

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО-СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**Факультет «Химическая - технология»**

**Кафедра «Технология нефтехимической промышленности»**

**Допускается к защите**

Декан факультета «ХТ»

и.о. Заведующей кафедры «ТНХП»

доц. Атауллаев Ш.Н. \_\_\_\_\_

доц. Бозоров Г.Р. \_\_\_\_\_

Регистрационный номер № \_\_\_\_\_

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 год

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 год

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

**Тема: Выбор и расчет печи и реактора установки пиролиза нефтяного  
сырья с производительностью 880 тыс. т/год**

**ВЫПОЛНИЛ:**

**студент группы 15-13НГКСТ**

**Фаттоева Кумуш**

**РУКОВОДИТЕЛЬ:**

**КОНСУЛЬТАНТ:**

День защиты \_\_\_\_\_

Протокол ГАК \_\_\_\_\_

Оценка ГАК \_\_\_\_\_

Секретарь ГАК \_\_\_\_\_

БУХАРА 2017

## Содержание

	<b>ВВЕДЕНИЕ</b>
<b>1.</b>	<b>ТЕХНИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b>
1.1.	Состав природных газов
1.2.	Требования к качеству товарного природного газа и продуктов газопереработки
1.3.	Химическая переработка метана
1.4.	Конверсия метана
<b>2.</b>	<b>ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b>
2.1.	Синтез органических веществ на основе этана, пропана, бутана и пентана
2.2.	Пиролиз и крекинг углеводородов
2.3.	Пиролиз газообразного сырья
2.4.	Общая сведения о трубчатой печи, являющихся основным оборудованием технологии пиролиза
<b>3.</b>	<b>РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ</b>
3.1.	Расчет трубчатой печи установки пиролиза
<b>4.</b>	<b>БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ</b>
4.1.	Охрана труда
4.2.	Охрана окружающей среды.
4.3.	Требования по технике безопасности
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>

## Введение

Узбекистан - страна, богатая нефтяными и газовыми месторождениями. Около 60 процентов территории Республики являются перспективными для их добычи. Известно, запасы ресурсов нефти и газа оцениваются свыше одного триллиона долларов США.

Рост цен на газовое топливо и дефицит разведанных месторождений природных газов с отсутствием сернистых примесей ставит в ряд важнейших задач очистку от кислых примесей (в частности, от сероводорода), делающих невозможным использование таких газов в качестве топлива, а также вызывающих загрязнение окружающей среды, коррозию технологического оборудования и разрушение строительных конструкций.

В тоже время на территории Узбекистана разведано и законсервировано много газовых, нефтегазовых, газоконденсатных серосодержащих месторождений. Однако разработка данных газовых и нефтегазовых месторождений без обеспечения их эффективным сероочистным оборудованием может стать источником серьезных экологических осложнений. Экологическую опасность сероводорода в большей мере определяет продукт его сжигания (сернистый ангидрид), который оказывает активное техногенное воздействие на окружающую среду, народохозяйственные и природные объекты. Основное количество сернистого ангидрида выбрасывается в атмосферу в результате сжигания серосодержащего топлива в котельных ЖКХ, теплоэлектростанциях и промышленных печах. В среднем ежегодно в атмосферу поступает более 20 млн. т. вредных веществ, треть которых приходится на диоксид серы. Это делает чрезвычайно актуальным поиск путей сокращения объемов сернистых выбросов и их нейтрализации. Наиболее эффективным направлением решения данной проблемы является обеспечение предварительной очистки природного газового топлива и перевод на него всех крупных потребителей энергии.

Целью очистки природных газов является совершенствование технологических процессов очистки газа во всех отраслях хозяйства, в том числе, и в газовой промышленности, т.к. в настоящее время природный газ многих вновь открытых месторождений содержит в качестве примесей сернистые соединения, которые значительно ухудшают качество газа как сырья для различных процессов. Сернистые соединения являются причиной повышенной коррозии аппаратуры, вызывают быстрое и необратимое отравление катализаторов, применяемых в процессах переработки углеводородного сырья. При сжигании газа, содержащего сернистые

соединения, образуются высокотоксичные окислы серы, которые, попадая в атмосферу с дымовыми газами, отрицательно воздействуют на окружающую среду.

В связи с этим перед газовой промышленностью встает ряд проблем, связанных с очисткой газов от кислых компонентов. В числе нерешенных проблем - создание новых эффективных, дешевых адсорбентов.

При огромных масштабах использования нефти и газа в народном хозяйстве первоочередной задачей является явственное улучшение процессов их переработки, всесторонняя интенсификация производства, расширение ассортимента продукции и повышение ее качества. Это в свою очередь обуславливает возрастание требований к очистке сырья от примесей, отрицательно воздействующих на технологические процессы переработки. Строго регламентируется частности, содержание сернистых соединений, которые являются причиной повышенной коррозии аппаратуры и вызывают быстрое и необратимое отравление катализаторов конверсии углеводородов.

В настоящее время разработаны и эксплуатируются в промышленности различные методы извлечения сернистых соединений, среди которых важное место занимают адсорбционные процессы

# 1. ТЕХНИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

## Состав природных газов

Среди природных углеводородов выделяют три основные группы:

Метановые парафиновые углеводороды, или алканы, с общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ . Это предельные полностью насыщенные соединения.

Природные горючие газы, используемые в промышленности и быту, состоят, как правило, на 90 — 98 % из метана. Раньше метан называли болотным газом, рудничным газом и т.п., в зависимости от условий его происхождения. Он широко распространен в природе.

Метан является основным элементом газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений. Метан выделяется при извержении вулканов. Из него главным образом состоят атмосферы Сатурна и Юпитера.

Метан — простейший элемент ряда метановых углеводородов. Молекула метана состоит из одного атома углеводорода и четырех атомов водорода —  $CH_4$ .

В 1874 г. голландский ученый Я. Вант-Гофф разработал структурную объемную формулу метана. Согласно его представлениям, пространственная формула молекулы метана изображается в виде тетраэдра, в центре которого располагается атом углерода. Четыре валентности направлены к четырем углам тетраэдра, где помещается по одному атому водорода. Угол между любой парой связи равен  $109^{\circ}28'$ .

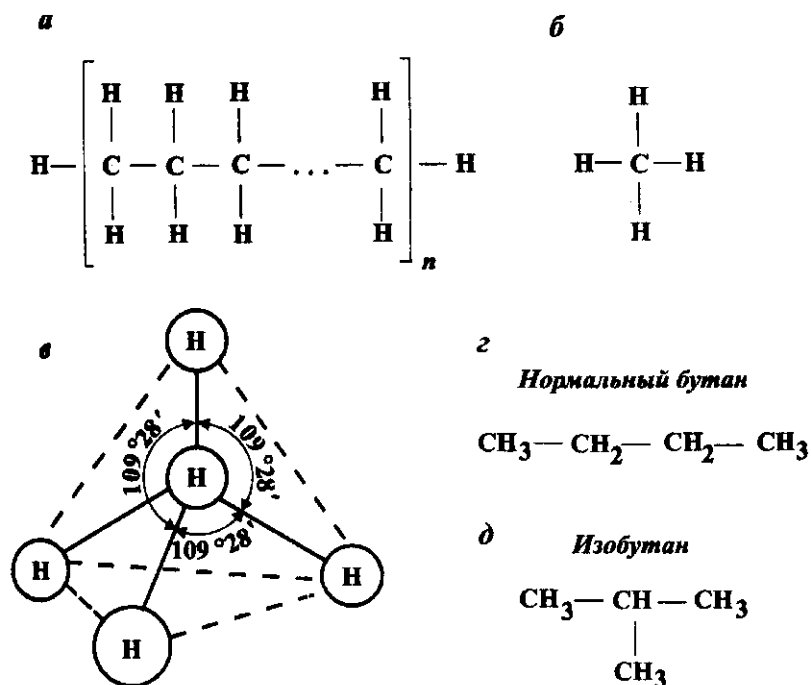


Рис. 1.1. Структурные формулы предельных углеводородов:  
а — общая формула предельных углеводородов  $C_nH_{2n+2}$ ; б, в — метан  $CH_4$ ;  
г — нормальный бутан  $n-C_4H_{10}$ ; д — изобутан  $i-C_4H_{10}$

Среди тяжелых газообразных углеводородов в составе природного газа преобладают этан и пропан, в меньших количествах присутствуют бутан, пентан, гептан и более тяжелые (по числу атомов углерода и водорода) углеводороды. Они образуют с метаном единый гомологический ряд, их называют гомологами метана. Гомологами называют

вещества со сходными химическими свойствами, но отличающиеся на одну или несколько групп  $\text{CH}_2$  (метилен).

Некоторые из тяжелых углеводородов — бутан, пентан и более тяжелые — имеют изомеры. Изомерами называются вещества с одинаковым составом, но различающиеся в химическом строении. Например, существование нормального и изомерного бутана объясняется структурной изомерией углеводородного скелета (рис. 1.1, *т, д*).

В природных условиях изомеры бутана и пентана ведут себя иначе, чем нормальные формы. Этим различием пользуются, в частности, для определения типа залежей газа и нефти по соотношению  $z\text{-C}_4\text{H}_{10}$  к  $z\text{-QH}_2$  или другим термобарическим показателям углеводородных систем. По мнению авторов, использованию термобарических показателей при разведке газовых и нефтяных месторождений принадлежит большое будущее.

Метан ( $\text{CH}_4$ ), этан ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) и этилен ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) при нормальных условиях ( $p = 0,1$  МПа и  $t = 273$  К) являются бесцветными газами.

Пропан ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), пропилен ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), изобутан ( $z\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ), нормальный бутан ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ), бутилены ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ) при атмосферных условиях находятся в парообразном (газообразном)

состоянии, при повышенном давлении — в жидком. Они входят в состав жидких (сжиженных) углеводородных газов.

Углеводороды, начиная с изопентана ( $z\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ) и более тяжелые, входят в состав бензиновой фракции.

Углеводороды, содержащие от пяти до пятнадцати атомов углерода, при атмосферном давлении и нормальной температуре — жидкости (до пентадекана). Свыше пятнадцати атомов углерода — твердые

вещества, например, парафин.

Основные физико-химические свойства алканов (предельных углеводородов) приведены в табл. 1

*a* — этилен  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; *б* — циклогексан  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ; *в* — бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$

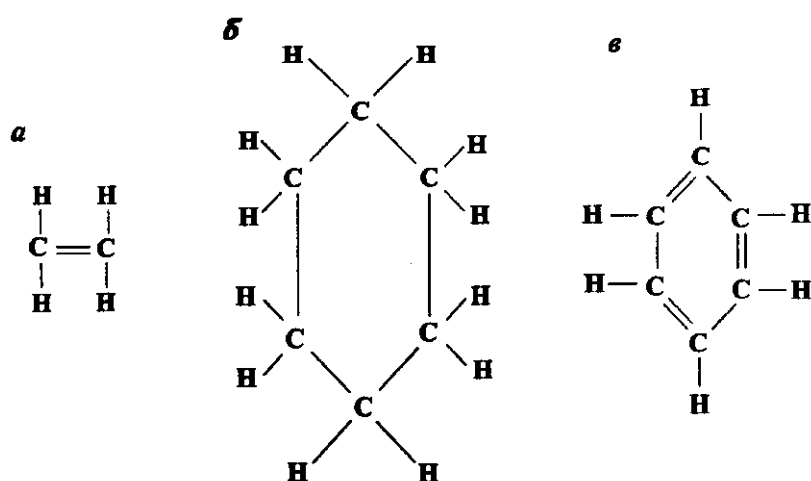


Рис. 1.2. Структурные формулы непредельных и ароматических углеводородов:

Таблица 1. Физико- химические свойства алканов

Показатели	Метан	Этан	Пропан	Изобутан	Нормальный бутан	Изопентан	Нормальный пентан	Гексан
Химическая формула	СН <sub>4</sub>	СН <sub>2 6</sub>	СН <sub>3 8</sub>	СН <sub>4 10</sub>	СН <sub>4 10</sub>	СН <sub>5 12</sub>	СН <sub>5 12</sub>	СН <sub>6 14</sub>
Молекулярная масса	16,043	30,070	44,097	58,124	58,124	72,151	72,151	86,178
Массовая доля углерода, %	74,87	79,96	81,80	82,66	82,66	83,23	83,23	83,62
Газовая постоянная, Дж/(кг • К)	521	278	189	143	143	115	115	96
Температура плавления при 0,1013 МПа, °С	-182,5	-183,27	-187,5	-145,0	-135,0	-160,6	-129,7	-95,5
Температура кипения при 0,1013 МПа, °С	-161,3	-88,6	-42,2	-10,1	-0,5	+28,0	+36,2	+69,0
Критические параметры: температура, К	190,7	306,2	369,8	407,2	425,2	461,0	470,4	508,0
Абсолютное давление, МПа	4,7	4,9	4,3	3,7	3,8	3,3	3,4	3,9
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	162,0	210,0	225,5	232,5	225,2		232,0	
Удельный объем, м <sup>3</sup> /кг	0,0062	0,0047	0,0044	0,0043	0,0044		0,0043	
Плотность газа при 0,1013 МПа и 0 °С, кг/м <sup>3</sup>	0,717	1,344	1,967	2,598	2,598	3,220	3,220	3,880
Относительная плотность газа по воздуху	0,5545	1,038		2,007	2,007	2,488	2,488	2,972
Удельный объем газа при 0,1013 МПа и 0 °С, кгЛг <sup>-3</sup>	1,400	0,746	0,510	0,385	0,385	0,321	0,321	0,258
Плотность в жидком состоянии при температуре кипения и 0,1013 МПа, кг/м <sup>3</sup>	416	546	585	582(при 0 °С)	600(при 0 °С)	625	637	664
Удельная теплоемкость 0,1013 МПа и 273 К, Дж/(кг • К): газа при постоянном давлении $c_p$	2220	1729	1560	1490	1490	1450	1450	1410
газа при постоянном объеме $c_v$	1690	1430	1350	1315	1315	1290	1290	1272
Отношение теплоемкостей газа $c_p/c_v$ при 273 К	1,314	1,209	1,155	1,133	1,133	1,121	1,124	1,108
Теплота испарения при 0,1013 МПа, кДж/кг	570	490	427	352	394	357	341	341
Теплота плавления при 0,1013 МПа, кДж/кг	60,8	95,2	80,1	77,6	75,5	70,9	46,3	151,5
Теплопроводность при 273 К, Вт/(м • К)	0,299	0,0181	0,0148	0,0135	0,0133	0,0128	0,0128	—

Октановое число	125	1 25	125	99	91	—	—	—
Теплота сгорания при 0,1013 МПа и 288 К, МДж/кг:								
высшая	55,7	52,0	49,9	49,5	49,5	49,3	49,3	48,7
низшая	50,2	47,4	46,4	45,7	45,7	45,4	45,4	45,2
Теплота сгорания при 0,1013 МПа и 288 К, МДж/м <sup>3</sup> :высшая	37,3	66,2	93,9	121,7	121,7	150,0	150,0	178,2
низшая	33,6	60,4	86,3	1 08,6	108,6	134,0	134,0	158,5
Количество воздуха для сжигания 1 м <sup>3</sup> газа, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	9,54	1 6,67	23,82	30,97	30,97	38,11	38,11	45,26
1 кг газа, кг/кг	17,22	1 6,10	15,65	15,43	15,43	15,30	15,30	15,21
Температура воспламенения своздухом, °С	680-750	530-605	510-580	475-550	475 - 550			
Теоретическая температура горения, °С	1830	2020	2043	2057	2057	2080	2080	2090
Предел взрываемости, % (по объему): высший	14,9	1 2,5	9,5	8,4	8,5		7,8	6,9
низший	5,35	3,20	2,30	1,80	1,90	1,32	1,40	1,25
Объем газа после испарения жидкости, приведенный к 0,1013 МПа и 273 К, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	442,1	311 ,1	272,9	229,4	237,5	204,6	206,6	182,0
Коэффициент динамической вязкости при 273 К и 0,1013 МПа, 10 <sup>-6</sup> Па • с	10,3	8,3	7,5	6,9	6,9	6,2	6,2	5,9
Критический коэффициент сжимаемости	0,290	0,285	0,277	0,283	0,274	0,268	0,269	0,264
Критический молярный объем V <sub>кр</sub> , см <sup>3</sup> /моль	99,5	1 48,0	200,0	263,0	255,0	308,0	311,0	368,0
Ацентрический фактор w	0,013	0,105	0,152	0,192	0,201	0,208	0,252	0,290



Метан легче воздуха (относительная плотность его по воздуху 0,5545 при 20 °С). Поэтому в случае утечки в закрытом помещении он собирается сначала в верхней его части.

Нафтеновые углеводороды — алкены, или цикланы, общей формулой  $C_nH_{2n}$  – Этенепредельные соединения. Но благодаря замыканию углеводородной цепи в кольцо они имеют насыщенный характер. Основные физико-химические свойства алкенов (олефинов) приведены в табл. 2

Среди тяжелых газообразных углеводородов непредельные углеводороды, или алкены, изредка обнаруживаются в виде следов или небольших количеств. Среди них часто встречается этилен  $C_2H_4$ . Кроме этилена в эту группу входят пропилен  $C_3H_6$  и бутилен  $C_4H_8$ . При атмосферных условиях все они газы. От метановых углеводородов они отличаются значительно более высокими реакционными свойствами, менее стойки, легче окисляются и именно по этому в природных условиях не накапливаются в залежах. Бутилен при повышенном давлении будет в жидком состоянии.

Ароматические углеводороды, или арены, с простейшей общей формулой  $C_nH_{2n-6}$  содержат в своем составе ароматическое ядро бензола. Ароматические углеводороды часто входят в состав конденсата газоконденсатных месторождений. Теплота сгорания природного газа от 32,7 МДж/м<sup>3</sup> и выше.

Таблица 2. Основные физико-химические свойства алкенов

Показатели	Этилен	Пропилен	Бутилен	Изобутилен
Химическая формула	$C_2H_4$	$C_3H_6$	$C_4H_8$	$C_4H_8$
Молекулярная масса	28,054	42,081	56,108	56,108
Массовая доля углерода, %	85,63	85,63	85,63	85,63
Газовая постоянная, Дж/(кг · К)	296,5	197,5	148,4	148,4
Температура плавления при 0,1013 МПа, °С	-169,4	-185,2	-	-
Температура кипения при 0,1013 МПа, °С	-103,8	-47,0	+ 1,4	-6,0
Критические параметры: температура, К	9,5	92,3	151,0	150,7
Давление абсолютное, МПа	50,6	46,5	34,0	-
Плотность газа при 0,1013 МПа и 288 К, кг/м <sup>3</sup>	1,1951	1,3003	2,3723	2,3723
Относительная плотность газа по воздуху	0,9748	1,450	1,935	1,935
Плотность в жидком состоянии при температуре кипения и 0,1013 МПа, кг/м <sup>3</sup>	566	609	636	620
Удельная теплоемкость при 0,1013 МПа и 273 К, кДж/(кг · К): газа при постоянном давлении $c_p$	1,68	1,64	1,54	1,60
газа при постоянном объеме	1,34	1,44	1,45	1,46

$C_v$				
Отношение теплоемкостей газа $C_p/C_v$ при 273 К	1,25	1,17	1,10	1,10
Теплота испарения при 0,1013 МПа, кДж/кг	502	452	411	398
Теплота сгорания при 0,1013 МПа, МДж/кг: высшая	49,8	48,6	48,2	48,2
низшая	46,9	45,9	45,3	45,0
Теплота сгорания при 0,1013 МПа, МДж/м <sup>3</sup> : высшая	60,0	87,0	114,6	114,6
низшая	56,0	81,3	108,0	107,0
Количество воздуха для сжигания 1 м <sup>3</sup> газа, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	15,285	21,429	28,571	28,571
Предел взрываемости с воздухом, % (по объему): высший	3,2	2,2	1,7	1,7
низший	34,0	9,7	9,0	9,0
Температура воспламенения в воздухе, °С	475-550	-	-	-
Теоретическая температура горения, °С	2240	2200	2200	-
Коэффициент динамической вязкости при 273 К и 0,1013 МПа, 10 <sup>-6</sup> Па · с	9,4	7,8	7,5	8,0

Природные газы, добываемые из газовых, газо-конденсатных и нефтяных месторождений, состоят из углеводородов метанового ряда, а также азота (N<sub>2</sub>), углекислого газа (CO<sub>2</sub>), сероводорода (H<sub>2</sub>S), инертных газов (гелия (He), аргона (Ar), криптона (Kr), ксенона (Xe)), ртути. Содержание метана часто превышает 85 — 98 %, этана, пропана, бутана и пентана колеблется от 1 до 20 % и более. Кроме того, встречаются соединения сероорганики, пары летучих жирных кислот. Содержание азота в природном газе обычно не превышает 1 0 % (часто 2 — 3 %). Содержание углекислого газа меняется от долей процента до 10 — 25 %. Количество сероводорода колеблется от 0 до 15 — 20 % и более.

Концентрация гелия в большинстве случаев составляет сотые и тысячные доли процента.

Среди горючих газов изредка в небольшом количестве содержится водород (H<sub>2</sub>) и еще реже — окись углерода (CO).

В табл. 3 приведены основные физико-химические свойства неуглеводородных компонентов природного газа. В составе природных газов содержатся пары воды. До начала разработки месторождения обычно газ насыщен парами воды.

