степень активности во время пиролиза, причем никель и его оксиды являются наиболее важными катализаторами образования кокса. Активность металлов находится в порядке убывания: железо обладает наибольшей активностью, за ним следуют никель, титан, цирконий, медь и вольфрам» [21].

«Для снижения коксообразования в радиационных змеевиках при пиролизе существует два основных подхода: конструктивно-механический и технологический. Конструктивно-механические методы направлены на изменение конструкции самих змеевиков или их материального состава, например, на обработку поверхностей труб для их выравнивания, использование высокохромистых и высоконикелевых сталей, нанесение специальных покрытий, подбор змеевиков по типу обработанное сырье» [12].

«Технологические методы направлены на оптимизацию самого процесса пиролиза и включают несколько стратегий. Создание идеального температурного режима для нагрева змеевика и уменьшение колебаний температуры по высоте труб змеевика является одним из методов, которые можно использовать для уменьшения отложения кокса. Кроме того, в

исходное сырье могут быть добавлены подавляющие агенты для уменьшения образования кокса. Наконец, снижение парциального давления сырья также может способствовать уменьшению образования кокса путем смешивания его с водяным паром» [11].

Стоит отметить, что выбор конкретных методов снижения коксообразования будет зависеть от конкретных условий процесса пиролиза и желаемых результатов. Например, некоторые методы могут быть более эффективными для определенных видов сырья или для конкретных условий эксплуатации

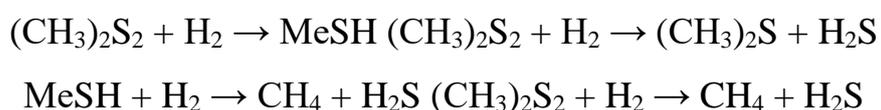
«Ингибирование образования кокса может быть достигнуто за счет использования соединений серы в качестве добавок в сырье» [12]. «Этот метод работает за счет разложения соединений серы во время пиролиза и замещения кислорода в оксидах металлов атомами серы. Затем атомы серы соединяются, образуя сульфиды, которые не являются каталитическими. Однако чрезмерное количество соединений серы не рекомендуется, поскольку они могут образовывать сероводород, который действует как отравляющий катализатор. Оптимальная концентрация соединений серы в сырье колеблется от 0,01 до 0,1%, что позволяет снизить скорость коксообразования в 4-20 раз» [14].

Газификация кокса может быть эффективной стратегией снижения коксообразования путем взаимодействия кокса с водяным паром при высоких температурах. Однако этот процесс может привести к образованию оксидов углерода (CO_2 и CO), которые трудно отделить от желаемых продуктов. Более того, эти побочные продукты могут оказывать неблагоприятное воздействие на последующие процессы, связанные с этиленом.

Ингибиторы работают, образуя защитную пленку на внутренней поверхности реакционных труб, чтобы предотвратить отложение кокса и каталитическое действие металлов, присутствующих в материале трубы. Эта пленка способствует торможению процессов полимеризации и конденсации продуктов пиролиза. Защитную пленку образует физико-химическое взаимодействие между газовой смесью и материалом трубы. Соединения

серы, добавляемые в сырье при пиролизе, разлагаются на углеводороды и сероводород, которые взаимодействуют с поверхностью металла с образованием сульфидов металлов, таких как сульфид никеля. Эта реакция протекает при низких температурах, что препятствует отложению этих соединений на поверхности металлов. При высоких температурах эти соединения разлагаются с выделением насыщенных соединений, не вызывая отложений на поверхности металла.

«Диметилдисульфид $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ является примером соединения серы, которое можно использовать в качестве ингибитора» [13]. Однако важно отметить, что ДМДС является легковоспламеняющейся жидкостью и обладает токсическими свойствами.



Для удаления кокса из теплообменного оборудования распространенным методом является сжигание его паровоздушной смесью. Тем не менее, контроль процесса сжигания имеет решающее значение, поскольку неконтролируемое сжигание может привести к необратимому повреждению змеевиков. В случаях, когда сжигание невозможно, необходима механическая очистка, которая может потребовать демонтажа секций змеевика, чтобы убедиться, что они беспрепятственны.

«Важно отметить, что температура воспламенения кокса относительно высока, не менее 650°C , что делает механическую очистку единственным вариантом для некоторого теплообменного оборудования. Кроме того, механическая очистка эффективна и при сильном нагарообразовании или при опасности повреждения трубы от прогорания» [15].

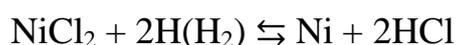
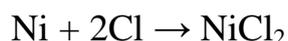
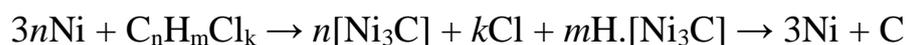
«Использование резистивных катализаторов, нагреваемых электрическим током, является потенциальным решением для снижения коксообразования в процессе пиролиза. Этот метод можно рассматривать как альтернативу некаталитическому пиролизу. Стоит подчеркнуть, что

осаждение углерода все еще может происходить как в процессах окислительного, так и бескислородного пиролиза с использованием обычных и резистивных катализаторов. Это осаждение может вызвать углеродную коррозию, которая возникает, когда углерод взаимодействует с металлическими компонентами катализатора. Это взаимодействие приводит к образованию карбидов или превращению углерода по механизму карбидного цикла, который включает в себя две стадии» [11].

Начальная стадия карбидного цикла включает каталитическое расщепление углеводородов на углерод и водород, которое происходит на определенных гранях рассеянных металлических частиц с помощью промежуточных поверхностных карбидоподобных соединений. Эти каталитические центры с повышенной активностью известны как "фронтальные" поверхности.

Вторая стадия - это перенос атомов углерода путем диффузии через объем металлической частицы с "передней" поверхности на "заднюю", приводящий к образованию зародышей графитовой фазы. Этот процесс приводит к росту углеродных нитей и волокон с целым рядом кристаллографических и морфологических особенностей.

Механизм карбидного цикла играет важную роль в разложении хлоруглеводородов. Механизм включает несколько основных реакций, протекающих на поверхности частиц никеля, в ходе которых хлоруглеводороды разлагаются с образованием $[\text{Ni}_3\text{C}]$, поверхностного промежуточного карбидоподобного соединения.



«Затем это соединение распадается на никель и углерод. Кроме того, никель реагирует с хлором с образованием хлорида никеля, который можно дополнительно восстановить для регенерации никелевого катализатора.

Водород и метан также образуются как побочные продукты реакции. Механизм карбидного цикла важен для понимания образования кокса и отложений углерода в катализаторах, и исследователи изучают способы смягчения его последствий для повышения эффективности каталитических процессов» [11].

«Следует отметить, что нагар на катализаторе, содержащем палладий, обладает каталитическими свойствами в процессе гидрирования алканов» [5]. Присутствие ненасыщенных углеводородов или алкенов можно увеличить, используя углеродные отложения в качестве катализатора. Однако неполное гидрирование алкенов в алканы можно объяснить неспособностью карбидных фаз адсорбировать водород, что приводит к снижению скорости превращения.

Резистивные катализаторы, подвергшиеся коррозии, как правило, быстро выгорают. В исследовании Борисовой В.А. было замечено, что резистивные каталитические катушки, изготовленные из фехральной проволоки, меняют свою форму в зависимости от состава газовой фазы во время коррозии. «Интересно, что изменение температуры змеевика в цикле нагрева до 1200 °С, охлаждение его до 700 °С и повторный нагрев до 1200 °С могут повысить степень конверсии метана и изменить селективность образования метана» [12]. Другими словами, осаждение углерода на спирали повышает активность катализатора.

«Исследования показали, что каталитический волокнистый углерод может расти на кристаллах восстановленного железа» [8]. Не исключено, что превращение железа в разные по составу карбиды железа и синтез углекислого газа могут частично или полностью повлиять на свойства катализатора.

«Важно отметить, что гомогенность катализатора может быть нарушена даже на стадии предварительной окислительной обработки. Различные металлы в катализаторе могут вести себя по-разному во время этого процесса. В качестве примера катализатор содержит алюминий, который может подвергаться поверхностной диффузии и окислению в присутствии воздуха, что приводит к образованию корунда, а железо и хром образуют оксиды.

Состав фрагментов, на которых образуются углеродные продукты, может значительно варьироваться из-за процессов сегрегации, что приводит к различиям в химическом составе как частиц катализатора после пиролиза, так и образующихся на них углеродных отложений. Эти нагары могут также включать в себя различные примеси, которые изначально присутствовали в составе катализатора» [10].

«Кроме того, структура многостенных нанотрубок, образующихся при пиролизе, также может изменяться за счет разветвления, в котором может возникать несколько центров роста. Исходная металлическая частица, на которой растет нанотрубка, может распадаться на несколько компонентов, что приводит к росту нанотрубки в разных направлениях. Такое разветвление наблюдалось при разложении C_2H_2 при 1150 К на железоникелевом катализаторе с добавлением вольфрама. Этот процесс привел к взрывному диспергированию катализатора на множество мелких, но активных фрагментов, что в конечном итоге увеличило каталитическую активность» [6].

«В процессе разложения метана на стенке реактора также образуются углеводороды, в состав которых входят нанотрубки со структурой, напоминающей бамбук. Однако, в отличие от тех, что образуются на каталитической спирали, эти нанотрубки имеют более упорядоченное расположение. Размеры каналов и толщина стенок этих нанотрубок одинаковы и не проявляют никакого изгиба» [8]

Однако в местах образования перемычек толщина стенок нанотрубок неравномерна, и слои графена не соединены полностью. Ядра частиц состоят из металлического железа, окруженного слоями графена, и состояние карбида железа может приближаться к жидкому состоянию. Незначительные изменения поверхности карбида могут превратить его в менее активную, неплавящуюся форму, которая легко блокируется углеродом. Хром не был обнаружен в закрытых частицах.

Частицы углерода со стенок реактора обладают более разнообразной морфологией и имеют меньший размер по сравнению с частицами на

катализаторе. Они состоят из разветвленных нанотрубок, похожих на бамбук нанотрубок и нескольких типов углеродных волокон.

«Инкапсулированное железо присутствует во всех типах нанотрубок. Метод спектроскопии углеводородов выявил более высокую степень упорядочения углеводородов на стенках реактора» [9].

1.2.4 Механизм каталитического пиролиза

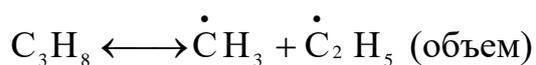
По пиролизу алканов проведены многочисленные исследования, но единого мнения о механизме каталитического пиролиза нет. Механизм процесса каталитического пиролиза редко обсуждается в исследованиях, посвященных изучению катализаторов. Обычно рассматривают два механизма каталитического пиролиза: радикально-цепной механизм и ионный механизм с участием промежуточных ионов карбения и карбония.

Радикально-цепной механизм

Предполагается, что каталитический пиролиз легких алканов протекает по радикально-цепному механизму, как это было предложено в первых работах Ямпольского Ю.П. Этот механизм состоит как из гетерогенных, так и из гомогенных стадий, при этом между ними происходят параллельные реакции. Внутренний неразветвленный цепной механизм предполагает участие радикалов на поверхности катализатора в реакциях гомогенного продолжения цепи. Активные центры катализатора также участвуют в последующих цепях, не изменяя радикально-цепной механизм пиролиза алканов.

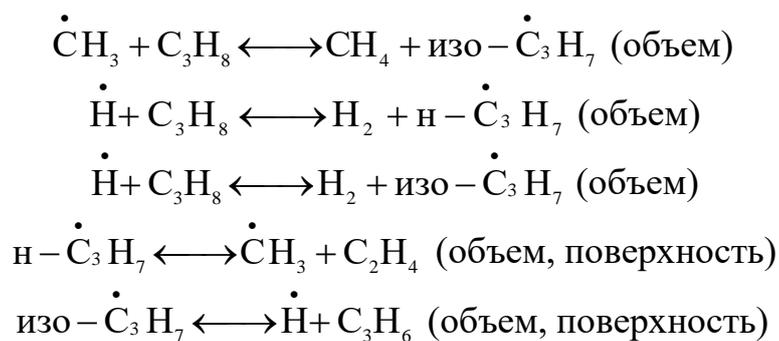
«Основные стадии протекания пиролиза по радикально-цепному механизму» [14]:

Инициирование:

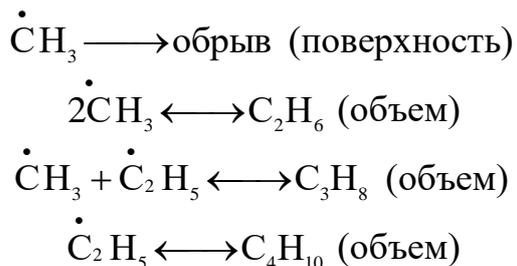


Продолжение цепи:





Обрыв цепи:



Благодаря использованию радикально-цепного механизма можно предвидеть распределение концентрации продуктов пиролиза в алканах, которые содержат до 30 атомов углерода. Однако производство этилена и пропилена имеет ограничения, когда пиролиз осуществляется с использованием различных катализаторов.

