

Павлова И. В., Хабибрахманов А. Ф., Половняк В. К.

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА РЕАКТОРА НА КРЕКИНГ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2008/5/43.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2008. № 5 (12). С. 98-99. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2008/5/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА РЕАКТОРА НА КРЕКИНГ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

Павлова И. В., Хабибрахманов А. Ф., Половняк В. К.
Казанский государственный технологический университет

Основным процессом нефтехимии несомненно является пиролиз, уровень развития которого во многом определяет возможности всей отрасли.

Низшие и ароматические олефины в России и за рубежом в основном получают термическим пиролизом в трубчатых печах. Этот процесс прост в аппаратном оформлении, надежен в эксплуатации, но имеет существенный недостаток – отложение кокса в трубах пиролизных печей. Необходимость выжигания кокса приводит к периодичности процесса, к смене восстановительной среды на окислительную.

В последнее время проблема ингибирования коксообразования стоит очень остро в связи с необходимостью перехода на тяжелое углеводородное сырье.

В данной работе рассмотрены и сопоставлены процессы коксообразования на поверхности различных металлов в процессах пиролиза углеводородов [Черный 1993: 264].

Коксообразование на инертной поверхности (кварц)

В литературе практически отсутствуют данные о каталитическом влиянии индивидуальных металлов на процесс пиролиза углеводородов. Для сравнения с каталитическим пиролизом, вначале осуществляли пиролиз на инертной поверхности. Особенностью кварцевого реактора являлось наличие кольцевого зазора, образованного кварцевой трубкой длиной 1000 мм, внутренним диаметром 24 мм и кварцевой трубки длиной 295 мм, внешним диаметром 20 мм. Наличие кольцевого зазора обеспечивает быстрый нагрев сырья до заданной температуры пиролиза и получение больших линейных скоростей, при которых уменьшается степень побочных реакций превращения олефинов (Рис. 1). Сырьем пиролиза служил технический пропан. Температура пиролиза 800 °С. Время контакта 1 секунда.

Необходимо было определить время полного закоксовывания реактора и количество кокса в нем. Кварцевый реактор работал в течение четырех месяцев без заметного коксоотложения.

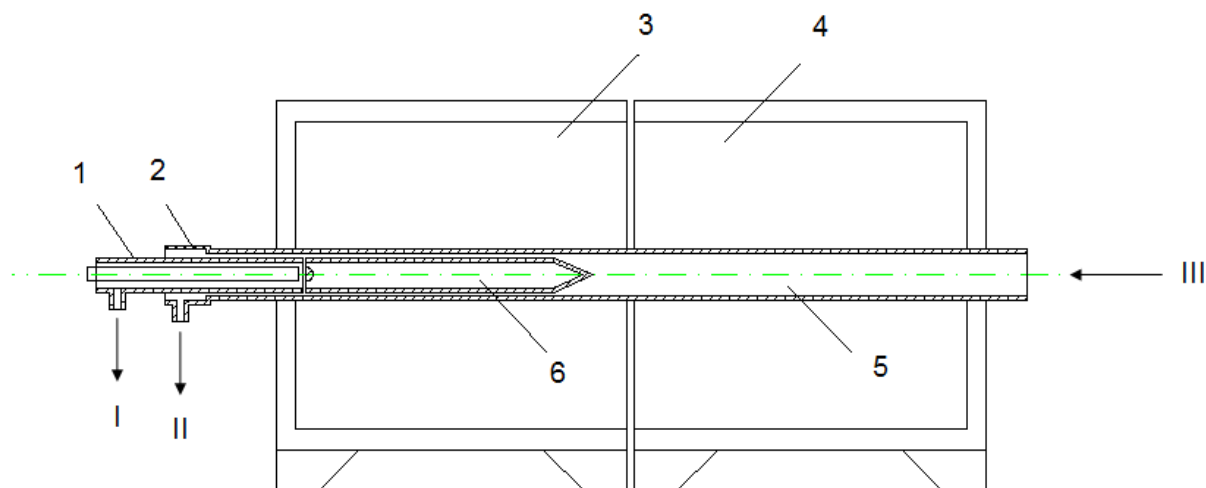


Рис. 1. Разрез печи с кварцевым реактором:

1 – холодильник; 2 – соединительная трубка; 3 – печь для пиролиза; 4 – печь для подогрева газа; 5 – кварцевая трубка ($d = 27$ мм); 6 – кварцевая трубка ($d = 20$ мм). Поток: I – вода; II – пирогаз; III – сырье

Далее нами исследовано коксообразование на поверхности чистых металлов и легированных сталей.

