

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ВОСТОЧНОУКРАИНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ВЛАДИМИРА ДАЛЯ

На правах рукописи

ЧЕРНОУСОВ
Евгений Юрьевич

УДК 66.012:665.64

**ДЕСТРУКТИВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО
СЫРЬЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ**

05.17.07 – химическая технология топлива и горюче-смазочных материалов

*Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

научный руководитель –
доктор технических наук,
профессор Гликин М.А.

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07



Б.О. Двіняк

Северодонецк – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
РАЗДЕЛ 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В РАСПЛАВАХ	11
1.1 Деструкция как способ переработки углеводородного сырья. Проблемы существующих термодеструктивных процессов	11
1.2 Характеристика и анализ физико-химических свойств неорганических расплавов	14
1.3 Технологические аспекты и преимущества ведения химических превращений в расплавах	19
1.4 Деструктивная переработка различного углеводородного сырья в неорганических расплавах	27
1.5 Представления о возможном механизме химических превращений углеводородов в расплавах	40
Выводы	46
РАЗДЕЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И РАСЧЕТЫ	48
2.1 Характеристика исходного сырья	48
2.2 Экспериментальная установка и методики исследования процесса деструктивной переработки углеводородного сырья	49
2.3 Методики анализа продуктов реакции	51
2.4 Методика расчета времени контакта и поверхности раздела фаз	53
2.5 Оценка химической и термической стабильности применяемых расплавов	61
2.6 Определение основных понятий и расчеты	65
2.7 Воспроизводимость результатов и погрешность измерений	67
Выводы	71

РАЗДЕЛ 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ	72
3.1 Управляющие параметры процесса деструктивной переработки мазута	72
3.1.1 Температура	72
3.1.2 Высота слоя расплава и время контакта	77
3.1.3 Скорость подачи сырья	80
3.1.4 Поверхность раздела фаз	82
3.1.5 Химический состав расплава	85
3.2 Деструктивная переработка других видов сырья	90
3.2.1 Сырая нефть	90
3.2.2 Прямогонный бензин	102
3.2.3 n-Гексан	104
3.3 Кинетические исследования химических превращений углеводородов	106
3.4 Окислительная регенерация расплава	114
Выводы	118
РАЗДЕЛ 4. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ВИСБРЕКИНГА МАЗУТА В НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ	120
4.1 Технологическая схема установки висбрекинга мазута	120
4.2 Реактор висбрекинга мазута в расплаве	123
4.3 Оценка энергообеспечения реакторного узла	125
4.4 Технико-экономический анализ технологии висбрекинга мазута в расплаве	128
Выводы	131
ВЫВОДЫ	133
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	135
ПРИЛОЖЕНИЯ	150

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

$t_{пл}$	температура плавления, °С
$t_{кип}$	температура кипения, °С
ρ	плотность, кг/м ³
$\Delta\rho$	разность плотностей газовой и жидкой фаз, кг/м ³
$\rho_g, \rho_{ж}$	плотность соответственно газовой и жидкой фазы, кг/м ³
g	ускорение свободного падения, м/с ²
σ	коэффициент поверхностного натяжения, Н/м
M	молекулярная масса, г/моль
C_p	удельная молярная теплоемкость, Дж/моль·К
c	удельная массовая теплоемкость, кДж/кг·К
Q	тепло, переносимое материальным потоком, МДж
μ	коэффициент динамической вязкости, Па·с
V_g	объемный расход газов или паров, м ³ /с
$V_{ж}$	объемный расход жидкой фазы, м ³ /с
w_g	приведенная скорость газовой фазы (отношение объемного расхода газовой фазы к сечению реактора), м/с
f	частота отрыва пузырьков на срезе трубки подачи сырья, Гц
d_n	диаметр пузырька газа, м
w_n	скорость всплытия пузырька, м/с
H	высота газожидкостной смеси, м
h	высота светлого слоя жидкости, м
φ	газосодержание расплава, доли
d_0	диаметр отверстия, в котором образуется пузырь, м
S	удельная площадь раздела фаз, м ⁻¹
Q	объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹
V_p	объем реактора, м ³
x	степень превращения, доли или %
K_p	константа равновесия химической реакции

τ	время контакта, с
E_a	энергия активации, кДж/моль
k_0	предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, с ⁻¹
k	константа скорости химической реакции, с ⁻¹
r	скорость химической реакции, моль/м ³ ·с
m, n	порядки реакции
dt	время химической реакции, с
dc	изменение концентрации вещества в ходе реакции, моль/м ³
R	величина достоверности аппроксимации
Fr	критерий Фруда
Re	критерий Рейнольдса
ДНП	давление насыщенных паров, Па
ОЧИ	октановое число, определенное по исследовательскому методу
ОЧМ	октановое число, определенное по моторному методу

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время процесс термического крекинга утратил промышленное значение вследствие низкого качества получаемых продуктов и проблем, связанных с высокой коксуемостью сырья. Более совершенным процессом является каталитический крекинг, в котором решена проблема образования кокса и достигаются высокие выходы бензинов с низким содержанием непредельных углеводородов. Однако процесс каталитического крекинга технологически сложный. Повышенное образование продуктов уплотнения делает невозможным переработку нефтяных остатков термическим крекингом, а каталитическим – только после их подготовки. Большинство существующих установок термического крекинга переведены на режим висбрекинга. В качестве сырья используются остаточные фракции: преимущественно, гудрон, реже – мазут. Висбрекинг проводят в более «мягких» условиях по сравнению с термическим крекингом, что связано с проблемами закоксовывания реакционной аппаратуры. Назначение процесса висбрекинга – снижение вязкости котельного топлива или подготовка сырья для дальнейшей переработки.

Проведение висбрекинга в «жестких» условиях при повышенной температуре и малом времени контакта позволит увеличить глубину переработки сырья и выход светлых нефтепродуктов, а отсутствие необходимости предварительной подготовки сырья – упростить технологическое оформление процесса и снизить энергозатраты. При этом повышение качества продуктов висбрекинга до уровня, сопоставимого с качеством продуктов каталитического крекинга, приведет к повышению технико-экономических показателей и общей эффективности установок висбрекинга.

Во многом этого можно достичь при проведении деструктивных превращений углеводородов в среде неорганических расплавов. Комплексное изучение и развитие технологии переработки углеводородного сырья в неорганических расплавах с целью интенсификации существующих

термодеструктивных процессов и, в частности, висбрекинга мазута вызывает научную и практическую заинтересованность и определяет актуальность темы диссертационного исследования.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Диссертационная работа выполнялась в соответствии с научно-исследовательским направлением кафедры технологии органических веществ, топлива и полимеров Восточнoукраинского Национального университета имени Владимира Даля "Химические превращения в расплавленных средах" в рамках научно-исследовательской работы "Деструктивная переработка углеводородного сырья в неорганических расплавах" (№ гос. регистрации 0114U005515).

Цель работы и задачи исследования. Целью диссертационной работы является развитие основ технологии и интенсификация процессов деструктивной переработки углеводородного сырья в неорганических расплавах.

Для реализации указанной цели поставлены следующие задачи:

- анализ предыдущих исследований с целью определения наиболее перспективных направлений развития теории и практики химических превращений углеводородов в неорганических расплавах и подбора расплавов с необходимыми свойствами;
- определение основных управляющих параметров, установление связей между ними и определение их оптимальных значений для разрабатываемого процесса деструктивной переработки различного углеводородного сырья;
- изучение кинетики химических превращений углеводородов в хлоридных расплавах;
- исследование окислительной регенерации расплава и оценка возможности работы реактора в автотермическом режиме;
- разработка конструкции опытно-промышленного реактора и принципиальной технологической схемы висбрекинга мазута с повышением выхода светлых нефтепродуктов высокого качества.

Объект исследования – превращения углеводов в расплавах неорганических веществ.

Предмет исследования – технология деструктивной переработки различного углеводородного сырья в хлоридных и металлических расплавах.

Методы исследования – экспериментальные исследования деструктивных превращений углеводов на проточной установке; определение состава и свойств сырья и продуктов реакции методами хроматографии; фракционирование жидких продуктов методом атмосферной разгонки; определение размеров твердых продуктов методом электронной микроскопии; определение химического состава образца расплава методом рентгенофлуоресцентного анализа; физическое и математическое моделирование разрабатываемого процесса.

Научная новизна полученных результатов заключается в совершенствовании и развитии технологии деструктивных превращений углеводородного сырья в среде каталитически активного расплава хлоридов металлов. На основе проведенных исследований впервые:

– установлено каталитическое влияние химического состава расплава на качество и выход продуктов термической деструкции сырья различного химического и фракционного состава: мазута, сырой нефти, прямогонного бензина и n-гексана;

– предложена математическая модель исследуемого процесса, которая с погрешностью до 10 % описывает экспериментальные значения скорости

химической реакции и имеет вид
$$r = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot \left(\frac{6}{d_n}\right)^{0,93} \cdot [RH] \cdot [kat]^m \cdot [C]^n$$
 и в

которую включены параметры, характерные для химических превращений в расплавленных средах – концентрация твердых углеводов, содержащихся в расплаве, и отношение площади контакта к объему паров углеводов;

– показано, что в условиях взаимодействия сырья с расплавом в пузырьковом режиме барботажа изменение расхода сырья не оказывает влияния на состав и выход продуктов;

– определены оптимальные параметры для переработки углеводородного

сырья с максимальным выходом жидких продуктов: температура ~ 500 °С, время контакта – 0,15...0,20 с, расплав – смесь NaCl–ZnCl₂ или KCl–ZnCl₂ эвтектического состава, диаметр пузырьков паров углеводородов – до 2 мм;

– получена степень регенерации расплава 99,1 % при окислительной регенерации хлоридных расплавов кислородом воздуха.

Практическая ценность полученных результатов состоит в разработке основ технологии висбрекинга мазута в расплаве хлоридов металлов при атмосферном давлении с повышением глубины переработки и выхода светлых нефтепродуктов.

При висбрекинге мазута получен выход светлых нефтепродуктов 19,0...29,4 %. Содержание жирных углеводородных газов составляет более 60 % от общего количества газообразных продуктов. В составе получаемой бензиновой фракции содержится до 32,7 % изопарафинов, а ее октановое число составляет 75...90 пунктов по исследовательскому методу и 69...86 пунктов по моторному методу, что при условии обессеривания дает возможность использовать ее как высококачественный компонент для производства бензинов согласно ДСТУ 4839:2007. Вязкость получаемого котельного топлива ниже в 3,2 раза по сравнению с вязкостью исходного мазута. При образовании твердых коксообразных продуктов на уровне не ниже 6 % на исходное сырье показана возможность организация работы трехзонного реактора в автотермическом режиме с компенсацией тепловых потерь в зоне реакции за счет нагрева циркулирующего расплава в зоне окисления вследствие выжига (окисления) твердых коксообразных продуктов кислородом воздуха. Проведение процесса висбрекинга мазута в расплаве позволяет существенно снизить потребление основных энергоресурсов (до 39 %).