Согласно исследованию, есть две возможные причины этого ограничения: во-первых, может быть ограничена возможность перераспределения водорода в желаемом направлении; во-вторых, может быть достигнута максимальная концентрация активных радикалов в зоне реакции, после чего дальнейшее увеличение уже не будет ускорять реакцию за счет процессов рекомбинации.

Для установления механизмов каталитического пиролиза были изучены отдельные углеводороды и технические смеси. Результаты показали, что состав продуктов пиролиза из углеводородов того же класса, таких как алканы и алкенолефины, соответствует правилу аддитивности, где объем смеси равен сумме объемов смешанных газов. Также было обнаружено, что пропилен ингибирует разложение алканов, в то время как ароматические углеводороды ускоряют этот процесс, а этилен не оказывает никакого эффекта [9]. Реакция

термического пиролиза следует за реакцией первого порядка, в то время как реакция каталитического пиролиза следует либо за реакцией первого порядка, либо за реакцией первого с половиной порядка, в зависимости от радикалов, участвующих в стадии разрыва цепи. На энергию активации могут существенно влиять различные типы катализаторов.

«Одним из решающих факторов при оценке механизма пиролиза является сходство образующихся продуктов, которое представлено в таблице 1» [15].

Таблица 1 - Сравнение состава конечных продуктов пиролиза

Конверсия пропана, %	Метод пиролиза	Время контакта, с	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	∑C ₄	C в CO, CO ₂	Кокс
5	Каталитический	0,08	44,0	44,0	47,2	54,5	1,6	1,5	-
	Термический	0,18	57,2	33,0	40,8	58,6	0,8	1,5	-
40	Каталитический	0,04	60,5	55,0	75,7	25,1	2,8	2,6	0,1
	Термический	0,25	60,5	39,0	62,9	36,7	2,8	1,0	1,2

«С повышением температуры при каталитическом и термическом пиролизе взаимодействие между углеводородами становится менее выраженным, так как гомогенная стадия пиролиза становится доминирующей при высоких температурах. Следует отметить, что взаимодействие между углеводородами в обоих случаях зависит от энергий связи и структуры. Кроме того, порядок активности катализатора меняется при переходе от отдельных углеводородов к смесям. В результате один углеводород или даже комбинация двух углеводородов не могут служить подходящей модельной системой для оценки активности катализатора» [9].

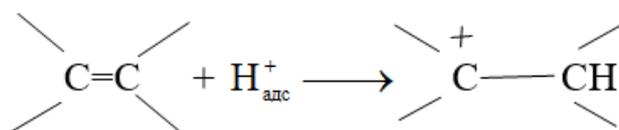
Ионный механизм каталитического пиролиза лёгких алканов

Функциональные гидроксильные (ОН) группы можно обнаружить на поверхности многочисленных гетерогенных катализаторов, и даже после воздействия высоких температур они часто сохраняются. Например, как аморфные, так и кристаллические алюмосиликаты содержат поверхностные гидроксильные группы, обладающие высокой способностью переносить протоны, что делает их ценными активными центрами для различных каталитических превращений органических соединений. Однако НЕ-группы

могут истощаться при участии в процессах протонирования. Чтобы восстановить их, слой катализатора подвергается воздействию водяного пара при высоких температурах.

Ионные механизмы могут объяснять каталитический крекинг углеводородов образованием ионов карбения и карбония в кислотных центрах Бренстеда. Образование классических ионов карбения определяется слабым взаимодействием между карбокатионным центром и структурными фрагментами, расположенными в положениях β - или за его пределами. С другой стороны, неклассические ионы карбония являются производными с другими свойствами. В прошлом термин «ионы карбония» использовался для обозначения всех карбокатионов, но теперь эти два термина различаются.

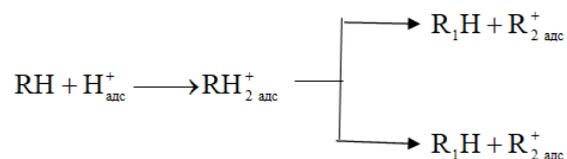
«Считается, что короткоживущими промежуточными продуктами при катализируемых превращениях углеводородов твердыми кислотами являются адсорбированные ионы алкилкарбения и алкилкарбония. Например, трансформация алкенов включает образование иона карбения, который создается путем добавления протона к алкену» [6].



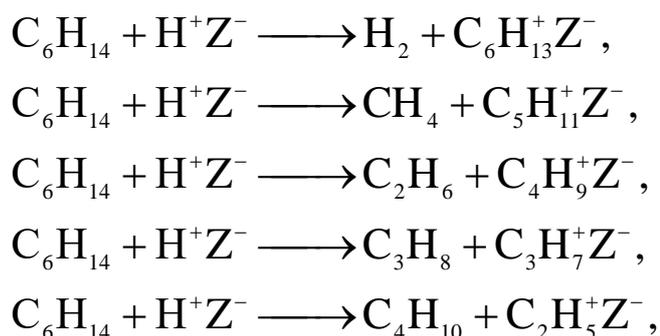
Продукты многих кислотных реакций алкенов можно объяснить последующими реакциями ионов карбения. Образование короткоживущих промежуточных продуктов, таких как адсорбированные ионы алкилкарбения и алкилкарбония, имеет решающее значение для понимания состава и селективности продуктов реакции при превращениях углеводородов, катализируемых твердыми кислотами. Эти промежуточные продукты образуются при протонировании алкена и играют значительную роль в механизме реакции. Аналогичным образом, считается, что прямое протонирование RН-алканов приводит к образованию адсорбированных ионов карбония, которые участвуют в реакциях дегидрирования и крекинга.

«По мнению большинства исследователей, ионы карбения считаются

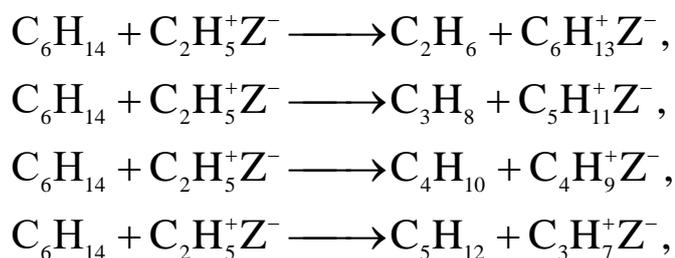
основными промежуточными продуктами, объясняющими механизм каталитического крекинга» [17].

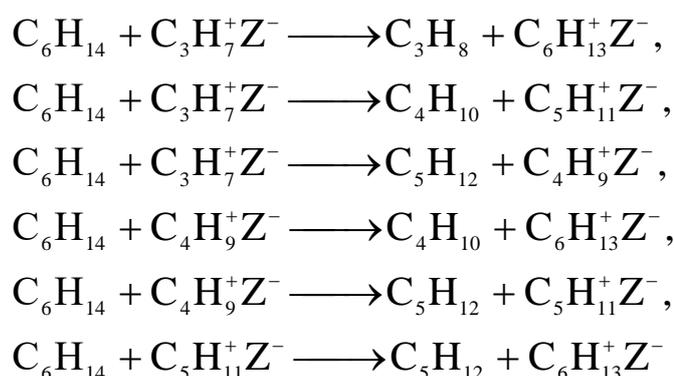


Эти ионы карбения образуются на бренстедовских кислотных центрах и участвуют в двух типах реакций - диспропорционировании и разложении. Диспропорционирование включает реакции между молекулой и ионом на поверхности, тогда как разложение представляет собой реакцию, которая удаляет молекулу алкана или алкена из иона карбения. Механизм каталитического крекинга можно проиллюстрировать как цепной процесс, аналогичный термическому крекингу, с иницированием взаимодействия между углеводородом и поверхностным центром Бренстеда H^+Z^- . Реакции, которые могут происходить при крекинге углеводородов, включают:

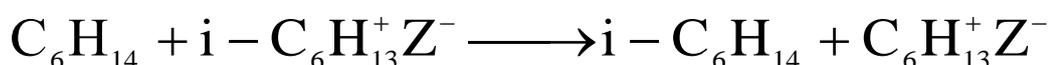


При взаимодействии углеводородов с поверхностными центрами Бренстеда образуются ионы карбения, которые затем участвуют в цепном процессе каталитического крекинга. Эти ионы карбения претерпевают либо диспропорционирование при взаимодействии с любой молекулой газа, либо олигомеризацию с алкеном. На начальных стадиях процесса, когда алкенов мало, реакции диспропорционирования продолжают цепной процесс.





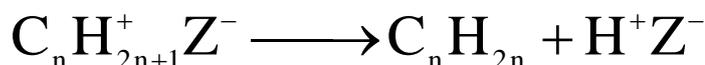
«Согласно исследованиям, первичный ион карбения также может подвергаться изомеризации посредством переноса гидрогена в изомеризованный исходный ион» [12].



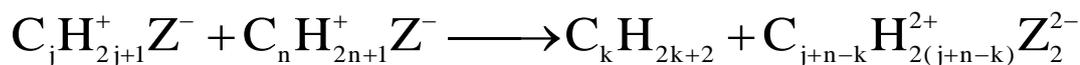
Во время каталитического крекинга реакция передачи цепи известна как β -крекинг, что приводит к разрыву углерод-углеродной связи в β -положении. Это приводит к образованию алкена, который выделяется в газовую фазу, а на поверхности катализатора образуется новый ион карбения.



Чтобы полностью проиллюстрировать цепной процесс каталитического крекинга, необходимо включить стадию обрыва, где ион карбения распадается на протон и алкен. Это представляет собой конец цепи и конечный продукт реакции каталитического крекинга.



«Известны другие реакции, которые могут влиять на общий выход продукта при каталитическом крекинге. Например, реакции диспропорционирования, что приведет к образованию иона алкана и иона алкена» [13].



На выход продуктов могут влиять посторонние реакции, такие как диспропорционирование соседних ионов карбения или превращение ненасыщенных ионов в коксовые, циклические или ароматические

углеводороды.

«Стоит отметить, что о преобладающем механизме (радикально-цепной или ионный) можно судить по продуктам пиролиза. Например, при пиролизе пропана по радикально-цепному механизму вероятнее образование этилена, а по ионному механизму пропилена. Таким образом, если выход пропилена выше этилена, это свидетельствует о преобладании ионного механизма пиролиза. И наоборот, если выход этилена выше, то, скорее всего, преобладает радикально-цепной механизм» [11].

2 Технологическая часть

2.1 Выбор и обоснование технологии пиролиза углеводородного сырья

В области каталической химии в последнее время наблюдается всплеск исследований, посвященных наноструктурированным катализаторам. Данные катализатора, в сравнении с обычными промышленными, показали отличные результаты. Это связано с тем, что она данные катализаторы имеют меньший размер (микроразмер), что увеличивает удельную поверхность контакта катализатора с сырьем.

Для каталитического пиролиза в рамках своих исследований я выбрал 3 вида катализатора с использованием проточной установки, и проверил их эффективность:

Полифосфатный катализатор, содержащий в своем составе медь, кадмий, стронций и церий, с общей формулой $Me_xO_y \cdot zP_2O_5$, где $x = 1, 2$; $y = 1, 3$; $z = 2, 3$.

Высокодисперсный катализатор, содержащий в своем составе фосфор-цинк- и крепний- органические соединения.

Наноструктурный катализатор, содержащий в своем составе медь, алюминий, серебро, железо, никель, титан, платину, вольфрам и молибден.

2.2 Описание технологии пиролиза углеводородного сырья

Основная технологическая схема установки пиролиза представлена на рисунке 1.