Природные газы часто подразделяются на три группы;

сухой газ, с небольшим содержанием тяжелых углеводородов, добываемый из чисто газовых месторождений;

смесь сухого газа, пропан-бутановой фракции (сжиженного газа) и газового бензина, добываемая вместе с нефтью;

Таблица 3.  
 физико-химические свойства не углеводородных компонентов природных газов

Показатели	Углекислый газ	Сероводород	Азот	Водяной пар
Химическая формула	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Молекулярная масса	44,011	34,082	28,016	18,016
Газовая постоянная, Дж/(кг-К)	189	245	297	463
Температура плавления при 0,1013 МПа, °С	-56,6	-82,9	-209,9	0
Температура кипения при 0,1013 МПа, °С	-78,5	-61,0	-195,8	100,0
Критические параметры: температура, °С	31,0	100,4	-147,1	374,4
давление абсолютное, МПа	7,54	9,18	3,46	22,54
Плотность газа при 273 К и 0,1013 МПа, кг/м <sup>3</sup>	1,977	1,539	1,251	0,805
Относительная плотность газа по воздуху	1,520	1,191	0,970	0,622
Удельный объем газа при 273 К и 0,1013 МПа, м <sup>3</sup> /кг	0,5058	0,6497	0,7990	1,2480
Плотность в жидком состоянии при температуре кипения и 0,1013 МПа, кг/м <sup>3</sup>	924,8	950,0	634,1	1,000*
Удельная теплоемкость, Дж/(кг-К): газа при постоянном давлении C <sub>p</sub>	842	1060	1040	2000
газа при постоянном объеме c <sub>v</sub>	652	802	743	1500
Отношение теплоемкостей газа	1,30	1,32	1,40	1,32
C/C <sub>v</sub> при 273 К Теплота испарения при 0,1013 МПа, кДж/кг	83,12	132,1	47,7	539,1
Вязкость газа при 273 К и 0,1013 МПа, 10 <sup>-6</sup> Па-с	13,8	11,7	16,6	12,8
Теплопроводность газа при 273 К, Вт/(м-К)	0,01372	0,0120	0,0239	-
Критический	0,274	0,268	0,291	0,230

коэффициент сжимаемости				
Критический молярный объем $v$ , см <sup>3</sup> /моль	94,0	95,0	90,1	56,0
Ацентрический фактор. При 277. К	0,420	0,100	0,040	0,348

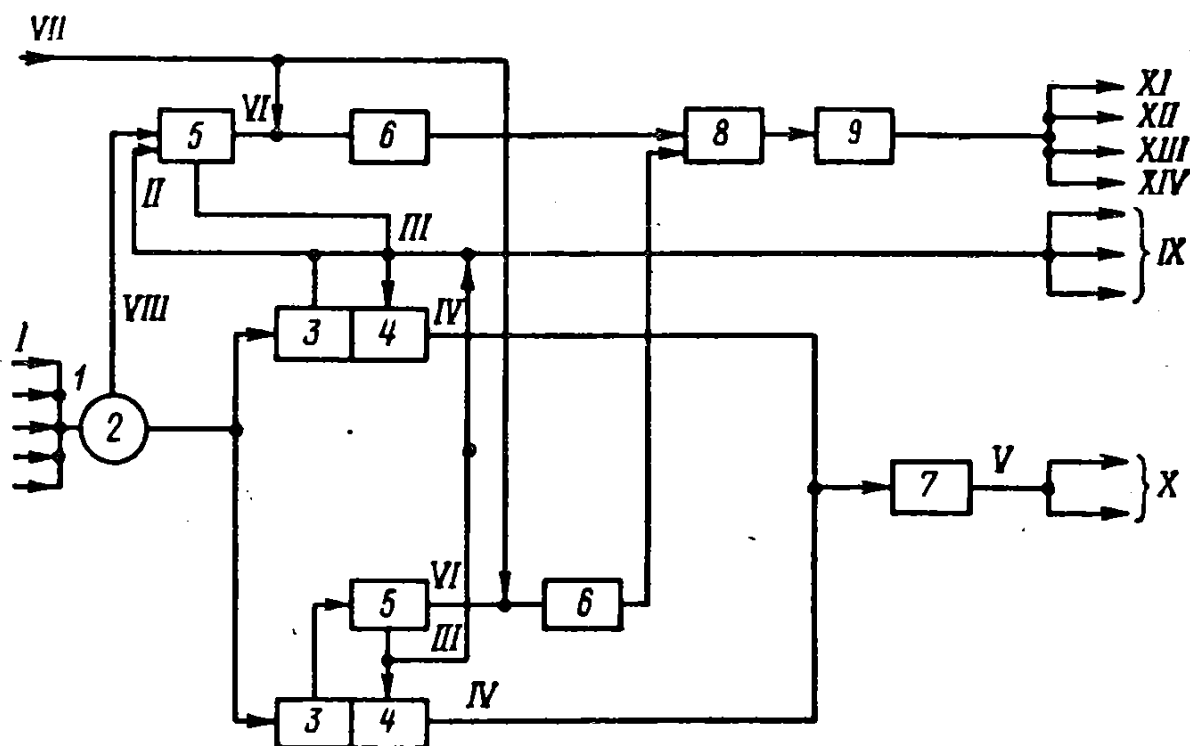


Рис. 2.1. Схема основных потоков газоперерабатывающего завода:

1 — пункт приема газа; 2 — установка очистки и замера количества газа; 3, 4 — компрессорные станции (первой и второй ступени); 5 — газоделикативные установки; 6 — газоделикативные установки; 7 — установка осушки газа; 8 — товарная база; 9 — наливные железнодорожные эстакады;

I — газ с промыслов; II — сырой газ после первой ступени сжатия; III — отбензиненный газ низкого давления; IV — отбензиненный газ высокого давления; V — осушенный газ; VI — нестабильный бензин отбензинивающей установки; VII — нестабильный бензин со стороны (с промысловых отбензинивающих установок, газоконденсатных месторождений, установок стабилизации нефти); VIII — бензиновый конденсат; IX — газ ближним потребителям; X — газ дальним потребителям; XI — пропан; XII — изобутан; XIII — *n*-бутан; XIV — стабильный газбензин.

## 1.2 Требования к качеству товарного природного газа и продуктов газопереработки

### Требования к качеству товарных газов

При установлении показателей качества товарного газа за основу взяты следующие условия:

- газ при транспортировании не должен вызывать коррозию трубопроводов, арматуры, приборов и т.п.,

- качество газа должно обеспечивать его транспортирование в однофазном состоянии, т.е. в газопроводе не должны образовываться углеводородная жидкость, водяной конденсат и газовые гидраты,

- товарный газ не должен вызывать осложнений у потребителя при его использовании.

Показатели качества природного газа, приведены в табл. 3.

По ГОСТ 5542-87 и ОСТ 51.40-95 к сернистым газам относятся газы с содержанием сероводорода более 0,0014% об (или 0,02 г/куб м). Запрещается использовать их в качестве бытовых, технологических и топливных газов по санитарным требованиям и технике безопасности. Они требуют очистки от сернистых соединений.

#### **Показатели качества ШФЛУ**

Широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) является сырьем для производства сжиженного газа и для химической переработки. На основе углеводородов входящих в состав ШФЛУ, можно получить разнообразные ценные химические продукты. При ее выделении из жидкого конденсата получают также стабильный газовый конденсат. Технические требования к качеству ШФЛУ разных марок, получаемых при переработке попутного нефтяного газа, приведены в табл. 4. Газовые конденсаты значительно различаются по групповому составу (кроме парафиновых углеводородов, в них содержатся нафтеновые и ароматические) и фракционному составу; такие показатели газоконденсатов, как плотность, вязкость, температура начала кристаллизации, застывания и вспышки, молекулярная масса также различны. Различаются газовые конденсаты и по содержанию серы. Ввиду этих различий бензиновые и дизельные фракции, выделенные из них, также значительно отличаются друг от друга. Поэтому классификация газовых конденсатов приобретает важное значение, она позволяет выделять основные группы газоконденсатов, требуемых определённой технологии переработки.

Таблица 3

Требования к качеству природного газа, подаваемого в газопроводы  
(ГОСТ 51.40-95, ГОСТ 5542-87)

Показатели	Климатический район			
	умеренный		холодный	
	лето	зима	лето	зима
Точка росы газа по влаге, °С,н.в.	0	-5	-10	-20
Точка росы по углеводородам, °С,н.в.	0	0	-5	-10
Содержание г/куб м, не более:				
-механических примесей	0,003	0,003	0,003	0,003
-сероводорода	0,02	0,02	0,02	0,02
-тиоловой серы (меркаптанов)	0,036	0,036	0,036	0,036
Объемная доля кислорода, % не более	1,0	1,0	1,0	1,0

Таблица 4

## Технические требования к качеству ШФЛУ разных марок

Показатели	Марка		
	А	Б	В
Углеводородный состав,% мас			
C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub> , не более	3	5	-
C <sub>3</sub> , не менее	15	-	-
C <sub>4</sub> + C <sub>5</sub> , не менее	45	40	35
C <sub>6</sub> и выше, не более	11	25	50
Содержание сернистых соединений в пересчете на			
серу, %, не более	0,025	0,05	0,05
в том числе сероводорода, не более	0,003	0,003	0,003
Содержание взвешенной воды	отсутствие		
Содержание щелочи	отсутствие		

Так как основными показателями, определяющими выбор технологии переработки являются групповой и углеводородный состав, при составлении технологической квалификации исходят из совокупности таких показателей как давление насыщенных паров, содержание серы, содержание ароматических углеводородов (в бензиновых фракциях), парафиновых углеводородов (в дизельных фракциях), фракционного состава (температуры каплепадения). Эти показатели дают представление о физико-химической природе того или иного конденсата и определяют направление и технологию его переработки.

Таблица 5

Требования на газы углеводородные-сжиженные топливные

Показатели	СПБТЗ	СПБТЛ	БТ
Массовая доля компонентов, %			
Метан+этан+этилен, не более	4	6	6
Пропан + пропилен, не менее	75	не нормируется	
Бутаны+бутилен, не менее	не нормируется	-	60
не более	-	60	-
Жидкий остаток ( в т.ч. C <sub>5</sub> и выше)			
При 20°С, % об., не более	1	2	2
Давление насыщенных паров (избыточное), МПа			
-при 45 °С, не более	1,6	1,6	1,6
-при -20°С не менее	0,16	-	-
Массовая доля,%, не более			
-сероводород и тиоловая сера	0,015	0,015	0,015
в том числе сероводород	0,003	0,003	0,003
Содержание свободной воды и щелочи	отсутствие		

СПБТЗ – сжиженный пропан-бутан топливный зимний, СПБТЛ – сжиженный пропан-бутан топливный летний, БТ – бутан топливный.

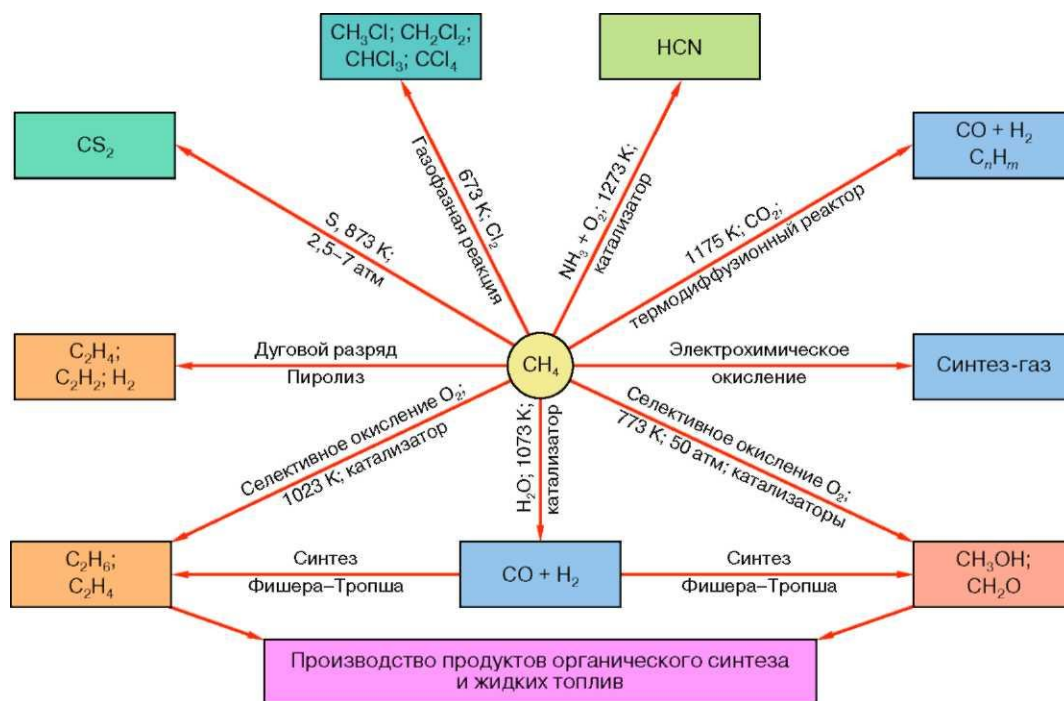
### 1.3. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА МЕТАНА.

Многочисленные синтезы на основе метана представляют огромный практический и теоретический интерес, так как позволяют получать ценнейшие органические соединения из природного газа практически без какой-либо предварительной переработки. Уже в настоящее время освоено промышленное производство большого количества важных продуктов из метана, в частности из него получают хлорсодержащие растворители, сероуглерод, синильную кислоту. В условиях пиролиза метана получают ацетилен и этилен. Каталитическая конверсия метана водяным паром является основным методом производства водорода и синтез-газа (смесь СО и Н<sub>2</sub> в различных соотношениях). В свою очередь, синтез-газ в процессе Фишера-Тропша может быть превращен в различные кислородсодержащие соединения



(метанол, формальдегид, ацетальдегид, уксусную кислоту, этилен-гликоль), олефины, индивидуальные углеводороды, моторные топлива и другие продукты. Процесс Фишера-Тропша подробно описан в, поэтому не будем на нем останавливаться, скажем лишь, что в 1987 году в Новой Зеландии фирмой "Mobil Oil" был пущен в эксплуатацию завод по производству метанола и жидких углеводородов из продуктов паровой конверсии метана. Это свидетельствует о начале процесса переориентации ведущих нефтеперерабатывающих компаний на нефтяное сырье.

Новые нетрадиционные методы получения синтез-газа из метана, такие, как электрохимическое окисление или конверсия с углекислым газом в термодиффузионном реакторе, находятся в стадии исследовательской проработки.



Принципиальная схема производства разных химических продуктов из метана

Несмотря на многообразие имеющихся теоретических возможностей превращения метана, наибольший интерес исследователей и производителей в последнее время привлекают следующие процессы:

- получение синтез-газа;
- прямое каталитическое превращение метана в этилен — окислительная конденсация метана;
- прямое каталитическое окисление метана в кислородсодержащие продукты — спирты и формальдегид.

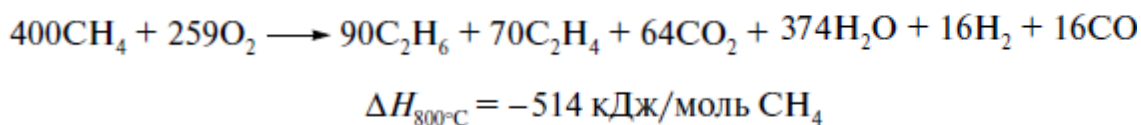
С процессами получения синтез-газа и продуктов из него можно познакомиться в. Разработка процесса прямого каталитического окисления метана в кислородсодержащие продукты началась еще в начале XX столетия. Несмотря на то что этот процесс термодинамически возможен при атмосферном давлении и комнатной температуре, до сих пор не удалось подобрать эффективные катализаторы. Поэтому в настоящее время этот процесс проводят без катализатора при высоких давлениях, однако выходы полезных продуктов невелики. Следовательно, данный процесс не является в настоящее время перспективным для промышленной реализации. Остановимся подробнее на наиболее привлекательном методе превращения метана — окислительной конденсации метана.

### Окислительная конденсация метана

Об осуществлении реакции окислительной конденсации метана впервые сообщил Митчелл в 1980 году. Эта реакция каталитическая и протекает при температурах выше 700° С. Процесс может быть описан уравнением реакции:



Однако в действительности реакция идет через образование этана, который подвергается дегидрированию. Суммарная реакция с учетом всех получаемых продуктов выглядит следующим образом:



Необходимо отметить, что соотношение продуктов реакции сильно зависит от вида катализатора и условий проведения реакции. Брутто-реакция рассчитана для конверсии метана, равной 20%, и селективности по сумме C<sub>2</sub>-углеводородов (этан + этилен), равной 84%.

Переработка метана по реакции ОКМ имеет следующие преимущества:

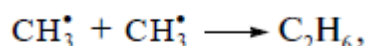
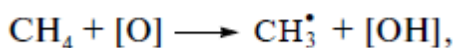
- превращение метана в этилен осуществляется в процессе одной технологической стадии в отличие от многостадийного процесса паровой конверсии метана с получением синтез-газа и последующих синтезов по реакции Фишера—Тропша;
- этилен является основным сырьем нефтехимического синтеза, из которого можно получить широкий набор продуктов;
- реакция ОКМ протекает при атмосферном давлении в отличие от синтеза Фишера—Тропша, требующего, как правило, повышенных давлений.

Реакция ОКМ оказалась настолько привлекательной, что после первой публикации произошел настоящий метановый бум. Достаточно сказать, что в 80-е годы и первой половине 90-х годов в мире проводилось до десяти ежегодных международных

конференций, посвященных процессам переработки природного газа, и реакции ОКМ в частности. В короткий срок появилось огромное число публикаций и патентов. В настоящее время исследовательская часть по процессу ОКМ в принципе завершена: изучены механизмы реакции, исследованы различные катализаторы и предложены наиболее эффективные из них, разработаны принципиальные технологические схемы, просчитана экономика некоторых технологических цепочек. Однако процесс все еще далек от практической реализации, так как имеются проблемы, без решения которых процесс не может быть внедрен в производство.

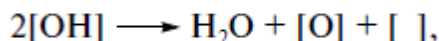
### Механизм и катализаторы реакции ОКМ

В настоящее время многочисленные исследователи реакции ОКМ пришли к единому мнению, что эта реакция протекает по гомогенно-гетерогенному механизму. Что это означает? Активация метана протекает на поверхности твердого оксидного катализатора с отрывом одного атома водорода от молекулы метана с образованием  $\text{CH}_3$  радикалов (уравнение (3)). Рекомбинация метильных радикалов происходит в газовой фазе с образованием молекулы этана (4).



где  $[\text{O}]$  — активный кислородный центр на поверхности катализатора;  $[\text{OH}]$  — адсорбированная на поверхности катализатора гидроксогруппа.

Далее процесс протекает по следующей схеме: из двух адсорбированных гидроксогрупп  $[\text{OH}]$  образуются молекула воды и кислородная вакансия на поверхности катализатора:



где  $[ \ ]$  — кислородная вакансия.

Теперь необходимо восстановить активный кислородный центр. Это происходит путем реокисления поверхности катализатора кислородом газовой фазы:



Дегидрирование этана с образованием этилена может протекать как на поверхности катализатора, так и в газовой фазе (при температурах выше  $700^\circ \text{C}$ ):

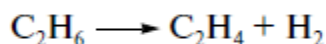
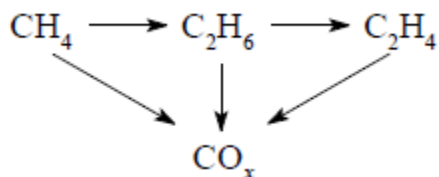


Схема протекания реакции ОКМ приведена ниже:



где  $\text{CO}_x$  — общее обозначение оксидов углерода  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Это означает, что первичным продуктом реакции ОКМ является не только этан, но и оксиды углерода. В зависимости от типа катализатора это может быть  $\text{CO}$  или  $\text{CO}_2$ . Отсюда возникает вопрос о селективности процесса ОКМ, то есть селективности по желаемым продуктам: сумме  $\text{C}_2$ -углеводородов. Селективность также зависит от типа катализатора, но кроме этой важной характеристики не менее важна активность

катализатора, то есть с какой скоростью катализатор ведет процесс. Рассмотрим основные принципы подбора катализаторов для реакции ОКМ.

### Катализаторы реакции ОКМ

Все изученные катализаторы реакции ОКМ можно разделить на две большие группы: оксиды трудно-восстанавливаемых металлов и оксиды восстанавливаемых металлов [4]. Здесь и далее оксиды трудно и легко восстанавливаемых металлов представляют собой носитель (основное вещество, матрицу) катализатора. Как известно, сложные многофазные катализаторы состоят из носителя (подложки) и промотора — вещества, которое добавляют в небольших количествах к носителю. Приготовление катализатора осуществляется различными способами: пропиткой носителя раствором, содержащим промотор, методом соосаждения из растворов, твердофазным синтезом и т.д. Промотор на носителе обозначается как Me/носитель. Различают также би- и многофункциональные катализаторы, у которых два или более веществ являются активными компонентами катализатора. У таких катализаторов указывают все активные фазы, например  $PbO/Al_2O_3$ .

К первой группе относятся оксиды щелочноземельных элементов, промотированные щелочными металлами, а также оксиды трехвалентных редкоземельных элементов (РЗЭ), как сами по себе, так и промотированные щелочными или щелочноземельными элементами. Промотирование осуществляется методом пропитки гидроксидами или солями щелочных или щелочноземельных металлов с последующей сушкой и отжигом до разложения солей и удаления воды. Содержание промотора, как правило, не превышает 5—7 ат.% в пересчете на металл. В [4] было показано, что при концентрации промотора более 10 ат.% свойства катализатора фактически определяются свойствами образующейся на поверхности фазы, в частности свойствами карбонатов щелочных металлов.

Первая группа катализаторов наиболее эффективно работает в непрерывном режиме, то есть при одновременной подаче реагентов — метана и кислорода. Ко второй группе катализаторов относятся оксиды восстанавливаемых металлов, и соответственно они лучше работают в режиме окисления—восстановления, то есть периодическом режиме. Эти катализаторы ведут процесс за счет кислорода решетки катализатора с последующей регенерацией последнего кислородом газовой фазы. Однако промотирование и этих катализаторов щелочными и щелочноземельными металлами способствует повышению эффективности процесса.

В работе было показано, что эффективность катализатора определяется способностью катализатора активировать кислород, то есть создавать активные кислородные центры для разрыва C—H-связи в молекуле метана в соответствии с уравнением. При введении одновалентной добавки в оксид двух- или трехвалентного металла (или двухвалентной добавки в оксид трех- или четырехвалентного металла) создаются избыточные кислородные вакансии, которые служат центрами активации кислорода согласно уравнению. Как видно из табл., практически во всех катализаторах, кроме оксидов трехвалентных РЗЭ, создаются дополнительные активные центры путем введения низковалентной добавки. Оксиды РЗЭ обладают структурой дефектного флюорита, в котором 25% кислородных позиций вакантны. Следовательно, они способны активировать дополнительный кислород из-за особенностей своей структуры.

Наиболее эффективные катализаторы позволяют получить селективность по C2-продуктам, равную 60—80%, при конверсии метана 20—30%. Согласно

Таблица 5. Эффективные катализаторы для процесса ОКМ

Классификация катализаторов	Условие проведения процесса ОКМ	Состав катализаторов*
Оксиды трудновосстанавливаемых металлов	Непрерывный режим (совместная подача метана и кислорода)	Li/MgO, Li/CaO, Na/CaO, SrO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li/Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Оксиды восстанавливаемых металлов	Периодический режим (попеременная подача метана и кислорода)	Na/Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> , Li/NiO, PbO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ba/CeO <sub>2</sub> , Bi <sub>2</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>10</sub> , Na/Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>

\*Литий, натрий, стронций и барий находятся в составе катализаторов в виде соответствующих ионов.

экономическим расчетам Пеннинера, процесс ОКМ может быть рентабельным при селективности по этилену 80% и конверсии метана 25%. Разработанные катализаторы позволяют достичь такие показатели.