Результаты исследований использованы при разработке проектно-конструкторской документации в ЧАО "Химпроект" (г. Северодонецк, Украина) для создания опытной установки.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных, разработке методики проведения экспериментальных исследований, получении всех экспериментальных данных, их математической обработке и

теоретическом обосновании. Основные положения и научные результаты диссертационной работы, которые выносятся на защиту, получены соискателем лично. Постановка цели и задач исследований, анализ и обсуждение полученных результатов выполнялись соискателем совместно с научным руководителем и другими специалистами.

Апробация результатов диссертации. Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на международных и всеукраинских научных конференциях: VI и VII Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Хімія та сучасні технології" (г. Днепропетровск, 2013, 2015 гг.); VII Международная научно-техническая конференция "Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості", (г. Львов 2014 г.); V Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии (г. Киев, 2014 г.); XVI, XVII и XVIII Международная научно-техническая конференция "Технологія" (г. Северодонецк, 2013, 2014, 2015 гг.); Всеукраинская научно-практическая конференция "Майбутній науковець" (г. Северодонецк, 2013, 2014 гг.).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 16 научных работ, в том числе 7 статей в научных специализированных изданиях Украины, из них 2 статьи в изданиях Украины, которые включены в международные наукометрические базы, и 9 тезисов докладов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, основной части (4 раздела), выводов, списка использованной литературы (148 наименований) и 2 приложений, содержит 33 рисунка и 24 таблицы. Полный объем диссертации 152 страницы; объем, занимаемый иллюстрациями, таблицами, списком использованной литературы и приложениями – 44 страницы.

РАЗДЕЛ 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В РАСПЛАВАХ

1.1 Деструкция как способ переработки углеводородного сырья. Проблемы существующих термодеструктивных процессов

В настоящее время ископаемые углеводороды являются основным источником энергии и сырья для промышленности и в быту. Углеводородные ресурсы представлены тремя основными невозобновляемыми полезными ископаемыми – природным газом, нефтью и углем. За 2012 год в мире добыто 3,37 трлн. м³ природного газа, 4,43 млрд. тонн нефти и 7,90 млрд. тонн угля. Энергоценность добываемых углеводородов эквивалентна 13,55 млрд. тонн условного топлива, что может обеспечить 77,1 % производства мировой энергии [1]. Абсолютное большинство ископаемых углеводородов сжигается, и лишь небольшая часть используется в химической технологии для производства ценных продуктов. Но даже для сжигания углеводородного сырья требуется его предварительная подготовка и зачастую переработка. Главным образом это относится к нефти. Различные виды переработки углеводородного сырья позволяют получить огромный ассортимент продуктов для народного хозяйства: полимеры, фармакологические средства и продукты бытовой химии, лакокрасочные материалы, моторное топливо, строительные и дорожные битумы и много другое.

В основе существующих производств нефтегазоперерабатывающей и коксохимической отраслей лежат методы химического превращения углеводородного сырья. Базовым принципом таких методов является деструктивная переработка. Ее сущность заключается в получении продуктов с меньшей молекулярной массой и более ценными физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Деструктивной переработкой углеводородов получают основные химические полупродукты – водород, низшие олефины, сжиженный газ, жидкие топливные фракции, ароматические углеводороды и другие органические полупродукты, тяжелые остатки, кокс, технический углерод и т.д. На современном уровне химической технологии деструктивная

переработка углеводородного сырья является наиболее эффективным и изученным способом переработки ископаемых углеводородов.

Существует множество видов деструктивной переработки углеводородов. Основными из них являются термический и каталитический крекинг, висбрекинг, окислительный крекинг, гидрокрекинг, пиролиз, окислительный пиролиз, коксование, получение пеков, технического углерода (сажи). Каждый из процессов отличается от остальных по совокупности следующих характеристик: применяемое сырье и получаемые продукты, параметры технологических режимов, наличие и состав катализатора, последовательность технологических операций и аппаратное оформление.

Кроме перечисленных традиционных видов деструктивной переработки углеводородов в последние десятилетия разработаны новые и усовершенствованные технологии, которые в некоторых случаях базируются на принципиально отличающихся физико-химических основах: использование гомогенных инициаторов, термоконттактные процессы, процессы в расплавах, электрокрекинг, радиолиз, фотолиз, распад под действием кавитации и другие.

На каких бы принципах не основывались технологии деструктивной переработки углеводородного сырья и как бы не отличались друг от друга, их суть остается неизменной – снижение молекулярной массы углеводородов вследствие распада молекул и образование продуктов уплотнения вследствие реакций конденсации. Несмотря на глубокую изученность и высокую эффективность существующих технологий процессы деструктивной переработки углеводородного сырья далеки от совершенства и зачастую требуют поиска альтернативных приемов в решении инженерных задач.

Приоритетными задачами на современном уровне развития химической технологии являются: повышение энергоэффективности технологических процессов, снижение капитальных и эксплуатационных производственных затрат, увеличение рентабельности предприятий за счет роста технико-экономических показателей, повышение селективности и выхода целевых продуктов высокого качества, обеспечение безопасности и экологичности технологических установок [2].

Главной проблемой термодеструктивных процессов является коксообразование. Отложение продуктов уплотнения на стенках реакционной аппаратуры существенно ограничивает глубину деструктивных превращений углеводородов, снижает срок непрерывной работы технологического оборудования, повышает вероятность возникновения аварийных ситуаций за счет прогара стенок змеевиков печей [2-4].

Коксообразование явилось причиной, обусловившей особенности ведения термодеструктивных процессов. Еще в ранний период создания крекинг-процессов было установлено, что при однократном крекинге не удастся достичь требуемой глубины термолиза тяжелого сырья из-за опасности закоксовывания змеевиков печи и выносных реакционных аппаратов. Для этого были разработаны двухпечные системы термического крекинга, в которых в одной из печей проводят мягкий крекинг легко крекируемого исходного сырья, а во второй – жесткий крекинг более термостойких средних фракций термолиза [2].

В настоящее время процесс термического крекинга утратил промышленное значение вследствие создания более эффективных каталитических процессов. Большинство имеющихся установок термического крекинга работают в режиме висбрекинга [2, 3]. Висбрекинг относится к разряду развиваемых в настоящее время процессов [3]. Процесс висбрекинга используют для снижения вязкости тяжелых нефтяных остатков (мазуты, гудроны, асфальты и т.д.) с целью получения компонента стабильного котельного топлива или для производства газойлей – сырья для процессов каталитического и гидрокрекинга [3].

Висбрекинг проводят при менее жестких условиях, чем термокрекинг, вследствие того, что, во-первых, перерабатывают более тяжелое, следовательно, легче крекируемое сырье; во-вторых, допускаемая глубина крекинга ограничивается началом коксообразования (температура 440...500 °С, давление 1,4...3,5 МПа, время контакта 1,5...2 мин) [2]. В последние годы наблюдается устойчивая тенденция утяжеления сырья висбрекинга в связи с повышением глубины отбора дистиллятных фракций и вовлечением в переработку остатков более тяжелых нефтей с высоким содержанием смолисто-

асфальтеновых веществ повышенной вязкости и коксуетости, что существенно усложняет их переработку [2]. Считается, что интенсификации процесса способствует повышение температуры при соответствующем сокращении продолжительности висбрекинга [2].

Дальнейшее развитие процесса висбрекинга может быть связано, вероятно, с развитием технологий более глубокой конверсии сырья. Это объясняется тем, что в процессах термической конверсии остатков возможно повышение выхода более ценных продуктов, чем котельное топливо [3].

Вариантом интенсификации процесса висбрекинга с повышением выхода светлых фракций за счет увеличения глубины переработки сырья при повышенной температуре (500 °С) и малом времени контакта (0,1...0,3 с) является проведение превращений в среде неорганических расплавов [5]. Использование в качестве реакционной среды неорганических расплавов позволяет решить проблему коксообразования и имеет ряд преимуществ, описанных ниже.

1.2 Характеристика и анализ физико-химических свойств неорганических расплавов

При разработке технологий с применением жидких неорганических расплавов в качестве реакционной среды важнейшей характеристикой, обуславливающей особенности технологического оформления процесса, являются физико-химические свойства применяемого расплава. Основными свойствами расплава, оказывающими значительное влияние на ведение процесса, в частности при деструктивной переработке углеводородов, являются температурный интервал существования жидкой фазы расплава, плотность, вязкость, поверхностное натяжение, теплоемкость, теплопроводность, давление насыщенного пара (ДНП) при рабочей температуре, термическая и химическая стабильность, способность к смачиванию образующегося кокса, возможная каталитическая активность. В некоторых случаях важным фактором являются структурные свойства расплава, с которыми может быть связан поиск

механизмов и особенностей кинетики протекающих реакций. Физико-химические и структурные свойства расплава определяются его составом.

В каждом отдельном случае для создания оптимальных условий проведения химических превращений требуется расплав с определенными свойствами. Учитывая разнообразие индивидуальных неорганических веществ и их различных соединений выбор расплава представляется несложной задачей. Но практически выбор подходящих веществ для приготовления расплава невелик, т.к. должен выполняться целый ряд условий. Для процессов деструктивной переработки расплав должен иметь температуру плавления минимум на 30...50 С° ниже, чем рабочая температура в реакторе. При этом он должен быть химически и термически стабильным. Для эффективной работы реактора давление насыщенных паров расплава при рабочих температурах не должно превышать 100...200 Па. Особенно важно, чтобы расплав химически либо другим образом не взаимодействовал с перерабатываемым сырьем, продуктами и другими реагентами, поступающими в реактор, кроме случаев, когда расплав оказывает каталитическое действие в протекающих реакциях. Применение расплава с высокими значениями плотности (более 3 г/мл) и вязкости (более $150 \cdot 10^{-3}$ Па·с) усложняет барботаж через него исходного сырья или реагентов и затрудняет перемещение расплава в реакционной аппаратуре. Для обеспечения изотермических условий протекания реакций и эффективного подвода тепла в реакционную зону целесообразно использовать расплавы с высоким значением теплоемкости, теплопроводности и коэффициентов теплоотдачи. При распаде молекул углеводородов в расплаве накапливается кокс, который в зависимости от природы расплава может находиться в виде мелкодисперсных частиц, равномерно распределенных по всему объему (расплавы оксидов, гидроксидов и солей металлов), либо в виде коксовой корки над слоем расплава (расплавы металлов). Очевидно, это обуславливается соотношением плотностей кокса и расплава, а также способностью расплава смачивать поверхность образующегося кокса [5].