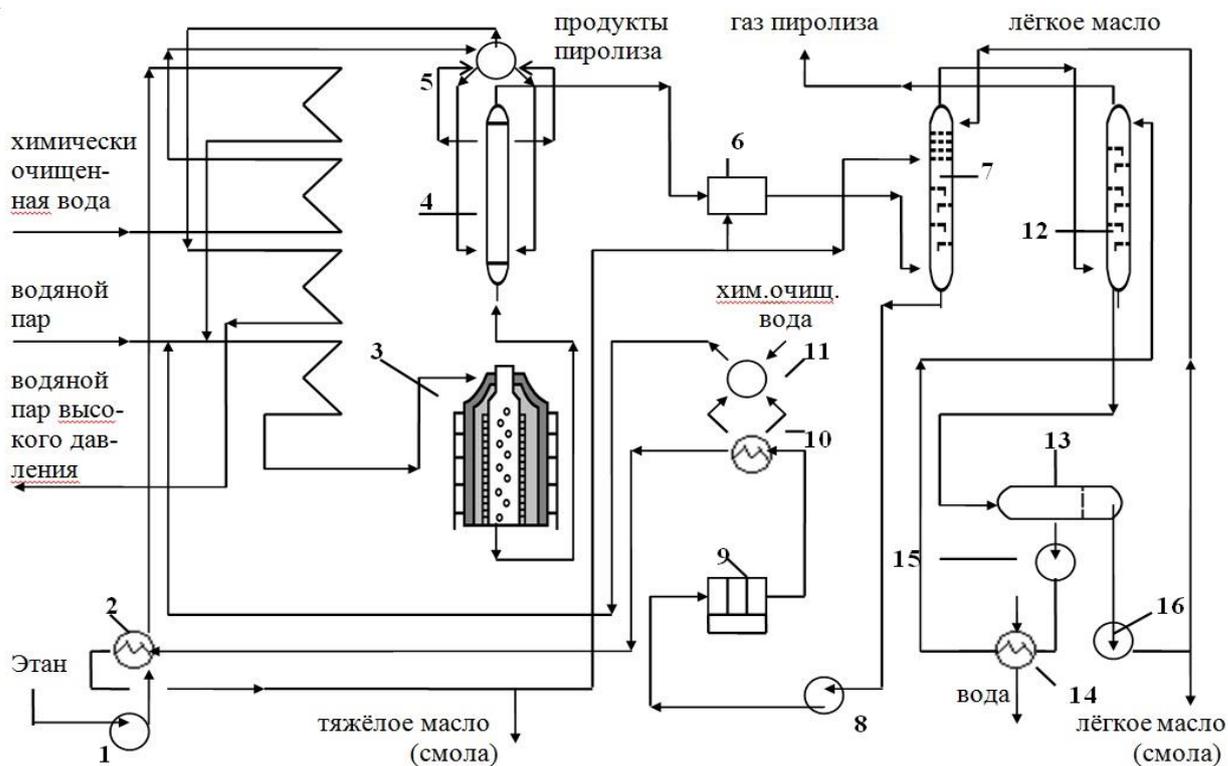


Рисунок 1- Основная технологическая схема установки пиролиза

Процесс включает, нагрев сырья в теплообменнике с использованием циркулирующего тяжелого масла, которое повышает температуру до 80-100 °С. Затем смесь поступает в конвекционную камеру печи, где он соединяется с водяным паром. Реакционную смесь нагревают до 600-650°С перед поступлением в радиационную камеру печи, где в радиационных трубах происходит пиролиз углеводородного сырья. Температура труб на выходе составляет 840-870°С. Затем продукты пиролиза охлаждаются в закалочно-выпарном аппарате трубчатого типа (ЗИА), где очищенная вода поступает в межтрубное пространство, образуя пар высокого давления. Тепло, выделяемое в процессе, используется для выработки пара. Продукты пиролиза дополнительно охлаждаются до 200°С в дозправочной установке 6 путем смешивания с циркулирующим мазутом, после охлаждения до 350-400°С в ЗИА.

После завершения процесса пиролиза полученную смесь направляют в колонну первичного фракционирования 7, которая орошается легким маслом

для отделения тяжелой смолы, сажи и кокса. Внутри колонны в средней секции расположены пластины, которые дополнительно очищают пиролизный газ от сажи и тяжелых углеводородов за счет использования циркулирующей тяжелой смолы. В верхней части колонны выделяется смесь газа, легких паров нефти и водяного пара. Затем эта паровая смесь поступает в колонну 12 для промывки водой, где конденсируется смола и большая часть водяного пара. Пиролизный газ направляется из верхней части колонны в камеру сжатия. В то же время легкая водонефтяная смесь из нижней части колонны 12 направляется в водоотделитель 13. Часть легкой нефти закачивается в верхнюю часть колонны 7 в качестве орошения, а вода подается для орошения колонны 12.

В качестве сырья для процесса пиролиза была выбрана пропан-бутановая углеводородная смесь (ПБУС) НХК ОАО «Сибур-Нефтехим» (таблица 1). Пиролиз проводили в проточных реакторах различного диаметра (0,4, 0,8, 2,0 см) и температурного диапазона 500-850°C, при расходах ПБУС 20-200 мл/мин и времени контакта 0,75-155 секунд.

Состав пропан-бутановой углеводородной смеси представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав пропан-бутановой углеводородной смеси

УВ	СН ₄	С ₂ Н ₅	С ₃ Н ₇	н-С ₃ Н ₇	Изо- С ₃ Н ₇
мол. %	1,2	8,6	39,3-72,00	6,6-36,5	6,9-4,8

Для пиролиза ПБУС использовали стальной (12Х18Н10Т) и кварцевый реакторы, коэффициенты неоднородности (S/V) варьируются от 2,0 до 2,9·10⁵ см⁻¹.

Для проведения пиролиза использовали проточную лабораторную установку на базе хроматографа «Цвет-100» с подачей ПБУС из металлического цилиндра реактора в печь пиролиза, контроль температуры осуществляем с помощью вольфрам-рениевой термопары. Газовая хроматография использовалась для анализа газообразных продуктов

пиролиза, таких как метан, этан, этилен и пропилен, в то время как вес реактора использовался для определения количества сажи, образующейся в процессе. Конденсированные жидкие продукты пиролиза анализировали с помощью ультрахроматографического масс-спектрометра Polaris Q/Trace GC. RVU не смешивался с водяным паром перед поступлением в реактор, а для катализаторов типа I и II парогенератор перед реактором не использовался.

Чтобы оценить конверсию углеводородов, поставляемое сырье сравнивали с количеством реагентов, фактически использованных в процессе. Эффективность переработки углеводородов оценивалась путем расчета количеств метана, этана, этилена и пропилена, образующихся при данной температуре, а также их соответствующих выходов по отношению к общему объему исходного сырья. Затем селективность по этилену определяли путем деления его количества на общий выход продукта. Эти расчеты показывают важную информацию об эффективности обработки и могут помочь в оптимизации производственных процессов.

«Катализаторы типа I были получены путем нанесения водных растворов, содержащих фосфаты элементов II-III групп, таких как кадмий, церий, стронций и цинк, на внутреннюю поверхность стального реактора. Впоследствии реактор нагревали для образования оксидов с композитом $Me_xO_y zP_2O_5$ » [14].

«Производство высокодисперсных катализаторов предполагает использование различных носителей, при этом синтетическая керамика Хипек является отличным выбором. Этот материал обладает высокой площадью поверхности, достигаемой благодаря впечатляющему диапазону пористости в 70-80%. Состоящий как из органических, так и из минеральных компонентов, он обладает превосходной термостойкостью и может выдерживать температуру до 1000 °C. Его прочность на сжатие, которая может достигать 300 н/см², делает его высокоэффективным материалом-носителем для катализаторов данного типа» [10].

Другие носители, которые использовались при изготовлении

высокодисперсных катализаторов, включают силикагель, кварц, керамические гранулы, содержащие, и колумбевую кислоту.

В процессе изготовления катализатора керамический материал используется в двух формах. Первый вариант изготовления заключается в использовании носителя в виде керамических сеток размером $1,5 \times 1,5 \times 1,5$ см, а второй вариант — это измельчение носителя на мелкие гранулы размером от 0,3 до 0,5 мм. Для создания этих сеток необработанную керамическую массу наносят на вспененные полиуретановые сетки и затем сушат при температурах 200°C и 500°C в течение трех часов. Этот процесс обеспечивает стабильность и целостность керамических сеток, что делает их высокоэффективными носителями для катализаторов II типа. Этот процесс приводит к тому, что сетка из вспененного полиуретана полностью выгорает, оставляя после себя первоначальную форму керамического каркаса. Полученный керамический материал имеет удельную площадь поверхности $80 \text{ м}^2/\text{г}$, который может быть покрыт различными композициями, включая цинксодержащую полифосфатную композицию.

«Альтернативный способ модификации катализатора включает использование этилсиликат-40, промышленного продукта, который содержит 40%-ный раствор тетраэтоксисилана в этаноле» [16]. «При нагревании ЭТС-40 образует покрытие со средним олигомерным составом $(\text{RO})_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{OR})_2]_4\text{OSi}(\text{OR})_3$. Другой подход заключается в приготовлении предварительной керамической композиции путем смешивания этилсиликата-40 с этанолом, а также 1-3 мас.% добавок, таких как концентрированная азотная и уксусная кислоты и вода» [15]. Эти методы предусматривают различные варианты модификации катализатора для достижения определенных свойств и повышения его эффективности в различных областях применения.

Был разработан инновационный метод нанесения наноструктурных катализаторов на керамические или кварцевые трубки с использованием

электровзрывного напыления. Этот способ включает подачу импульсов тока высокого напряжения с диапазоном мощности 10-15 кВт через микросхемы для 10^{-5} - 10^{-7} секунд и плотность тока 10^4 - 10^6 А/мм² для ряда металлов, включая серебро, алюминий, медь, железо, никель, титан, платину, вольфрам и молибден. Таким образом, на поверхности трубок образуется высокостабильный и долговечный слой активного катализатора толщиной в несколько микрон.

Этот процесс доказал свою высокую эффективность в повышении каталитических свойств трубок, оптимизируя тем самым производственный процесс. Полученный в результате слой активного катализатора повышает общую эффективность реакции за счет повышения ее скорости и селективности. Этот метод обеспечивает отличную альтернативу традиционным методам нанесения покрытий, что делает его весьма востребованным методом нанесения катализаторов в промышленных условиях. Оптимизированный производственный процесс, возникающий в результате использования электровзрывного распыления, может способствовать повышению производительности, снижению затрат и сокращению отходов.

2.3 Результаты исследований катализаторов и их обработка

Наши исследования показали, что каталитический пиролиз включает гетерогенно-гомогенный радикально-цепной механизм. Этот процесс характеризуется как гетерогенными, так и гомогенными стадиями, и тип используемого катализатора существенно влияет на процесс пиролиза. Катализатор не только ускоряет распад углеводородов, но и управляет взаимодействием радикалов во время продолжения цепочки.

Однако стоит отметить, что активность катализатора может изменяться по мере перехода процесса от отдельных углеводородов к смесям. Недавние исследования показали, что эффективность катализатора при пиролизе может

изменяться в зависимости от состава исходного сырья, условий реакции и типа используемого катализатора. Эти результаты подчеркивают необходимость тщательной оптимизации процесса пиролиза и выбора наиболее подходящего катализатора, учитывая природу исходного сырья и желаемый выход продукта. С учетом этих соображений каталитический пиролиз может иметь значительные перспективы в качестве устойчивого и экономически целесообразного метода получения топлива и ценных химических веществ из биомассы и другого возобновляемого сырья.

2.3.1 Полифосфатные катализаторы

Мое исследование полифосфатных катализаторов включало анализ воздействия содержания цинка, кадмия, стронция и церия. Для процесса пиролиза пропан-бутановой фракции данный катализатор наносился на внутреннюю поверхность труб стального реактора в виде пленки время контакта сырья с катализатором составило 1,5 с.

Результаты представлены в таблице 3 и на рисунке 2.

Таблица 3 - Результаты проведения пиролиза на полифосфатных катализаторах

Металл	Т, °	Конверсия ПБУС, %	Выход на пропущенное сырье, масс. %				Селективность по C ₂ H ₄	Выход кокса, масс. %
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆		
-	730	8,6	1,6	0,5	2,7	3,8	31,4	1,12
	750	21,9	4,1	1,5	7,1	9,2	32,4	
Цинк	790	39,7	8,0	3,9	14,3	13,5	36,0	0,24
	740	13,4	1,8	1,6	3,8	6,2	28,4	
	760	20,9	3,0	1,5	6,5	9,9	31,1	
Кадмий	800	28,9	4,6	0,9	10,9	12,5	37,7	1,20
	730	8,7	1,5	0	2,8	4,4	32,2	
	760	17,7	3,9	0,6	6,8	6,4	38,4	
Стронций	800	40,3	8,7	2,4	15,1	14,1	37,5	1,25
	750	18,6	2,1	0,3	6,0	10,2	32,3	
	770	28,2	4,6	0,4	8,9	14,3	31,6	
Церий	810	48,2	10,5	2,0	18,6	17,1	38,6	1,05
	730	5,1	0,5	2,1	0,7	1,8	13,7	
	760	11,0	1,5	2,1	2,9	4,5	26,4	
	810	29,9	5,3	2,5	9,7	12,4	32,4	