### Перспективы практической реализации процесса ОКМ

Выход C<sub>2</sub>-углеводородов сильно зависит от состава реакционной смеси (метан + кислород). Для получения наиболее высоких выходов по C<sub>2</sub>-углеводородам необходимо использовать неразбавленные реакционные смеси, содержащие только метан и кислород, с соотношением CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 4—5 по объему. Однако здесь возникают сложности. На последней международной конференции по превращению C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>-углеводородов, состоявшейся в Красноярске в 1997 году, были сформулированы основные проблемы, которые препятствуют практической реализации процесса ОКМ.

1. В процессе реакции образуются продукты (этан, этилен, в малой степени пропан, пропилен), более реакционноспособные, чем исходный продукт метан. Поэтому те же катализаторы, которые способствуют окислению метана, благоприятствуют окислению продуктов реакции до оксидов углерода и воды. Следовательно, необходима разработка способов, предотвращающих последующее глубокое окисление желаемых продуктов реакции.

2. По той же причине кислород газовой фазы гораздо легче реагирует с продуктами реакции, чем с метаном. Необходимы порционная подача кислорода в зону реакции или быстрое удаление продуктов из реактора.

3. Для приготовления реакционных смесей требуется чистый кислород. Это приводит к значительному повышению себестоимости продукции, так как предполагает наличие криогенных заводов по получению сжиженного кислорода.

4. Как видно из уравнений, в процессе реакции ОКМ выделяется огромное количество тепла, которое необходимо утилизировать.

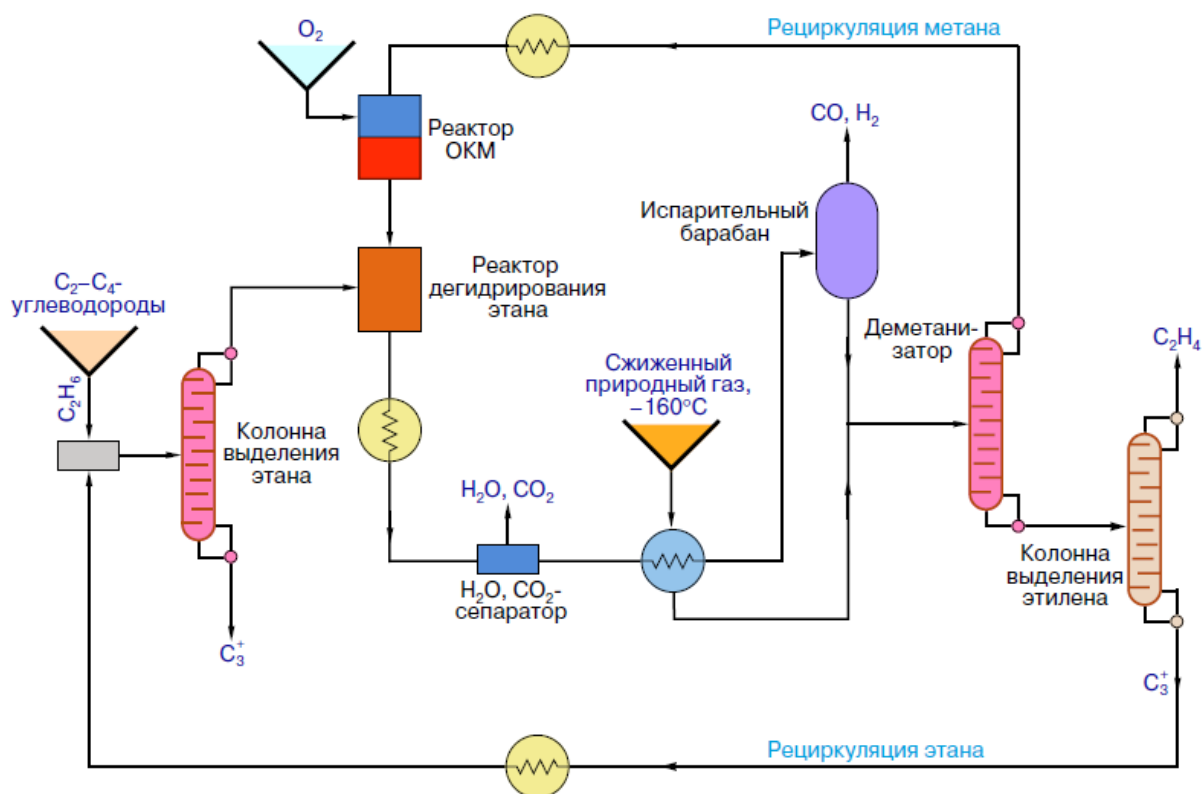
Для преодоления этих трудностей существует достаточно много оригинальных решений. В частности, в работе предложено совместить экзотермическую реакцию ОКМ с эндотермической реакцией дегидрирования этана и таким образом использовать тепло, выделяющееся в процессе реакции ОКМ. На рис. представлена принципиальная схема получения этилена комбинированным процессом ОКМ — дегидрирование этана. Отличительной особенностью схемы являются рециркуляция метана и этана, утилизация тепла реакции ОКМ и использование сжиженного природного газа (СПГ) для конденсации и разделения продуктов реакции ОКМ, то

есть данная схема позволяет использовать холод СПГ для дальнейшей сепарации продуктов. Предлагается построить криогенные заводы в местах добычи природного газа с целью выделения гелия и сжижения природного газа. В настоящее время единственным промышленным источником гелия являются природные газы. Сохранение запасов гелия — важнейшая государственная задача. При современном состоянии техники выделение гелия на первом этапе целесообразно осуществлять для природных газов с содержанием гелия выше 0,03—0,04%. Далее предлагается осуществлять транспортировку газа в сжиженном состоянии. Это не только разрешит проблему транспорта для северных районов Западной и Восточной Сибири (там, где имеются железнодорожные ветки, например для месторождений Нижнего Приангарья), но и позволит использовать холод регазификации СПГ для его низкотемпературного разделения на компоненты, а также для получения сжиженного кислорода. Как показывает практика, потери при транспортировке газа в сжиженном состоянии составляют 3—7%, тогда как при транспортировке по трубопроводу аналогичные потери оцениваются в 25—30%. Таким образом, в каждом конкретном случае выбор первичных стадий переработки природного газа, а также способ его транспортировки определяются экономикой.

#### **Предлагаемая технологическая цепочка включает в себя:**

- получение СПГ и выделение гелия с использованием криогенных технологий, низкотемпературное разделение СПГ на индивидуальные компоненты, выделение метана, этана и ШФЛУ;
- превращение метана в этилен с использованием нового каталитического процесса окислительной конденсации метана (ОКМ) с утилизацией тепла в процессах дегидрирования;
- производство спиртов (в частности, этилового) из этана и этилена;
- производство олефиновых углеводородов (пропилена, бутилена и др.) путем каталитического дегидрирования компонентов ШФЛУ;
- производство высокооктановых компонентов топлив из ШФЛУ, в том числе метил- и этил-трет-бутиловых эфиров.

Данная технологическая цепочка является комплексной схемой переработки природного газа с использованием экологически сбалансированных процессов и не требует разработки принципиально нового оборудования. Таким образом, в настоящее время имеются все предпосылки для того, чтобы в ближайшее десятилетие химическая переработка природного газа заняла достойное место в производстве необходимых продуктов для человечества.



### Принципиальная схема получения этилена комбинированным процессом ОКМ

Принципиальная схема получения этилена комбинированным процессом ОКМ - дегидрирование этана с использованием в качестве сырья сжиженного природного газа. Сжиженный природный газ через испарительный барабан, где происходит удаление  $CO$  и  $H_2$ , подается в деметанизатор, куда поступает также смесь после реактора (содержащая продукты реакции - этан, этилен,  $C_3^+$ -продукты, и непрореагировавший метан). В деметанизаторе метан выделяется из смеси газов и вместе с новой порцией природного газа подается в реактор ОКМ. Туда же поступает кислород. Происходит реакция ОКМ, после этого смесь поступает в реактор дегидрирования этана, где используется теплота реакции ОКМ. После выделения воды и углекислого газа на сепараторе и метана в деметанизаторе смесь поступает в колонну выделения этилена. Оставшиеся углеводороды (этан,  $C_3^+$ -УВ и выше) направляют в колонну выделения этана и далее в реактор дегидрирования этана для превращения его в этилен. Таким образом, благодаря рециркуляции (повторной подачи непрореагировавшего сырья) осуществляется полный замкнутый цикл получения этилена из природного газа

#### 1.4. КОНВЕРСИЯ МЕТАНА.

Метан горит почти бесцветным пламенем. Не имеет запаха. Перед пуском в сеть потребителей в него добавляют незначительную примесь сильно пахнущих газов — одорантов-сигнализаторов. Для этой цели обычно используют газ из группы меркаптанов (органические серосодержащие вещества с неприятным запахом). По такому неприятному запаху легко обнаружить даже слабую утечку газа. Например, присутствие метилмеркаптана обнаруживается при его содержании в газе в количестве всего 1 /460 000 000 мг.

Из всех углеводородов метанового ряда метан химически самый устойчивый. В условиях осадочных пород и фундамента, где метан образует газовые залежи, обычно господствует восстановительная (бескислородная) геохимическая обстановка. Метан может сохраняться неизменным десятки и сотни миллионов лет. Кроме того, идут биогенный и abiогенный процессы современного его образования. При этом последний процесс на больших глубинах идет весьма интенсивно и с колоссальными скоростями.

Метан и его гомологи весьма инертны при действии кислорода и других окислителей, при обычных температурах и давлениях химически нейтральны и не поглощаются щелочами и слабыми кислотами.

Продукты сгорания метана - углекислый газ и вода. На один объем сгоревшего метана необходимо затратить два объема кислорода:  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Для других метановых углеводородов количество кислорода соответственно увеличивается: для этана  $2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 \Rightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; для пропана  $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \Rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Сжигание газообразных углеводородов сравнительно мало загрязняет воздух. Образующийся чистый углекислый газ потребляется растениями. Поэтому метан наиболее экологически чистое топливо по сравнению с бензином, керосином, соляркой, не говоря уже о каменном и буром угле, горючих сланцах, торфе и пр.

Идеальное топливо - водород, при сгорании которого образуется только вода.

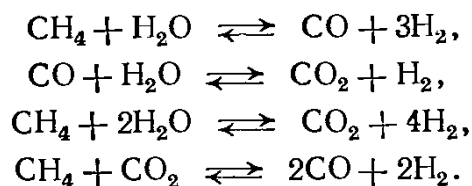
Метан образует с воздухом взрывоопасную смесь. Известны многочисленные взрывы шахтного или рудничного (метанового) газа, приводящие к человеческим жертвам и большим разрушениям. Очень опасны аварийные утечки газа из газопроводов и даже из неисправных конфорок газовых плит на кухне, поэтому если по запаху обнаружена утечка газа, нельзя зажигать спички, включать электричество. Необходимо срочно вызвать аварийную бригаду и, по возможности, проветрить помещение.

Напомним, что атмосферный воздух состоит в основном из азота (78 %) и кислорода (20,9 %). Кроме того, в состав воздуха входят аргон, неон, углекислый газ и небольшие количества ксенона, криптона, гелия, радона, водорода и пары воды. Если при утечке метана его концентрация в воздухе, постепенно увеличиваясь, достигнет 5,35 %, то любая искра вызовет взрыв. Пределы взрывоопасной концентрации изменяются от 5,35 до 14,9 % по объему. Смесь с содержанием метана до 5 % сгорает без взрыва. Если метана более 14,9 %, смесь не взрывается и не поддерживает горение в связи с недостатком кислорода. Наибольшая сила взрыва при содержании в воздухе 9,5 % метана, так как при этом весь кислород воздуха расходуется на сгорание метана. При соприкосновении метана с источником высокой температуры воспламенение его происходит с некоторым запозданием. Если в воздухе кроме метана есть водород, окись углерода и сероводород, воспламенение метана происходит мгновенно. Смеси этана и пропана с воздухом также взрывоопасны. Взрывоопасные концентрации этана колеблются от 3,2 до 12,5 %, пропана -от 2,3 до 9,5 %.

Метан и его гомологи растворяются в воде и нефти. По этому подземные воды нефтегазоносных районов повсюду содержат растворенный метан. Растворимость метана растет при повышении давления. Это его свойство играет огромную роль при образовании залежей газа. Высока растворимость метана и его гомологов в нефти, и возрастает она также с повышением давления. Поэтому нефть повсеместно содержит растворенные в ней газы, которые при снижении давления во время добычи нефти выделяются из нее. При высоком давлении нефть может растворяться в углеводородных газах и углекислоте.



Одним из промышленных методов получения смесей монооксида углерода с водородом (синтез-газа) является конверсия метана водяным паром. При этом протекают следующие реакции:



В качестве катализатора этого процесса в промышленности применяют металлический никель, нанесенный на оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и активированный добавками оксидов металлов ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.).

Для исследования реакций используют реактор полного вытеснения, заполненный промышленным катализатором, или реактор полного смешения.

В реактор 6 подают водород со скоростью  $2 \text{ мин}^{-1}$ . Включают электропечь 9, обогревающую реактор, и поднимают температуру в реакторе до  $380 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ . При этой температуре увеличивают скорость подачи водорода до  $100 \text{ мл/мин}$  и ведут восстановление катализатора до прекращения выделения из реактора воды. Остаточный газ через трехходовые краны 14, минуя газовые часы

12, выпускают под тягу.

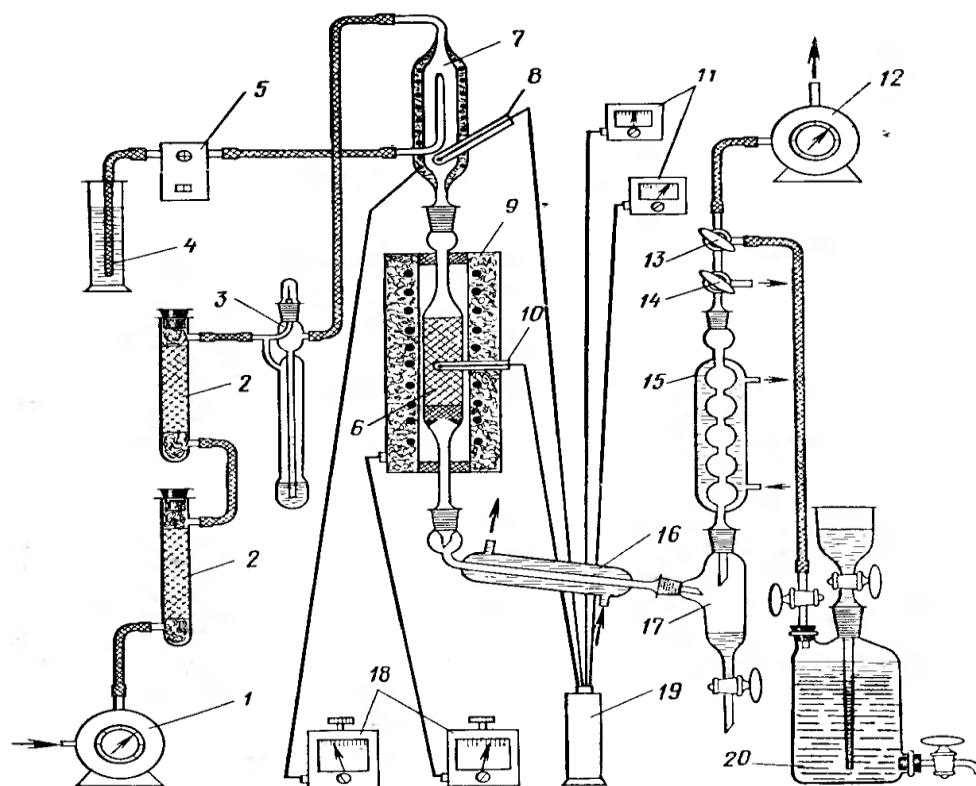


Рис. 40. Лабораторная установка с реактором полного вытеснения и с газометром для сбора реакционных газов:

1, 12 — газовые часы; 2 — колонки с адсорбентами; 3 — реометр; 4 — мерный цилиндр с жидким реагентом; 5 — насос-дозатор; 6 — реактор с катализатором; 7 — испаритель-прегреватель; 8, 10 — термопары; 9 — электропечь; 11 — милливольтметр; 13, 14 — трехходовые краны; 15 — обратный холодильник; 16 — прямой холодильник; 17 — приемник конденсата; 18 — автотрансформаторы; 19 — сосуд Дьюара; 20 — газометр

По окончании восстановления катализатора 'выключают подачу водорода, усиливают нагрев реактора и включают электрообогрев испарителя-перегревателя 7. С помощью автотрансформаторов 18 (или терморегуляторов) добиваются того, чтобы в реакторе поддерживалась заданная температура конверсии с точностью  $+5^{\circ}\text{C}$ , в испарителе-перегревателе  $450 \pm 5^{\circ}\text{C}$ . После этого включают подачу воды, и метана на конверсию с заранее рассчитанными скоростями для данного опыта. Скорость подачи воды устанавливают с помощью насоса-дозатора 5 или градуированной капельной воронки, а скорость подачи метана — реометром 3. После выхода установки на стационарный режим выливают воду из сепаратора 17 и быстро переключают поток конвертируемого газа с помощью трехходовых кранов 13, 14 на газовые часы. Момент переключения фиксируют как начало опыта.

Для получения кинетических данных проводят эксперименты при фиксированной температуре (в интервале  $750\text{—}850^{\circ}\text{C}$ ), различных мольных отношениях метана к воде (от 1:1,5 до 1:3) и различных объемных скоростях подачи метана (от 5 до  $20\text{ мин}^{-1}$ ).

Первичные кинетические данные получают по методике, описанной в разд. 4.2.1 в примере постановки балансового опыта. Методика анализа 'конвертируемого газа приведена ниже.

**Варианты индивидуальных заданий:** провести балансовый эксперимент с использованием реактора полного смешения; по результатам кинетических экспериментов в реакторе полного вытеснения рассчитать частные степени конверсии метана в  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  и их зависимости от объемной скорости подачи и мольного отношения метан — вода; по результатам кинетических экспериментов в реакторе полного смешения предложить вариант кинетической модели процесса и найти ее параметры.

## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

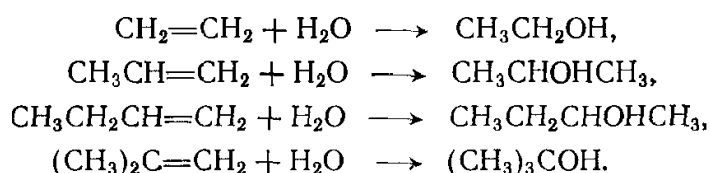
### 2.1. СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ЭТАНА, ПРОПАНА, БУТАНА И ПЕНТАНА.

#### Гидратация и дегидратация

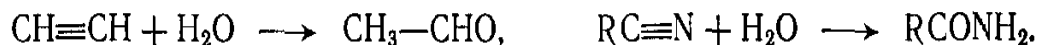
Этими методами в крупных масштабах получают различные вещества, особенно низшие спирты и многочисленные ненасыщенные соединения.

Химия и теоретические основы процессов

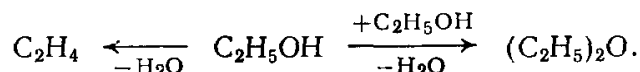
Присоединение воды к олефинам всегда происходит по правилу Марковникова, вследствие чего из этилена образуется этанол, из пропилена и н-бутена — изопропанол и егор-бутанол, а из изобутена — трет-бутанол:



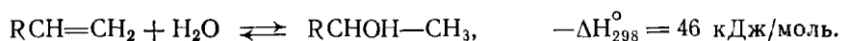
Гидратация по тройным связям ацетилен и нитрилов дает карбонильные соединения — ацетальдегид и амид:



Все эти превращения обратимы, однако отщепление воды от спиртов (и вообще от гидроксисодержащих соединений) может происходить в двух направлениях — как внутри- или межмолекулярное:

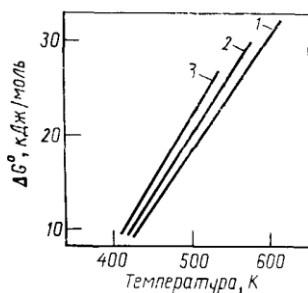


Термодинамика реакций. Рассмотрим равновесие основной реакции: гидратации — внутримолекулярной дегидратации:



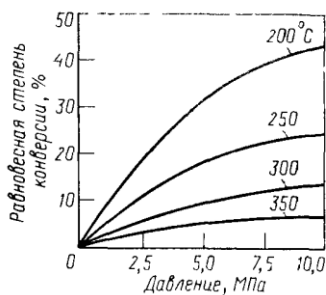
Она протекает с выделением тепла, следовательно ее равновесие смещается вправо при понижении температуры. Дегидратации, наоборот, способствует нагревание. Изменение энергии Гиббса при гидратации этилена, пропилена и изобутена в зависимости от температуры представлено графически на рис. 59. Видно, что равновесие невыгодно для гидратации олефинов, так как при 150—300°C, когда катализаторы процесса достаточно активны,  $\Delta G^\circ$  имеет большую положительную величину и равновесие смещено в сторону дегидратации. При этом для олефинов разного строения различия в термодинамике

рассматриваемых



реакций

незначительны.



Как показывает стехиометрия реакций, на их равновесие можно влиять, изменяя давление. Внутримолекулярной дегидратации, идущей с увеличением числа молей веществ, способствует пониженное или обычное давление. Наоборот, гидратации олефинов благоприятствует высокое давление, увеличивающее равновесную степень конверсии олефина. Так, последняя при 250—300 °С и атмосферном давлении составляет всего 0,1—0,2 %, что совершенно неприемлемо для практических целей, но при 7—8 МПа и тех же температурах она возрастает до 12—20 %. Зависимость равновесной степени конверсии этилена при его гидратации от давления и температуры изображена на рис. 60, причем аналогичные кривые характерны и для других олефинов. Очевидно, что гидратации способствуют одновременное снижение температуры и повышение давления.

Рассмотрим теперь равновесие в системе межмолекулярная дегидратация спиртов — гидролиз простых эфиров:

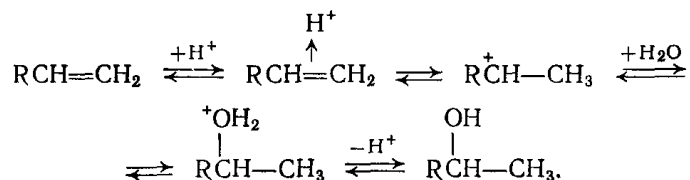


В случае этанола ее равновесие описывается уравнением

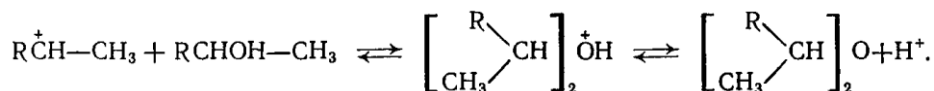
$$\lg K_p = -1,40 + 1200/T,$$

показывающим, что равновесие смещается вправо при снижении температуры. Следовательно, при 200—400 °С внутри- и межмолекулярная дегидратация конкурируют друг с другом. Термодинамическим методом регулирования направления этих реакций является изменение давления, на образование простого эфира оно не влияет, но получению олефина его снижение благоприятствует.