Для деструктивных превращений углеводородного сырья применяют расплавы металлов, оксидов, гидроксидов и солей металлов [5, 6]. В таблице 1.1 указаны основные преимущества и недостатки таких расплавов.

Таблица 1.1

Основные преимущества и недостатки применения расплавов металлов, их оксидов, гидроксидов и солей [5, 6]

Используемый расплав	Преимущества	Недостатки
Металлы	<ul style="list-style-type: none"> - широкий температурный интервал существования расплава; - низкое давление насыщенных паров при рабочих температурах; - высокие значения теплоемкости и коэффициентов теплопроводности. 	<ul style="list-style-type: none"> - высокая плотность и вязкость расплава при рабочих температурах; - кокс находится на поверхности расплава; - высокая способность к окислению.
Соли	<ul style="list-style-type: none"> - доступность; - возможность создания каталитически активных реакционных сред; - кокс распределяется по всему объему расплава; - возможность подбора смесей с необходимыми свойствами. 	<ul style="list-style-type: none"> - многие соли термически нестабильны при рабочих температурах; - высокая коррозионная активность некоторых солей.
Оксиды	<ul style="list-style-type: none"> - широкий интервал рабочих температур; - стеклообразующие оксиды способствуют равномерному распределению кокса. 	<ul style="list-style-type: none"> - не применяются в восстановительных средах (наиболее эффективны в реакциях окисления).
Гидроксиды	<ul style="list-style-type: none"> - доступность; - удовлетворительные физико-химические свойства для ведения химических превращений. 	<ul style="list-style-type: none"> - высокая коррозионная активность щелочей; - торможение реакций разложения.

Анализируя таблицу 1.1 можно сделать вывод, что наиболее подходящими компонентами для приготовления рабочего расплава в условиях деструктивной переработки углеводородного сырья являются соли металлов. Применение металлических расплавов также может считаться перспективным за счет их высокой стабильности в реакциях разложения углеводородов, но в этом случае несколько усложняется очистка реакционного объема от коксообразных продуктов. Применение оксидов металлов существенно ограничивается высокими температурами плавления, а гидроксидов – коррозионной активностью и тормозящим действием на реакции разложения.

Возможность применения оксидов и гидроксидов металлов в качестве рабочего расплава в данной работе не рассматривается.

Индивидуальные соли металлов и их различные смеси (в т.ч. эвтектические смеси) могут иметь температуру плавления от практически комнатной до 1000 °С и более [6-8]. Смешение солей позволяет не только создавать расплавы с необходимой температурой плавления, давлением насыщенных паров, плотностью, вязкостью, но и каталитически активные системы [6]. Устойчивость солей к окислению дает возможность проводить непрерывную регенерацию расплава путем взаимодействия кислородсодержащих реагентов (воздух, CO₂, H₂O и др.) с коксообразными продуктами. Наличие коррозионностойких конструкционных материалов решает возможную проблему коррозии реакционных аппаратов.

Для деструктивных процессов наиболее часто применяются галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия, а также галогениды некоторых переходных металлов. Главным образом применяются хлориды, что объясняется их доступностью и дешевизной по отношению к другим галогенидам. Иногда требуется более равномерно распределять кокс по объему расплава или абсорбировать расплавом попутно образующийся H₂S. В таких случаях в расплав вносят добавки – стеклообразующие оксиды (B₂O₃, SiO₂, MoO₂, V₂O₅ и др.) или карбонаты и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов в количестве до 20 % по массе [6]. В таблице 1.2 приведены некоторые физико-химические свойства расплавов различных хлоридов.

Вязкость расплавов хлоридов большинства металлов при 400...600 °С (температурный интервал для исследований в рамках данной работы) не превышает 100·10⁻³ Па·с, что является вполне приемлемым показателем с точки зрения газогидродинамики реакционной среды. Отсутствие данных по вязкости эвтектических смесей хлоридов не является критичным, т.к. гидродинамические режимы работы реактора позволяют вести технологические расчеты без значения коэффициента вязкости [9].

Таблица 1.2

Свойства расплавов хлоридов металлов и их эвтектических смесей [10, 11]

Состав расплава, мол. доли	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	М, г/моль	Свойство расплава при 500 °С			
				ρ , г/мл	μ , мПа·с	C_p , Дж/моль·К	ДНП, Па
LiCl	614	1360	42,5	2,06	-	60,71	-
NaCl	801	1465	58,5	2,14	-	66,99	-
KCl	770	1407	74,5	1,97	-	66,99	-
MgCl ₂	708	1412	95,0	1,69	-	92,53	-
CaCl ₂	772	1627	111,0	2,05	-	81,35	-
AlCl ₃	192**	183	133,5	1,31	-	130,63	-
CuCl	430	1367	99,5	3,53	2,67	66,19	<1
ZnCl ₂	318	732	136,0	2,43	98	92,46	1264
FeCl ₃	304	315	162,5	2,90	-	82,20	-
LiCl (0,57); KCl (0,43)	352	*	56,3	2,01	*	63,41	*
NaCl (0,5); KCl (0,5)	660	*	66,5	2,05	*	66,99	*
NaCl (0,23); CuCl (0,77)	325	*	90,1	3,32	*	66,37	*
CuCl (0,12); ZnCl ₂ (0,88)	283	*	131,6	2,53	*	89,31	*
NaCl (0,62); ZnCl ₂ (0,38)	400	*	88,0	2,31	*	76,67	*
KCl (0,69); ZnCl ₂ (0,31)	433	*	93,6	2,18	*	74,89	*
MgCl ₂ (0,44); NaCl (0,56)	451	*	74,6	1,89	*	78,23	*
CuCl (0,87); CaCl ₂ (0,13)	385	*	101,0	3,32	*	68,16	*
NaCl (0,51); AlCl ₃ (0,49)	150	*	95,3	1,57	*	98,17	*
NaCl (0,48); FeCl ₃ (0,52)	156	*	112,6	2,71	*	74,90	*
KCl (0,45); FeCl ₃ (0,55)	206	*	122,9	2,65	*	75,36	*

*нет надежных литературных данных.

**температура плавления AlCl₃ в закрытой колбе при давлении 1715 мм.рт.ст.

Наиболее подходящими и доступными металлами для использования их в качестве расплава при 400...600 °С являются олово и свинец. В таблице 1.3 представлены некоторые свойства расплавов олова и свинца.

Таблица 1.3

Свойства расплавов олова и свинца [6]

Металл	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	М, г/моль	Свойство расплава при 500 °С			ДНП, Па		
				ρ , г/см ³	μ , мПа·с	C_p , Дж/моль·К	1073°С	1273°С	1473°С
Олово	232	2620	119	6,81	1,22	42,79	-	$6,67 \cdot 10^{-6}$	$2,60 \cdot 10^{-3}$
Свинец	327	1745	207	10,39	1,68	38,51	$5,43 \cdot 10^{-3}$	1,48	59,6

Высокая упругость паров металлических расплавов позволяет применять их в практически неограниченном интервале рабочих температур. Негативным

фактором является высокая плотность расплавов олова и свинца по сравнению с хлоридными расплавами, что несколько усложняет работу реактора с расплавом.

1.3 Технологические аспекты и преимущества ведения химических превращений в расплавах

Применение неорганических расплавов в технологии превращения органических веществ имеет ряд характерных особенностей. Отличие процессов с применением расплавов обуславливается, прежде всего, различием в свойствах твердых, жидких и газообразных фаз в реакционных средах.

Теплопроводность неорганических расплавов составляет в среднем 100...300 Вт/(м·К), а реакционных сред в газовой фазе – $1...3 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К) [12]. Высокая теплопроводность неорганических расплавов позволяет создавать изотермические условия в реакционной зоне. Кроме снижения вероятности аварийных ситуаций, отсутствие местных перегревов позволяет увеличить селективность процесса образования целевых продуктов. Упрощается подвод тепла в реактор в случае проведения эндотермических реакций (пиролиз, крекинг углеводородов) и отвод тепла при протекании экзотермических реакций глубокого окисления органических веществ.

Высокие значения удельной теплоемкости расплавов [6] способствуют поддержанию необходимого температурного режима в зоне реакции, что связано с низкой чувствительностью реакционной среды к кратковременным колебаниям подачи сырья, реагентов, отвода продуктов и флуктуациям в интенсивности тепловых потоков в реакторе.

Известно [12], что коэффициенты теплоотдачи в жидких средах во многих случаях выше, чем в средах, находящихся в газообразном и даже в твердом агрегатном состоянии.

Прямой контакт сырья с расплавом представляет собой классический термоконтактный процесс. Такие процессы рассматриваются как способы интенсификации традиционных процессов крекинга и пиролиза углеводородов [13, 14]. Примером этого могут служить следующие данные. В работе [5]

показано, что расход пропан-бутановой фракции при пиролизе ее в аппарате с циркулирующим расплавом свинца ниже, чем в трубчатых печах, и составляет 2,4 т на 1 т получаемого этилена по сравнению с 2,6...3,2 т в трубчатых печах. При пиролизе сырой нефти Бакинских месторождений на расплавленном свинце расход сырья на одну тонну этилена составил 3,4...3,6 т. При этом получены также большие выходы пропилена – 11,4 % масс. и дивинила – 4,2 % масс. Благодаря интенсивной теплопередаче удельная нагрузка реактора достигла 11,4 т/(м³·ч), что в 2,5...3 раза превышает показатели промышленных трубчатых реакторов [15].

В работе [16] утверждается, что при производительности газификатора твердых отходов в 2000 кг/ч на 1 м² сечения реактора эффективность жидкого слоя приблизительно в 5 раз превышает эффективность реактора со стационарным слоем теплоносителя.