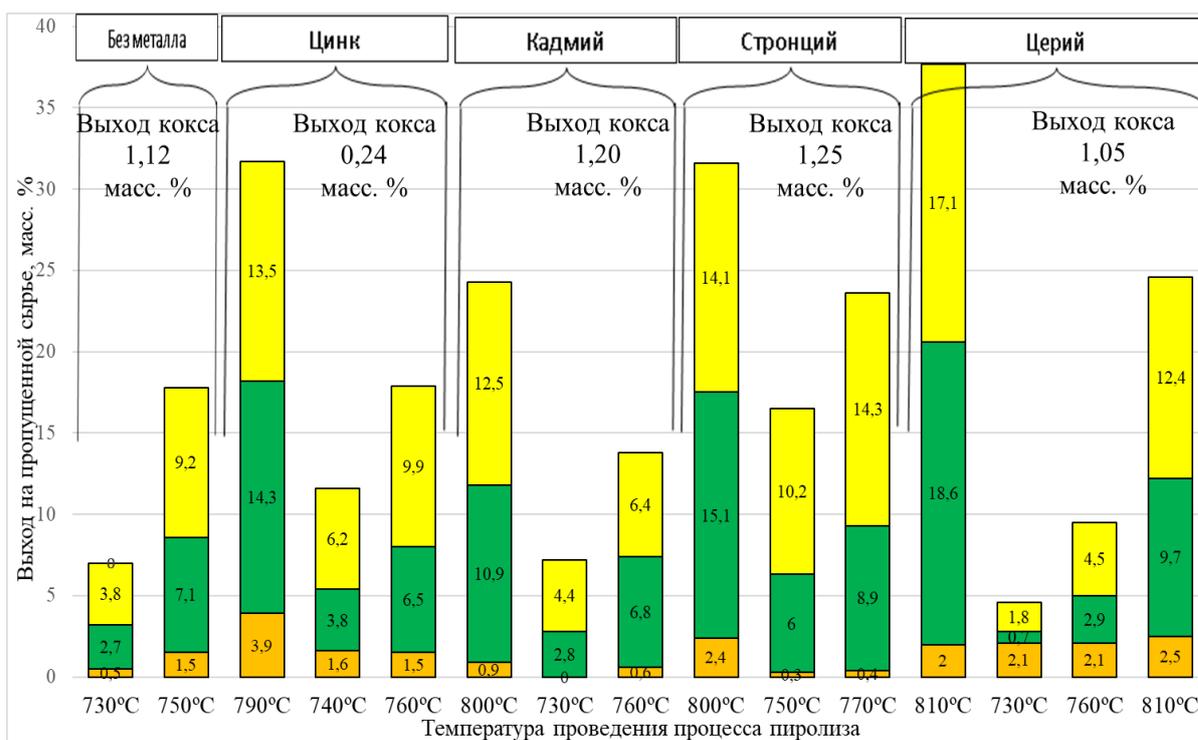


Рисунок 2 - Результаты проведения пиролиза на полифосфатных катализаторах

Было обнаружено, что пиролиз ПБУС с использованием различных каталитических покрытий оказывает различное влияние на выход и соотношение низших алкенов, а также на скорость образования кокса. В частности, использование церийсодержащего катализатора при определенной температуре 810°C и цинксодержащем катализаторе при температуре 790°C привело к наибольшему выходу низших алкенов C₂-C₃. Следует отметить, что тип металла, используемого в каталитическом покрытии, оказывает значительное влияние на эти факторы. Но при этом минимальный выход кокса образуется при использовании цинксодержащего катализатора – 0,24 масс. %.

Использование необработанных металлических реакторов при пиролизе легких углеводородов может привести к отложению кокса на внутренней поверхности пиролизеевиков из-за высокой каталитической активности сплавов, используемых при их изготовлении. Этот кокс имеет высокое содержание металлических частиц и образует сплошной ленточный дендрит или игольчатый кокс, который трудно удалить и который сокращает срок службы печи пиролиза.

В ходе исследования был выявлен ряд материалов для нанесения покрытий с различной степенью каталитической активности и свойствами, препятствующими образованию кокса, которые влияют на получение низших алкенов. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что активность покрытий с цинком значительно выше благодаря их способности сводить к минимуму образование ароматических соединений посредством гидрирования. Тем не менее, участие других оксидов металлов в покрытии способствовало ароматизации углеводородного сырья, что приводило к увеличению количества отложений кокса на поверхности реактора.

Поэтому выбор подходящего материала для покрытия имеет решающее значение, поскольку цинк является оптимальным выбором с точки зрения его эффективности в качестве катализатора и ингибитора образования кокса.

2.3.2 Высокодисперсные катализаторы

Анализ высокодисперсных катализаторов включало исследование воздействия содержания фосфора, цинка и кремния в их составе. В качестве дисперсных материалов в роли катализаторов, выбрали керамику «Хипек», кварцевые и керамические сетки, силикагель КСК-2,0, поликремневая кислота, карбидные шнуры [18]. Для процесса пиролиза пропан-бутановой фракции данный катализатор наносился тремя разными способами: на внутреннюю поверхность труб стального реактора (1), на кварцевый реактор (2) и на внутреннюю поверхность труб стального реактора с полифосфатным цинксодержащим покрытием (3).

В таблице 4 представлен состав исследуемых высокодисперсных катализаторов.

Таблица 4 - Состав исследуемых высокодисперсных катализаторов

Катализатор	Диаметр реактора, см	Носитель	Обработка носителя
1	2	3	4
1	0,4 ⁽¹⁾	Керамика «Хипек»	Без обработки
2	0,8 ⁽¹⁾	Керамика «Хипек»	Форкерамический состав
3	0,8 ^(1,2)	Керамика «Хипек»	Полифосфатное цинксодержащее покрытие и ЭТС-40
4	0,6 ⁽¹⁾	Керамика «Хипек»	Поликремневая кислота
5	0,8 ⁽³⁾	Керамика «Хипек»	Форкерамический состав
6	0,8 ⁽⁴⁾	Керамика «Хипек»	Полифосфатное цинксодержащее покрытие
7	0,4 ⁽³⁾	Кварцевые гранулы	Без обработки
8	0,8 ⁽¹⁾	Керамика (Китай)	ТЭС
9	0,4 ⁽¹⁾	Поликремневая кислота	Без обработки
10	0,8 ⁽¹⁾	Карбидные шнуры	Полифосфатное цинксодержащее покрытие и ЭТС-40
11	2,0 ⁽³⁾	Керамические сетки	Полифосфатное цинксодержащее покрытие
12	2,0 ⁽³⁾	Керамические сетки	Полифосфатное цинксодержащее покрытие и ЭТС-40
13	2,0 ⁽³⁾	Керамические сетки	Форкерамический состав
14	2,0 ⁽³⁾	Керамические сетки	Поликремневая кислота
15	2,0 ⁽³⁾	Керамические сетки	Поликремневая и полифосфатная кислота

В таблице 5 представлены результаты проведения пиролиза на высокодисперсных катализаторах

Таблица 5 - Результаты проведения пиролиза на высокодисперсных катализаторах

Катализатор	Время контакта, с	Т, °	Конверсия ПБУС, %	Выход на пропущенное сырье, масс. %				Селективность по C ₂ H ₄	Выход кокса, масс. %
				CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1,7	750	35,6	11,6	0	13,6	10,4	37,0	0,02
		800	53,4	20,1	0	24,4	8,9	40,3	
	0,8	740	18,8	6,1	0	7,4	5,3	33,6	
		800	49,3	16,9	1,3	19,6	11,5	43,4	
2	4,1	750	55,1	17,6	2,9	20,4	14,2	24,0	0,00
		805	86,6	32,5	5,6	34,9	13,6	45,4	
3	5,3	750	50,7	18,0	3,4	17,0	29,3	33,6	0,13
		860	95,3	42,2	4,7	41,3	7,1	43,4	
4	5,8	730	39,8	13,8	2,0	11,8	12,4	29,6	0,13
		800	86,1	36,8	3,9	30,0	15,4	34,8	
5	4,6	755	65,3	21,4	7,0	24,2	12,7	37,1	0,00
		800	85,2	33,2	7,5	34,6	9,9	40,6	
6	4,7	760	42,7	18,6	8,5	10,9	8,4	25,5	3,52
		860	92,7	38,3	11,2	34,9	8,3	37,7	
7	0,8	760	28,9	8,4	0,5	12,0	8,0	41,5	0,02
		760	61,7	24,4	0	26,7	10,6	43,3	
	0,4	760	41,2	14,5	0	18,0	8,7	43,7	
8	2,4	805	73,9	31,0	0	32,9	10,0	44,5	0,00
		750	43,8	16,4	2,7	18,0	14,9	34,6	
9	0,1	790	70,4	23,5	4,1	28,1	16,6	38,9	0,00
10	12,0	750	43,8	14,5	0	19,8	9,5	45,2	0,14
		800	70,4	29,9	0	30,4	10,1	43,2	
11	31,0	760	81,5	36,2	6,1	30,0	12,2	39,2	0,39
		800	94,4	44,2	8,0	36,0	6,2	42,2	
	15,5	800	92,3	40,0	7,0	34,2	11,1	45,3	
12	31,0	750	82,3	29,1	4,5	24,8	48,7	30,1	6,0
		820	96,4	45,5	5,3	37,9	45,6	39,3	
13	155,0 31,0	750	97,4	50,7	7,6	32,4	6,7	39,1	6,0
		750	97,5	56,3	7,2	30,7	3,3	34,0	
14	30,0	700	45,6	19,0	3,8	10,3	22,8	22,9	0,00
		770	88,7	41,0	7,7	25,7	40,0	29,0	
15	60,0	670	77,9	31,0	11,4	24,7	12,9	37,6	5,12
		700	96,9	46,4	12,4	35,1	3,3	38,4	
	30,0	700	46,3	15,8	6,1	13,6	12,9	26,5	
		750	81,2	33,0	5,2	28,7	15,0	43,7	

На рисунке 3 представлены результаты проведения пиролиза на высокодисперсных катализаторах

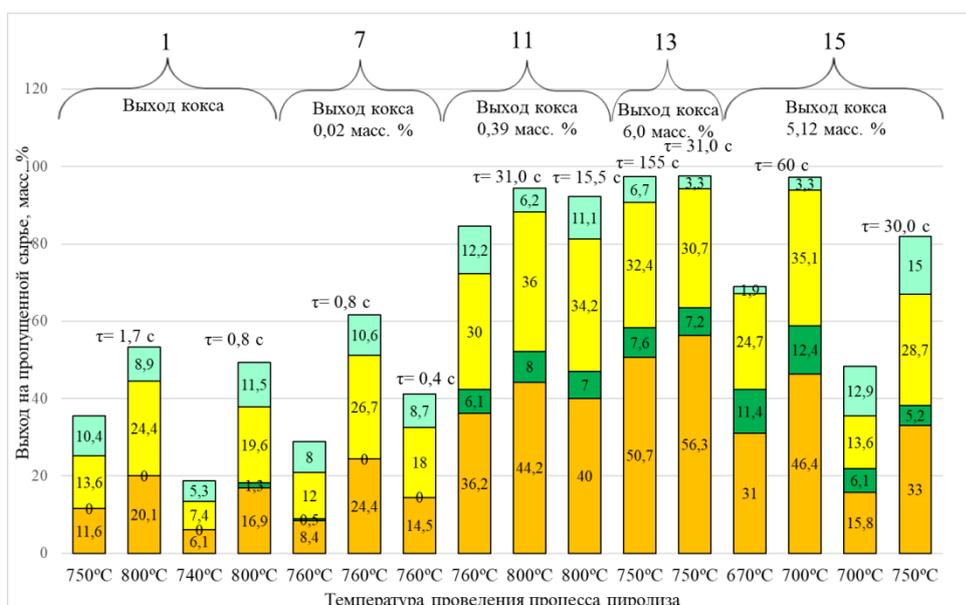


Рисунок 3 - Результаты проведения пиролиза на высокодисперсных катализаторах

Рассмотрим зависимость выхода продуктов процесса от времени контакта и температуры на примере керамики «Хипек» без обработки (1), керамика экрану без обработки (7), керамических стенок спали фосфатным цинка содержащим покрытием (11), с форкерамическим составом покрытия (13) и керамических сеток, покрытия которых образуют поликремневое и полифосфатная кислота. На диаграмме видно, что привлечение время контакта выход этилена повышается, а выход пропилена не изменяется.

Зависимость времени контакта реакционной смеси с катализатором на образования продуктов реакции можно наблюдать при температурах ниже 760°C. В этом исследовании было исследовано влияние температуры и времени контакта на производство этилена. Результаты показали, что при повышении температуры выше 800°C время контакта оказывало незначительное влияние на селективность по этилену, в то время как степень конверсии сырья и выход этилена снижались почти вдвое (как видно из таблицы 4). Поэтому для увеличения производства этилена крайне важно поддерживать температуру и регулировать время контакта. Однако нецелесообразно превышать 800°C из-за значительных выбросов при

конденсированном ароматическом пиролизе и продуктов коксообразования.

На рисунке 4 представлен график выхода кокса.