Коксообразование на поверхности чистых металлов и легированных сталей (сопоставление)

Каталитическое влияние материала реактора на образование углеродистых отложений известно с начала разработки процесса пиролиза А.А. Летним, который обнаружил, что при пиролизе нефти и мазута в железном реакторе образуется большое количество угля [Беляев 1976: 25].

В литературе практически отсутствуют данные о каталитическом влиянии индивидуальных металлов на процесс пиролиза углеводородов. Тиде и Иениш сравнивали результаты, полученные при пропускании ацетилена в течение трех часов через пустую трубку и через трубку, в которую помещалась фарфоровая лодочка с одним из металлов [Tiede 1971: 5]. При этом к металлам, изменившим течение реакции, они отнесли: литий, натрий, железо, кобальт, никель, медь, марганец.

Металлы, не менявшие течение реакции: алюминий, висмут, вольфрам, золото, кадмий, кальций, магний, молибден, свинец, ртуть. Было также установлено, что сплавы меди с золотом не катализируют распад ацетилена на атомы, а сплавы меди с никелем – катализируют.

При сравнении скорости коксообразования в кварцевом реакторе и реакторах, облицованных металлами, можно отметить существенное различие (Табл. 1)

Таблица 1.

Влияние индивидуальных металлов на скорость коксообразования при пиролизе бензиново-лигроиновой смеси

Материал реактора	Скорость коксования, мг/см ² ·ч
Fe	1,320
Ni	0,990
Ti	0,770
Cr	0,220
кварц	0,066

Каталитическое влияние на процесс коксообразования при пиролизе углеводородов достаточно полно изучено на никеле и железе и крайне ограничено на хrome [Майоров 1958: 41; Бикбулатова 2002: 98; Лаврентьева 2006: 25].

Так как в состав материала пирозмеевиков промышленных пиролизных установок входит сравнительно небольшое количество компонентов, то можно установить влияние каждого компонента стали на процесс коксообразования (Табл. 2).

Таблица 2.

Коксообразование в реакторах из различных материалов

Реактор	Время работы до полного закоксовывания		Количество пропущенного сырья		Количество кокса	
	Абсолютное, ч	Относительное	л	г	г	Масс. % от сырья
Кварцевый20	20	-	750	1276,5	1,166	0,1
С пленкой хрома	30	50	900	1521	11,6	0,76
С пленкой никеля	2/3	1,1	25	42,2	6,606	15,6
С пленкой железа	3/5	1,0	21	35,5	3,466	9,76

Из таблицы 2 видно, что по сравнению с кварцем все представленные металлы оказывают каталитическое влияние на процесс коксообразования при пиролизе пропана.

Также удалось установить, что материал реактора влияет на состав продуктов пиролиза. И, если в кварцевом реакторе состав не меняется в зависимости от продолжительности процесса, то, например, в реакторе, покрытом хромом, сумма низших непредельных углеводородов по мере увеличения продолжительности процесса растет.

Таким образом, ряд активности материала реактора по отношению к коксообразованию выглядит следующим образом: Ni > Fe > Cr > кварц

При пиролизе углеводородов на реакторах из кварца и хрома образуется твердый и блестящий кокс, а на никелевых и железных – рыхлый и сажеобразный.

Максимальное коксообразование (при прочих равных условиях пиролиза) наблюдается на поверхности никеля и железа. Эти металлы являются основными компонентами легированных сталей. Никель, самый активный компонент стали по каталитическому влиянию на коксообразование, незаменим в составе легированных сталей, так как он придает сплавам жаростойкость и жаропрочность. Поэтому устранение каталитического влияния никеля и железа в процессе пиролиза углеводородов является важной задачей.

Список литературы

- Беляев Ю. А., Воль-Эпштейн А. П., Черненко И. И.** Окислительный пиролиз нефти в присутствии каталитических добавок // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1976. - № 4. - С. 25 – 26.
- Бикбулатова А. М.** Этапы становления и развития отечественного производства нефтяного кокса методом замедленного коксования (на примере Ново-Уфимского НПЗ): Дисс. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2002. - 98 с.
- Лаврентьева Т. А.** Разработка пентасилсодержащих катализаторов пиролиза низкомолекулярных углеводородных фракций: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Астрахань, 2006. - 25 с.
- Майоров В. И., Мухина Т. Н.** О каталитическом влиянии промышленных легированных сталей на термическое разложение углеводородов // Труды НИИСС. - Л.: ГХИ, 1958. - Вып. 1. - С. 41 – 47.
- Черный И. Р.** Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1993. - 264 с.
- Tiede F., Yenisch W.** Metallkatalytische Untersuchungen bei der pyrogenen Azetylenzersetzung // Brennstoff-Chemie. - Vol. 2. - 1971. - S. 5 – 8.