Высокая подвижность расплавов упрощает его циркуляцию в реакторе. Это позволяет проводить химические превращения и регенерацию расплава в разных зонах. В случае применения твердофазного катализатора или теплоносителя разделение реакционной зоны и зоны регенерации трудно осуществимо вследствие сложности разделения потоков, идущих через реактор и регенератор. Использование жидких расплавов позволяет осуществить совмещенные процессы. Довольно простые конструктивные решения дают возможность проводить процессы в одном аппарате с отдельными зонами реакции и регенерации расплава. В случае деструктивных превращений углеводородов при регенерации протекают окислительные реакции, за счет чего расплав разогревается, а на стадии крекинга происходит его охлаждение. При соблюдении теплового баланса в реакционном узле это позволяет организовать работу реактора с расплавом в автотермическом режиме, т.е. без подвода тепловой энергии из внешних источников. Энергия извне подводится только на стадии плавления расплава в реакторе при первоначальной загрузке.

Существует два вида процессов с применением расплавов: проведение реакций на поверхности пленки расплава и в его объеме. Зачастую на практике наблюдается сочетание этих двух процессов. В любом случае при

деструктивной переработке углеводородного сырья наблюдается значительное уменьшение образования коксообразных продуктов. В частности, практически отсутствует отложение продуктов уплотнения на стенках реакционной аппаратуры, что обуславливается отсутствием прямого контакта сырья с реактором. При контакте порции реагента с расплавом продукты уплотнения образуются в небольших количествах и тут же либо переходят в объем расплава (расплавы электролитов), либо всплывают на его поверхность (расплавы металлов). При этом новые порции реагента контактируют с "чистым" расплавом, поэтому не наблюдается крупных образований продуктов уплотнения. При барботажном режиме работы реактора каждый дискретный объем сырья (пузырь) контактирует с новой поверхностью расплава, что особенно важно при каталитическом взаимодействии. В этом случае не наблюдается дезактивация катализатора вследствие блокирования активных центров продуктами уплотнения, как это происходит на твердофазных катализаторах. Это снимает ограничения по коксуемости применяемого сырья и позволяет перерабатывать тяжелые углеводородные фракции практически любого состава. Единственным ограничением по использованию сырья, может быть его зольность, т.к. накопление шлака в расплаве изменяет его свойства, что в конечном итоге делает невозможным проведение процесса без очистки расплава.

Неорганические расплавы во многих случаях рассматриваются как среда и теплоноситель без учета их химического (каталитического или ингибирующего) действия. Существование таких полностью индифферентных расплавов на практике встречается крайне редко.

Отмечается [17] своеобразная зависимость изменения степени конверсии пропилена и состава продуктов его превращения при замене расплавленного висмута стеклянными кольцами. Если на расплавленном висмуте конверсия пропилена равна 12,6 %, а в продуктах содержится (в порядке снижения концентрации) бензол, CO_2 , 1,5-гексадиен, этан, этилен, метан и CO , то на стеклянных кольцах конверсия пропилена достигает 75 %, а в реакционной смеси содержатся продукты разложения пропилена, при этом ароматические и

циклические углеводороды отсутствуют, т.е. изменение реакционной среды влияет на механизм химических превращений.

Сравнение крекинга n-гептана на расплавах алюминия и натрия [6] показало, что в присутствии расплава натрия конверсия гептана при 800 °С не превышает 5 % при времени пребывания реагента в установке 0,5 с. В то же время на жидком алюминии конверсия гептана равна 100 %, а в пустом реакторе – 57,5 %. При контакте с расплавленным алюминием n-гептан дает жидкие продукты, характерные для процесса глубокого пиролиза: непредельно-ароматический состав до 700 °С и сильно ароматизированный при 800 °С. О различном характере превращения n-гептана при контакте с алюминием и натрием свидетельствует и состав газовой фазы. Если в присутствии алюминия образуются те же углеводороды, что и в пустом реакторе (только с более высокими выходами), то газ, полученный при контакте с жидким натрием, содержит 75...85 % водорода и в нем практически полностью отсутствуют непредельные соединения. Приведенные факты констатируются без попыток объяснения авторами работ причин наблюдаемых явлений.

При рассмотрении расплава как катализатора превращения углеводородов можно выделить следующие преимущества.

Одним из достоинств расплавленных катализаторов считается простота и легкость их приготовления. Получение расплавленных катализаторов заключается в одновременном или последовательном сплавлении компонентов. При этом могут происходить разнообразные реакции, но время стабилизации их состава и активности не превышает нескольких часов, в то время как приготовление твердофазного катализатора может длиться до 130 ч и часто заканчивается уже в стадии его эксплуатации ("тренировка катализатора") [18].

Согласно современным представлениям, кроме химического состава, большое влияние на каталитическую активность оказывает структура поверхности катализатора, образующаяся при его приготовлении. Активность твердофазных катализаторов, полученных из одних и тех же химических веществ, но различными методами (осаждение, соосаждение, пропитка, термическое разложение и др.) или при различных условиях обработки

(формование, прокаливание и т.п.) различна. Это объясняется наличием поверхностных энергетических неоднородностей и образованием различных химических соединений, состав которых отличается от состава основной массы зерна катализатора [6]. В литературе имеются многочисленные данные о влиянии способа приготовления твердофазного катализатора на его каталитические свойства [6, 18]. При использовании расплавленных катализаторов имеется возможность установить более определенные зависимости между химическим составом катализатора и его активностью. Подобные зависимости не маскируются влиянием твердой поверхности, оптимальный температурный режим формирования которой для разных катализаторов различен.

Выявить вещество, определяющее каталитическую активность, особенно в многокомпонентных твердофазных катализаторах, не всегда возможно из-за технической сложности анализа химических соединений, образующихся на поверхности катализатора. В случае с многофункциональными катализаторами каталитическую активность проявляет не одно, а несколько соединений, что еще более усложняет анализ. Исследование каталитической активности расплавленных катализаторов, имеющих более однородный состав по сравнению с твердофазными, позволяет найти более определенные корреляции "состав катализатора – каталитическая активность". Этому способствует возможность анализа состояния катализатора в реальных условиях реакции и отбора проб катализатора непосредственно в процессе его работы. При этом предполагается, что различие в поверхностной активности соединений, входящих в состав расплава и приводящих к изменению состава поверхностной пленки расплава по сравнению с основной его массой, не оказывает существенного влияния на каталитическую активность, особенно в случае проведения реакций в барботажном режиме, когда наблюдается непрерывное и быстрое обновление реагирующей поверхности расплава.

Простота приготовления расплавленных катализаторов и точность и экспрессность получаемой информации позволяет применять их как эффективные средства катализа. Принципы подбора химического состава

расплавленных и твердофазных катализаторов аналогичны, поэтому расплавленные катализаторы можно применять как модели предварительного оперативного поиска катализаторов.

Проведена сравнительная характеристика каталитических реакций, протекающих в расплавах и на твердой фазе [6]. В частности, определены значения энергии активации некоторых окислительных реакций при температурах выше и ниже точки плавления катализатора. При этом в ряде случаев наблюдалось уменьшение значения энергии активации реакций по сравнению с твердофазным катализом. Авторы связывают это с протеканием процесса не только на поверхности, но и в объеме расплавленного катализатора. Явление уменьшения значения энергии активации не является характерным для всех исследованных реакций. Так, энергия активации реакции отщепления HCl от алкилхлоридов одинакова при катализе на твердой фазе и расплаве $ZnCl_2$, что объясняется протеканием процесса только на поверхности расплава [6]. Аналогичные данные получены при окислительном дегидрировании этилбензола на катализаторе $KVO_3-V_2O_5$, нанесенном на гранулы Al_2O_3 [19], а также в случае окисления бензола на ванадий-оксидных катализаторах [6]. Окисление диоксида серы на расплавленных ванадиевых катализаторах происходит и на поверхности, и в реакционном объеме, что снижает энергию активации (E_a) реакции более чем в 2 раза по сравнению с реакцией на поверхности твердого катализатора [6]. Значение E_a реакции возрастает даже в результате частичной кристаллизации катализатора. Другими авторами [20] был доказан факт высокой растворимости SO_2 в расплаве $K_2SO_4-V_2O_5$. Аналогичная зависимость величины E_a от состояния катализатора обнаружена в реакции окисления HCl на расплаве $CuCl_2$ [21]. При застывании расплавленного катализатора значение E_a реакции резко возрастает. Окисление нафталина в расплаве $K_2SO_4-V_2O_5$ происходит с E_a на 36 кДж/моль меньшей, чем на твердофазном катализаторе этого же состава [6]. В литературе нет сведений о растворимости нафталина в расплаве используемого состава. Расчеты показывают, что вероятность растворения в подобных расплавах молекул, имеющих объем, превышающий объем молекулы бензола (около 6 Å³),

крайне низкая. К примеру, в расплаве хлорида калия при 400 °С растворимость нафталина равна 10^{-12} г-моль/(мл·Па) [6]. Поэтому снижение значения E_a реакции окисления нафталина при переходе от твердого состояния катализатора к расплавленному однозначно не объясняется.

При переходе расплавленных солей или оксидов в твердое состояние существует вероятность застывания расплава с образованием стекол. Расстояния между активными центрами катализатора в расплавленном и стеклообразном состоянии будут близки, поэтому и их каталитическая активность будет практически одинакова. На основании данных КР- и ИК-спектров показано [6], что локальная упорядоченность сохраняется как для стеклообразного, так и для расплавленного $ZnCl_2$ и отличается от таковой у кристаллического хлорида цинка.

В расплавах-катализаторах химические превращения могут идти на поверхности и в объеме. Гомогенный катализ (во всем объеме расплава) наблюдается в том случае, когда скорость химической реакции равна или меньше скорости растворения реагирующих компонентов в катализаторе. Чисто гомогенный катализ наблюдается при проведении превращений органических веществ в расплаве тетраалкиламмониевых солей хлоридов олова и германия, в котором растворен катализатор [6]. Таким образом проводят гидрирование, изомеризацию, гидроформилирование. Продукты реакции, катализатор и растворитель легко разделяются в отличие от традиционного гомогенного катализа. Сочетание гомогенного и гетерогенного процессов может наблюдаться в случае, если одна из стадий процесса протекает на поверхности катализатора, а другая – в объеме. Первой стадией может быть сорбция молекул из газовой фазы на поверхности расплава. Затем сорбированные молекулы могут растворяться в расплаве или реагировать с ним, в том числе и в объеме. Так протекает окисление SO_2 в расплаве $K_2S_2O_7$ – V_2O_5 [20]. Таким процессом также является жидкофазная изомеризация углеводородов на расплаве $AlCl_3$ – $SbCl_3$ [22]. Этот катализатор в ходе реакции взаимодействует с ароматическими и непредельными углеводородами с образованием активного комплекса, в котором растворяются и углеводороды, и

новые порции хлоридов алюминия и сурьмы. В данном случае реакция протекает и в расплаве, и на границе фаз, разделяющей несмешивающиеся жидкости – парафиновые углеводороды и активный комплекс. В этом случае наблюдается межфазный катализ. В таких высокополярных и ионных растворах, какими являются расплавы электролитов, на энергетику и кинетику реакций могут оказывать значительное влияние процессы сольватации (десольватации). Сорбированные молекулы практически не будут растворяться в расплаве, если скорость их растворения значительно ниже скорости химических превращений на поверхности. Чаще всего это наблюдается в случае превращений органических молекул, имеющих сравнительно большие объемы и малую полярность (углеводороды). К примеру скорость расхода нафталина при его окислении до фталевого ангидрида на расплаве, содержащем V_2O_5 , и скорость адсорбции кислорода пропорциональны площади поверхности расплава и не зависят от его объема [6].