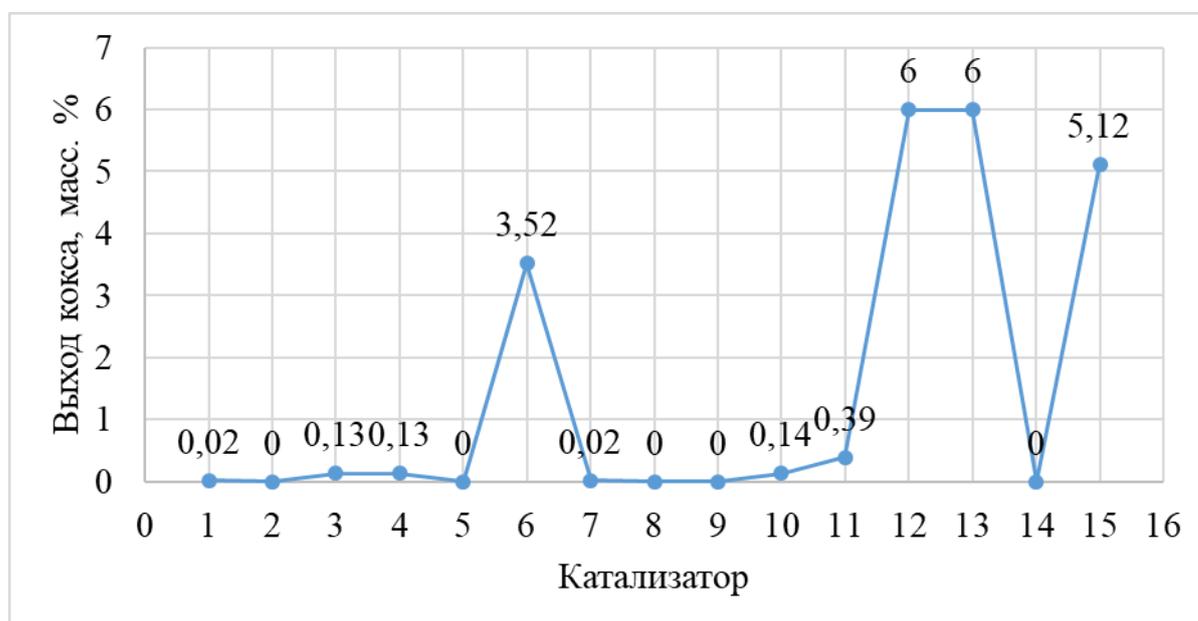
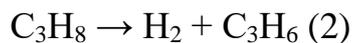


Рисунок 4 – Выход кокса

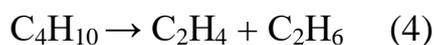
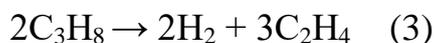
Целью исследования было изучение влияния нескольких факторов на коксообразование. Факторами, учитываемыми в этом исследовании, были состав высокодисперсного материала, технологии обработки, пористость гранул-носителей и их размер. Результаты показали, что керамика "Хипек" без обработки (1) и керамика, обработанная форкерамическим составом (2), гранулы кварца без обработки (7) и керамика (Китай), обработанная тетраэтоксисиланом (8), показали минимальное образование сажи. Однако катализаторы 12 и 13 приводили к наибольшему образованию кокса. Кроме того, было замечено, что наибольший выход алкенов при минимальном коксообразовании наблюдался на катализаторе (2) при пиролизе. Примечательно, что пиролиз, проведенный в присутствии керамики (Китай), обработанной на тепловых электростанциях (8), не привел к образованию кокса, в отличие от керамики "Хипек", обработанной аналогичным образом (3).

Разложение пропана происходит в двух основных направлениях:

деметанирование (1) и дегидрирование (2):



Конверсия сырья является результатом процесса пиролиза пропана, который происходит при низких температурах. При высоких температурах, около 750-800°C, разложение пропана протекает в основном путем деметанирования и дегидрирования, тогда как н-бутан и изобутан не разлагаются. Однако важно отметить, что стехиометрическое образование метана и этилена в этом диапазоне температур не достигается. Вместо этого реакция дегидрирования приводит к увеличению производства этилена.

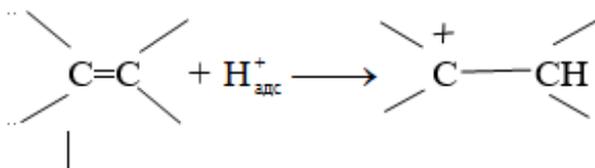


Из результатов исследования очевидно, что поверхность катализатора существенно влияет на реакцию продолжения цепи. На процесс химической реакции, происходящей в гетерогенной области, большое влияние оказывает присутствие катализатора. Катализаторы играют важную роль в образовании дополнительных радикалов, которые влияют на выход конечного продукта. Однако для достижения оптимального выхода необязательно требуются более высокие температуры, чем те, которые требуются для термического пиролиза. Полученные результаты показывают, что керамика «Хипек» покрытая поликремневой кислотой (4), обладает активными кремниевыми центрами на своей поверхности. Катализаторы, содержащие активные центры, способны диссоциативно хемосорбировать слабые кислоты, такие как пропан. Эти реакции протекают на определенных атомах катализатора, включая кремний и кислород внутри кристаллической решетки. Атомно-абсорбционные формы, образующиеся в результате этих реакций, прочно связаны и пропорциональны прочности связей С-С и С-Н углеводорода. В конечном счете поверхностные центры удаляют атом водорода и углеводородный фрагмент из молекулы пропана, что приводит к расщеплению связей С-Р и С-Сс и образованию этилена. Этот процесс приводит к оптимальному получению желаемого

продукта, поскольку катализатор активно способствует протеканию соответствующих реакций.

При высоких температурах адсорбированный метильный радикал подвергается реакции разложения с образованием углеродных частиц. Этот процесс нарушает термодинамические ограничения и приводит к снижению температуры, необходимой для протекания реакции. Впоследствии частицы корбина отделяются от поверхности, что приводит к образованию этилена. Однако алкены могут подвергаться вторичным превращениям в результате гомогенных или гетерогенных реакций. Гомогенные реакции включают алкилирование алкенов, перераспределение водорода в молекулах алкенов, образование ароматических соединений и дальнейшее образование кокса.

Гетерогенные реакции включают в себя образование продукта прессования. Важно отметить, что эти вторичные превращения могут существенно повлиять на селективность и выход целевого продукта, и, следовательно, оптимизация условий реакции необходима для максимизации эффективности производства.



Недавние исследования в области каталитического пиролиза показали, что использование высокодисперсных материалов может существенно повлиять на конверсию и выход этилена. В частности, было обнаружено, что более высокие температуры реакции и время контакта коррелируют с увеличением конверсии и выхода. Также наблюдается пик выработки пропилена, хотя и с соответствующим увеличением коксообразования при более высоких температурах и более длительном времени контакта. Ассортимент протестированных катализаторов включает керамику Хипек, которая была обработана уникальным керамическим составом для повышения производительности.

Благодаря использованию высокодисперсных материалов в исследованиях каталитического пиролиза было продемонстрировано, что конверсия и выход этилена демонстрируют тенденцию к увеличению с повышением температуры реакции и времени контакта. Также наблюдается пик выработки пропилена, хотя и с соответствующим увеличением коксообразования при более высоких температурах и более длительном времени контакта. Ассортимент протестированных катализаторов включает керамику Нирек, которая была обработана уникальным керамическим составом для повышения производительности.

2.3.3 Наноструктурные катализаторы

На третьем этапе исследования рассмотрели каталитический пиролиз в проточном трубчатом реакторе с использованием наноструктурированных катализаторов, которые наносили на внутренних поверхностях кварцевых и керамических трубок. Металлические и неметаллические проводящие материалы, включая серебро, алюминий, железо, никель, титан, платину, вольфрам и молибден, подвергали электровзрывному диспергированию с образованием металлических частиц.

Чтобы проверить эффективность этих наноструктурированных катализаторов, были проведены эксперименты как в кварцевых, так и в металлических реакторах при различных температурах в диапазоне 700-800°C, со скоростью потока газовой смеси 50-100 мл/мин и временем контакта 5-10 секунд. Результаты процесса пиролиза в присутствии этих катализаторов, которые были нанесены на внутреннюю поверхность кварцевых трубок, представлены в таблицах 6 и 7, демонстрирующих их каталитические свойства.

Таблица 5-Результата проведения пиролиза на наноструктурированных катализаторах в кварцевом реакторе

Катализатор	Т, °	Конверсия ПБУС, %	Выход на пропущенное сырье, масс. %				Селективность по C ₂ H ₄	Выход кокса, масс. %
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆		
1	3	4	5	6	7	8	9	10
Без обработки	700	12,4	3,7	6,0	4,1	5,1	33,1	0,01
	770	51,8	12,9	7,4	20,9	17,7	39,4	
Молибден	820	82,6	28,0	7,1	41,8	12,3	50,6	0,06
	700	16,3	3,9	1,1	5,1	6,3	31,0	
	760	51,7	14,3	3,4	21,4	12,6	41,3	
Вольфрам	800	90,7	27,6	4,6	39,7	18,8	43,7	0,01
	700	27,0	5,3	1,1	7,9	12,7	29,3	
	750	63,3	14,7	3,5	22,0	22,8	34,8	
Вольфрам, платина	790	90,3	27,6	4,6	39,7	18,8	43,7	2,62
	770	21,0	4,8	13,8	9,6	6,6	45,7	
	800	40,4	9,2	14,5	18,4	13,1	45,5	
Железо	850	84,6	17,7	15,4	36,2	15,2	42,8	0,14
	710	34,8	8,6	7,9	11,6	14,4	33,3	
	770	70,3	21,1	7,4	31,5	17,7	44,8	
	800	88,9	31,7	7,4	46,0	11,1	51,2	

Таблица 6 - Результата проведения пиролиза на наноструктурированных катализаторах в металлическом реакторе

Катализатор	Т, °	Конверсия ПБУС, %	Выход на пропущенное сырье, масс. %				Селективность по C ₂ H ₄	Выход кокса, масс. %
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆		
1	3	4	5	6	7	8	9	10
Без обработки	700	36,1	7,2	3,9	10,1	15,1	28,0	1,58
	750	69,6	17,4	4,9	24,9	22,5	35,8	
Молибден	780	91,6	28,7	8,3	38,6	16,0	42,1	9,30
	700	23,0	3,3	10,1	6,0	13,6	27,4	
	770	63,8	14,1	13,4	27,9	19,7	43,4	
Молибден, медь	800	89,2	29,6	5,3	40,5	13,8	45,4	13,5
	700	36,0	5,8	2,3	11,1	16,8	30,8	
	780	65,8	21,5	9,7	29,4	16,6	44,7	
Вольфрам	800	91,0	26,9	17,2	34,0	11,5	37,4	0,20
	700	57,8	9,4	3,7	21,8	22,3	38,1	
	750	79,0	17,0	6,5	31,3	24,1	39,7	
Титан	770	85,7	21,0	6,2	37,1	21,3	43,3	4,80
	700	17,5	3,7	3,6	6,1	7,6	34,8	
	760	53,6	15,7	4,6	19,2	18,6	35,5	
Никель	800	79,5	26,4	7,4	35,7	17,4	43,1	7,82
	700	21,2	6,6	3,2	9,9	1,4	46,7	
	760	73,2	16,3	5,4	28,1	23,3	38,4	
Вольфрам, никель	790	89,1	24,6	6,7	41,4	17,2	46,5	3,90
	700	33,9	4,6	2,5	9,5	17,2	28,1	
	760	71,7	17,3	4,4	29,9	20,9	40,5	
Серебро	790	88,9	22,4	6,6	41,0	18,9	46,1	21,0
	700	55,9	14,6	5,6	18,0	17,6	32,2	
	750	81,0	23,5	7,3	33,5	16,7	41,4	
Железо	770	88,6	30,0	5,6	40,9	12,1	46,2	0,40
	700	32,8	7,4	4,0	10,3	11,1	31,4	

Продолжение таблицы 6

1	3	4	5	6	7	8	9	10
	760	71,9	14,4	5,8	27,1	26,8	35,7	
Железо, алюминий	790	91,4	20,6	7,2	38,8	24,8	42,5	2,20
	700	25,2	5,0	10,9	8,2	9,4	35,5	
	760	69,2	13,6	14,8	36,5	22,8	38,3	
	800	83,4	27,7	19,5	33,5	11,1	40,2	

Во время каталитического пиролиза присутствие наноструктурированных металлических частиц на внутренней поверхности кварцевых трубок приводило к образованию метана, этана, этилена и пропилена в качестве основных газофазных продуктов. Выход этих продуктов зависел от температуры реакции. Было замечено, что с повышением температуры реакции выход этилена увеличивался на всех металлосодержащих катализаторах, в то время как выход пропилена достигал максимума, а затем снижался выше 750°C из-за вторичных реакций.

Однако катализаторы, содержащие молибден, вольфрам и платину, были исключениями из этой тенденции. Вольфрамсодержащий катализатор продемонстрировал автокаталитическую тенденцию к увеличению выхода этилена при повышении температуры, с резким увеличением при 700°C в кварцевом реакторе. Эти результаты демонстрируют потенциал наноструктурированных металлических катализаторов для селективного получения этилена и пропилена при пиролизе сырья.

С другой стороны, катализаторы, содержащие вольфрам и платину, проявляли автокаталитическое поведение в кварцевом реакторе, при этом значительное увеличение выхода этилена отмечалось при 790°C .