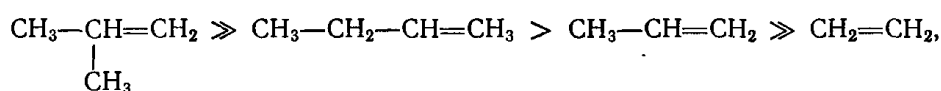
Механизм и кинетика реакций. Все рассматриваемые реакции принадлежат к числу кислотно-каталитических процессов. Типичными катализаторами гидратации являются достаточно сильные протонные кислоты: фосфорная кислота на носителе, поливольфрамовая кислота, сульфокатиониты. Для дегидратации используют фосфорную кислоту на носителе, оксид алюминия, серную кислоту, фосфаты (например,  $\text{CaHPO}_4$ ) и др. Роль катализаторов при гидратации состоит в протонировании олефина через промежуточное образование  $\pi$ - и  $\alpha$ -комплексов, причем обратная реакция дегидратации идет через те же стадии, но в противоположном направлении:



При межмолекулярной дегидратации карбокатион не отщепляет протон, а взаимодействует с другой молекулой спирта:



Электрофильный механизм гидратации олефинов определяет уже отмеченное выше направление присоединения по правилу Марковникова, а также изменение реакционной способности олефинов в следующем ряду

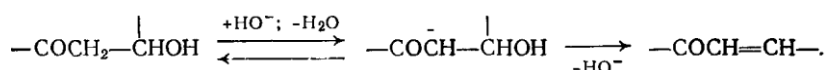


определяемом сравнительной стабильностью промежуточных карбокатионов. Для разных условий и катализаторов отношение реакционных способностей олефинов меняется, составляя, например, для 80 %-ной серной кислоты 16000: 1000: 500: 1 и увеличиваясь для менее сильных кислот. Это очень существенно для выбора условий гидратации, особенно температуры: последняя может быть более низкой (и более благоприятной для равновесия) для изобутена по сравнению с пропиленом и особенно с этиленом.

Равновесие гидратации — дегидратации, как мы видели выше, мало зависит от строения олефина и спирта, поэтому ряд реакционной способности олефинов к гидратации должен соответствовать аналогичному ряду спиртов по их способности к дегидратации:

Третичный > Вторичный > Первичный.

Эта способность особенно растет у (3-кето- и р-нитроспиртов, электроноакцепторные группы которых повышают кислотность атомов водорода, находящихся при соседнем с НО-группой углеродном атоме. Это нередко делает возможным некаталитическую дегидратацию или даже катализ реакции основаниями:



При гетерогенно-каталитической внутри- и межмолекулярной дегидратации в газовой фазе кинетика процесса описывается со-ответственно следующими уравнениями:

$$r_{\text{олеф}} = \frac{k p_{\text{сп}}}{p_{\text{сп}} + K p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad r_{\text{эф}} = \frac{k (p_{\text{сп}}^2 - p_{\text{эф}} p_{\text{H}_2\text{O}} / K_p)}{p_{\text{сп}} + K p_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Они учитывают практическую необратимость внутримолекулярной дегидратации и тормозящее влияние спирта и воды, лучше адсорбирующихся на активных центрах катализатора.

При гидратации олефинов вода всегда находится в избытке, поэтому тормозящим влиянием спирта можно пренебречь:

$$r_{\text{РОН}} = k \left( p_{\text{олеф}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{K_p} p_{\text{сп}} \right) / p_{\text{H}_2\text{O}} = k \left( p_{\text{олеф}} - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{p_{\text{сп}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right).$$

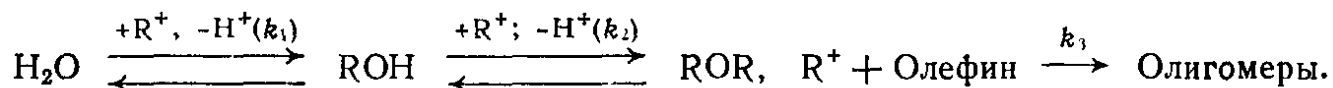
В ряде случаев роль воды более сложная. Так, фосфорная кислота, нанесенная на пористый носитель, образует на его поверхности жидкую пленку, которая абсорбирует воду из газовой фазы. При каждом данных температуре и парциальном давлении водяных паров в газовой фазе устанавливается фазовое равновесие, и фосфорная кислота в пленке имеет определенную концентрацию и соответствующую ей каталитическую активность. Последняя падает при снижении температуры и росте парциального давления воды, что ограничивает выбор этих параметров для каждого случая определенными рамками.

При катализе реакций гидратации — дегидратации при помощи сульфокатионитов было найдено такое кинетическое уравнение:

$$r = \frac{k C_{\text{сп}}}{1 + K_{\text{сп}} C_{\text{сп}} + (K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}})^2} + k' C_{\text{сп}}.$$

Первый его член соответствует катализу сульфогруппами катионита, а второй — специфическому катализу ионами гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Если количество воды в смеси мало, в уравнении преобладает первое слагаемое, сильно зависящее от концентрации воды; повышение этой величины ведет к преобладанию второго слагаемого.

Побочные реакции и селективность процесса. При гидратации олефинов наряду с основной реакцией протекают олигомеризация олефина (получение низкомолекулярных полимеров) и образование простого эфира. Все они идут через промежуточную стадию карбокатиона, что можно изобразить схемой:



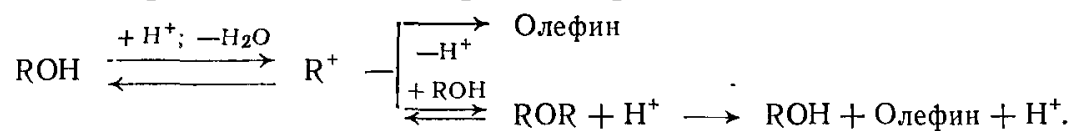
Для состояния системы, далекого от равновесия, из этой схемы вытекает следующее уравнение дифференциальной селективности:

$$\Phi_{\text{РОН}} = \frac{d[\text{РОН}]}{d[\text{Олефин}]} = \left( 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[\text{РОН}]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right) / \left( 1 + \frac{k_3}{k_1} \cdot \frac{[\text{Олефин}]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right).$$

Из него ясно видно, что селективность растет при наличии избытка воды по отношению к олефину и образующемуся спирту. Спирт более реакционноспособен, чем вода  $[(k_2/k_1) > 1]$ , поэтому надо вести реакцию так, чтобы сохранялся большой избыток воды по отношению к спирту (15:1). Выход олигомеров зависит от способности олефинов к полимеризации (изобутен  $\gg$  пропилен  $>$  этилен). Образование олигомеров можно снизить, не только изменяя соотношение воды и олефина, но и уменьшая температуру, так как олигомеризация имеет более высокую энергию активации по сравнению с гидратацией. Следует отметить, что при приближении к равновесию скорость гидратации и селективность падают, что делает невыгодным проведение реакции до степеней конверсии, близких к равновесным. При этом для каждого олефина и катализатора имеется некоторый оптимальный соотношение реагентов,

степени конверсии и температуры, зависящий от производительности и селективности процесса.

Для дегидратации спиртов установлена схема превращений, по которой эфир способен к разложению на олефин и спирт:



Внутримолекулярная дегидратация имеет более высокую энергию активации по сравнению с образованием простого эфира. По этой причине, а также из рассмотрения приведенной выше схемы следует, что дегидратацию с образованием ненасыщенной связи надо осуществлять при повышенной температуре и низком парциальном давлении или концентрации спирта. Дегидратацию с образованием простого эфира проводят при более низкой температуре, более высоких концентрации и парциальном давлении спирта (например, под некоторым давлением) и при неполной конверсии спирта в реакторе.

В результате рассматриваемых реакций нередко образуется еще один побочный продукт — альдегид или кетон, получающийся за счет дегидрирования спирта:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$ .

Протонные кислоты не катализируют эту реакцию, но она становится возможной при использовании некоторых носителей или оксидных катализаторов. Из последних наиболее селективны к дегидратации (по сравнению с дегидрированием)  $\text{ThO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в то время как многие оксиды обладают смешанным, а другие — преимущественно дегидрирующим действием.

## 2.2. ПИРОЛИЗ И КРЕКИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ.

Теоретические основы процессов крекинга и пиролиза

Термодинамическая стабильность углеводородов. Для оценки возможных превращений углеводородов при переработке важную роль играет их термодинамическая стабильность.

Энергия Гиббса их взаимного превращения ( $\Delta G^0$ ), связанная с константой равновесия  $K_p$  уравнениями равная разности ординат соответствующих кривых на рис. 5, является мерой термодинамической возможности осуществления процесса, так как система всегда стремится

перейти в состояние с наименьшей энергией Гиббса. Как видно для углеводородов  $\text{C}_6$ , при низкой температуре термодинамическая стабильность углеводородов разных классов при одинаковом числе атомов углерода в молекуле понижается в ряду:

Парафины > Нафтены > Олефины > Ароматические углеводороды.

Однако с ростом температуры ввиду разной зависимости энергии Гиббса от температуры порядок изменяется на обратный:

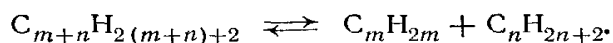
Ароматические углеводороды > Олефины > Нафтены > Парафины.

Таким образом, при термическом воздействии на нефтепродукты следует ожидать изменения группового состава углеводородов.

Процесс расщепления (крекинг) парафина может происходить с образованием молекул олефина и парафина с более короткой цепью



углеродных атомов, причем обратный процесс представляет собой алкилирование парафина олефином:



Термодинамическая возможность реакций иллюстрируется температурной зависимостью изменения энергии Гиббса этих реакций (рис. 6). Нетрудно видеть, что примерно до 600 К изменение  $\Delta G^0$  больше нуля, и, следовательно, расщепление парафинов термодинамически невозможно, а может происходить лишь алкилирование. При более высокой температуре положение меняется на обратное, причем при 800 К и выше расщепление является уже практически необратимым процессом. Существенно, что я-декан и высшие парафины более склонны к расщеплению, чем низшие (кривая 4 лежит ниже кривой 3).

Для олефинов склонность к расщеплению проявляется при более высокой температуре, чем для парафинов. В системе обратимых реакций крекинга олефина и его димеризации (полимеризации)

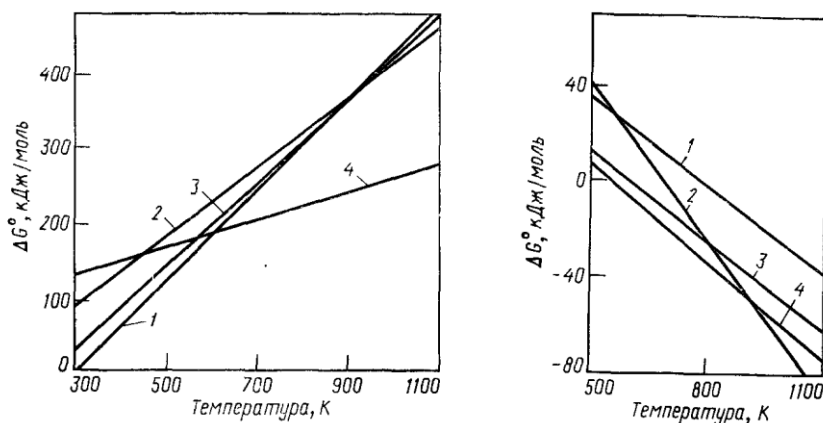
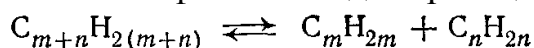
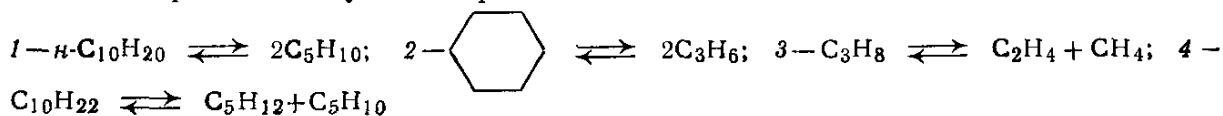


Рис. 5. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса  $\Delta G^0$  образования углеводородов  $C_6$  из простых веществ:

1 — *n*-гексан, 2 — гексен; 3 — циклогексан; 4 — бензол

Рис. 6. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакций расщепления различных углеводородов:



перемена знака в изменении  $\Delta G^0$  для низших олефинов происходит только при 750—800 К. Это указывает на термодинамическую возможность их

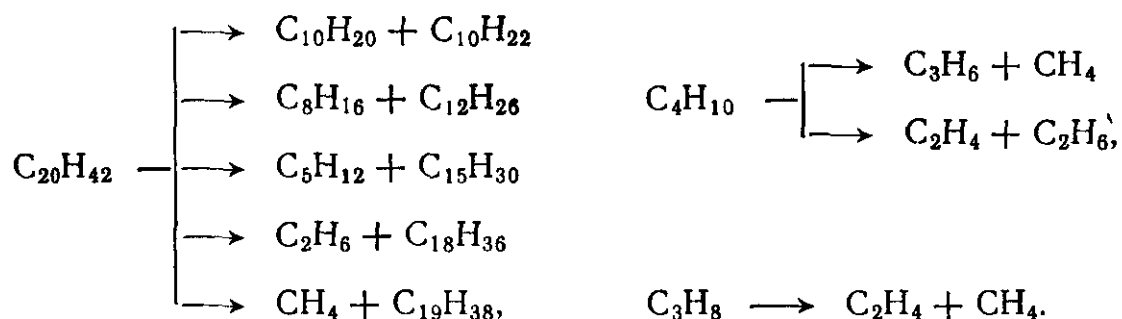
полимеризации при термическом и каталитическом крекинге, но с преобладанием расщепления при более высоких температурах.

Из анализа этой кривой следует, что при повышенных температурах (более 650—700 К) расщепление нафтенов с образованием углеводородов с открытой цепью становится возможным.

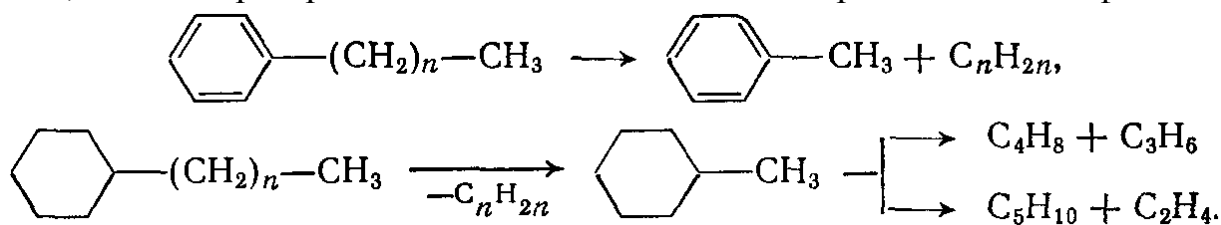
Известные законы термодинамики позволяют оценить роль давления при термическом расщеплении нефтепродуктов. Повышение давления способствует смещению равновесия в сторону полимеризации олефинов и алкилирования парафинов, поскольку указанные реакции протекают с уменьшением объема. В связи с этим высокое давление препятствует глубокому расщеплению сырья и снижает образование низших углеводородов и особенно олефинов. Очевидно, понижение давления и повышение температуры должны действовать в обратном направлении.

Химические реакции, протекающие при термическом крекинге и пиролизе. Наиболее важной реакцией при термических процессах является расщепление углеводородов по углерод-углеродным связям.

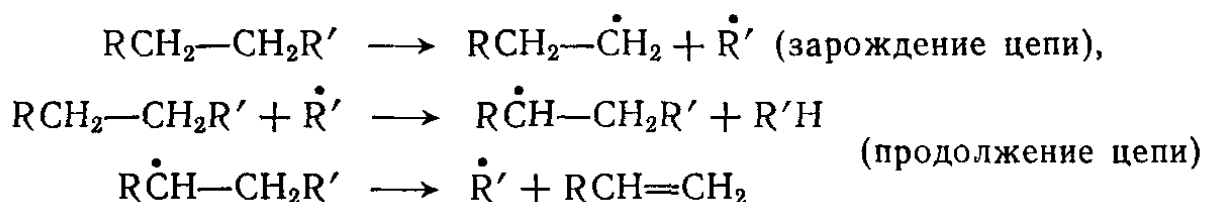
В результате этой реакции, а также при дальнейшем расщеплении первичных продуктов образуются газообразные и жидкие смеси насыщенных и ненасыщенных углеводородов:



Циклические углеводороды, присутствующие в нефтепродуктах, при тех же условиях отщепляют боковые цепи, а нафтеновые кольца, кроме того, раскрываются с образованием олефинов:

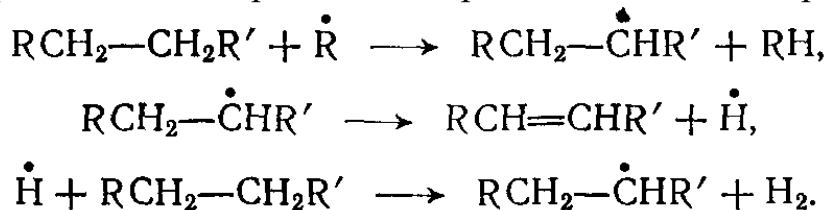


Все перечисленные реакции в отсутствие катализаторов протекают через образование свободных радикалов и имеют цепной характер:

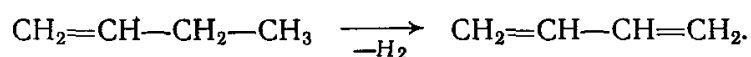


С повышением температуры расщепление идет более глубоко, но дополняется реакциями дегидрирования и циклизации.

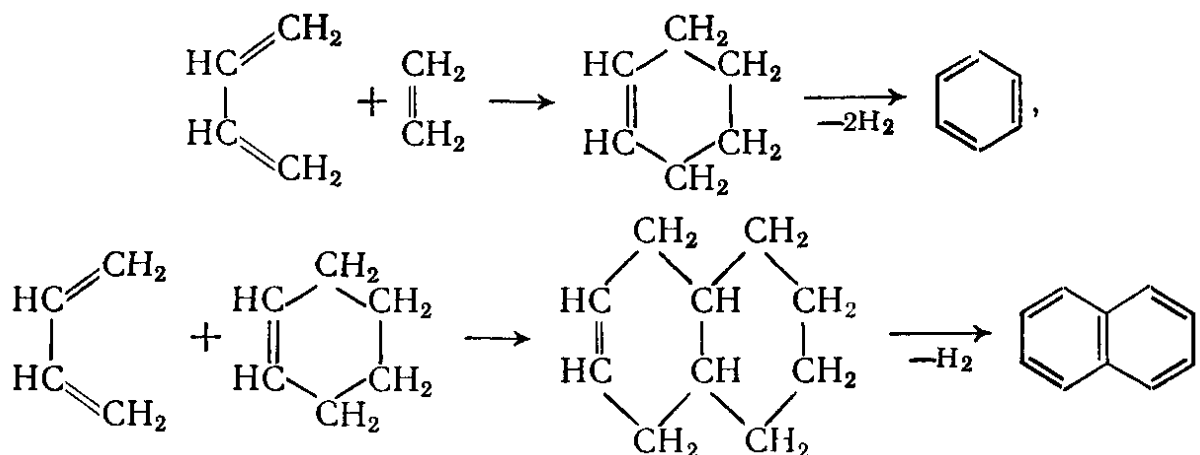
Дегидрирование также протекает как радикально-цепной процесс:



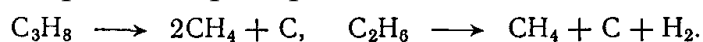
В результате дегидрирования при 600—650 °С начинают появляться очень реакционно-способные диены, например бутадиен-1,3:



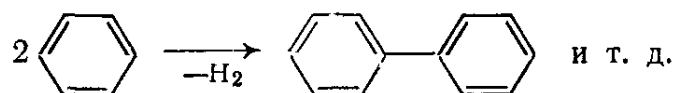
При взаимодействии диенов с олефинами (диеновый синтез) происходят циклизация углеводородов с прямой цепью и ароматизация образующихся циклоолефинов, а из диенов и цикло-олефинов *таким* путем получают конденсированные *ароматические* углеводороды, например нафталин:



Кроме газообразных и жидких веществ при всех высокотемпературных процессах переработки нефтепродуктов и углеводородных газов получают также твердые вещества — углерод (сажа) или кокс. Образование сажи объясняется распадом углеводородов до свободного углерода, например:



Кокс получается при глубокой конденсации ароматических соединений, идущей с отщеплением водорода (дегидроконденсация):



В результате образуются высококонденсированные нелетучие и нерастворимые вещества, из которых и состоит кокс.

Выход и состав продуктов термического разложения углеводородов. Относительный выход жидких продуктов (бензин и крекинг-остаток или смола пиролиза), газа (крекинг-газ или газ пиролиза) и твердого остатка (кокс или сажа) зависит от трех основных факторов: вида сырья, температуры и времени контакта.

Разные виды сырья различаются по соотношению в нем водорода и углерода: в этане на каждый атом углерода приходится 3 атома водорода, в бутане — 2,5, а циклогексане — 2, в ароматических компонентах — еще меньше. Очевидно, что относительно легкое сырье (углеводородные газы и бензин) даст при расщеплении больше газа и мало кокса; наоборот, из тяжелых нефтепродуктов с высоким содержанием углерода (особенно имеющих много ароматических компонентов) получится значительное количество кокса и меньше газа (рис. 7).

Другим важным фактором, влияющим на выход продуктов, является температура. Термическое расщепление высших углеводородов начинается около 400°C, но достигает значительной скорости лишь при 480—550°C, ускоряясь при дальнейшем повышении температуры. При этом общая закономерность состоит в том, что при прочих равных условиях с повышением температуры возрастает выход газа и кокса и снижается выход жидких продуктов (рис. 8).