Слой расплавленного катализатора обладает значительно большей тепло- и электропроводностью, чем насыпной слой твердофазного катализатора. Высокая теплопроводность обеспечивает возможность быстрого изменения температуры катализатора в широком диапазоне ее значений, что важно при изучении и практическом использовании возникающих нестационарных процессов. По форме кривой отклика на вносимое температурное возмущение или резкое уменьшение концентрации реагирующих веществ можно судить о природе лимитирующих стадий. Высокая электропроводность расплавов оксидов, щелочей и солей металлов позволяет применять электрохимические методы для регулирования химических процессов и контроля состава катализатора. Это позволяет автоматизировать процесс и дает возможность изучать изменение свойств катализатора в процессе катализа [6].

Наряду с преимуществами использования расплавов следует отметить и присущие им недостатки. Одним из основных недостатков является ограниченная поверхность контакта фаз. Используемые в промышленности твердофазные катализаторы имеют поверхность контакта до $500...700 \text{ м}^2/\text{г}$ [2]. В барботажном реакторе поверхность раздела фаз не превышает $500...2000 \text{ м}^2/\text{м}^3$,

что применительно к расплавам, имеющим плотность около 2,5 г/мл, составляет 0,2...0,8 м²/г. Данный недостаток можно частично компенсировать за счет создания интенсивной циркуляции расплава, что позволит увеличить удельную объемную нагрузку на реактор. Кроме того, поверхность контакта фаз можно увеличить в 2...3 раза путем применения затопленной насадки [6].

1.4 Деструктивная переработка различного углеводородного сырья в неорганических расплавах

Неорганические расплавы в технологии превращения органических веществ впервые были применены в начале XX века [6]. За более чем 100-летнюю историю существования процессов в расплавах наблюдалось несколько всплесков увлечения ученых такими процессами с перерывом в несколько десятилетий. Такую периодичность отчасти можно объяснить заинтересованностью новых поколений исследователей к оставленной без должного внимания области развития химических технологий. Но в большинстве случаев возврат к более глубокому изучению процессов в расплавах обусловлен развитием науки. Появляются принципиально новые методы исследования и со временем решаются некоторые проблемы, которые на начальных этапах резко ограничивали осуществление химических превращений в расплавленных средах.

С самого начала ведения процессов в расплавах главным направлением развития стала технология деструктивной переработки различного углеводородного сырья. К настоящему времени имеются сведения о применении неорганических расплавов разнообразного состава в качестве реакционных сред и/или катализаторов для ведения деструктивных превращений углеводородов. Разнообразны также типы процессов. В расплавах проводят крекинг, пиролиз, газификацию, гидрокрекинг, окисление и другие виды переработки углеводородного сырья [6]. Переработку проводят в широком диапазоне температур и давлений. В качестве исходного сырья для переработки может использоваться широкий спектр органических материалов, содержащих в своем составе углеводороды. В литературе описаны процессы,

сочетающие по сути любые комбинации указанных характеристик. Ниже приведены наиболее показательные конкретные примеры процессов, осуществляемые в неорганических расплавах. Учитывая долгую историю и масштабность имеющихся данных с целью увеличения практической ценности представленной информации основное внимание уделяется публикациям последних лет.

Процесс пиролиза метана в расплаве свинца и висмута эвтектического состава изложен в [23]. При 500 °С получен выход водорода 2 % с сопутствующим образованием углеводородов C_{2+} . А при 900 °С предлагается использовать данный расплав для полного разложения метана на углерод и водород. Отмечается, что подтвержденный термодинамическими расчетами равновесный выход водорода при 400...500 °С может представлять практическую ценность при условии подбора расплава с соответствующими каталитическими свойствами.

Предложен [24] процесс получения водорода пиролизом метана в среде расплавленного олова без образования углекислого газа как побочного продукта. Процесс пиролиза изучался в пустом трубчатом реакторе из оксида алюминия и реакторе с расплавом в интервале температур 750...1050 °С. Диаметр реактора 6,35 мм. Высота слоя жидкого олова 20,3 см. Время контакта 0,85...1,12 с. Конверсия метана составляла 18,9 % при 1000 °С и расходе сырья 17 мл/мин. При более низких температурах или при расходе более 30 мл/мин значение степени конверсии стремится к 0. Уменьшение диаметра пузырьков метана и увеличение слоя расплава олова увеличивают степень конверсии сырья и выход водорода. Примечательно, что в пустом реакторе конверсия метана при 1100 °С составила 64,8 %. Содержание водорода в продуктах – 48 %. При увеличении расхода метана с 30 до 200 мл/мин степень конверсии снижается в зависимости от температуры на 2...18 %. Такую разницу в полученных данных автор объясняет различными значениями времени контакта в пустом реакторе (до 195 с) и в реакторе с расплавом (около 1 с). Достижение более высоких степеней превращения метана связано с повышением температуры. В работе описаны примененные методы

математического моделирования. Создана модель реактора с расплавом металла на основе модели реактора идеального смешения с байпасным потоком. Погрешность модели оценена в 1,5...15,1 %. Полученные при этом значения энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса составляют соответственно 420,7 кДж/моль и $5,43 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Во всех экспериментах твердые продукты содержали 99,9 % углерода.

В диссертации [25] описывается процесс получения H_2 пиролизом CH_4 в расплаве NaCl . Температура пиролиза – 1100 °С, высота слоя расплава – 40 мм, диаметр трубки подачи сырья – 5 мм, диаметр лабораторного реактора – 32 мм, время контакта – не более 0,4 с, давление – близкое к атмосферному. Подача метана производилась под слой расплава со взаимодействием в режиме пузырькового барботажа. Получен максимальный выход водорода 92 % по объему. Расчетами обоснован выход H_2 при 1130 °С около 100 %. Оценочный расход природного газа на получение 1 м³ H_2 составляет 0,2...0,32 м³. Предлагается организация процесса в автотермическом режиме за счет получения тепловой энергии от окислительной регенерации расплава в двухзонном реакторе. При этом окисление 20 % углерода покрывает все затраты тепла на пиролиз, остальные 80 % предлагается расходовать на другие нужды. В целом в работе раскрыт комплексный подход к изучаемому процессу. Установлены оптимальные параметры работы производства H_2 в расплаве NaCl и приведены принципиальная технологическая схема процесса и рекомендации по конструкции реактора.

Интересным представляется процесс парциального окисления CH_4 оксидом цинка с целью получения синтез-газа и металлического Zn [26]. Процесс проводился в расплаве $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ (массовое соотношение 1:1) при 850...950 °С. Примечательно, что в продуктах содержался H_2 , CO и CH_4 и полностью отсутствовал CO_2 . Конверсия CH_4 и соотношение H_2/CO возрастают с повышением температуры. При 925 °С отношение H_2/CO равно 2. После завершения эксперимента металлический цинк находился в реакторе в виде отдельной фазы и легко отделялся от реакционной смеси. Технология

показывает нетрадиционный маршрут химических превращений применяемых веществ и является потенциально экономически эффективной и чистой.

Предложено [27] проводить пиролиз бутана в расплаве олова при 1000 °С. При этом степень превращения бутана составляет 95 %. Среди полученных продуктов содержится 38 % этилена и 13 % пропилена. Также предложено получать чистый H_2 пиролизом пропана и легких углеводородов в жидком железе [28].

При пиролизе пропан-бутановой фракции [29] в расплаве $KCl-NaCl-CaCl_2$ при 950 °С и времени контакта 0,05...0,1 с степень конверсии составила 90 % и получено, % об.: H_2 – 20,6; CH_4 – 30,3; C_2H_2 – 0,6; C_2H_4 – 34,7; C_2H_6 – 2,7; C_3H_6 – 6,4; C_4H_8 – 4,7.

Запатентован [30] способ получения синтез-газа пиролизом смеси метансодержащего и углекислого газов в жидкометаллическом теплоносителе. Процесс проводили при температуре 800...1600 °С, давлении 3 атм и времени контакта 0,1...0,5 с и последующей закалке инертным газом до 500...600 °С в течение 0,2...1 с. При 900 °С получен эквимолярный выход H_2 и CO 47,5 %. При повышении температуры выход CO немного превышает выход H_2 и при 1100 °С суммарный выход синтез-газа составляет около 100 %. Известен метод получения синтез-газа и CO_2 в расплавах щелочных металлов [31].

Известен способ гидрокрекинга полиядерных ароматических углеводородов в расплавах $ZnCl_2$ и $ZnCl_2-CuCl$. Экспериментальные исследования в расплаве $ZnCl_2$ [32-36] проводили в реакторе объемом 300 мл при давлении H_2 29,0 МПа, температуре 427 °С и времени контакта 1 час. При гидрокрекинге пирена получены следующие продукты, % масс.: CH_4 – 0,8; C_2H_6 – 1,6; C_3H_8 – 11,2; *i*- C_4H_{10} – 9,6; *n*- C_4H_{10} – 1,7; фракция н. к.–150 °С – 52,7%; 150...340 °С – 6,9; 340...390 °С – 11,5; кокс – 5. Степень превращения пирена составила 94,5 %. Расход H_2 на сырье – 9,21 %. В расплаве $ZnCl_2-CuCl$ [37, 38] (при мольном соотношении 0,6:0,4) условия гидрокрекинга были следующие: объем стального реактора – 500 мл, температура – 400 °С, давление H_2 – 10 МПа, время выдержки сырья реакционной смеси в указанных условиях – 3 часа. Реактор встряхивался в горизонтальном направлении с частотой 1,16 Гц.