Было обнаружено, что каталитические свойства металлических и биметаллических катализаторов с наноструктурой обладают высокой селективностью по отношению к этилену. Среди протестированных катализаторов вольфрам показал самую высокую селективность в металлическом реакторе, в то время как железо было наиболее селективным в кварцевом реакторе. Однако использование керамических трубок, покрытых наноструктурированным металлическим катализатором, таким как вольфрам,

привело к резкому снижению выходов этилена и пропилена в 4-4,5 раза и увеличению коксообразования в 15 раз по сравнению с кварцевыми трубками.

Каталитическая активность со временем снижается, так как выходы этилена и пропилена снижаются, а коксообразование увеличивается. Это свидетельствует о том, что размер частиц, вольфрамсодержащих наночастиц меньше, чем у железосодержащих, и более мелкие частицы более активны. Наконец, результаты показали, что пиролиз в кварцевом реакторе приводит к меньшему коксообразованию, чем в металлическом.

На рисунке 5 представлен график выхода кокса в кварцевом реакторе, а на рисунке 6 в металлическом реакторе.



Рисунок 5 – Выход кокса в кварцевом реакторе

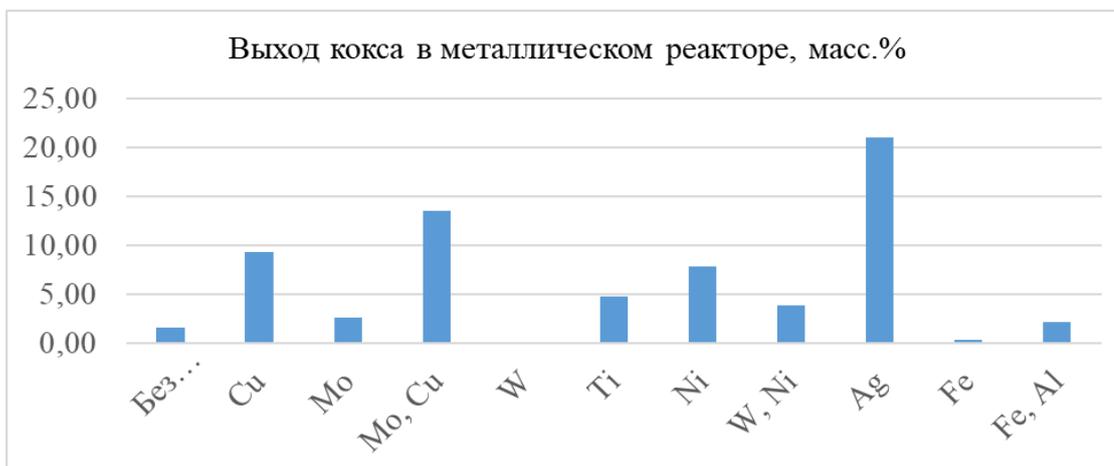


Рисунок 6 – Выход кокса в металлическом реакторе

На основании анализа данных установлено, что вольфрамовый катализатор превосходит другие катализаторы по способности образовывать алкены, селективности по отношению к этилену и способности предотвращать коксообразование. Несколько худшие результаты показали железо- и молибденсодержащие катализаторы, а также биметаллические катализаторы ((Mo, Cu; (Fe, Al); (W, Cu); (W, Ni); (W, Pt)). Хотя серебросодержащий катализатор показал хорошие результаты по выходу алкенов, для него была обнаружена высокая скорость коксообразования (21% по массе), которая в сто раз выше, чем у вольфрам-содержащего катализатора. Это свидетельствует о том, что наноструктурированные частицы серебра катализируют вторичные процессы, приводящие к закоксовыванию.

Расчетная часть

3.1 Исходные данные

Количество исходного газа – 13 000 кг/ч

Температура сырья на входе в печь – 820 °К

Состав исходного газа

В таблице 7 представлен состав сырья.

Таблица 7 – Состав сырья

Компоненты	Молекулярная масса, M_i	Мольная доля, C'_i
H ₂	2	0,0040
CH ₄	16	0,0430
C ₂ H ₂	26	0,0170
C ₂ H ₄	28	0,0140
C ₂ H ₆	30	0,5100
C ₃ H ₆	42	0,0190
C ₃ H ₈	44	0,3380
C ₄	58	0,0250
C ₅₊	72	0,0280

В таблице 8 представлен состав продуктов пиролиза

Таблица 8 – Состав продуктов пиролиза

Компоненты	Молекулярная масса, M_i	Мольная доля, C'_i
H ₂	2	0,115
CH ₄	16	0,348
C ₂ H ₂	26	0,006
C ₂ H ₄	28	0,250
C ₃ H ₆	42	0,151
C ₃ H ₈	44	0,073
C ₄	58	0,031
C ₅₊	72	0,026

В таблице 9 представлен состав топливного газа

Таблица 9 – Состав топливного газа

Компоненты	Молекулярная масса, M_i	Мольная доля C'_i
CH_4	16	0,960
C_2H_6	30	0,023
C_3H_8	44	0,002
C_4H_{10}	58	0,001
CO_2	44	0,003
N_2	28	0,011

Далее в работе будет более подробно рассмотрен состав сырья и произведен расчет молекулярной массы.

3.2 Состав сырья и продуктов пиролиза

Состав сырья, продуктов пиролиза и топливного газа принимаем по исходным данным.

№Произведем перерасчет мольных долей в массовые доли по формуле (1) [1].

$$C_i = \frac{C'_i \cdot M_i}{\sum C'_i \cdot M_i} \quad (1)$$

где M_i – молекулярная масса i -компонента, кг/кмоль;

C_i – массовая доля i – компонента;

C'_i – мольная доля i - компонента.

«Далее рассчитываем среднюю молекулярную массу сырья, продуктов и топливного газа в кг/кмоль по формуле (2) [1].

$$M_{cp} = \sum M_i \cdot C'_i \quad (2)$$

где M_i – молекулярная масса i - компонента, кг/кмоль;

C_i' – мольная доля i - компонента.

По производительности и составу сырья определяем массовые (кг/час) и мольные (кмоль/час) количества всех его компонентов по формулам (3) и (4):

$$G_i = C_i \cdot F' \quad (3)$$

где F' – производительность, кг/час;

C_i – массовая доля i - компонента.

$$G_i' = \frac{G_i}{M_i} \quad (4)$$

где G_i – массовое количество i – компонента, кг/час.

G_i' – мольное количество i – компонента, кмоль/час.

Расчеты сведены в таблицы 10,11,12.

Таблица 10- Состав и расчет средней молекулярной массы сырья

Компонент	M_i кг/кмоль	Мольная доля, C_i'	Средняя молекулярная масса, $M_{ср}$, кг/кмоль	Масс. доля C_i	К-во, кг/ч	К-во, кмоль/ч
H ₂	2	0,004	0,0080	0,0002	2,89	1,44
CH ₄	16	0,043	0,6880	0,0191	248,27	15,52
C ₂ H ₂	26	0,017	0,4420	0,0123	159,50	6,13
C ₂ H ₄	28	0,014	0,3920	0,0109	141,45	5,05
C ₂ H ₆	30	0,512	15,3600	0,4264	5542,66	184,76
C ₃ H ₆	42	0,019	0,7980	0,0222	287,96	6,86
C ₃ H ₈	44	0,338	14,8720	0,4128	5366,57	121,97
C ₄	58	0,025	1,4500	0,0402	523,23	9,02
C ₅₊	72	0,028	2,0160	0,0560	727,47	10,10
Итого		1,0000	36,0260	1,0000	13000,00	360,85

Таблица 11- Состав и расчет средней молекулярной массы пирогаза

Компоне нт	M _i кг/кмо ль	Мольная доля, С _i '	M _{ср} , кг/кмо ль	Масс. доля С _i	К-во, кг/ч	К-во, кмо ль/ч	Выход, кмо ль/ кмо ль сырья
H ₂	2	0,115	0,2300	0,0088	615,02	114,22	57,11
CH ₄	16	0,348	5,5680	0,2127	14888,84	2765,07	172,82
C ₂ H ₂	26	0,006	0,1560	0,0060	417,14	77,47	2,98
C ₂ H ₄	28	0,25	7,0000	0,2674	18718,01	3476,20	124,15
C ₃ H ₆	42	0,151	6,3420	0,2423	16958,51	3149,44	74,99
C ₃ H ₈	44	0,073	3,2120	0,1227	8588,89	1595,08	36,25
C ₄	58	0,031	1,7980	0,0687	4807,85	892,89	15,39
C ₅₊	72	0,026	1,8720	0,0715	5005,73	929,64	12,91
Итого		1,0000	26,1780	1,0000	70000,00	13000,0	496,60

Таблица 12- Состав и расчет средней молекулярной массы топливного газа

Компоне нт	M _i кг/кмо ль	Мольная доля, С _i '	Средняя молекулярная масса, M _{ср} , кг/кмо ль	Масс. Доля С _i
CH ₄	16	0,96	15,3600	0,9233
C ₂ H ₆	30	0,023	0,6900	0,0415
C ₃ H ₈	44	0,002	0,0880	0,0053
C ₄ H ₁₀	58	0,001	0,0580	0,0035
CO ₂	44	0,003	0,1320	0,0079
N ₂	28	0,011	0,3080	0,0185
Сумма		1,0000	16,6360	1,0000

Давление водяного пара рассчитываем по формуле (5):

$$p = \frac{M_c}{22,4} \quad (5)$$

где M_c – молекулярная масса топливного газа, кг/кмо
ль.

Результаты расчета по формуле (5):

$$p = \frac{16,636}{22,4} = 0,7427 \text{ кг/м}^3$$

Расчеты приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Состав сырья и продуктов с учетом водяного пара

Компоненты	Парогазовая смесь на входе в печь				Парогазовая смесь на выходе из печи			
	кг/ч	кмоль/ч	Масс. доля	Мольн. доля	кг/ч	кмоль/ч	Масс. доля	Мольн. доля
H ₂	2,89	1,44	0,0002	0,0021	114,22	57,11	0,0060	0,0688
CH ₄	248,27	15,52	0,0131	0,0224	2765,07	172,82	0,1455	0,2082
C ₂ H ₂	159,50	6,13	0,0084	0,0088	77,47	2,98	0,0041	0,0036
C ₂ H ₄	141,45	5,05	0,0074	0,0073	3476,20	124,15	0,1830	0,1496
C ₂ H ₆	5542,66	184,76	0,2917	0,2661	0,00	0,00	0,0000	0,0000
C ₃ H ₆	287,96	6,86	0,0152	0,0099	3149,44	74,99	0,1658	0,0904
C ₃ H ₈	5366,57	121,97	0,2825	0,1757	1595,08	36,25	0,0840	0,0437
C ₄	523,23	9,02	0,0275	0,0130	892,89	15,39	0,0470	0,0185
C ₅₊	727,47	10,10	0,0383	0,0146	929,64	12,91	0,0489	0,0156
H ₂ O	6000,00	333,33	0,3158	0,4802	6000,00	333,33	0,3158	0,4016
Сумма	19000,00	694,18	1,0000	1,0000	19000,00	829,93	1,0000	1,0000

С учетом заданного количества добавленного водяного пара рассчитываем молярные массы парогазовой смеси при входе в змеевик печи и на выходе из змеевика печи.

Молекулярная масса парогазовой смеси при входе и выходе в змеевик печи определим по формуле (6):

$$M_{\text{вх,вых}} = \frac{\sum G}{M_c}, \quad (6)$$

Результат расчета молекулярной массы парогазовой смеси при входе в змеевик печи

$$M_{\text{вх}} = \frac{19000}{694,18} = 27,37 \text{ г/моль}$$

Результат расчета молекулярной массы парогазовой смеси на выходе из змеевика печи:

$$M_{\text{вых}} = \frac{19000}{829,93} = 22,89 \text{ г/моль}$$

В результате расчета молекулярная масса парогазовой смеси при входе

составила 27,37 г/моль, на выходе 22,89 г/моль.

Расчет процесса горения

Определяем низшую теплоту сгорания топлива по формуле (7):

$$Q_{\text{рн}} = 86,06 \cdot \text{СН}_4 + 150,9 \cdot \text{С}_2\text{Н}_6 + 218,25 \cdot \text{С}_3\text{Н}_8 + 285,4 \cdot \text{С}_4\text{Н}_{10} \quad (7)$$

где СН_4 и т.д. - содержание соответствующих компонентов в топливе в мольных долях.

Результаты расчета по формуле (7):

$$\begin{aligned} Q_{\text{рн}} &= 86,06 \cdot 96 + 150,9 \cdot 2,3 + 218,25 \cdot 0,2 + 285,4 \cdot 0,1 \\ &= 8681,02 \text{ ккал/м}^3 \end{aligned}$$

$$Q_{\text{рн}} = \frac{8681,02}{0,7427} = 11688,798 \frac{\text{ккал}}{\text{кг}} \text{ или } 48941 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

Определим элементарный состав топлива в массовых процентах.