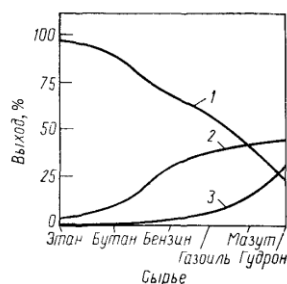


Рис. 7. Выход газа (1), жидких продуктов (2) и кокса (3) при пиролизе ( $t = 800^\circ\text{C}$ ) различного сырья

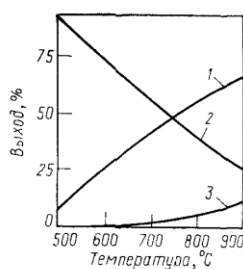


Рис. 8. Температурная зависимость выхода газа (1), жидких продуктов (2) и кокса (3) при пиролизе газойля

*Выход газа (1), жидких продуктов (2) и кокса (3) при пиролизе ( $t = 800^\circ\text{C}$ ) различного сырья*

*Температурная зависимость выхода газа (1), жидких продуктов (2) и кокса (3) при пиролизе газойля*

Главным образом от температуры зависят также состав и выход продуктов. При ее повышении жидкие продукты расщепления все более обогащаются ароматическими соединениями, а газ — водородом и низшими углеводородами. Так, термическое разложение нефтяных

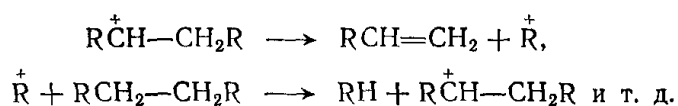
фракций при 500—550 °С дает смесь жидких веществ, отличающуюся от исходной фракции в основном появлением в них олефинов, а получаемый газ состоит преимущественно из углеводородов  $C_3—C_4$  с суммарным выходом олефинов 4 % на исходное сырье. Повышение температуры до 750—850°С приводит к тому, что жидкие продукты ароматизируются на 85—95 %, а в газе остается все меньше парафинов  $C_2—C_4$  и он обогащается пропиленом и особенно этиленом. Суммарный выход олефинов  $C_2—C_4$  на исходное сырье достигает при пиролизе этана и пропана 60—80 % (масс.) и при пиролизе бензина 40—50% (масс). В газообразных продуктах появляются диены и ацетилены, причем выход наиболее ценного бутадиена-1,3 из бензина составляет 4—5%. При дальнейшем повышении температуры выход олефинов, проходя через максимум при 800—900°С, начинает падать и образуется все больше водорода и ацетилена.

Большое влияние на состав продуктов термического расщепления оказывает также время контакта. Поскольку образование водорода, метана, ароматических соединений и кокса, а также полимеризация олефинов являются последовательными по отношению к первичному расщеплению сырья, то при прочих равных условиях увеличение времени контакта ведет к усиленному развитию этих процессов и к снижению выхода олефинов. Примерно так же влияет давление: при его уменьшении полимеризация и конденсация первичных продуктов замедляются и растет выход олефинов.

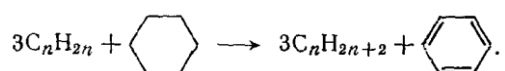
В зависимости от целевого назначения процесса соответствующим образом подбирают сырье, температуру, время контакта и давление. Так, нефтяной кокс получают из тяжелых остатков под давлением при 500—550 °С и большой продолжительности реакции. Для целевого получения жидких продуктов (бензин или  $\alpha$ -олефины) используют средние фракции нефти, проводя процесс при 500—550°С и времени контакта, обеспечивающем лишь частичное превращение сырья с рециркуляцией его непревращенной части. Наконец, пиролиз, который предназначен для получения низших олефинов, проводят при 800—900°С, малом времени контакта (0,2—0,5 с) и разбавлении сырья водяным паром. Выбор сырья для пиролиза очень широк — от этана до сырой нефти, но наблюдается тенденция к переходу от углеводородных газов к прямогонным бензиновым фракциям, дающим повышенный выход бутадиена-1,3 и ароматических углеводородов — ценных побочных продуктов пиролиза. Другая тенденция состоит в дальнейшем уменьшении времени контакта (0,1 с и ниже) и развитии так называемого «миллисекундного пиролиза». При пиролизе более тяжелых фракций нефти перспективен гидропиролиз, проводимый в присутствии водорода;  $H_2$  препятствует образованию кокса и тяжелых остатков, приводя к повышению выхода олефинов и бутадиена-1,3.

Каталитический крекинг. При каталитическом крекинге расщепление углеводородов осуществляется на алюмосиликатах — типичных катализаторах ионных реакций. В их присутствии реакции расщепления идут не по свободнорадикальному механизму, как при термическом крекинге, а по ионному, через промежуточную стадию положительно заряженных карбокатионов. Последние образуются из олефинов, которые получают хотя бы в небольшом количестве при термическом распаде сырья, и протонов, генерируемых катализатором кислотного типа:

$C_nH_{2n} + MOH \rightarrow \overset{+}{C}_nH_{2n+1} + MO^-$ . Карбокатионы не стабильны и способны распадаться на молекулу олефина и карбокатион с более короткой углеродной цепью. Кроме того, они могут отнимать водород в виде гидрид-иона от других нейтральных молекул, также превращая их в карбокатионы. Благодаря этому развивается ионно-цепной процесс расщепления парафинов:



В отличие от свободных радикалов карбокатионы легко изомеризуются, о чем уже говорилось раньше. Вследствие этого в бензине каталитического крекинга содержится много изопарафинов, имеющих более высокое октановое число по сравнению с *n*-парафинами. Этот эффект еще более усиливается из-за повышенного содержания ароматических углеводородов, которые образуются за счет каталитического перераспределения водорода между молекулами олефина и нафтена. Например.



Состав газов каталитического и термического крекинга также различен. При каталитическом крекинге расщепление углеводородов до соединений с одним или двумя углеродными атомами протекает лишь в небольшой степени, так как карбокатионы  $CH_3^+$  и  $C_2H_5^+$  мало стабильны. Поэтому в газах каталитического крекинга преобладают углеводороды  $C_3$  и  $C_4$ , но в то же время в них содержится больше водорода, чем в газах термического крекинга. Выход газа при каталитическом крекинге составляет 10—15% (масс).

### Технология процессов пиролиза и крекинга

Пиролиз. Процесс пиролиза является эндотермическим и относится к числу очень энергоемких производств, в котором важное значение имеет утилизация тепла горячих газов. Существующие схемы реакционных узлов различаются способом подвода тепла: внешний обогрев топочными

газами, при помощи высокоперегретого водяного пара (гомогенный или адиабатический пиролиз), частичное сгорание сырья при подаче кислорода (окислительный пиролиз) и нагревание неподвижным или перемещающимся твердым теплоносителем (регенеративный пиролиз).

Наиболее распространенным методом является пиролиз с внешним обогревом. Основным реакционным аппаратом является трубчатая печь, используемая и в других процессах нефтепереработки и нефтехимии. Сырье перемещается в печи по трубам, которые обогреваются за счет тепла, получаемого при сгорании газообразного или жидкого топлива. Во избежание чрезмерного образования продуктов уплотнения сырье разбавляют водяным паром до 50% (масс). Несмотря на это в трубах постепенно накапливается кокс, и для его удаления печи периодически останавливают и очищают.

Вместо устаревших печей малой производительности (4—6 тыс. т этилена в год) теперь применяют более мощные агрегаты, отличающиеся высоким теплонапряжением, жестким режимом работы и малым временем пребывания сырья. В старых печах пиролиз проводился при температуре 700—750 °С, что не позволяло достичь высокого выхода наиболее ценного продукта — этилена. Сейчас процесс пиролиза осуществляют в «этиленовом режиме», т. е. при 850—870 °С. Из других усовершенствований следует отметить применение панельных беспламенных горелок, вертикальное расположение труб, их двухсторонний обогрев, блокирование в одном корпусе нескольких топочных камер большого размера, градиентный способ обогрева, при котором на каждом участке труб создается оптимальная температура, соответствующая протекающей в данном месте стадии пиролиза. Все это позволило увеличить мощность трубчатой печи до 50 и более тыс. т этилена в год и создать установки по производству олефинов мощностью 300—450 тыс. т этилена в год.

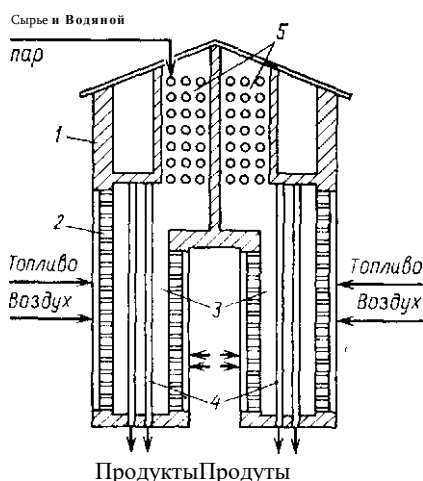


Схема печи пиролиза

1 — корпус; 2 — панельные горелки; 3 — радиантные камеры; 4 — вертикальные трубы; 5 — конвекционная камера

Схема одной из современных трубчатых печей пиролиза представлена на рис. 9. Газообразное или жидкое топливо сгорает в панельных горелках 2, расположенных в системе каналов и керамической кладке (панели) печи. В топочных камерах находится радиантная секция 3, состоящая из вертикальных труб 1, обогреваемых за счет наиболее эффективной теплопередачи излучением от раскаленной панели печи и топочных газов. В этой части труб и протекает непосредственно пиролиз, здесь поддерживается наиболее жесткий температурный режим. Частично охлажденные топочные газы поступают затем в конвекционную камеру 5, где теплопередача осуществляется за счет менее эффективной конвекции тепла. В расположенной здесь секции труб сырье и пар-разбавитель нагреваются до необходимой температуры, после чего они поступают в радиантную секцию труб и продукты пиролиза уходят из печи на дальнейшую переработку. Топочный газ направляется на утилизацию его тепла и затем выводится в атмосферу.

Современные установки пиролиза отличаются большой мощностью и высокой степенью утилизации тепла дымовых газов и продуктов пиролиза. Технологическая схема одной из них изображена на рис. 10. Пиролиз осуществляется в трубчатой печи 1, в горелки которой подают топливо и воздух. Тепло топочных газов после их выхода из конвекционной секции используется в теплообменниках 2, 3 и 4 соответственно для перегрева водяного пара, идущего на пиролиз, испарения и перегрева углеводородного сырья и нагревания водного конденсата, используемого для получения пара. После этого топочные газы через дымовую трубу выводятся в атмосферу.



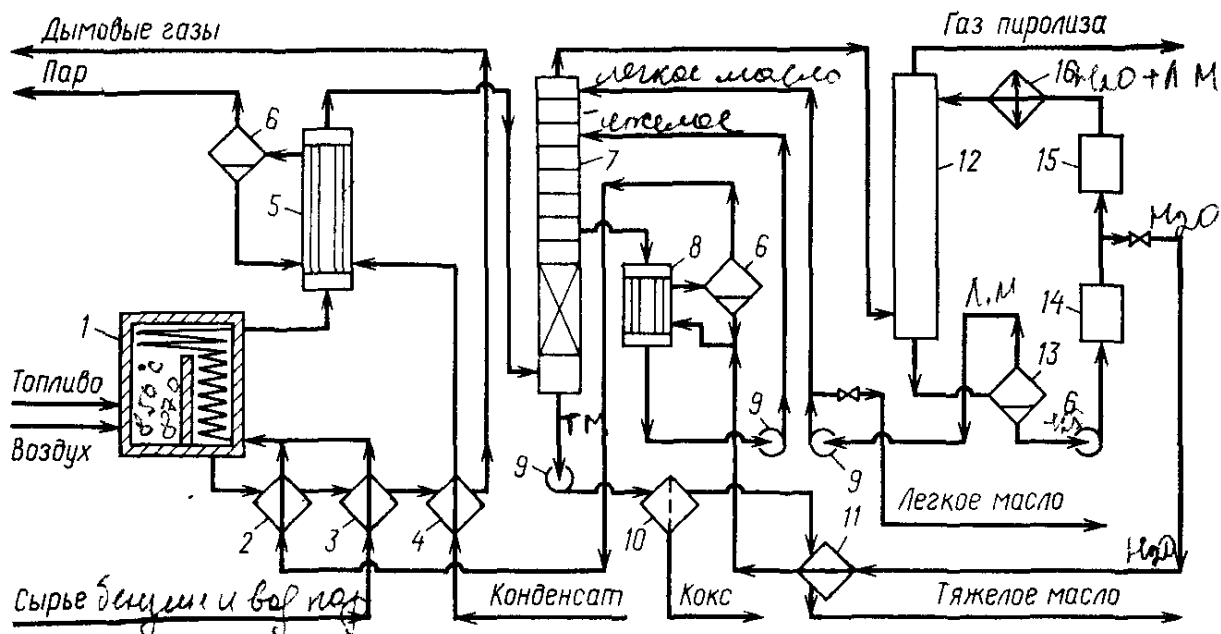


Рис 10. Технологическая схема пиролиза бензина:

1 — печь пиролиза, 2—4, 11 — теплообменники; 5, 8 — котлы-утилизаторы, 6 — паросборник; 7 — колонна тяжелой фракции; 9 — насосы; 10 — фильтр, 12 — колонна легкой фракции; 13 — сепаратор, 14 — блок очистки оборотной воды, 15 — блок рекуперации тепла оборотной воды; 16 — холодильник

Продукты пиролиза выходят из трубчатой печи с температурой 850—870°C. Во избежание полимеризации олефинов и осмоления их нужно быстро охладить до 500—700°C, т. е. подвергнуть «закалке». Ранее для этой цели служили закалочные

аппараты, в которых быстрое охлаждение достигалось за счет впрыскивания водного конденсата. Теперь применяют закально-испарительные аппараты (ЗИА), представляющие собой газотрубные котлы-утилизаторы (аппарат 5). В результате высокой линейной скорости продуктов пиролиза, движущихся по трубам, предотвращается оседание твердых частиц на стенках, увеличивается коэффициент теплопередачи и достигается быстрое охлаждение до 350—400 °С. За счет этого тепла из водного конденсата, поступающего в ЗИА, генерируется пар высокого давления (11 —13 МПа), который отделяется в паросборнике 6, перегревается до 450 °С в одной из секций печи / и затем используется для привода турбокомпрессоров.

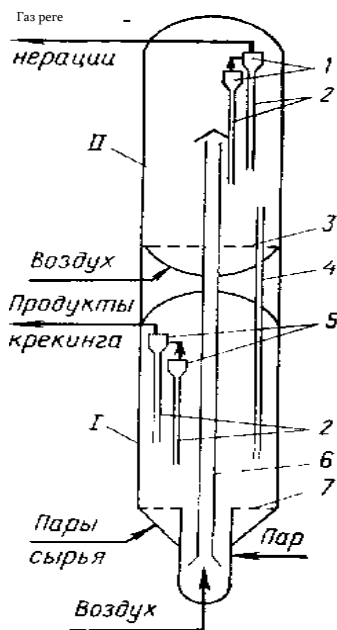
Частично охлажденные продукты пиролиза направляются в колонну первичного фракционирования 7, которая орошается легким маслом и тяжелым циркулирующим маслом. За счет испарения первого масла и нагрева второго продукты пиролиза охлаждаются до 100—120°С; из них конденсируется тяжелое масло, которое в нижней части колонны 7 улавливает сажу и кокс. Из этой смеси отделяется кокс в фильтре 10, а тепло тяжелого масла (фильтрата) используется в теплообменнике 11 для подогрева оборотной воды. Циркулирующее тяжелое масло отводят с одной из нижних тарелок колонны 7, и его тепло утилизируют для получения пара в котле-утилизаторе 8 с паросборником 6. Полученный пар перегревают в теплообменнике 2, и он служит для разбавления углеводородного сырья при пиролизе. Циркулирующее масло после котла-утилизатора 8 закачивают на орошение колонны 7.

Охлажденные до 100—120°С продукты пиролиза вместе с водяным паром-разбавителем направляются в колонну 12, орошаемую охлажденной водой. В результате этого из газа пиролиза конденсируются вода и так называемое легкое масло, а газ пиролиза выводится на установку разделения. Легкое масло отстаивается от воды в сепараторе 13, частично направляется на орошение колонны 7, а остальное количество выводится с установки на дальнейшую переработку.

Горячая вода из сепаратора 13 проходит узел очистки 14, после чего часть ее через теплообменник // возвращается в котел-утилизатор 8 и затем в виде пара идет на пиролиз. Другая часть воды направляется в системы утилизации ее тепла 15 (например, отопление помещений, подогрев технологических потоков), дополнительно охлаждается в холодильнике 16 и возвращается на орошение в аппарат 12.

Термический крекинг. Термический крекинг твердого или мягкого парафина применяют в промышленности для целевого получения жидких олефинов с прямой цепью из 5—20 атомов углерода. По технологии это производство во многом аналогично пиролизу и термическому крекингу нефтепродуктов. Расщепление кжже осуществляется в трубчатой печи, при температуре 550°С, когда еще не протекают глубокие процессы конденсации и ароматизации. Для повышения выхода олефинов ре-

комендуется применять водяной пар. Во избежание вторичных реакций крекинг проводят до небольшой степени превращения парафина (20—25 %), возвращая его после отделения легких фракций снова в процесс.



Продукты крекинга состоят из газа ( $\gg 20\%$ ) и жидких веществ (углеводороды  $C_5$  и выше); образуется также 1—2 % кокса. Наибольший интерес представляют жидкие продукты, которые отделяют от газа и перегоняют с выделением тех или иных фракций. Ниже приведен типичный фракционный состав жидких продуктов крекинга парафина (в % от превращенного сырья):

До $140^\circ\text{C}$ ( $C_5—C_8$ ) . . . . .	20
$180-240^\circ\text{C}$ ( $C_{11}C_{13}$ ) . . . . .	11-13
$140-180^\circ\text{C}$ ( $C_9—C_{10}$ ) . . . . .	10-15
$240-320^\circ\text{C}$ ( $C_{14}—C_{18}$ ) . . . . .	14-16

Схема реакционного узла флюид-процесса

/ — реактор, // — регенератор, 1, 5 — циклоны, 2 — катали заторные трубы, 3, 7 — распределительные решетки, 4 — переточная труба, 6 — подъемник

Содержание олефинов в этих фракциях составляет 70—80 %. Из них 90—95 % приходится на долю олефинов с двойной связью па конце цепи —  $\alpha$ -олефинов, которые представляют особый интерес для синтеза поверхностно-активных веществ.

**Каталитический крекинг.** Основной особенностью каталитического крекинга, определяющей его технологическое оформление, является быстрое закоксовывание алюмосиликатного катализатора, ведущее к потере его активности. Вследствие этого при периодической работе катализатор приходится каждые К) мим регенерировать, пропуская через него для выжига кокса горячий воздух, температуру которого строго регулируют во избежание оплавления поверхности. При этом катализатор нагревается до  $550—600^\circ\text{C}$  и может служить теплоносителем при эндотермических реакциях крекинга углеводородов.

Совершенствование процесса каталитического крекинга пошло по линии создания непрерывных систем. Крекинг и регенерация осуществляются в двух отдельных аппаратах, через которые циркулирует катализатор. Более широкое применение нашла система каталитического крекинга в псевдооживленном слое катализатора (флюид-процесс). В процессе используют микросферический катализатор, способный находиться в потоке воздуха или паров во взвешенном состоянии.

Схема реакционного узла каталитического крекинга в псевдоожиженном слое микросферического катализатора изображена рис. 11. В этом случае реактор / и регенератор // располагают друг над другом в одном агрегате, представляющем собой колонну высотой до 60—70 м. Закоксованный катализатор поднимается горячим воздухом по центральному подъемнику 6 в регенератор Л. Туда же через распределительную решетку 3 поступает подогретый воздух для выжига кокса. Во избежание перегревов регенератор в нескольких местах охлаждают водой, а полученный пар используют для технологических целей в этом же производстве. Дымовые газы отделяются в циклонах / от захваченных ими частиц катализатора, которые ссыпаются по трубам 2 обратно в псевдоожиженный слой. Регенерированный катализатор по трубе 4 стекает в реактор У, куда через распределительную решетку 7 поступают пары углеводородного сырья. Продукты крекинга проходят циклоны 5, где они отделяются от захваченных частиц катализатора, и направляются на дальнейшую переработку. Отработанный катализатор отпаривают водяным паром от захваченных углеводородов, и он снова идет на регенерацию.

При любой системе крекинга продукты после их охлаждения разделяют на жидкость и газ. Дополнительное количество газа выделяется при стабилизации крекинг-бензина, т. е. при отгонке из него летучих веществ. Эти газы являются источником олефинов для органического синтеза.

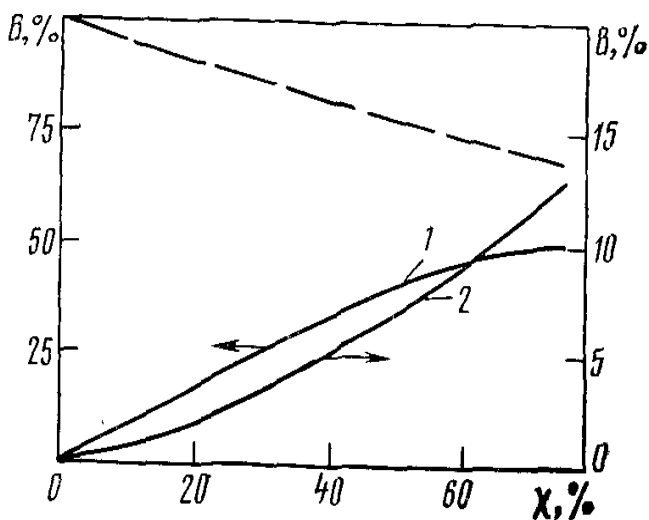
### **2.3. Пиролиз газообразного сырья**

## ГАЗООБРАЗНОЕ СЫРЬЕ

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

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

Рис. 3. Зависимость выхода  $B$  этилена (1) и метановодородной фракции (2) от степени превращения этана  $\chi$ .  
Пунктирная прямая — селективность по этилену



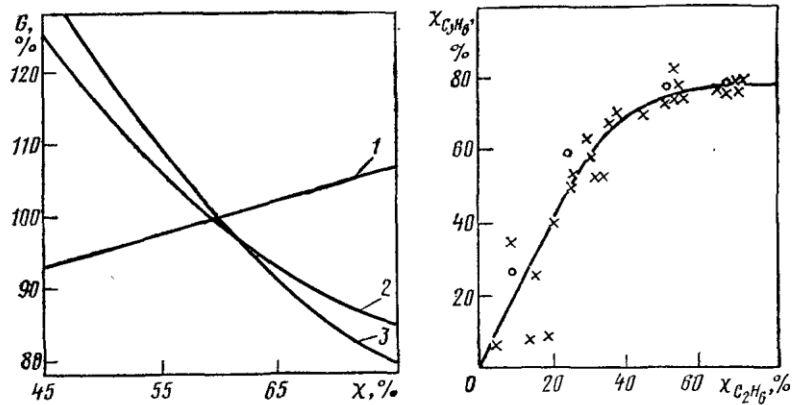


Рис. 4. Зависимость относительного расхода сырья (1), нагрузки на компрессор (2) и на пиролизные печи (3) от степени превращения этана  $\chi$

Рис. 5. Зависимость степени превращения пропилена  $\chi_{C_3H_6}$  от степени превращения этана  $\chi_{C_2H_6}$ :

$\times$  — экспериментальные данные,  $\circ$  — расчет по модели

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

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

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

2—3%: большая часть из них представляет собой ароматические углеводороды: бензол — 1,3%, толуол — 0,2%, углеводороды C<sub>8</sub>—C<sub>9</sub> — 0,6% и тяжелая смола — 0,3%.