Соотношение расплав:сырье = 1:1. Состав сырья, % масс.: С – 92,29; Н – 5,68; N – 0,92; S – 0,19; O – 0,92. Средняя молекулярная масса – 182 г/моль. Получено газов 16,4 %, жидких продуктов с температурой кипения до 400 °С – 79,9 %. Состав газов, % масс.: CH₄ – 9,7; C₂H₆ – 14,1; C₃H₈ – 23,2; *i*-C₄H₁₀ – 39,3; *n*-C₄H₁₀ – 9,3; C₄H₈ – 4,4. В работе также исследовались расплавы ZnCl₂ и ZnCl₂–KCl, но они показали значительно меньшую каталитическую активность в исследуемых условиях. В патенте [39] проанализировано влияние на процесс гидрокрекинга в расплаве ZnCl₂ добавление до 20 % мол. KCl, CaCl₂, FeCl₂. Наиболее эффективной добавкой является 2...12 % мол. FeCl₂. В то же время другие исследователи [40] рекомендуют использовать расплав ZnCl₂ для гидрокрекинга тяжелых битумов с получением более легких мальтенов и газов. Так, из сырья с составом: С – 83,77; Н – 10,51; N – 0,37; O – 0,88; S – 4,75 % масс. и плотностью 0,999 г/мл получено 22,5 % газа, 72,3 % мальтенов, 2,4 % асфальтенов и 2,8 % кокса в пересчете на массу сырья. Условия эксперимента: температура – 450 °С, давление – 13,8 МПа, объем реактора – 15 мл, взаимодействие сырья с водородом в пузырьковом режиме барботажа, расход H₂ – 1 л/мин, время эксперимента – 30 мин. Указывается на снижение коксообразования в случае использования расплава ZnCl₂.

Имеются данные [41] о превращениях ароматических углеводородов в расплаве SbCl₃–AlCl₃ (в соотношении 0,9:0,1 мол.) при 130 °С. При этом ароматика подвергается гидрогенизации, изомеризации и легкому крекингу. По мнению авторов, перенос водорода происходит внутри реакционной смеси за счет конденсации ароматических молекул.

Известно о способе крекинга углеводородного сырья в регенерируемых расплавленных средах, состоящих из стеклообразующего оксида В₂О₃ [42, 43] или Р₂О₅ [44] в сочетании с оксидом или гидроксидом щелочного или щелочноземельного металла, включая их смеси, для получения высоких выходов этилена. Кокс, образующийся в расплаве в результате крекинга, окисляется в отдельном аппарате путем воздействия кислородсодержащих реагентов: воздуха, водяного пара или диоксида углерода при температуре от нескольких градусов выше температуры плавления расплава до 1650 °С в

случае, если необходимо восстановить исходный состав расплава (регенерация расплава). При этом мольное отношение оксида щелочного или щелочноземельного металла (или его гидроксида, выраженного как оксид) к стеклообразующему оксиду должно составлять не менее 1. Это требуется для значительного увеличения скорости газификации кокса, который распределен в объеме расплава, а также для одновременного снижения степени образования оксидов серы в случае ее наличия в исходном сырье. При пиролизе тяжелого углеводородного сырья при 730 °С и атмосферном давлении в расплаве 0,53Li₂O; 0,47 K₂O; 1,0B₂O₃ получены, % масс.: H₂ – 0,5; CH₄ – 10,8; C₂H₄ – 17,2; C₂H₆ – 5,2; C₃H₈ – 1,3; C₃H₆ – 17,0; C₄H₁₀ – 0,4; i-C₄H₈ – 2,7; n-C₄H₈ – 4,0; бутадиены – 4,5; C₅₊ – 37,6; кокс – 5,1. Добавление B₂O₃ в расплав карбонатов щелочных металлов проводилось также при крекинге [45], гидрокрекинге [46] и висбрекинге [47] тяжелого углеводородного сырья.

В патентах [48-50] описана установка для переработки нефти и нефтепродуктов, содержащая реакторы, расплавленный теплоноситель, вакуумные камеры и холодильники. Процесс характеризуется тем, что в корпусе реактора, заполненном до половины высоты расплавом смеси жидких легкоплавких солей, металлов и щелочей, в расплаве установлена труба и тарелка над ней, образующие сопло, а также сопло введения нефти, расположенное в глубине расплава, сопло введения водорода сверху тарелки, холодильники и вакуумная камера на верхней части корпуса. Установка состоит из 3-х последовательно соединенных реакторов. Они соединены последовательно по кругу соплами через слои расплава с температурой испарения отдельных фракций нефти. Температура в первом реакторе составляет 150 °С, во втором – 250 °С, в третьем – 850 °С. При переработке нефти в первом реакторе получается бензиновая фракция, во втором – дизельная, в третьем реакторе происходит разложение в расплаве смол на углерод и водород. Беспламенное окисление углерода частично обеспечивает установку теплом. Расплав может содержать катализаторы окисления углерода, CaCO₃, NaCl, Fe₃O₄, боксит, йод и водяной пар, электрохимические

катализаторы реакций – частицы металлов, оксидов и ионов металлов, мела, карбида кальция или катализаторы восстановления серы, например, боксит.

Запатентован [51] способ крекинга органических веществ в среде расплавленных металлов с получением ненасыщенных углеводородов. При пиролизе н-гексана при 900 °С селективность образования этилена в расплаве алюминия составила 22 %, меди и латуни – 35 %.

Предложен способ снижения молекулярной массы различных жидких углеводородов путем их каталитической деструкции в расплавах тетраалюмината натрия [52, 53], $\text{NaAlCl}_4\text{-HAlCl}_4$ [54], $\text{NaAlCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ [55] и $\text{NaAlCl}_4\text{-KAlCl}_4\text{-Zn}(\text{AlCl}_4)_2$ [56]. Эксперименты проводились следующим образом. Расплав катализатора получали сплавлением смеси AlCl_3 с NaCl , KCl или ZnCl_2 при температуре 155...225 °С в течение 5...30 мин. Хлорид алюминия вводился в избытке 1...10 % мол. В качестве дополнительного источника H^+ добавлялась вода в количестве 1...25 % мол. Как сокатализатор применялась добавка 0,5...25 % масс. HAlCl_4 . Каталитическая система в этом случае приготавливалась из NaCl и AlCl_3 , взятых в соотношении 1,02:1 и сплавленных при 185...205 °С в течение 12...15 мин. Затем в полученный расплав добавлялся избыток AlCl_3 в количестве 5,66...7,83 % масс., и через него пропусклся HCl . Таким образом получали расплав с содержанием HAlCl_4 1,43...9,74 % масс. при соотношении катализатор:сырье = 1:1. Для очистки расплава от продуктов реакции использовался циркулирующий инертный газ или H_2 . Процесс проводился при 350...550 °С, давлении 0,1...14 МПа и времени контакта 15...240 мин. При переработке тяжелого битума в расплаве NaAlCl_4 при 430 °С и 1,85 МПа получено, % масс.: газ – 8,5; жидкие продукты – 63,5; остаток в расплаве – 23,0. До 220 °С выкипает 84,5 % масс. жидких продуктов, остальная часть (15,5 % масс.) выкипает при повышении температуры до 540 °С. Фракция C_{6-13} (30...260 °С) имеет следующий состав, % об.: n-парафины – 3,7; i-парафины – 34,3; олефины – 0,7; нафтены – 14,9; ароматика – 46,4. Из 3,89 % масс. серы, находящейся в битуме, в расплаве катализатора осталось 1,14 % масс., т.е., около трети. При переработке сланцевой нефти в расплаве NaAlCl_4 , содержащем 3 % масс. HAlCl_4 , при времени контакта 65 мин, температуре 430

°С, давлении 5,6 МПа и расходе H_2 $7,8 \cdot 10^{-3}$ л/мин на 1 г катализатора получены продукты следующего состава, % масс.: газы – 1,8; жидкость – 87,4; остаток в расплаве – 7,4. Содержание S и N в продуктах уменьшилось соответственно на 88,0 и 76,3 % в пересчете на их массу в сырье. Состав жидких продуктов, % масс: C_4 – 10; н. к. – до 218 °С – 75; 218...538 °С – 15. При добавлении в расплав NaAlCl_4 10 % мол. воды в процессе переработки сланцевой нефти выход жидких продуктов увеличивается на 14,5 % по массе за счет снижения количества остатка в расплаве. Для переработки неполярных углеводородов, по мнению авторов, наиболее подходящим расплавом является $\text{Zn}(\text{AlCl}_4)_2$.

Запатентован [57] способ гидрокрекинга углеродистых материалов (в основном, тяжелых остатков) в расплаве КОН в присутствии воды. Вода добавляется в количестве, достаточном для минимизации образования газообразных углеводородов, но недостаточном для заметного снижения эффективности КОН в гидрокрекинге, что составляет 20...30 % масс. Предпочтительно, вода берется в количестве, необходимом для образования расплава состава $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Процесс характеризуется незначительным выходом газов (до 2 % на сырье) с очисткой сырья от S не менее чем на 80 %, от металлов – на 60 % и со степенью деасфальтизации не менее 60 %. Предполагается циркуляция расплава со стадией его регенерации. Процесс рекомендовано проводить при 350...550 °С и давлении 1...30 МПа в течение 10...100 мин. При этом поглощение H_2 составляет 0,4...1,2 %, а выход твердых продуктов не превышает 3,5 % в пересчете на массу сырья.

Подобный способ гидрокрекинга тяжелых углеводородов описан в [58], но отличается он тем, что процесс проводят в расплаве NaOH. При переработке 100 г гудрона с содержанием серы 1,7 % масс. в 200 г расплава NaOH при 475 °С и давлении 20 МПа в течение 2 ч получены следующие продукты, г: газы C_{1-3} – 10,0 (S до 5 ppm); жидкие углеводороды – 53,5 (S < 0,1 % масс.); мягкая смола (плавится при 50 °С) – 15,5 (S – 0,5 % масс.); твердая смола – 12,8 (S – 1,1 % масс.); остаток в реакторе – 8,2. В расплавах NaOH и КОН также предложено получать кокс высокой чистоты из нефтяных остатков [59].