Содержание углерода находим по формуле (8):

$$C = \sum \frac{C_i \cdot n_i \cdot 12}{M_i} \quad (8)$$

Содержание водорода находим по формуле (9):

$$H = \sum \frac{C_i \cdot n_i}{M_i} \quad (9)$$

Содержание кислорода находим по формуле (10):

$$O = \sum \frac{C_{CO_2} \cdot n_i \cdot 16}{M_{CO_2}} \quad (10)$$

Содержание азота находим по формуле (11):

$$N = \sum \frac{C_{N_2} \cdot n_i \cdot 14}{M_{N_2}} \quad (11)$$

где C_i - содержание компонента в топливе, масс. Доля;

n_i – число атомов углерода, кислорода, водорода, азота в компоненте;

M_i - молекулярная масса компонента.

Элементарный состав топливного газа представлен в таблице 13.

Таблица 13 –Элементарный состав топливного газа

Ком-нт	M_i кг/кмоль	Масс. Доля C_i	Содержание, масс. доля			
			углерода	водорода	кислорода	азота
CH ₄	16	0,9233	0,6925	0,2308		
C ₂ H ₆	30	0,0415	0,0332	0,0083		
C ₃ H ₈	44	0,0053	0,0043	0,0010		
C ₄ H ₁₀	58	0,0035	0,0029	0,0006		
CO ₂	44	0,0079	0,0022	0,0000	0,0058	
N ₂	28	0,0185	0,0000	0,0000		0,0185
Сумма		1,0000	0,7350	0,2407	0,0058	0,0185

Определяем теоретическое количество воздуха, необходимого для сжигания 1кг газа, по формуле (12):

$$L_0 = \frac{0,0267 \cdot N_c + 0,08 \cdot N_H + 0,01 (S - O)}{0,23} \quad (12)$$

где N_c - содержание углерода в топливе, % масс

N_H - содержание водорода в топливе, % масс

Результаты расчета по формуле (12):

$$L_0 = \frac{0,0267 \cdot 73,5 + 0,08 \cdot 24,07 + 0,01 (0 - 0,58)}{0,23} = 16,9 \text{ кг/кг}$$

Действительное количество воздуха, для печей с излучающими стенками коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,03-1,07$. Принимаем $\alpha = 1,06$.

В процессе горения образуются продукты сгорания.

«Общее количество продуктов сгорания рассчитывается по формулам (13), (14), (15), (16), (17)» [1]:

$$G_{об} = G_{CO_2} + G_{H_2O} + G_{O_2} + G_{N_2} \quad (13)$$

$$G_{CO_2} = 0,0367 \cdot N_c \quad (14)$$

$$G_{H_2O} = 0,09 \cdot N_H \quad (15)$$

$$G_{O_2} = 0,23 \cdot L_0 \cdot (1,06 - 1) \quad (16)$$

$$G_{N_2} = 0,77 \cdot L_0 \cdot 1,06 + 0,01 N_{N_2} \quad (17)$$

где N_c - содержание углерода в топливе, %

N_H - содержание водорода в топливе, %

N_N - содержание азота в топливе, %

L_0 - расход воздуха, кг/кг

Объемное количество продуктов сгорания при нормальных условиях, m^3 находится по формуле (18) [1]:

$$\sum V_i = \sum \frac{G_i \cdot 22,4}{M_i} \quad (18)$$

где G_i – количество i - продукта сгорания, кг/кг;

M_i -Молекулярная масса продукта сгорания, кг/кмоль.

Определим плотность продуктов сгорания при избытке воздуха 1,06 и нормальных условиях по формуле (19) [1]:

$$p = \frac{\sum Gi}{\sum Vi} \quad (19)$$

Молекулярная масса продукта сгорания определим по формуле (20) [1]:

$$M = 22,4 \cdot p \quad (20)$$

Расчеты сводим в таблицу 14.

Таблица 14-Состав и количество продуктов сгорания

Компонент	M _i , кмоль/кг	G _i ,кг/кг	V _i ,м ³ /кг	ρ, кг/м ³	Массовая доля X _i	M, кмоль/кг
CO ₂	44	2,6976	1,3733		0,1428	
H ₂ O	18	2,1661	2,6956		0,1147	
O ₂	32	0,2329	0,1631		0,0123	
N ₂	28	13,7954	11,0363		0,7302	
Сумма		18,8920	15,2683	1,2373	1,0000	27,7163

Энтальпию продуктов сгорания определяем по формуле (21) [1]:

$$H_o = \left(\sum G_i \cdot C_{pi} \right) \cdot t \quad (21)$$

где G_i – количество i- продукта сгорания, кг/кг

t - температура в С.

C_{pi} – теплоемкость продуктов сгорания газа [4], ккал/кг·гр.

Теплоемкость продуктов сгорания при разных температурах находим, используя табличные данные [4].

Таблица 15-Значение теплоемкости продуктов сгорания

Компонент	Выход продукта в сгорания $G_i, \text{кг/кг}$	Теплоемкость C_p при температуре $^{\circ}\text{C}$ в ккал/кг \cdot гр						
		400	500	600	700	800	900	1000
CO ₂	2,6976	0,267	0,276	0,284	0,291	0,298	0,305	0,312
H ₂ O	2,1661	0,470	0,492	0,513	0,535	0,557	0,578	0,600
O ₂	0,2329	0,251	0,255	0,258	0,260	0,262	0,264	0,265
N ₂	13,7954	0,256	0,260	0,263	0,267	0,270	0,274	0,278
Теплоемкость с учетом выхода $\Sigma G_i \cdot C_{pi}$	18,8920	5,331	5,451	5,569	5,686	5,802	5,917	6,032
Энтальпия ккал/кг		2132,5	2725,7	3341,7	3980,3	4641,4	5325,2	6031,5

Значение теплоемкостей продуктов сгорания свели в таблицу 15.

Конечная температура реакции

Конечную температуру на выходе из змеевика находим по графику источника (1) в зависимости от выхода этилена 26,74 % масс. - конечная температура реакции будет $t_2 = 780^{\circ}\text{C}$.

Тепловая нагрузка печи, ее КПД и расход топлива

Температуру уходящих из печи дымовых газов примем 400°C , тогда по таблице 10 находим их энтальпию.

КПД печи находим по формуле (22):

$$\eta = 1 - \left(\frac{q_n}{Q_{p^H}} + \frac{q_y}{Q_{p^H}} \right) \quad (22)$$

где $\frac{q_n}{Q_{p^H}}$ - потери тепла в окружающую среду, в долях от низшей теплоты

сгорания топлива, принимаем [1] 7%;

$\frac{q_y}{Qp^h}$ - потери тепла с уходящими дымовыми газами, в долях от

низшей теплоты сгорания топлива, принимаем температуру уходящих газов 400 °С [1].

Находим потери тепла с уходящими дымовыми газами, в долях от низшей теплоты сгорания топлива, принимаем температуру уходящих газов 400 °С.

$$\frac{q_y}{Qp^h} = \frac{2132,5}{11688,798} = 0,1824$$

$$\eta = 1 - (0,07 + 0,1824) = 0,748$$

Расход тепла на реакцию пиролиза рассчитываем по формуле (23):

$$Q_n = \Delta H \cdot \sum G_i \quad (23)$$

где - ΔH – тепловой эффект реакции, ккал/кмоль сырья.

Тепловой эффект определим по формуле (24)

$$\Delta H = H_k - H_n, \quad (24)$$

где H_k и H_n - теплоты образования компонентов (5), можно определить путем суммирования парциальных теплот образования компонентов при t_2 .

$\sum G_i'$ – часовое количество молей сырья, кмоль/ч.

Расчеты представлены в таблице 16.

Таблица 16- Расчет теплот образования

Ком-нт	Теплота образования, кДж/кмоль	Мольная доля, С _i '	Парц.теп. образования, сырье, кДж/кмоль	Выход, кмоль/кмоль сырья	Парц.теп. образования, пирогаз, кДж/кмоль
H ₂	0,0	0,0040	0,00	0,16	0,00
CH ₄	-90215,6	0,0430	-3 879,27	0,48	-43 205,65
C ₂ H ₂	222844,3	0,0170	3 788,35	0,01	1 840,06
C ₂ H ₄	38130,8	0,0140	533,83	0,34	13 118,84
C ₂ H ₆	-106335,6	0,5120	-54 443,81	0,00	0,00
C ₃ H ₆	-340,4	0,0190	-6,47	0,21	-70,74
C ₃ H ₈	-129799,9	0,3380	-43 872,38	0,10	-13 039,98
C ₄	-156384,9	0,0250	-3 909,62	0,04	-6 671,69
C ₅₊	-181275,3	0,0280	-5 075,71	0,04	-6 486,22
Итого		1,0000	-106 865,07	1,38	-54 515,37

Тепловой эффект определим по формуле (24):

$$\Delta H = -54 515,37 - (-106865,07) = 52349,7 \text{ кДж/кмоль сырья}$$

Расход тепла на реакцию пиролиза рассчитываем по формуле (23):

$$Q_{\text{п}} = 52349,7 \cdot 360,85 = 18890414,16 \text{ кДж/ч}$$

Температура сырья перед реакционным змеевиком (Т_н) должна быть ниже той, при которой начинается реакция пиролиза. Согласно литературным данным некаталитическое превращение этана начинается при 775 °С, пропан 650 °С примем температуру входа сырья в реакционный змеевик на 15 °С ниже температуры реакции пропана в этилен Т_н = 635 °С.

Количество тепла, затрачиваемого на нагревание парогазовой смеси от температуры Т₁ до Т_н и от Т_н до Т₂ найдем по формуле (25):

$$Q_{1,2} = (G + Z) \cdot (q_i - q_j), \quad (25)$$

где G – количество сырья, кг/ч;

Z – количество водяного пара, кг/ч;

q_i, q_j – теплосодержание парогазовой смеси при данных температурах, кДж/кг.

Теплосодержания находим по правилу аддитивности, теплосодержание отдельных компонентов находим в справочных данных (4,5). Результаты расчета сведены в таблицу 17.

Таблица 17- Расчет энтальпии

К-нты	Масс. доля сырья	t, 547 °С		t, 635 °С		Масс. доля пирогаза	t, 780 °С	
		q _i , кДж/кг	q _{пар.} , кДж/кг	q _i , кДж/кг	q _{пар.} , кДж/кг		q _i , кДж/кг	q _{пар.} , кДж/кг
H ₂	0,0002	11648,53	1,77	12959,88	1,97	0,0060	15148,39	91,06
CH ₄	0,0131	5115,39	66,84	6128,52	80,08	0,1455	7984,81	1162,03
C ₂ H ₂	0,0084	1398,07	11,74	1674,96	14,06	0,0041	2373,59	9,68
C ₂ H ₄	0,0074	1605,42	11,95	1884,31	14,03	0,1830	2767,27	506,29
C ₂ H ₆	0,2917	1850,24	539,75	2183,59	637,00	0,0000	2270,52	0,00
C ₃ H ₆	0,0152	1498,39	22,71	1778,42	26,95	0,1658	2659,62	440,86
C ₃ H ₈	0,2825	1764,13	498,28	2088,10	589,79	0,0840	2297,94	192,92
C ₄	0,0275	1743,82	48,02	2062,64	56,80	0,0470	2610,28	122,67
C ₅₊	0,0383	1710,94	65,51	2028,87	77,68	0,0489	2623,53	128,36
H ₂ O	0,3158	1595,85	503,95	1789,89	565,23	0,3158	2587,51	817,11
Сумма	1,00		1770,52		2063,58	1,00		3470,98

Количество тепла, затрачиваемого на нагревание парогазовой смеси от температуры T₁ до T_н и от T_н до T₂ найдем по формуле (25):

$$Q_1 = 19000 \cdot (2063,58 - 1770,52) = 5568173,68 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_2 = 19000 \cdot (3470,98 - 2063,58) = 26740551,114 \text{ кДж/ч}$$

Расход тепла на реакцию и нагрев найдем по формуле (26):

$$Q_p = Q_n + Q_2 \quad (26)$$

Получаем:

$$Q_p = 18890414,16 + 26740551,114 = 45630965,272 \text{ кДж/ч}$$

Полезное тепло печи определим по формуле (27):

$$Q_{\text{пол}} = Q_p + Q_1 \quad (27)$$

Получаем:

$$Q_{\text{пол}} = 45630965,272 + 5568173,68 = 51199138,952 \text{ кДж/ч}$$

Часовой расход топлива определяем по формуле (28):

$$B = \frac{Q_{\text{пол}}}{Q_p^H \cdot \eta} \quad (28)$$

где $Q_{\text{пол}}$ - полезное тепло печи, кДж/ч;

Q_p^H - теплота сгорания топлива, кДж/ кг;

η - КПД печи.