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

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

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

Показатель	Тип змеевика печи				«Миллисеконд» [277]
	вертикальный [74]	горизонтальный*	вертикальный*	горизонтальный*	
Температура в змеевике, °С:					
вход	680	670	640	600	—
выход	835	830	835	845	900
Разбавление паром, %	40	30	40	30	—
Время реакции, с	—	—	0,85	1,80	0,07
Степень превращения этана, %	60,0	63,2	67,4	78,5	53,0
Выход, %:					
H <sub>2</sub>	3,71	4,18	4,42	5,72	3,30
CH <sub>4</sub>	3,35	5,60	7,36**	9,66	2,70
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,20	—	0,50	0,94	0,70
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	48,68	48,90	48,30	54,80	43,10
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	39,27	36,40	32,20	21,30	47,00
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,09	1,47	1,48	1,57	0,70
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,21	0,14	0,14	0,13	0,10
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,12	0,88	1,74	2,06	0,20
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,21	0,14	0,60	0,12	1,00
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,30	0,20	0,18	0,12	0,70
C <sub>5+</sub>	1,60	1,96	3,00	3,70	0,40

\* Данные авторов.

\*\* Содержание метана в сырье ≈ 1,0%.

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

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

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

Подаваемый на пиролиз пропан обычно имеет концентрацию 99% и в качестве примесей в нем присутствуют этан и бутан. В промышленных условиях степень превращения пропана достигает 85—90%. По сравнению с этаном выход этилена при пиролизе пропана в 2 раза ниже в расчете на полную конверсию сырья. Однако пропан дает высокий выход пропилена, который при невысоких степенях превращения может составлять 18—19%, а с учетом рецикла — до 23%. При высоких степенях превращения пропана наблюдается следующее распределение жидких продуктов пиролиза (в %):  $\Sigma C_5 \approx 1,2$ , бензол — 2,8, толуол — 0,7, ароматические углеводороды C<sub>8</sub> — 0,7, неароматические углеводороды C<sub>6</sub>—C<sub>9</sub>  $\approx 1,3$  и тяжелая смола  $\approx 0,4$ .

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

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



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

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

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

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

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

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

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

На ряде производств пиролизу подвергается нефтезаводская этановая фракция, в которой содержится до 11% метана и 10—30% пропана. Состав продуктов пиролиза такого сырья представлен в табл. 12. Условно к газовому сырью может быть отнесена пропан-бутан-пентановая фракция, поскольку в ней содержится >70% углеводородов C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub> (в этой же таблице дан состав продуктов ее пиролиза).

#### ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНА

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

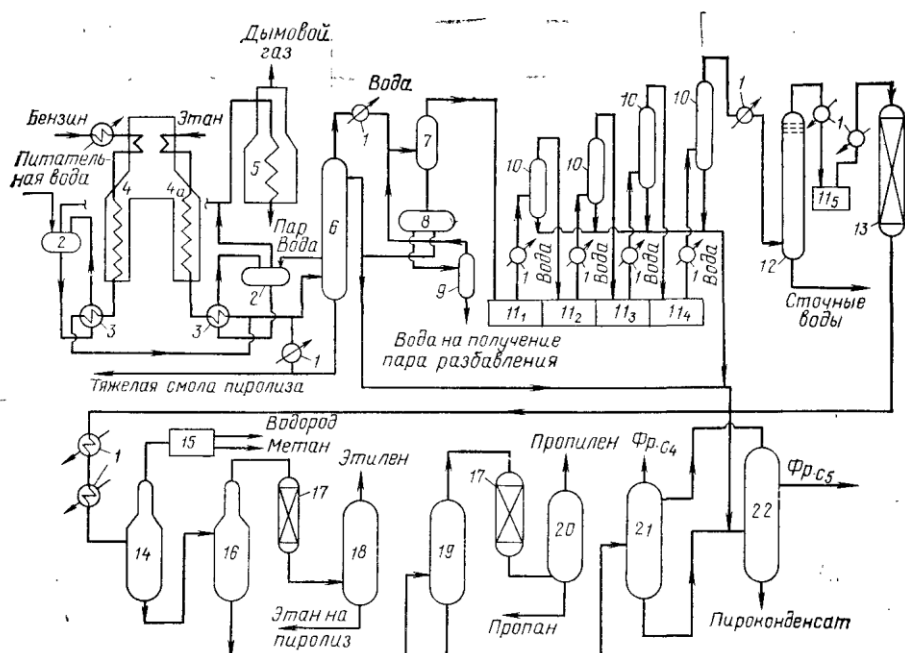


Рис. 56. Схема производства ЭП-300:

1 — теплообменные аппараты; 2 — барабан-паросборник; 3 — закально-испарительные аппараты; 4 — печи пиролиза бензина; 4а — печь пиролиза этана; 5 — пароперегреватель; 6 — колонна первичного фракционирования; 7 — сепаратор; 8 — отстойник; 9 — отпарная колонна; 10 — сепараторы; 11<sub>1-5</sub> — компрессоры 1—5 ступени; 12 — колонна щелочной очистки; 13 — осушители; 14 — деметанизатор; 15 — холодный блок; 16 — этан-этиленовая колонна; 17 — реакторы гидрирования; 18 — деэтанизатор; 19 — пропан-пропиленовая колонна; 20 — депропанизатор; 21 — дебуганизатор; 22 — деизобуганизатор

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

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

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

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

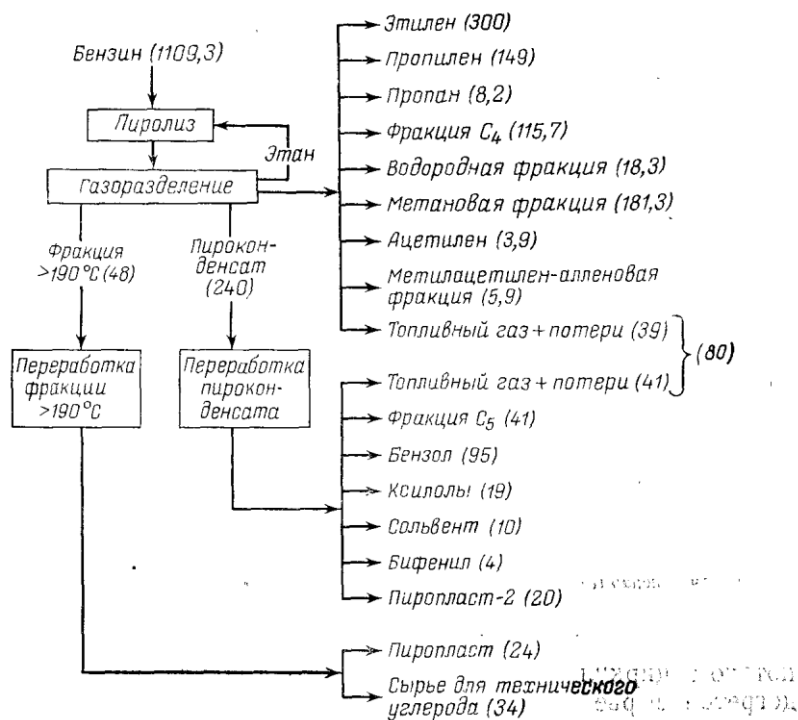
**Компримирование, очистка и осушка.** Пирогаз из сепаратора 7 с температурой 40°C поступает на всасывающую линию первой ступени пятиступенчатого пирогазового компрессора 11. На I—IV ступенях он компримируется до давления 1,9 МПа, охлаждается в межступенчатых холодильниках 1, отделяется от жидких углеводородов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

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

С верха колонны 18 выделяется товарный этилен, с низа — этан, возвращаемый на пиролиз. Кубовый продукт колонны 16 направляется в колонну выделения пропан-пропиленовой фракции 19, с верха которой фракция C<sub>3</sub> поступает на гидрирование в реакторы 17, где происходит очистка ее от пропина (метил-ацетилена) и пропадиена (аллена). Разделение пропана и пропилена осуществляется в колонне 20. Бутан-бутеновая фракция выделяется из кубового продукта пропан-пропиленовой колонны в дебутанизаторе 21. Кубовый продукт колонны 21 в смеси с жидкими углеводородами, выделенными на стадии компримирования, поступает в депентанизатор 22, с верха которого отбирается фракция C<sub>5</sub>, а с низа — пироконденсат.

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

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



## 2.4. Общая сведения о трубчатом печи, являющихся основным оборудованием технологии пиролиза

Трубчатая печь является аппаратом, предназначенным для передачи нагреваемому продукту тепла, выделяющегося при сжигании топлива в топочной камере печи. Трубчатые печи широко распространены в нефтегазоперерабатывающей, нефтехимической, коксохимической и других отраслях промышленности, являются составной частью многих установок и применяются в различных технологических процессах (перегонка нефти, мазута, пиролиз, каталитический крекинг, риформинг, гидроочистка, очистка масел и др). Существуют различные конструкции трубчатых печей, отличающихся способом передачи тепла, количеством и формой топочных камер, числом секций (камер) в зоне радиации, относительным расположением осей факела и труб, способом сжигания топлива, типом облучения труб, числом потоков нагреваемого продукта, расположением конвекционной камеры относительно радиантной, длиной радиантных и конвекционных труб. Основными характеристиками трубчатых печей являются производительность печи, полезная тепловая нагрузка,

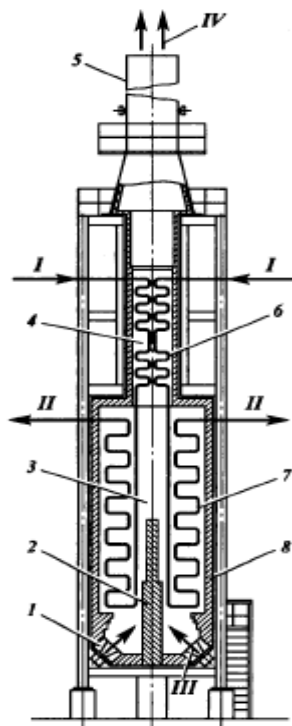
теплонпряженность поверхности нагрева и коэффициент полезного действия печи. В промышленности применяют трубчатые печи с поверхностью нагрева радиантных труб 15 – 2000 м<sup>2</sup>.

Теплопроизводительность трубчатых печей различных конструкций изменяется от 0,12 до 240 МВт, а производительность по нагреваемой среде достигает 8-10,5 кг/ч. Температура нагреваемой среды на входе и выходе из печи в зависимости от технологического процесса изменяется в диапазоне от 70 до 900°С, а давление – от 0,1 до 30 МПа. Для трубчатых печей КПД колеблется в пределах от 0,65 до 0,85.

### **Теплообмен в трубчатой печи**

Трубчатая печь имеет камеры радиации и конвекции. В камере радиации (топочной камере), где сжигается топливо, размещена радиантная поверхность (экран), поглощающая лучистое тепло в основном за счет радиации. В камере конвекции расположены конвекционные трубы, воспринимающие тепло главным образом при соприкосновении дымовых газов с поверхностью нагрева путем конвекции. Нагреваемый продукт в печи последовательно проходит через конвекционные и радиантные трубы, поглощая тепло. Обычно радиантная поверхность воспринимает большую часть тепла, выделяемого в печи при сгорании топлива. Лучистое тепло эффективно передается при охлаждении дымовых газов до 1000 – 1200 К. Снижение температуры дымовых газов до более низких значений часто бывает неоправданным, так как при этом радиантная поверхность работает с пониженной теплонпряженностью поверхности нагрева и требуется значительно увеличить поверхность радиантных труб. Эффективность теплопередачи конвекцией в меньшей степени зависит от температуры дымовых газов. Конвекционная поверхность использует тепло дымовых газов и может обеспечить их охлаждение до температуры, при которой значение коэффициента полезного действия аппарата будет экономически оправданным. Если наличие конвекционной поверхности для нагрева сырья не является обязательным или размеры этой поверхности могут быть существенно уменьшены, то тепло дымовых газов может быть использовано для иных целей, например для подогрева воздуха или производства водяного пара. При небольшой производительности иногда применяют печи без конвекционной поверхности, более простые в конструктивном отношении, но обладающие невысоким коэффициентом полезного действия. Рассмотрим механизм процесса передачи тепла в печи, состоящей из двух камер с

настильным пламенем. Характерной особенностью этой печи является наклонное расположение в низу печи форсунок (горелок), обеспечивающих соприкосновение факела с поверхностью стены, размещенной в середине камеры радиации (рис. 20). В топочную камеру этой печи при помощи форсунки вводится распыленное топливо, а также необходимый для горения нагретый или холодный воздух. Высокая степень дисперсности топлива обеспечивает его интенсивное перемешивание с воздухом и более эффективное горение.



**Схема работы трубчатой печи с объемно-настильным сжиганием топлива:**

1 – форсунка; 2 – настильная стенка; 3 – камера радиации (топочная камера); 4 – камера конвекции; 5 – дымовая труба; 6 – змеевик конвекционных труб; 7 – змеевик радиантных труб; 8 – футеровка.

Потоки: I – вход сырья; II – выход сырья; III – топливо и воздух; IV – дымовые газы

Соприкосновение факела с поверхностью настильной стены обуславливает повышение ее температуры; излучение происходит не только от факела, но и от раскаленной стены. Тепло, выделенное при сгорании

топлива, расходуется на повышение температуры дымовых газов и частиц горящего топлива; последние раскаляются и образуют светящийся факел.

Температура, размер и конфигурация факела зависят от многих факторов и, в частности, от температуры и количества воздуха, подаваемого для горения топлива, способа подвода воздуха, конструкции и нагрузки форсунки, теплотворной способности топлива, расхода форсуночного пара, размера радиантной поверхности (степени экранирования топки) и др.

При повышении температуры воздуха увеличивается температура факела, повышается скорость горения и сокращаются размеры факела. Размеры факела уменьшаются и при увеличении (до известного предела) количества воздуха, поступающего в топку, так как избыток воздуха ускоряет процесс горения топлива. При недостаточном количестве воздуха факел получается растянутым, топливо полностью не сгорает, что приводит к потере тепла. Чрезмерное количество воздуха недопустимо вследствие повышенных потерь тепла с отходящими дымовыми газами и более интенсивного окисления (окалинообразования) поверхности нагрева.

Воздух, необходимый для горения топлива, подводят к устью форсунки, т.е. к началу факела. В некоторых форсунках топливо распыляется воздухом, который в этом случае вводится в топку совместно с топливом. В ряде конструкций во внутренней полости стен печей размещается канал для подачи так называемого вторичного воздуха, позволяющий подводить необходимый для горения воздух по длине факела, что повышает температуру излучающей стенки и способствует более равномерной передаче тепла радиацией. В такой печи тепло излучением передается от факела, излучающей стенки и трехатомных газов (диоксид углерода, водяной пар, диоксид серы), обладающих избирательной способностью поглощать и излучать лучи определенной длины волны. Часть лучей через пространство между трубами попадает на поверхность кладки, вдоль которой расположены эти трубы; эти лучи разогревают кладку, и она, в свою очередь, излучает; при этом часть энергии поглощается той частью поверхности труб, которая обращена к стенке кладки. Настильная стена, а также прочие стены кладки, у которых расположены трубы (экранированная часть кладки) или свободные от труб (незаэкранированные), принято называть вторичными излучателями.

Радиантные трубы получают тепло не только излучением, но также и от соприкосновения дымовых газов с поверхностью труб, имеющих более низкую температуру (теплопередача свободной конвекцией). Из всего



количества тепла, воспринятого радиантными трубами, значительная часть (85-90%) передается излучением, остальное конвекцией.

Наружная поверхность труб в свою очередь излучает некоторое количество тепла, т.е. имеет место процесс взаимоизлучения, однако температура поверхности труб вследствие непрерывного отвода тепла сырьем, проходящим через радиантные трубы, значительно ниже температуры других источников излучения и поэтому в итоге взаимоизлучения через поверхность радиантных труб сырью передается небольшое количество тепла.

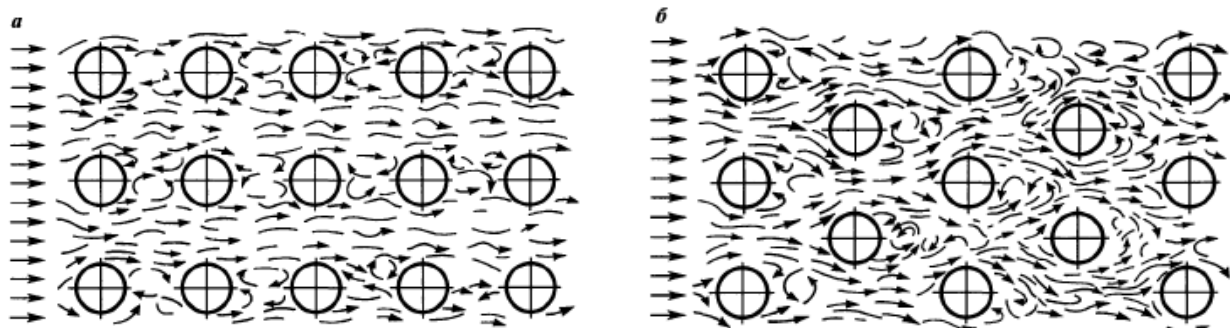
В результате теплопередачи, осуществляемой в топочной камере, дымовые газы охлаждаются и поступают в камеру конвекции, где происходит их прямое соприкосновение с более холодной поверхностью конвекционных труб (вынужденная конвекция).

В камере конвекции передача тепла осуществляется также за счет радиации трехатомных дымовых газов и от излучения стенок кладки. Наибольшее количество тепла в камере конвекции передается путем конвекции; оно достигает 60-70 % общего количества тепла, воспринимаемого этими трубами. Передача тепла излучением от газов составляет 20-30 %; излучением стенок кладки конвекционной камеры передается в среднем около 10 % тепла.

Основным фактором, предопределяющим эффективность передачи тепла конвекцией, является скорость движения дымовых газов, поэтому при конструировании трубчатых печей стремятся обеспечить ее наибольшее значение. Это достигается размещением минимального числа труб в одном горизонтальном ряду и выбором минимального расстояния между осями труб. Однако при повышении скорости дымовых газов в камере конвекции увеличивается сопротивление потоку газов, что и ограничивает выбор величины скорости. С другой стороны, сокращение числа труб в одном горизонтальном ряду приводит к увеличению высоты камеры конвекции. Это обстоятельство также предопределяет выбор допустимой скорости движения дымовых газов в камере конвекции.

Существенным фактором, влияющим на эффективность передачи тепла, является способ размещения труб в камере конвекции. При расположении труб в шахматном порядке в связи с более интенсивной турбулентностью потока дымовых газов и лучшей обтекаемостью ими труб тепло передается

эффективнее, чем при расположении коридорным способом (рис. 21). При одинаковой скорости движения дымовых газов шахматное расположение труб обеспечивает по сравнению с коридорным более эффективную (на 20-30%) передачу тепла.



**Схема движения дымовых газов при коридорном (а) и шахматном (б) расположении труб**

Уменьшение диаметра труб также способствует более интенсивной передаче тепла как за счет лучшей обтекаемости труб, так и в связи с возможностью более компактного их расположения, позволяющего создать более высокие скорости дымовых газов.

Однако необходимо иметь в виду, что при уменьшении диаметра печных труб увеличивается скорость сырья и, следовательно, повышается сопротивление перемещению нагреваемого потока. Для снижения сопротивления при применении печных труб меньшего диаметра движение нагреваемого продукта, как правило, осуществляется двумя или несколькими параллельными потоками.

Эффективность передачи тепла в камере конвекции может быть повышена путем оребрения наружной поверхности конвекционных труб, так как при этом увеличивается поверхность соприкосновения дымовых газов с трубами и обеспечивается передача большого количества тепла.

Передача тепла конвекцией зависит также от температурного напора, т.е. от разности температур между дымовыми газами и нагреваемым сырьем. Обычно величина температурного напора убывает в направлении движения дымовых газов. Так, при повышении температуры сырья на один градус дымовые газы охлаждаются на пять-семь градусов. Наибольший

температурный напор в камере конвекции наблюдается при входе дымовых газов в камеру, а наименьший при их выходе. Количество тепла, поглощаемого конвективными трубами, убывает также в направлении движения дымовых газов.

Доля тепла, передаваемого излучением в камере конвекции, значительно меньше, чем в камере радиации, как вследствие более низкой температуры дымовых газов, так и из-за меньшей толщины излучаемого газового потока. Эффективная толщина газового слоя в камере конвекции предопределяется расстоянием между смежными рядами труб. Снижение температуры дымовых газов в направлении их движения, естественно, вызывает также и уменьшение передачи тепла излучением от них.

Конвекционные трубы, расположенные в первых рядах по ходу дымовых газов, получают больше тепла как за счет конвекции, так и за счет излучения и поэтому в отдельных случаях их теплонапряженность может быть выше теплонапряженности радиантных труб.

### **Основные показатели работы трубчатых печей**

Основными показателями, характеризующими работу трубчатой печи, являются полезная тепловая нагрузка, теплонапряженность поверхности нагрева и топочного пространства, коэффициент полезного действия печи. Важнейшей характеристикой печи является полезная тепловая нагрузка, т.е. количество тепла, воспринимаемого сырьем в печи. Тепловую нагрузку печи измеряют в кВт или кДж/ч. На ряде действующих нефтеперерабатывающих заводов эксплуатируются трубчатые печи с полезной тепловой нагрузкой от 10 до 20 МВт. На высокопроизводительных установках тепловая мощность печей составляет 50-80 МВт.