Запатентован [60] способ гидрокрекинга нефтяных остатков, загрязненных гетероатомными (N, S, Me) соединениями в расплаве галогенидов кадмия и щелочного металла (5...70 % масс.) с добавлением галогенида цинка. Условия гидрокрекинга: температура 343...454 °С; давление 3,4...34,5 МПа; время контакта – 1...10 с. Состав сырья, % масс.: C₆ – 232 °С – 2,3; 232...323 °С – 17,7; 323...482 °С – 35,5; >482 °С – 44,5; S – 1,82; N – 1500 ppm; V – 15 ppm. В расплаве ZnBr₂–CdBr₂–NaBr (массовое соотношение 0,8:0,15:0,05) при 398 °С, давлении 10,3 МПа и расходе сырья 0,15 г на 1 г расплава в час получены следующие продукты, % масс.: C₁₋₅ – 44,9; C₆ – 232 °С – 30,2; 232...323 °С – 15,6; 323...482 °С – 7,7; >482 °С – 1,6; S – 0,14; N – 25 ppm; V – <7 ppm. Аналогичный способ предлагается в патенте [61], только в качестве расплава рекомендуется применять смесь ZnHal₂–MeHal–ZnO (массовое соотношение 0,38...0,94:0,05...0,6:<0,02; Hal = Cl, Br, I; Me = Li, Na, K). В этой же работе указано, что пирен полностью растворим в расплаве чистого ZnCl₂, слабо растворим при добавлении 10 % масс. LiCl и не растворим при добавлении 20 % масс. KCl при 371 °С. Добавление галогенида щелочного металла также значительно уменьшает вязкость расплава и пенообразование. Растворенный в расплаве ZnO служит акцептором H₂S, который может образовываться при взаимодействии H₂ с серосодержащими углеводородами сырья.

В патенте [62] описан способ переработки углеводородной фракции (35...250 °С) в расплавах солей с получением низших олефинов при 700...1200 °С. Расплав состоит из солей, имеющих катион из ряда Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Sb^{3+,5+}, Al³⁺ и анион из ряда SO₄²⁻, Cl⁻, F⁻, S²⁻, CN⁻. Время контакта составляет 0,005...0,1 с. Процесс проводился в трубчатом реакторе длиной 610 и диаметром 15 мм. В расплаве BaCl₂–NaCl при 935 °С выход метана составил 16,0 %, этилена – 23,7 %, пропилена – 7,6 %, жидких продуктов – 44,9 % в пересчете на массу сырья. Жидкие продукты характеризуются высоким содержанием ароматики (до 28,8 %).

В работах [63-66] описан способ пиролиза мазута в жидком теплоносителе. В качестве последнего могут быть использованы, преимущественно, расплавленные металлы, а также шлаки, ситаллы, соли или

специально приготовленные составы, термически устойчивые, не вступающие в химическое взаимодействие в процессе пиролиза с сырьем и продуктами его разложения. Состав мазута, % масс.: С – 83,9; Н – 11,8; S – 3,5. Реактор работал по принципу газлифта. Мазут со скоростью до 100 м/с в виде "острой струи" подавался под слой разогретого теплоносителя. Время контакта – 0,1 с, температура реакции – 900 °С. Полученные продукты, % масс.: газы – 65,3; легкие масла – 8,2; тяжелые масла – 12,1; кокс – 14,4. Состав газов, % об.: Н₂ – 27,0; СО – 3,9; СО₂ – 5,1; С₂Н₄ – 18,7; С₃Н₆ – 11,3; С₂Н₆ – 17,2; С₃Н₈ – 16,7.

При пиролизе сырой нефти (плотность – 0,8674; S – 1,69 %; коксующесть – 5,41 % масс.) в расплаве Рb чистотой 99,997 % при температуре 820 °С, производительности 4,14 кг/ч, времени контакта 0,53 с и соотношении водяного пара и нефти, равном 1,59, было получено 70,51 % пирогаза, в т. ч., % масс.: Н₂ – 1,47; СН₄ – 16,96; С₂Н₆ – 2,3; С₂Н₄ – 29,9; С₃Н₈ – 0,1; С₃Н₆ – 9,28; дивинила – 2,2; С₄Н₈ – 0,69. Также получены жидкие углеводороды в количестве 7,61 % и тяжелое масло с коксом – 21,88 % в пересчете на массу сырья [14]. В холодильнике продукты реакции охлаждались до 450 °С при давлении 2,7 кПа, а время охлаждения продуктов составляло 0,3 с. Во время работы установки отложение кокса на стенках реактора и холодильника не происходило.

В работе [14] показан способ пиролиза полумазута (плотность – 0,982; коксующесть – 12,7 %; S – 3,24 % масс.; фракционный состав: 250...386 °С – 20 %; 386...504 °С – 30 %) в расплаве NaOH при 750 °С и отношении водяной пар:сырье = 0,43. Состав газовых продуктов, % масс.: Н₂ – 4,9; СН₄ – 20,6; С₂Н₆ – 5,3; С₂Н₄ – 13,7; С₃Н₈ – 0,9; С₃Н₆ – 12,0. Степень общего газообразования полумазутов достигает 70...80 %, несмотря на относительно низкие температуры и плохое качество сырья. В процессе не образуется кокс; выход СН₄ вдвое, а Н₂ в пять раз больше, чем при пиролизе легких прямогонных бензинов в трубчатой печи; выходы этилена и пропилена достаточно высокие.

Отдельным направлением в процессах деструктивной переработки углеводородов в расплавах неорганических соединений является переработка углей. Существует два основных способа переработки углей в расплавах: гидрокрекинг в легкие дистилляты и газификация с получением синтез-газа.

Еще в конце 80-х годов прошлого века японская фирма "Sumitoto Metals" начала исследования газификации угля в расплаве железа, через 2 года соорудила на заводе "Kashima Steel" пилотную установку мощностью 60 т/сут угля, а еще через 2 года, в 1982 г., начала опытные работы с целью получения исходных данных для проектирования промышленной установки [6]. Процесс проводился при 1400...1600 °С и атмосферном давлении на парокислородном дутье. Объем газогенератора составлял 7 м³, емкость ванны с расплавом железа – 10 т, производительность установки по газогенераторному газу – 5...6 тыс. м³/ч. Установка включает устройства для измельчения и сушки угля, циклоны и рукавные фильтры, конвертер для газификации, устройства промывки газа и улавливания из него твердых частиц. Наиболее продолжительные из 40 опытов длились 468 ч. Изучение газификации проводились с неспекающимися каменными углями Австралии и Японии, австралийским бурым углем, буроугольным полукоксом и нефтяным пеком. Отмечено, что тип угля практически не влияет на процесс. Степень превращения углерода составляет более 98 %, КПД по холодному газу – 74,7...80,5 %. Газ содержал 90 % об. смеси СО и Н₂, 15...25 г/Нм³ пыли из частиц железа и шлака, а также некоторое количество углерода. Авторы сделали вывод о возможности создания по описанной технологии газогенераторов с единичной мощностью более 2000 т/сут угля. При переработке углей в расплавах наблюдается их обессеривание, достигающее в расплаве железа 95 %.

Американской фирмой "Kellogg" разработан процесс газификации угля, используемый также для пиролиза тяжелого нефтяного сырья с целью получения олефинов [14, 67]. Процесс проводился в слое расплава соды или щелочей. Установка состоит из двух основных аппаратов, между которыми циркулирует расплав соды. В первый аппарат непрерывно поступает расплав соды, нагретый во втором аппарате до 1010 °С, угольный порошок и водяной пар с температурой 680 °С. Реакция газификации угля в расплаве соды проводилась при 930 °С и давлении 7,85 МПа. В результате образуется Н₂, СО и СН₄, суммарный выход которых достигает 19...20 % в пересчете на массу угля. Из первого аппарата расплав соды в смеси с не прореагировавшим углем

непрерывно отводился во второй аппарат, где в токе кислорода угольная пыль сжигалась, а расплав соды нагревался до 1010 °С и возвращался в первый аппарат, обеспечивая, таким образом, тепло для протекания реакций газификации. Такой же принцип применен в работе [68].

В работе [69] предлагается проводить газификацию кислых и бурых углей с высокой зольностью в расплаве NaCl или шлака при 1100 °С. В процессе также применяется принцип разделения реакций газификации и окисления непрореагировавшего угля. Также предложено добавить стадию доокисления угля в расплаве, что позволяет достичь глубину переработки 99 % с конечным содержанием углерода в расплаве до 1 % масс. Для интенсификации массо- и теплообмена в реакционной зоне рекомендуется применять затопленную насадку, что повышает эффективность процесса на ~ 20 %. В расплаве NaCl проведены тщательные экспериментальные исследования. Определена энергия активации конверсии угля водой – 100 кДж/моль, и окисления угля воздухом – 80 кДж/моль. Максимальная скорость превращений отмечена при использовании угля фракции до 0,3 мм в условиях взаимодействия реагентов в пузырьковом режиме барботажа. Достигнут выход синтез-газа со стехиометрическим соотношением H_2/CO . Применение расплава шлака обеспечивает снижение размеров газификатора в 3 раза по сравнению с традиционными технологиями. При этом капитальные и эксплуатационные вложения снижаются на ~ 40 %.

Большинство публикаций, в основном патентных, посвящено исследованию процессов гидрокрекинга углей в расплавах, содержащих $ZnCl_2$ [70-74]. Описаны результаты исследований на опытных установках производительностью 1 и 45 кг/ч. Процесс гидрокрекинга углей осуществляли при 413...472 °С, давлении 17,3 МПа и массовом соотношении $ZnCl_2$:уголь=1:1, а затем в другом реакторе проводили окислительную регенерацию расплава при 923 °С и давлении 0,1...0,5 МПа. Степень регенерации хлорида цинка составляет 98,2...99,7 %. Метод характеризуется высоким выходом бензина – до 63 % от органической массы высокобитуминозного угля, небольшим выходом газов C_{1-3} (4,1...5,4 %) и очень низким остаточным содержанием S, N, O в

бензине. Вследствие изомеризирующего действия катализатора бензин имеет высокое октановое число (ОЧИ до 90 пунктов). Процесс отличается высокой скоростью конверсии угля и незначительным содержанием токсичных веществ в жидких продуктах. В работе [70] проведен термический анализ системы $ZnCl_2$ -уголь, показывающий, что при 400 °С скорость убыли массы угля (скорость реакции) самая высокая. В других работах показана эффективность добавления $CuCl$ [71] или KCl [72] в расплав $ZnCl_2$. Отмечается высокая каталитическая активность галогенидов Mo , Ga , Hg , Sn [6, 75] при гидрокрекинге углей в расплавах.

В последние годы появилось большое количество публикаций о применении неорганических расплавов в переработке различных отходов и биомассы. Как и в случае с переработкой угля, переработка органических отходов имеет два основных направления: газификация с получением газов, с высоким содержанием H_2 и CO и деструктивная переработка с целью получения жидких углеводородсодержащих продуктов. Учитывая направленность работы литературные данные по этому вопросу изложены максимально кратко.