Получилось:

$$B = \frac{51199138,952}{48940,99835 \cdot 0,748} = 1399,4 \text{ кг/ч}$$

Или

$$B = \frac{1399,4}{0,7427} = 1884,26 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Определение температуры дымовых газов, покидающих радиантную камеру.

Теплосодержание дымовых газов, уходящих из топки, находим из уравнения теплового баланса топки по формуле (29):

$$Q_p = B \cdot (Q_p^H \cdot \eta_T - H_{\text{дг}}) \quad (29)$$

Тогда теплосодержание дымовых газов определим по формуле (30):

$$N_{дг} = Q_p^H \cdot \eta_T - \frac{Q_p}{B} \quad (30)$$

где η_T – КПД топки, $\eta_T = 0,95$;

Q_p^H -теплота сгорания топлива, кДж/ кг;

B -часовой расход топлива, кг/ч;

Q_p –количество радиантного тепла печи, кДж/ кг.

$$N_{дг} = 48940,99835 \cdot 0,95 - \frac{45630965,27}{1399,4} = 13886,38 \text{ кДж/кг}$$

По таблице 15 находим температуру дымовых газов: $T_{п} = 609,8^{\circ}\text{C}$ или $882,8 \text{ K}$

3.6 Поверхность нагрева реакционного змеевика

Поверхность нагрева реакционного змеевика определяем по формуле (31):

$$F = \frac{Q_p}{q_p} \quad (31)$$

где q_p – средняя теплонапряженность поверхности нагрева экранных труб, принимаем по справочным данным (1) равной $20000 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч}$ или $83740 \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{ч}$;

Q_p –количество радиантного тепла печи, кВт.

$$F = \frac{45630965,272}{83740} = 544,9 \text{ м}^2$$

В соответствии с выбранной теплонапряженностью принимаем трубы внутренним диаметром 102 мм и толщину стенок 6 мм (7).

Определим общую рабочую длину труб по формуле (32):

$$L_p = \frac{F}{\pi \cdot d_n} \quad (32)$$

Получилось:

$$L_p = \frac{544,9}{3,14 \cdot 0,102} = 1701,36 \text{ м}$$

Число параллельных потоков m сырья принимаем равным 2, тогда рабочая длина трубы в одном потоке будет определяться по формуле (33):

$$L_p = \frac{L_p}{2} \quad (33)$$

Получилось:

$$L_p = \frac{1701,36}{2} = 850,68 \text{ м}$$

Выбираем рабочую длину одной трубы $L = 12$ м, число труб в одном потоке змеевика найдем по формуле (34):

$$N = \frac{L_p}{L} \quad (34)$$

Получилось:

$$N = \frac{850,68}{12} = 71$$

При полной длине одной трубы 12 м, общая длина труб в одном потоке

определяется по формуле (35):

$$L_p'' = N \cdot L \quad (35)$$

Получилось:

$$L_p'' = 71 \cdot 12 = 852 \text{ м}$$

Общая длина труб в одном потоке составила 852 м

Время пребывания парогазовой смеси в реакционном змеевике

Определяем время пребывания смеси в реакционном змеевике определяем по формуле (36):

$$\tau_{\text{об}} = \frac{L_p''}{\omega_{\text{ср}}} \quad (36)$$

где L_p'' - общая длина труб в одном потоке, м;

$\omega_{\text{ср}}$ - средняя линейная скорость газа в реакционном змеевике, м/с.

Для вычисления $\omega_{\text{ср}}$ сделаем предварительные вычисления:

Массовая скорость парогазовой смеси определим по формуле (37):

$$U = \frac{4 \cdot (G + Z)}{3600 \cdot m \cdot \pi \cdot d_B^2}, \quad (37)$$

где - G – количество сырья, кг/ч;

Z – количество водяного пара, кг/ч;

d_B - внутренний диаметр трубы 0,09 м;

m - число параллельных потоков сырья, 2.

$$U = \frac{4 \cdot 19000}{3600 \cdot 2 \cdot 3,14 \cdot 0,09^2} = 415,02 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$$

Давление в конце змеевика примем по литературным данным [1]

$$P_k = 120 \text{ кПа.}$$

Далее задаемся величиной потерь напора

$$\Delta P = 200 \text{ кПа.}$$

Давление в начале змеевика найдем по формуле (38):

$$P_n = P_k + \Delta P, \quad (38)$$

Получилось:

$$P_n = 120 + 200 = 320 \text{ кПа}$$

Плотность парогазовой смеси в начале и в конце реакционного змеевика при нормальных условиях находим по формуле (39).

$$\rho_n = \frac{M \cdot 273 \cdot P}{22.4 \cdot P_0 \cdot (t + 273)}, \quad (39)$$

где ρ_n - плотность пара при рабочих условиях;

P - давление в данном участке печи – МПа;

t – температура в данном участке печи, °С;

P_0 – давление при нормальных условиях - 0,1 МПа.

Линейная скорость парогазовой смеси в начале или в конце реакционного змеевика определим по формуле (40)

$$w = \frac{U}{\rho n}, \quad (40)$$

где $\rho_{п}$ - плотность при рабочих условиях, кг/м³;

U -массовая скорость парогазовой смеси, кг/(м²·с).

Все расчеты сведены в таблице 18.

Таблица 18- Расчет параметров

Параметр	Парогазовая смесь на входе в печь	Парогазовая смесь на выходе из печи
U	415,02	415,02
ρ	1,22	1,02
$\rho_{ру}$	1,18	0,32
$\rho_{ср}$	0,75	0,75
W	353,03	1305,23
$W_{ср}$	829,13	829,13

Определяем время пребывания смеси в реакционном змеевике определяем по формуле (36):

$$\tau_{об} = \frac{852}{829,13} = 1,03 \text{ с}$$

Время пребывания газа в реакционной зоне не должно превышать $2,1 \tau_0$.

τ_0 - оптимальное время контакта, по графику источника (3) – 0,7 с.

В нашем случае условие выполняется: $1,03 < 2,1 \cdot 0,7$

Все расчеты и принятые величины правильны.

Заключение

Пиролиз углеводородного сырья – это термическое разложение органических природных соединений при недостатке воздуха.

В своей выпускной квалификационной работе я исследовал оптимальных каталитических систем процесса пиролиза углеводородного сырья.

Для достижения поставленной цели мною были решены следующие задачи:

- проведен анализ научной литературы и патентов, обобщены теоретические сведения по процессу каталитического пиролиза, приведены сравнительные данные с окислительным окислительно-каталитическим пиролизом;

- рассмотрен механизм протеканий реакций при каталитическом пиролизе, а также процесс образования кокса, как побочного продукта процесса пиролиза.

- изучены методики проведения инструментальных исследований продуктов пиролиза и представлены систематические эксперименты с новыми каталитическими системами для пиролиза углеводородов C_1 - C_4 в проточной системе, где тестируются различные переменные: температура, скорость потока газа, время контакта и значения гетерогенных факторов.

- произведён расчет процесса пиролиза углеводородного сырья, где были рассчитаны состав сырья и продуктов реакции пиролиза, определена конечная температура реакции, тепловую нагрузку печи пиролиза, поверхность нагрева реакционного змеевика и время пребывания парогазовой смеси в змеевике печи.

Для оптимизации процесса пиролиза необходимо вести процесс каталитического пиролиза на наноструктурированных катализаторах на основе вольфрама, так как именно вольфрам показал лучшие результаты по выходу этилена и пропилена и ингибированию коксообразования.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Антонов, А.В. Определение газовой температуры при пиролизе углеводородов в плазменном факеле СВЧ-горелки / А.В. Антонов, Д.В. Власов, Н.А. Лукина, К.Ф. Сергейчев // Прикладная физика. – 2006. – № 6. – С. 121-126.

2. Борисов, В.А. Углеродные отложения на резистивном фехралевом катализаторе субокислительного пиролиза метана / В.А. Борисов, С.С. Сигаева, П.Г. Цырульников, М.В. Тренихин, Н.Н. Леонтьева, А.А. Слептерев, В.Е. Кан, М.Ю. Бирюков // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55. – № 3. – С. 334-341.

3. Варламова, Л.П. Влияние алюмосиликатных микросфер на физико-механические и реологические свойства жестких пенополиуретанов / Л.П. Варламова, В.А. Извозчикова, В.А. Аверченко, Ю.Д. Семчиков, С.А. Рябов // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 3. – С. 502-504.

4. Егорова, С.Р. Влияние высокотемпературной обработки на свойства алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов / С.Р. Егорова, Г.Э. Бекмухамедов, А.А. Ламберов // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54. – № 1. – С. 51-60.

5. Жагфаров Ф.Г., Тонконогов Б.Г., Лapidус А.Л., Мухина Т.Н. Влияние природы носителя на свойства катализатора пиролиза пропана // Материалы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 2003, Казань: б.н. – Т. 4. – С. 388.

6. Казанский, В.Б. О состоянии и свойствах ионообменных катионов в цеолитах. Сообщение 2. ИК-спектры и химическая активация адсорбированного метана / В.Б.Казанский // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55. – № 6. – С. 756-766.

7. Разуваев, Г.А. Металлоорганические соединения в электронике / Г.А. Разуваев, Б.Г. Грибов, Г.А. Домрачев, Б.А. Саламатин. – М.: Наука, 1972. – 479 с.

8. Роде, Т.В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы / Т.В.Роде. – М.: Издательство АН СССР, 1962. 190 с.
9. Уайэтт, О. Металлы, керамика, полимеры / О. Уайэтт, Д. Дью-Хьюз. – М.: Атомиздат, 1979. – 578 с.
10. Черных, С.П. Каталитический пиролиз углеводородов: проблемы и перспективы / С.П. Черных, С.В. Адельсон, Т.Н. Мухина // Нефтехимия. – 1991. – Т. 31. – С. 688-695.
11. Шекунова, В.М. Катализатор для пиролиза углеводородной смеси C₁-C₄ и способ его получения / В.М. Шекунова, А.М. Обьедков, Н.М. Семёнов, Е.И. Цыганова, С.В. Филофеев, Ю.А. Александров // Патент РФ №2603134. – 2016.
12. Шекунова, В.М. Способ каталитического пиролиза углеводородной смеси C₁-C₄ в низшие олефины C₂-C₄ / В.М. Шекунова, А.М. Обьедков, Н.М.Семёнов, Е.И. Цыганова, С.В. Филофеев, Ю.А. Александров // Патент РФ № 2601864. – 2016.
13. Ямпольский, Ю.П. Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов / Ю.П. Ямпольский. – М.: Химия, 1990. – 211 с.
14. Allen, K.E. Alkane dehydrogenation by C-H activation at iridium(III)/K.E. Allen, D.M. Heinekey, A.S. Goldman, K.I. Goldberg // Organometallics. –2013. – V. 32. – № 6. – P. 1579-1582.
15. Ballarini, A.D. Use of Al₂O₃-SnO₂ as a support of Pt for selective dehydrogenation of light paraffins / A.D. Ballarini, C.G. Ricci, S.R. de Miguel, O.A. Scelza // Catalysis Today. – 2008. – V. 133-135. – № 1-4. – P. 28-34.
16. Nakamura, D.N. Global ethylene capacity increases slightly in 2006 / D.N.Nakamura // Oil and Gas Journal. – 2007. – V. 105. – № 27. – P. 46-48.
17. Nawaz, Z. Study of Propane Dehydrogenation to Propylene in an integrated Fluidized Bed Reactor using Pt-Sn/Al-SAPO-34 novel catalyst / Z. Nawaz, Y. Chu, W. Yang, X. Tang, Y. Wang, F. Wei // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2010. – V. 49. – P. 4614-4619.
18. Nawaz, Z. Dehydrogenation of C₃-C₄ paraffin's to corresponding

olefins over slit-SAPO-34 supported Pt-Sn-based novel catalyst / Z. Nawaz, F. Baksh, J. Zhu, F. Wei // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2013. – V. 19. – № 2. – P. 540-546.

19. Nawaz, Z. Light alkane oxidative dehydrogenation to light olefins over platinum-based SAPO-34 zeolite-supported catalyst / Z. Nawaz, F. Wei // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2013. – V. 19. – № 2. – P. 346-352.

20. Okada, Y. Isobutane dehydrogenation over unimodal porous catalyst. Part 1. Effect of pore distribution of Sn-Pt/ZnO/Al₂O₃ catalyst on dehydrogenation, activity, selectivity, and deactivation rate / Y. Okada, K. Imagawa, S. Asaoka // Sekiyu Gakkaishi (Journal of the Japan Petroleum Institute). – 2001. – V. 44. – № 5. – P. 277-285.

21. Rodriguez, P. Alkane dehydrogenation by sequential, double CH bond activation by TpBr₃Ir(C₂H₄)₂ (TpBr₃ = hydrotris(3,4,5-tribromo)pyrazolylborate)/P. Rodriguez, M.M. Diaz Requejo, T.R. Belderain, S. Trofimenko, M.C. Nicasio, P.J. Perez // Organometallics. – 2004. – V. 23. – № 9. – P. 2162-2167.