Важным показателем, характеризующим работу трубчатой печи, является теплонапряженность поверхности нагрева, или плотность теплового потока, т.е. количество тепла, переданного через  $1 \text{ м}^2$  поверхности нагрева в единицу времени ( $\text{Вт/м}^2$ ). Различают среднюю теплонапряженность труб всей печи, среднюю теплонапряженность радиантных и конвекционных труб, а также теплонапряженность отдельных участков труб (локальная теплонапряженность). Значение тепловой напряженности поверхности нагрева характеризует, насколько эффективно передается тепло через поверхность нагрева всей печи или отдельных ее частей. Чем выше средняя теплонапряженность поверхности нагрева всей печи, тем меньше размеры

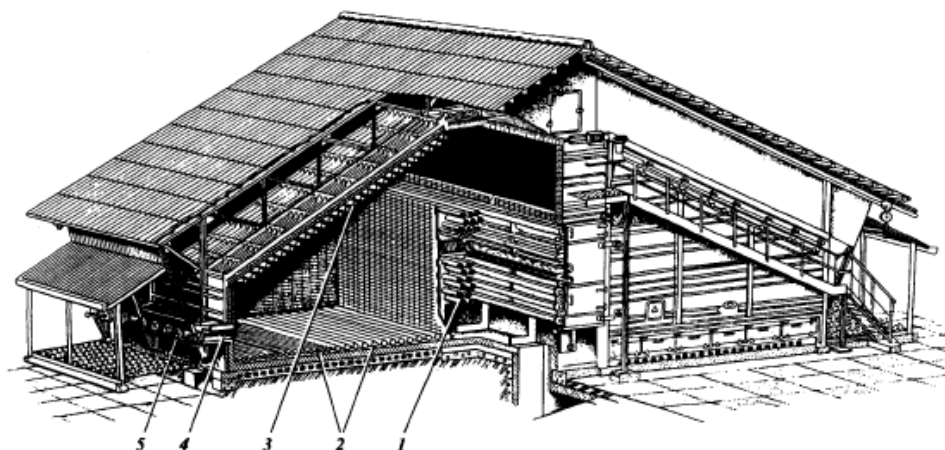
печи, обеспечивающей передачу заданного количества тепла и, следовательно, тем меньше затраты на ее сооружение. Однако чрезмерно высокая теплонапряженность поверхности нагрева может нарушить нормальную работу печи и привести к прогару труб. Подробнее вопрос о значении допустимой теплонапряженности и факторах, от которых зависит это значение, будет рассмотрен в дальнейшем. Тепловая напряженность топочного пространства характеризует количество тепла, выделяемого при сгорании топлива в единицу времени в единице объема топки ( $\text{Вт}/\text{м}^3$ ). Эта величина в известной мере характеризует эффективность использования объема топки. Размеры топки трубчатых печей во многих случаях зависят не от значения допустимого удельного тепловыделения, а от конструктивных особенностей печи и допустимого значения теплонапряженности поверхности нагрева радиантных труб. В трубчатых печах теплонапряженность топочного пространства обычно составляет  $40\text{--}80 \text{ кВт}/\text{м}^3$ , тогда как в паровых котлах, где объем топочного пространства в основном предопределяется условием полного сгорания топлива, это значение намного больше ( $600\text{--}2000 \text{ кВт}/\text{м}^3$ ). Коэффициент полезного действия трубчатой печи есть величина, характеризующая полезно используемую часть тепла, выделенного при сгорании топлива. При полном сгорании топлива эта величина зависит главным образом от коэффициента избытка воздуха, температуры дымовых газов, выходящих из печи, а также от степени тепловой изоляции трубчатой печи. Снижение коэффициента избытка воздуха так же, как и понижение температуры отходящих дымовых газов, способствует повышению коэффициента полезного действия печи. При подсосе воздуха через неплотности кладки коэффициент избытка воздуха повышается, что приводит к снижению коэффициента полезного действия печи. Для трубчатых печей значение коэффициента полезного действия находится в пределах от 0,65 до 0,85.

### **Основные типы печей**

В промышленности применяется большое число различных конструкций и типоразмеров трубчатых печей. При выборе печи в основном следует учитывать вид топлива (газовое или комбинированное); требование технологического процесса к расположению труб камеры радиации (горизонтальное или вертикальное); необходимость дифференциального подвода тепла к трубам камеры радиации; количество регулируемых потоков; время пребывания продукта в печи или камере радиации. В настоящем кратком обзоре нет необходимости характеризовать печи всех

известных типов. Рассмотрим только печи основных типов, имеющих широкое распространение.

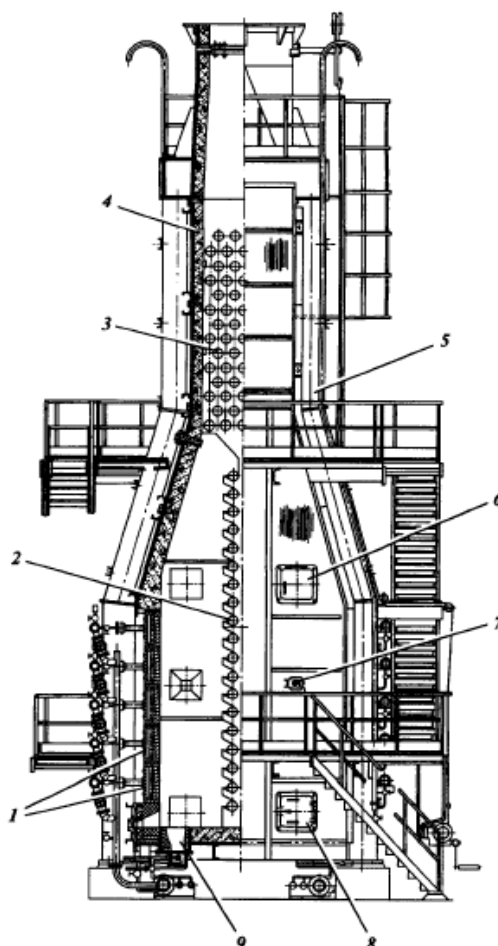
На действующих установках нефтегазопереработки широко распространены шатровые печи и печи беспламенного горения, которые в настоящее время отнесены к печам устаревшей конструкции. Шатровые печи (рис. 22), имеющие две камеры радиации с наклонным сводом и одну камеру конвекции, расположенную в центре печи, применяются на установках АВТ производительностью 1,5-3,0 млн. т/год. Нагреваемое сырье поступает в конвекционную камеру и двумя потоками проходит через трубы. В печи имеются муфели, в которых размещаются форсунки. Горение топлива практически завершается в муфельном канале, и в топку поступают раскаленные продукты сгорания. Двухскатные печи шатрового типа имеют серьезные недостатки: они громоздки, металлоемки, КПД их не превышает 0,74, теплонапряженность камер низкая, дымовые газы покидают конвекционную камеру при сравнительно высокой температуре (450-500°C).



**Схема двухкамерной печи с наклонным сводом:**

1 – конвекционная камера; 2 – подовый экран радиантной камеры;  
3 – потолочный экран радиантной камеры; 4 – муфели; 5 – форсунки

В 60-е годы на АВТ и других технологических установках начали широко применяться печи беспламенного горения с излучающими стенками (рис. 23). беспламенные панельные горелки 1 расположены пятью рядами в каждой фронтальной стене камеры радиации. Каждый горизонтальный ряд имеет индивидуальный газовый коллектор, что создает возможность независимого регулирования теплопроизводительности горелок одного ряда и теплопередачи к соответствующему участку радиантного экрана 2.



**Трубчатая печь беспламенного горения с излучающими стенками:**  
 1 – беспламенные панельные горелки; 2 – змеевик радиантных труб; 3 – змеевик конвекционных труб; 4 – футеровка; 5 – каркас; 6 – выхлопное окно; 7 – смотровое окно; 8 – люк-лаз; 9 – резервные горелки

Существует пять типов печей с излучающими стенками, тепловая мощность которых изменяется от 8,9 до 26,7 МВт. Конструктивно печи отличаются между собой в основном длиной труб, которая в зависимости от тепловой мощности изменяется от 6 до 18 м. Дымовые трубы печей расположены в верхней части, дымовые газы направляются снизу вверх. Печи работают на газообразном топливе, причем газы должны иметь постоянный углеводородный состав, что является серьезным недостатком печей.

В печи предусмотрена возможность работы на резервном жидком и газовом (газ, содержащий конденсат) топливе. Для этого в поду камеры радиации вдоль излучающих стен установлены резервные газомазутные горелки 9. Факелы этих горелок настилаются на поверхность панельных

горелок и образуют сплошное зеркало излучения. При этом первичный воздух подается к горелкам в поду через регистры с шиберами, а вторичный – по высоте настила факела через смесители отключенных панельных горелок. Печи беспламенного горения компактны, малогабаритны.

В совершенствование и конструирование трубчатых печей нового типа, повышение их эффективности, типизацию и стандартизацию печного оборудования большой вклад сделан ВНИИнефтемашем, который создал и осуществил внедрение в промышленность трубчатых печей ряда типов, по которым издан каталог, позволяющий выбрать конструкцию и размеры типовой трубчатой печи для соответствующего технологического процесса.

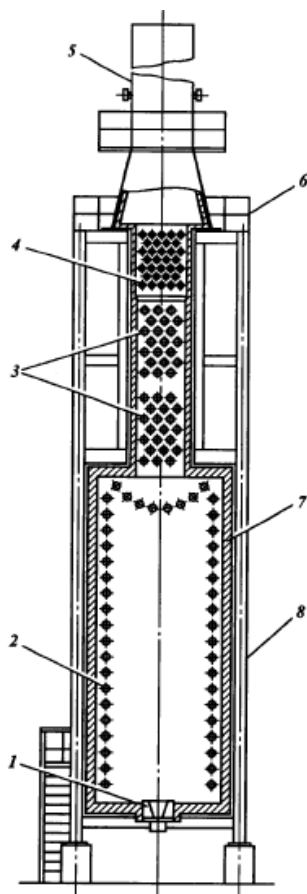
**Печи типа ГС** – коробчатые с верхним отводом дымовых газов, горизонтальным расположением труб в радиантной и конвекционной камерах и свободного вертикального сжигания комбинированного топлива (рис. 24). Горелки расположены в один ряд в поду печи. Обслуживание горелок производится с одной стороны печи, что позволяет устанавливать рядом две камеры радиации (рис. 25, печи типа ГС2).

Печи типа ГС применяются на установках атмосферной и вакуумной перегонки нефти, вторичных процессов.

Печи типа ГС2 предпочтительны на установках замедленного коксования, крекинг-процессов, где требуется нагрев нефтепродуктов с низкими значениями теплонапряженности поверхности нагрева ( $29 \text{ кВт/м}^2$ )

**Печи типа ГН** – коробчатые с верхним отводом дымовых газов, горизонтальным настенным или центральным трубным экраном и объемно-настильного сжигания комбинированного топлива (вариант I) или настильного сжигания газового топлива на фронтальные стены (вариант II).

При исполнении печи по варианту I горелки расположены в два ряда на фронтальных стенах под углом  $45^\circ$  (рис. 26). По оси печи расположена настильная стена, на которую направлены горящие факелы. Печь ГН2 имеет две камеры радиации и применяется для процессов, требующих "мягкий" режим нагрева (установки замедленного коксования, крекинг-процессы).

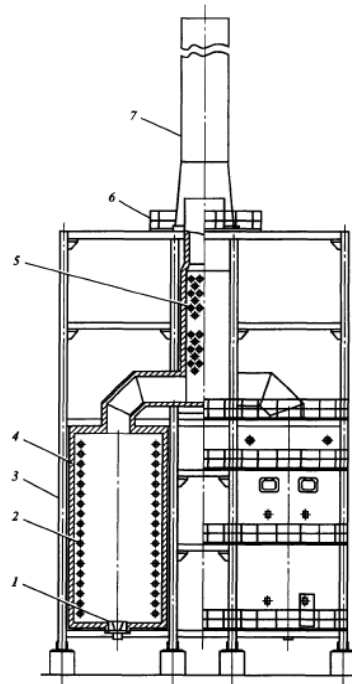


**Схема трубчатой печи типа ГС:**

1 – горелка; 2 – змеевик радиантных труб; 3 – змеевик конвекционных труб; 4 – воздухоподогреватель; 5 – дымовая труба; 6 – лестничная площадка; 7 – футеровка; 8 – каркас

По варианту II горелки расположены ярусами на фронтальных стенах, а двухрядный горизонтальный экран – по оси печи. Тепло к экранам передается от фронтальных стен, на которые настилаются факелы веерных горелок. Данный тип печи предназначен для реконструкции существующих печей беспламенного горения, а также в процессах средней производительности, обеспеченных газовым топливом, в том числе с большим процентом водорода.





### Конструкция трубчатой печи типа ГС2:

1 – горелка; 2 – змеевик радиантных труб; 3 – каркас; 4 – футеровка;  
5 – змеевик конвекционных труб; 6 – лестничная площадка; 7 – дымовая труба

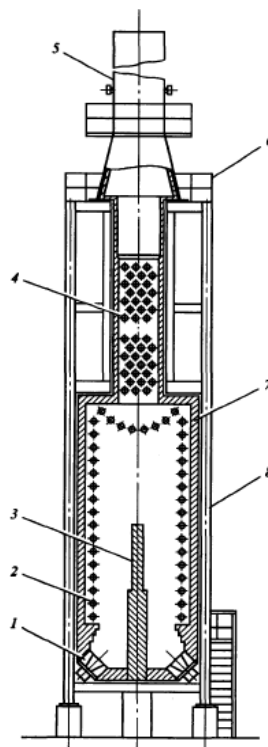
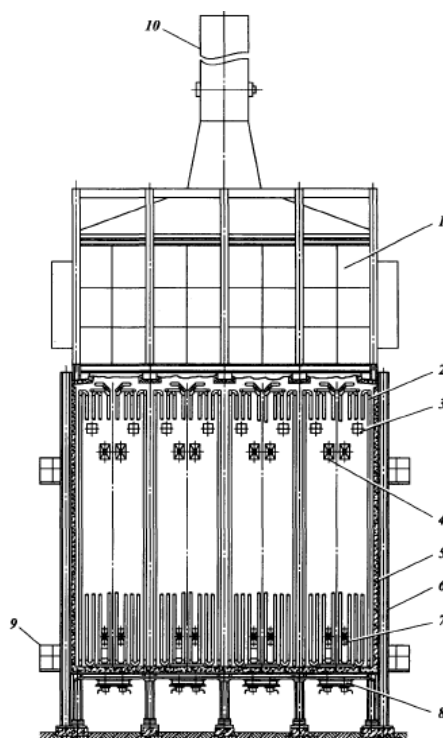


Схема трубчатой печи типа ГН: 1 – горелка; 2 – змеевик радиантных труб; 3 – настильная стенка; 4 – змеевик конвекционных труб; 5 – дымовая труба; 6 – лестничная площадка; 7 – футеровка; 8 – каркас

**Печи типа ВС** – узкокамерные секционные с верхним отводом дымовых газов и вертикальными трубами змеевика (рис. 27). Производительность каждой секции 10-17 МВт. Вертикальные трубы радиантного змеевика расположены у всех четырех стен камеры. Газомазутные горелки расположены в поду камеры, обслуживание горелок с двух сторон. Предусмотрены четыре типоразмера этих печей, каждый типоразмер отличается количеством одинаковых камер радиации. Над камерой радиации расположена камера конвекции прямоугольного сечения с горизонтальными гладкими трубами. У многосекционных трубчатых печей камеры радиации отдельных секций объединены в общем корпусе. Смежные секции отделены одна от другой двумя рядами труб радиантного змеевика двустороннего облучения. В крайних секциях у стен радиантные трубы размещены в один ряд. Печи типа ВС установлены на установках ЛК-6-У, применяют на установках АТ, вторичной переработки и т.д.



### Конструкция трубчатой печи типа ВС:

1 – камера конвекции; 2 – змеевик радиантных труб; 3 – взрывное окно;  
 4, 7 – гляделка; 5 – футеровка; 6 – каркас; 8 – горелка; 9 – лестничная  
 площадка; 10 – дымовая

### 3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

#### ПЕЧИ И РЕАКТОРЫ УСТАНОВОК ПИРОЛИЗА НЕФТЯНОГО И ГАЗОВОГО СЫРЬЯ

Процесс пиролиза широко применяют для получения этилена и пропилена как сырья для нефтехимической промышленности. Сырьем пиролиза могут служить все составные части нефти, начиная от углеводородных газов и кончая тяжелыми нефтяными остатками. В промышленности процесс пиролиза осуществляют в реакционных аппаратах — трубчатых печах, реакторах с подвижным слоем твердого теплоносителя, реакторах с кипящим слоем твердого теплоносителя.

**Расчет печи трубчатой установки пиролиза [30].** На установке сырье поступает в конвекционную камеру печи, где нагревается до 550—600 °С. Затем проходит радиантный экран, где протекает реакция пиролиза. Дымовые газы покидают печь с температу-

рой 300—350 °С. Наиболее приемлемая конструкция нагревательного аппарата — печь беспламенного горения с числом потоков 15—20. Диаметр труб печи — до 150 мм; изготавливают их из стали марки Х23Н18 и допускают нагрев до 900 °С. Продолжительность пребывания газообразного сырья в зоне реакции 0,7—1,5 с, жидкого сырья 40—50 с. Температура, при которой начинается реакция пиролиза, для метана 900 °С, этана 600 °С, пропана 500 °С, бутана 450 °С и жидкого сырья 400—425 °С. Оптимальные условия пиролиза различных видов сырья приведены ниже [31]:

	Температура, °С	Продолжительность пребывания сырья в зоне реакции, с	Количество водяного пара, % на сырье
<i>Бензин прямой перегонки</i>			
Этиленовый режим . . . . .	780—800	0,5—1,0	30—50
Пропиленовый режим . . . . .	750	0,5	25
Бутиленовый режим . . . . .	725	1,0	25
<i>Газовый бензин</i>			
Этиленовый режим . . . . .	780—800	1,0	20—50
Пропиленовый режим . . . . .	750	1,0	20—50
<i>n-Бутан</i>			
Этиленовый режим . . . . .	800	0,5—1,0	20
Пропилен-бутиленовый режим . . . . .	750	1,0	20
<i>Пропан</i>			
Этиленовый режим . . . . .	800	1,0—1,5	15
Пропиленовый режим . . . . .	775	1,0	15
<i>Этан</i>			
Этиленовый режим . . . . .	825—830	1,0	10

Интенсификация процесса для увеличения выхода целевых продуктов определяется так называемым фактором жесткости [30]

$$\mu = T\tau^{0,6} \quad (162)$$

где  $\mu$  — фактор жесткости;  $T$  — температура процесса, К;  $\tau$  — продолжительность реакции, с.

Выходы продуктов пиролиза (с учетом рециркулирующих этана и пропана) приведены в табл. 5 [31, 32].

Обычно при пиролизе газов и газового бензина к сырью добавляют 10—20% масс. водяного пара, при пиролизе прямогонных бензинов — 50—70% масс. [33]. Массовая скорость движения сырья в змеевике печи с трубами диаметром 100 мм для газообразных углеводородов 110—140 кг/(м<sup>2</sup>·с), для бензиновых и более тяжелых нефтяных фракций 135—165 кг/(м<sup>2</sup>·с) [31]. Более точ-

ные значения массовых скоростей движения сырья в трубах печи приведены ниже [15]:

Сырье	Массовая скорость, кг/(м <sup>2</sup> с)	Глубина превращения, %
Этан . . . . .	112—127	50—60
Пропан . . . . .	127—137	70—85
Бутан . . . . .	137—157	75—90
Лигроин . . . . .	117—127	50—58

По данным заводской практики [15], при пиролизе этана и пропана линейная скорость движения сырья на входе в печь 10—17 м/с, на выходе из печи 150—200 м/с. При этом перепад давле-

ТАБЛИЦА 5 ВЫХОДЫ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА  
С УЧЕТОМ РЕЦИРКУЛИРУЮЩИХ ЭТАНА И ПРОПАНА [32]

Показатели	Сырье						
	этановая фракция	пропановая фракция	бутановая фракция	газовый бензин	бензино-лигроиновая фракция	керосино-газойлевая фракция	тяжелые нефтепродукты
Температура, °С	830	800	800	810	785	750	680
Расход водяного пара, % масс	15	20	20	20	75	60	60
Глубина превращения за один проход сырья, % масс	60	85	90	85	—	—	—
Выход газообразных углеводов, % масс.	97	94	91	78	62	60	48
в том числе							
этилена	78	40	42	35	27	23	18
пропилена	2	24	17	12	13	12	5
бутилена	1,7	1,8	5,8	3	5,5	4,8	2,2
бутадиена	—	—	—	1,6	4	2,7	0,8
Выход фракции C <sub>5</sub> — 180 °С, % масс.	2	4	4,2	17,8	32	27	20

ния в печи достигает 0,07—0,2 МПа. Допустимые тепловые напряженности (в Вт/м<sup>2</sup>·10<sup>3</sup>) труб реакционного змеевика печи пиролиза приведены ниже [15]:

Сырье	Диаметр труб, мм			
	50	75	100	112
Этан	28,49	31,39	37,79	39,53
Пропан	17,44	18,60	23,25	23,83
Бутан и тяжелее	13,95	15,69	18,60	19,76

Продукты пиролиза из трубчатой печи поступают в закалочный аппарат, где при помощи воды мгновенно снижается их температура и прекращается реакция разложения. При использова-

нии тепла продуктов пиролиза в дальнейшем для производства водяного пара охлаждение в закалочном аппарате ведут до 700 °С; если тепло продуктов пиролиза не используется, то их охлаждают в закалочном аппарате до 150—200 °С.

Основным аппаратом трубчатой установки пиролиза является печь. В печах с факельными горелками наибольшая конверсия получается в трубах диаметром 114×6 мм. При этом пропускная способность каждого потока 3400—4100 кг/ч. В печах беспламенного горения рекомендуется применять трубы диаметром 140×8 мм. Производительность печей новых конструкций достигает примерно 6000 кг/ч на один поток, а средняя тепловая напряженность при 750—820 °С—34,90—37,20 кДж/(м<sup>2</sup>·ч).

Расчет конвекционной камеры печи пиролиза не отличается от расчета обычных печей. В радиантной части печи происходит перегрев сырья и водяного пара и протекает эндотермическая реакция пиролиза.

Расчет радиантной секции печи [33] можно начать с определения внутреннего диаметра труб ( $d$ , м) змеевика, исходя из количества передаваемого тепла ( $Q$ , кДж/ч) при заданном перепаде давления ( $\Delta P$ , Па)

$$Q = \pi d l q_{\text{ср}} N_1 \quad (163)$$

$$\Delta P = f_{\text{т}} \frac{L}{d} \cdot \frac{\gamma u^2}{2g} N_2 \cdot 9,8 \quad (164)$$

где  $q_{\text{ср}}$  — средняя тепловая напряженность поверхности радиантных труб;  $N_1$  — число труб, необходимых для передачи тепла;  $f_{\text{т}}$  — коэффициент трения;  $\gamma$  — плотность газа, кг/м<sup>3</sup>;  $u$  — средняя линейная скорость газа, м/с;  $g$  — ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $N_2$  — число труб в змеевике;  $L$  — эквивалентная длина одной трубы с калачом, м;  $l$  — длина прямого участка трубы, м

$$L = l + 60d \quad (165)$$

При правильном выборе диаметра трубы змеевика ( $d$ , м) значение  $N_2$  приближается к значению  $N_1$ . Диаметр трубы реакционного змеевика можно определить и по продолжительности пребывания ( $\tau$ , с) смеси в реакционной зоне

$$\tau = \frac{v_{\text{р}}}{v} = \frac{3600 v_{\text{р}} \rho_{\text{см}}}{G_{\text{с}}} \quad (166)$$

где  $v_{\text{р}}$  — объем реакционной зоны, м<sup>3</sup>;  $v$  — объем газового потока, м<sup>3</sup>/с;  $\rho_{\text{см}}$  — плотность реакционной смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $G_{\text{с}}$  — нагрузка реактора по сырью, кг/ч.

Учитывая, что

$$Q = \pi d l N_1 q_{\text{ср}} \frac{\pi d^2}{4} u \Delta Q_1 \quad (167)$$

где  $\Delta Q_1$  — удельный расход тепла в реакционной зоне змеевика, рассчитанный на единицу объема газа при нормальных условиях, кДж/м<sup>3</sup> газа (тепло, идущее на подогрев смеси, не входит в величину  $\Delta Q_1$ ).

Диаметр труб рассчитывают по формуле

$$d = \frac{4q_{\text{ср}}}{\Delta Q_1} \frac{LN_1}{u} = \frac{4q_{\text{ср}}\tau}{\Delta Q_1 3600} \quad (168)$$

где  $\tau$  — находят из равенства

$$V_p = \frac{\pi d^2 LN_1}{4} = \frac{\pi d^2}{4} u \tau$$

откуда

$$\tau = \frac{LN_1}{u}$$

При расчете по упрощенному методу змеевик радиантной части печи условно делят на две зоны — зону перегрева и зону реакции. Условно принимают, что температура в зоне реакции постоянна и равна заданной температуре. Определяют количество тепла ( $Q_{\text{пол}}$ , кДж/ч), переданного через поверхность труб радиантной секции

$$Q_{\text{пол}} = Q_p + Q_{\text{вп}}^{\text{п}} + Q_{\text{п.с}}^{\text{п}} \quad (169)$$

где  $Q_p$  — тепло реакции,  $Q_{\text{вп}}^{\text{п}}$  — тепло перегрева водяного пара,  $Q_{\text{п.с}}^{\text{п}}$  — тепло перегрева паров сырья

Затем рассчитывают поверхность радиантных труб, исходя из полной тепловой нагрузки ( $Q_{\text{пол}}$ ) и средней тепловой напряженности поверхности радиантных труб [ $q_{\text{ср}}$ , кДж/(м<sup>2</sup>·ч)] и делят эту поверхность пропорционально тепловой нагрузке между зонами реакции и перегрева. Соответствие числа труб в зоне реакции, полученного в результате теплового расчета длительности реакции, проверяют кинетическим расчетом объема реакционной зоны. Объем этой зоны ( $v_p$ , м<sup>3</sup>) определяют ориентировочно по формуле

$$v_p = \frac{v \left[ 0,5 (1 + K) + z \frac{M_6}{M_B} \right] \tau P_1 (273 + t)}{3600 (273 + 20) \Pi} \quad (170)$$

где  $v$  — объем (при нормальных условиях) паров сырья, подаваемого в реактор, м<sup>3</sup>/ч,  $K$  — коэффициент увеличения объема газообразной реакционной смеси в результате реакции,  $z$  — массовое отношение добавки водяного пара к сырью;  $M_6$  — масса 1 кмоль бензина (сырья), кг/кмоль,  $M_B$  — масса воды, кг/кмоль;  $t$  — температура реакции,  $\tau$  — продолжительность контакта в зоне реакции по условиям режима, с,  $P_1$  — атмосферное давление, Па,  $\Pi$  — среднее абсолютное давление в зоне реакции, Па

Коэффициент  $K$  увеличения объема газообразной смеси определяют по формуле

$$K = \rho_6 / \rho_{\text{см}} \quad (171)$$

где  $\rho_6$  и  $\rho_{см}$  — плотности соответственно паров исходного бензина и смеси паров бензина и газов пиролиза на выходе из реактора (в  $\text{кг/м}^3$ ), равные

$$\rho_6 = M_6/22,4 \quad \rho_{см} = \frac{1}{\frac{X'}{\rho_г} + \frac{1-X'}{\rho_ж}} \quad (172)$$

где  $X'$  — глубина превращения в конце реакционного змеевика;  $\rho_г$  и  $\rho_ж$  — плотность соответственно газообразных продуктов и паров жидких продуктов,  $\text{кг/м}^3$ ; можно принять  $\rho_ж = \rho_6$ .

Более точно объемы зон реакции и подогрева, требуемые для осуществления необходимой глубины превращения, рассчитывают по кинетическому уравнению Фроста — Динцеса

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{k(1-X)}{1-\beta(1-X)} \quad (173)$$

или после интегрирования

$$k = \frac{1}{\tau} \left[ \ln \frac{1}{1-X} - \beta X \right] \quad (174)$$

где  $X$  — средняя глубина превращения бензина в реакционном змеевике;  $k$  — константа скорости реакции,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\beta$  — коэффициент самоторможения реакции.

При пиролизе бензина в интервале 700—800 °С коэффициент самоторможения  $\beta$  приобретает следующие значения:

Температура, °С . . . . .	700	725	750	775	800
Коэффициент $\beta$ . . . . .	1,26	1,57	1,72	1,78	1,81

В интервале 700—800 °С энергия активации разложения бензина на первичной перегонки составляет  $160 \cdot 10^3$  Дж/моль, поэтому

$$\lg k = 7,49 - \frac{160 \cdot 10^3}{4,576T} \quad (175)$$

Для расчета глубины превращения принимают значение приращения глубины превращения в реакционном змеевике и затем последнее проверяют по уравнению

$$\Delta X = W \frac{v_p}{G_c} \quad (176)$$

где  $\Delta X$  — приращение глубины превращения бензина в реакционном змеевике, доли единицы,  $W$  — скорость реакции;  $v_p$  — объем зоны реакции,  $\text{м}^3$ ;  $G_c$  — масса бензина (сырья), поступающего в зону реакции.

Скорость реакции ( $W$ ) определяют по формуле

$$W = \frac{3600kG_c(1-X)}{v[1-\beta(1-X)]} \quad (177)$$

где  $v$  — объем реакционной смеси, проходящей через реактор в единицу времени (в рабочих условиях).



При известной тепловой напряженности труб змеевика максимальная температура стенки трубы ( $\theta_{\text{макс}}$ , °С) может быть определена по формуле

$$\theta_{\text{макс}} = t_p + \frac{q_{\text{ср}}}{\varphi a} + \frac{\delta q_{\text{ср}}}{\varphi \lambda} \quad (178)$$

где  $t_p$  — температура реакционной смеси в зоне реакции для жесткого этиленового режима (860 °С);  $\varphi$  — коэффициент неравномерности обогрева труб (по окружности стенки);  $a$  — коэффициент теплоотдачи от стенки труб к потоку, составляющий в условиях пиролиза 1948—2618 кДж/(м<sup>2</sup>·ч·К);  $\delta$  — толщина стенки трубы (0,009 м);  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности стенки, равный 75 кДж/(м<sup>2</sup>·ч·К). Для двухрядного экрана (с шагом труб, равным двум диаметрам)  $\varphi=0,55$ ; для однорядного экрана двухсветного облучения  $\varphi=0,84$ .

*Пример 1.* Определить продолжительность пребывания сырья и продуктов пиролиза в радиантных трубах печи, если известно: сырьем служит низкооктановый бензин (фракция 40—160 °С); температура на выходе из печи 750 °С; производительность установки по сырью 15 000 кг/ч; выходы продуктов (в % масс.): газа до С<sub>4</sub> 59,0; бензина с к. к. 200 °С 30,0; фракции выше 200 °С 10,0; кокса 1,0; молекулярная масса газа 29,6; в трубы печи подают водяного пара 50% масс. на сырье; давление на входе в радиантную секцию 0,2 МПа, на выходе 0,15 МПа; число радиантных труб  $N=22$ ; длина одной трубы 8 м.

*Решение.* Определяют число потоков в радиантной секции (при этом принимают массовую скорость подачи сырья  $u=120$  кг/(м<sup>2</sup>·с); внутренний диаметр труб 140 мм

$$n = \frac{G_c}{uf} = \frac{15\,000 \cdot 4}{3600 \cdot 3,14 \cdot 0,14^2 \cdot 120} = 2$$

где  $f$  — внутреннее сечение одной трубы, м<sup>2</sup>.

Определяют молекулярную массу сырья, бензина и фракции 200—260 °С по формуле Войнова

$$M_c = 60 + 0,3 \frac{40 + 160}{2} + 0,001 \left( \frac{40 + 160}{2} \right)^2 = 100,0$$

$$M_b = 60 + 0,3 \frac{40 + 200}{2} + 0,001 \cdot 120^2 = 110,4$$

$$M_{\text{фр. 200—260 °С}} = 60 + 0,3 \cdot 230 + 0,001 \cdot 230^2 = 182$$

где  $M_c$ ,  $M_b$ ,  $M_{\text{фр. 200—260 °С}}$  — молекулярная масса сырья, бензина и фракции 200—260 °С.

Находят объемы сырья и водяного пара на входе ( $v_1$ ) и на выходе ( $v_2$ ) из радиантной секции по формуле Клапейрона

$$v_1 = \left( \frac{15\,000}{100} + \frac{7500}{18} \right) \cdot 22,4 \cdot \frac{(520 + 273) 0,101}{273 \cdot 0,2 \cdot 3600} = 5,12 \text{ м}^3/\text{с}$$

$$v_2 = \left( \frac{15\,000 \cdot 0,30}{110,4} + \frac{15\,000 \cdot 0,1}{182} + \frac{7500}{18} + \frac{15\,000 \cdot 0,59}{29,6} \right) \cdot 22,4 \cdot \frac{(750 + 273) 0,101}{273 \cdot 0,15 \cdot 3600} = 11,8 \text{ м}^3/\text{с}$$

Подсчитывают среднюю плотность паров, в радиантных трубах

$$\begin{aligned} \rho_1 &= G/v_1 & \rho_2 &= G/v_2 \\ \rho_{\text{ср}} &= \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} = \frac{G \left( \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right)}{2} = \frac{G}{2} \left( \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right) = \\ &= \frac{15\,000 + 750}{2 \cdot 3600} \left( \frac{1}{5,12} + \frac{1}{11,8} \right) = 0,9 \text{ кг/м}^3 \end{aligned}$$

где  $G$  — масса паров, кг;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотности паров на входе и выходе из радиантных труб, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ср}}$  — средняя плотность паров, кг/м<sup>3</sup>.

Определяют продолжительность пребывания паров в трубах

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{L\rho_{\text{ср}}}{V} \\ L' &= Nl + (N - 1)\pi d = 11,8 + (11 - 1)3,14 \cdot 0,15 = 92,7 \text{ м} \\ \tau &= \frac{92,7 \cdot 0,9}{120} = 0,7 \text{ с} \end{aligned}$$

где  $L$  — длина всех труб;  $d$  — наружный диаметр труб;  $l$  — длина одной трубы;  $N$  — число радиантных труб;  $u$  — массовая скорость подачи сырья.

## 4. БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

### 4.1. Охрана труда.

Основная опасность промышленных объектов нефтепереработки представляет аварийная загазованность, пожары и взрывы. Многие из продуктов взрывопожароопасные или токсичные. Ежегодно в мире на нефтеперерабатывающих предприятиях происходит до 1,5 тысяч аварий, 4% которых уносят значительное количество человеческих жизней. Аварийность имеет тенденцию к росту. Совершенствование технологических процессов и оборудования является важным фактором повышения уровня безопасности производства.

Характеристика вредных веществ.

1. Окись углерода (СО). Бесцветный, ядовитый, огневзрывоопасный газ, без вкуса, с очень слабым запахом. Горит синеватым пламенем. ПДК-20 мг/м<sup>3</sup>. Пределы взрывоопасности 13-75% об. Основные симптомы: потеря сознания, отдышка, удушье.

2. Сероводород – H<sub>2</sub>S. Бесцветный газ с запахом тухлых яиц. Общий характер действия на организм : сильный нервный яд, вызывающий смерть от остановки дыхания, на дыхательные пути действует раздражающе. ПДК – 10 мг/м<sup>3</sup>. Пределы взрывоопасности 4,3-45,5 % . Индивидуальные защитные средства – фильтрующий противогаз марки «В».

3. Жирный газ. Агрегатное состояние при нормальных условиях – газообразное. Плотность паров по воздуху – 1,98.

4. Бензины. Класс опасности 4. Общий характер действия на организм – как наркотик. Крекинг бензин токсичнее бензинов прямой гонки. При концентраций любого бензина 35000-40000 мг/л опасны для жизни даже при вдыхании 5-10 минут. ПДК-100 мг/м<sup>3</sup> . Придел взрываемости 0,87-8,75 % . При работе с бензином применяется противогаз марки «А».

Мероприятия при охране труда. Начальник цеха производит ежедневно проверку в подразделениях цеха, состояние охраны и условия труда организация рабочих мест, исправность оборудования, правильность ведения технологического процесса и операций.

Охрана труда и техника безопасности – это комплекс методов, разработанных и направленных на охрану здоровья и безопасности сотрудников предприятий в процессе выполнения ими их рабочих обязанностей в рабочее время, а также при работе сотрудников с различным оборудованием. Охрана труда и техника безопасности регулируется рядом различных нормативно-правовых, законодательных актов, в том числе Трудовым Кодексом Республики Узбекистан, реализация данного направления обеспечивается согласованными совместными действиями органов власти Республики, субъектами органов власти Республики,

органами местного самоуправления, работодателями, их объединениями, профсоюзами и другими уполномоченными лицами представительных органов по охране труда.

## **4.2. Охрана окружающей среды.**

Социальное значение.

В середине нашего столетия резко обострилась проблемы связанные с химическим загрязнением биосфера, нередко приводящие к острым токсично-экологическим ситуациям. Основными источниками загрязнения атмосферы являются резервуары и сами нефтепродукты. Укрепление установок существенно сокращает выбросы вредных веществ в атмосферу.

Отходы и выбросы.

1. Отработанный раствор щелочи. Образуется постоянно. Отработанный раствор щелочи перерабатывается на установки СЩС. Количество 300 т/год.

2. Отработанные масла. Отработанные масла отводятся на установку регенераций масел. Сточные воды с охлаждающих насосов направляются на биологическую отчистку УВК и ОСВ. Место сброса в промышленную канализацию после локальной отчистки.

Мероприятия по охране окружающей среды.

Мероприятия по сокращению выбросов при режиме 1:

1. Усилить контроль за точным соблюдением технического режима согласно технологическому регламента.

2. Запретить работу оборудования на форсированном режиме.

3. Усилить контроль за работой технологического оборудования, запорной арматуры, приборов КИП и А.

4. Прекратить продувку, пропарку, чистку оборудования и ремонтные работы, связанные с повышенным выделением вредных веществ в атмосферу. Выбросы всего по цеху с мероприятиями 130,205 г/сек.

## **4.3. Требования по технике безопасности**

*Техника безопасности* – это комплекс мероприятий организационно-технического характера, которые направлены на создание безопасных условий труда на предприятии, позволяя снизить или исключить производственный травматизм. Для этого проверяют исправность действующего оборудования, защитных приспособлений к машинам, станкам, нагревательным установкам. Оптимизируют с целью безопасности условия работы, обеспечивая хорошую освещенность рабочих мест и производственных помещений, хорошую вентиляцию, своевременное

удаление пыли и отходов производства, поддержание нормальной температуры в помещениях. Лицом, ответственным за выполнение условий безопасности труда на предприятии, проводится инструктаж по правилам техники безопасности на предприятии в целом и при работе с конкретным оборудованием, обучение персонала и проверка знаний о правилах безопасности. Также охрана труда на предприятии включает в себя обеспечение персонала инструкциями по технике безопасности, оснащение рабочих мест плакатами и наглядными пособиями по работе с оборудованием и изображениями, визуализирующими наиболее опасные места на производстве и действия, предотвращающие производственный травматизм.

### ***Требования по технике безопасности к сотрудникам предприятия***

Чтобы снизить производственный травматизм, сотрудники также обязаны придерживаться определенных требований и правил поведения на рабочем месте, которые предусматривает техника безопасности:

- надевать спецодежду, которая должна быть в полном порядке, а также рабочую обувь;
- перед началом работы подготовить рабочее место, освободить его для работы, проверить освещенность и исправность оборудования;
- убедиться, что пол на рабочем месте в исправности, не скользит, и нет на полу посторонних предметов, об которые можно споткнуться;
- во время работы с конкретным видом оборудования пользоваться защитными приспособлениями – перчатками, очками, сетками и другими;
- не наклоняться близко к работающему оборудованию и пользоваться технологическими картами.

### ***Основные правила безопасного ведения технологического процесса***

Выполнение следующих правил безопасного ведения процесса, связанных с ним работ исключает возможность аварии, взрывы, пожары, травмирование людей, нарушение технологического режима.

Лица, допускаемые к производству, работ должны быть проинструктированы и обучены безопасным приемам работы, сдать экзамены и иметь при себе соответствующее удостоверение. При введении новых технологических процессов и методов труда, видов оборудования и

механизмов, а также правил и инструкций, должен проводиться дополнительный инструктаж.

Не допускается загромождение и загрязнение производственных площадок, помещений, оборудования, проездов, дорог в местах где запрещен проезд транспорта должны быть вывешены предупредительные надписи и знаки, дренажные и канализационные колодцы должны быть надежно закрытыми или огражденными.

Систематически должны производиться осмотр и проверка производственного оборудования и своевременный его ремонт согласно графика ППР. Каждое действующее оборудование, аппараты, сосуды должны быть оснащены полным комплектом приспособлений, приборов, предусмотренных проектом или ГОСТом.

Не допускается работа производственного оборудования с нарушением параметров, установленных технологической картой или технологическими условиями и инструкциями.

Изменения в технологическую карту (регламент) разрешается вносить только после письменного указания главного инженера предприятия, причем они должны соответствовать рабочим параметрам, указанным в паспорте оборудования.

Эксплуатация трубопроводов, оборудования, аппаратов, сосудов при не герметичности фланцевых соединений или трещин по целому материалу - запрещается, также не допускается проведение на них любых ремонтных работ при их работе.

Производственные помещения должны быть обеспечены вентиляцией, создающей в зоне пребывания рабочих состояние воздушной среды, соответствующее санитарным нормам. Эффективность вентиляционных установок проверяется систематически, один раз в год. При вынужденной остановке вентиляционных установок должны быть приняты меры по обеспечению санитарного состояния воздушной среды, согласно санитарных норм СНИП.

В инструкциях по эксплуатации вентиляционных установок перечисляются особые указания о мерах, принимаемых персоналом при внезапной загазованности или возникновении пожара.

Во избежание распространения пожара в сети проливной канализации во время возгорания нефтепродуктов или пожара на производственной площадке, на канализационных сетях простоков и производственно-ливневых стоках устанавливаются гидрозатворы.

Объекты энергоснабжения должны обслуживаться электротехническим персоналом имеющим соответствующую группу допуска. Напряжение на электрооборудование должно подаваться и сниматься дежурным электроперсоналом по указанию ответственного за эксплуатацию этого оборудования или старшего по смене. При возникновении пожара на электрооборудовании напряжение должно быть немедленно снято.

Отогревание оборудования и трубопроводов в зимнее время может производиться только паром или горячей водой.

Предохранительная арматура на аппаратах должна соответствовать предъявленным требованиям “Правил устройства и безопасной эксплуатации аппаратов, работающих под давлением”.

Пуск и работа установки с неисправной системой пожаротушения запрещается.

Все сооружения установок, в зависимости от категории, должны быть надежно заземлены при помощи заземляющих устройств от прямых ударов, вторичных проявлений молнии и статического электричества.

Оборудование, подлежащее вскрытию и ремонту, должно быть выведено из работы, освобождено от продукта, оглушено, пропарено, промыто водой и проветрено. Все подводящие трубопроводы к ремонтируемому оборудованию должны быть оглушены. Промывка водой неостывшего оборудования недопустимо. Производство работ на отключенном оборудовании и трубопроводе, разрешается только по получению анализа газовоздушной смеси. Работы по очистке оборудования аппаратов, сосудов от шлама должны производиться только в шланговых противогазах с дублером бригадой не менее 2-х человек. Для внутреннего освещения аппарата, сосуда должны применяться светильники во взрывозащищенном исполнении, с напряжением не выше 12В.

Запрещается допуск к газоопасным работам лиц, не обученных безопасным приемам ведения работ, способам оказания первой доврачебной помощи пострадавшим.

Газоопасные работы должны выполняться только при наличии наряд-допуска и в присутствии ответственного за проведение газоопасных работ.

Необходимо вести постоянный контроль за состоянием газовой среды, немедленно прекратить работу при загазованности выше допустимой концентрации.

Перед допуском к работе по обслуживанию блоков реагент-деэмульгатора обслуживающий персонал должен быть проинструктирован и ознакомлен с инструкциями безопасности труда. Работы, связанные с химреагентом, должны производиться строго в спецодежде, защищающей тело, руки, ноги.



## **ВЫВОДЫ.**

В данной дипломной работе приведены основные сведения о составе и свойствах природных газов, о требованиях к качеству товарного природного газа и продуктов газопереработки. Также раскрыты процессы очистки природных газов от сероводорода, диоксида углерода и сернистых компонентов и различные методы очистки природных газов.

Целью очистки природных газов является совершенствование технологических процессов очистки газа во всех отраслях хозяйства, в том числе, и в газовой промышленности, т.к. в настоящее время природный газ многих вновь открытых месторождений содержит в качестве примесей сернистые соединения, которые значительно ухудшают качество газа как сырья для различных процессов. Сернистые соединения являются причиной повышенной коррозии аппаратуры, вызывают быстрое и необратимое отравление катализаторов, применяемых в процессах переработки углеводородного сырья. При сжигании газа, содержащего сернистые соединения, образуются высокотоксичные окислы серы, которые, попадая в атмосферу с дымовыми газами, отрицательно воздействуют на окружающую среду.

В связи с этим перед газовой промышленностью встает ряд проблем, связанных с очисткой газов от кислых компонентов. В числе нерешенных проблем - создание новых эффективных, дешевых адсорбентов.

При огромных масштабах использования нефти и газа в народном хозяйстве первоочередной задачей является явственное улучшение процессов их переработки, всесторонняя интенсификация производства, расширение ассортимента продукции и повышение ее качества. Это в свою очередь обуславливает возрастание требований к очистке сырья от примесей, отрицательно воздействующих на технологические процессы переработки. Строго регламентируется частности, содержание сернистых соединений, которые являются причиной повышенной коррозии аппаратуры и вызывают быстрое и необратимое отравление катализаторов конверсии углеводородов.

В настоящее время разработаны и эксплуатируются в промышленности различные методы извлечения сернистых соединений, среди которых важное место занимают адсорбционные процессы