Газификация различных отходов, мусора и биомассы представлена в работах [76-83]. Газификацию проводят в расплавах шлака [77], солей, оксидов и гидроксидов металлов [79, 81-83] и, преимущественно, в расплавах карбонатов щелочных металлов [76, 78-80]. Температура газификации – 800...1015 °С, в расплаве шлака – 1500...1700 °С. Сырье: целлюлоза [76, 78], сосновые опилки [79, 80], сахара [79, 80], резина, рентгеновские пленки [80], промышленные и бытовые отходы [77, 81-83] и т.п. Получены газы, с содержанием H_2 до 87 %, CO – до 40...50 %, CH_4 – до 31 % об. В работах [76, 78] реализована концепция использования солнечной энергии для нагрева реакционной смеси.

Переработка органических отходов с целью получения жидких продуктов описана в работах [84-93]. Процессы ведут преимущественно в расплавах хлоридов Li , Na , K , Cu , Zn [84-88, 90, 91, 93] или металлов (Sn , Pb) [89, 92] при температурах 400...600 °С. Сырьем может служить полиэтилен, полипропилен,

резина [89, 92], соевое масло [88], древесная смола [93], лигнин [85, 86], целлюлоза [84, 85], гемицеллюлоза [84], опилки ели, березы, красного дерева [86], бука [87], стебли риса [86, 90, 91], рисовая шелуха [86] и т.п. В результате конверсия сырья составляет до 97 % с массовым выходом жидких продуктов до 92 %, в которых содержится до 35 % углеводов. Полученные жидкие углеводороды предлагается использовать как компоненты моторных топлив.

Предлагается также получать до 65,4 г H_2 при переработке 1 кг биомассы в щелочах [94] или до 61,7 % масс. активированного угля из стеблей риса в расплаве $KCl-ZnCl_2$ [90]. Рассматриваются также вопрос о механизме тепловых процессов между частичками отходов и расплавом [87, 95], способ подачи отходов в расплав [96], термодинамическая оценка переработки отходов в расплавленных металлах [97, 98] и некоторые другие аспекты [99].

Кроме деструктивной переработки углеводородного сырья в расплавленных средах неорганических соединений, проводят следующие процессы: извлечение редких металлов из углеводов пиролизом в расплаве металлов [100], олигомеризация низкомолекулярных олефинов при комнатной температуре [101], крекинг, полимеризация, алкилирование углеводов в ионных жидкостях [102], окисление органических веществ [6, 103-107], десульфуризация углеводов [6, 108, 109], получение метана из синтез-газа [110, 111] и его гомологизация [112-114], очистка кокса от металлов и серы [6, 115], очистка отработанных моторных масел [116], изомеризация [6, 117], хлорирование, оксихлорирование углеводов [6] и другие. Также разработаны методы очистки и регенерации отработанных расплавов [118-121].

1.5 Представления о возможном механизме химических превращений углеводов в расплавах

Для комплексной оценки кинетики крекинга углеводов является необходимым развитие представлений о механизме и химизме превращений, происходящих в реакционной зоне. Учитывая практическую сложность выявления истинных стадий, структур и состояний в процессе превращения веществ, представляется возможным лишь развивать предположения о

механизме процесса. Основные положения предполагаемого механизма базируются на литературных данных [4-6, 122-125] и рассматриваются применительно к хлоридным расплавам на основе $ZnCl_2$, которые, по нашему мнению, представляются наиболее эффективными для деструктивной переработки углеводородного сырья.

Как правило, на практике крекируются не индивидуальные углеводороды, а их смеси – от узких фракций до сырой нефти. В таких случаях при рабочей температуре (около $500\text{ }^\circ\text{C}$) часть углеводородов в реакторе может находиться в газообразном состоянии, а часть – в жидком. Следует также отметить, что как в жидкой, так и в газовой фазах не все углеводороды подвергаются деструктивным превращениям. Поэтому, прежде всего, необходимо классифицировать углеводороды по следующим группам [4, 6, 14, 15]:

1 группа. *Углеводороды, находящиеся в газовой фазе и подвергающиеся заметным превращениям.* Это наиболее крупная группа углеводородов, в нее входят практически все неароматические и ароматические углеводороды с развитыми боковыми цепями (C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , $Ar_m-C_nH_{2n+1}$ и другие, где $n > 3$, $m = 1...4$).

2 группа. *Углеводороды, находящиеся в газовой фазе и не подвергающиеся заметным превращениям.* Это наименьшая группа, в которую входят голаядерные ароматические соединения и ароматические соединения с короткими боковыми цепями. Сюда также могут относиться низкомолекулярные углеводороды, термодинамически устойчивые в данных условиях (C_nH_{2n+2} , $Ar_m-C_nH_{2n+1}$, C_2H_4 и другие, где $n \leq 3$, $m = 1...5$).

3 группа. *Углеводороды, находящиеся в жидкой фазе и подвергающиеся заметным превращениям.* Это также относительно крупная группа углеводородов, в которую входят высокомолекулярные реакционноспособные соединения с температурой кипения выше температуры в реакторе (C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , $Ar_m-C_nH_{2n+1}$ и другие, где $n = 35...40$ или $m > 5$, $n > 2$).

4 группа. *Углеводороды, находящиеся в жидкой фазе и не подвергающиеся заметным превращениям.* Это небольшая группа углеводородов, в основном состоящая из поликонденсированных

ароматических соединений, а также из высокомолекулярных термодинамически устойчивых гетероатомных ароматических и металлоорганических соединений ($Ar_m-C_nH_{2n+1}$, где $n \leq 2$ и $m > 5$; C_nH_m-Me , S, N, O и др., где $n, m > 30$).

Не реакционноспособные углеводороды (2 и 4 группы) мало участвуют в химических превращениях, поэтому условно можно считать их как эквивалент инертным компонентам. В солевом расплаве жидкие углеводороды хорошо растворимы и равномерно распределяются по его объему [6].

Различие в механизме превращений углеводородов 1 и 3 групп, вероятно, обуславливается лишь их разным фазовым состоянием. При анализе особенностей химических превращений в солевых расплавах (раздел 1.3) было отмечено, что вероятность растворения газообразных углеводородов в расплаве довольно низкая [6], т.е. для углеводородов в газовой фазе процесс является гетерогенным. Для жидкофазных углеводородов (3 группа) процесс является гомогенным. Ниже рассмотрены варианты механизма, основанного на предположении, что как жидкофазные, так и газофазные углеводороды имеют идентичные закономерности взаимодействия с расплавом и проходят через одни и те же элементарные стадии химических превращений.

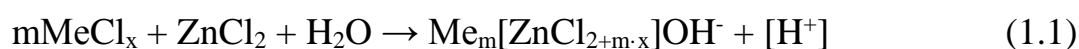
В качестве расплава в большинстве случаев в лабораторных исследованиях использовались смеси $ZnCl_2$ с $LiCl$, KCl , $NaCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $CuCl$ и прежде чем рассматривать механизм постадийно, следует отметить особенности структуры расплава $ZnCl_2$ и $MeCl_x$. Хлорид цинка является достаточно сильной кислотой Льюиса, что обеспечивает его каталитическую активность в деструктивных реакциях углеводородов [2-4]. Комплексообразование в присутствии хлорида другого металла увеличивает кислотность расплава (повышает электрофильные свойства) [11], а соответственно и его каталитическую активность в реакциях крекинга.

Рентгеноструктурные исследования показали сходство структуры расплавленного и кристаллического $ZnCl_2$, но в расплаве присутствуют молекулярные группировки $(ZnCl_2)_n$ [6]. При добавлении $MeCl_x$ межатомные расстояния $Zn^{2+}-Cl$ сохраняются (2,2 и 2,5 Å), что позволяет утверждать, что

ионы металла другого хлорида располагаются в пустотах квазирешетки $ZnCl_2$. Также в аналогичных солевых системах отмечена выраженная тенденция к комплексообразованию (появление комплексов $ZnCl_3^-$ и $ZnCl_4^{2-}$) [124]. Наличие комплексных единиц в таких расплавах подтверждено исследованиями спектров комбинационного рассеяния [6].

Каталитическая активность расплавов на основе $ZnCl_2$, как и других кислотных катализаторов крекинга углеводородов, обуславливается образованием в реакционной смеси карбокатионов. Обобщая доступные в литературе данные можно выделить два основных предполагаемых маршрута образования карбокатиона из молекулы углеводорода.

Первый маршрут предусматривает присутствие в реакционной смеси молекул воды. Вода в реактор может поступать вместе с сырьем в виде примеси (углеводороды, как правило, всегда содержат незначительное количество воды) или же в результате предварительного смешения с сырьем (разбавление водой или паром). Кроме того, даже при достаточно высоких рабочих температурах некоторое количество воды может находиться в самом расплаве в виде устойчивых в условиях процесса соединений (остатки гигроскопической влаги, хемосорбированная вода, устойчивые комплексы, продукты гидролиза, гидратации и т.п.). Учитывая это, можно предположить, что первой стадией в механизме является образование свободного протона (1.1):



В реальных условиях существования протона в свободном состоянии маловероятно вследствие связывания его присутствующими акцепторами. При этом, как правило, в результате явлений сольватации образуются устойчивые катионы, например, ион гидроксония (H_3O^+), которые могут передавать протон другим молекулам в реакционной смеси, обладающими более выраженными к протону акцепторными свойствами. По сути, такое явление представляет собой аналогию превращений на кислотных активных центрах при применении традиционных цеолитсодержащих катализаторов крекинга углеводородов.

Следующей стадией, по аналогии с традиционным механизмом каталитического крекинга, является взаимодействие протона с олефинами (1.2),

которые образуются в результате первичных термодеструктивных превращений, что приводит к образованию карбкатиона:



Второй маршрут предполагает образование карбкатиона в результате непосредственного взаимодействия молекул углеводородов с расплавом. Такие представления базируются на теории донорно-акцепторного механизма образования комплексных соединений, которые выступают в роли интермедиатов. В работе [125] на примере трифенилметана и 9,10-дигидроантрацена изучена ионизация углеводородов в жидком хлориде цинка. Методами ИК-спектрофотометрии, масс-спектрометрии (водородно-дейтериевый обмен) и газовой хроматографии установлено строение структур образующихся комплексов. Спектры поглощения полученных комплексов соответствуют спектрам поглощения комплексов, полученных на алюмосиликатах, BF_3 на SiO_2 или при взаимодействии углеводородов с концентрированной H_2SO_4 , что доказывает идентичность каталитического воздействия расплава ZnCl_2 и традиционных катализаторов. Наиболее вероятные структуры интермедиатов, полученных из антрацена, показаны на рис. 1.1.

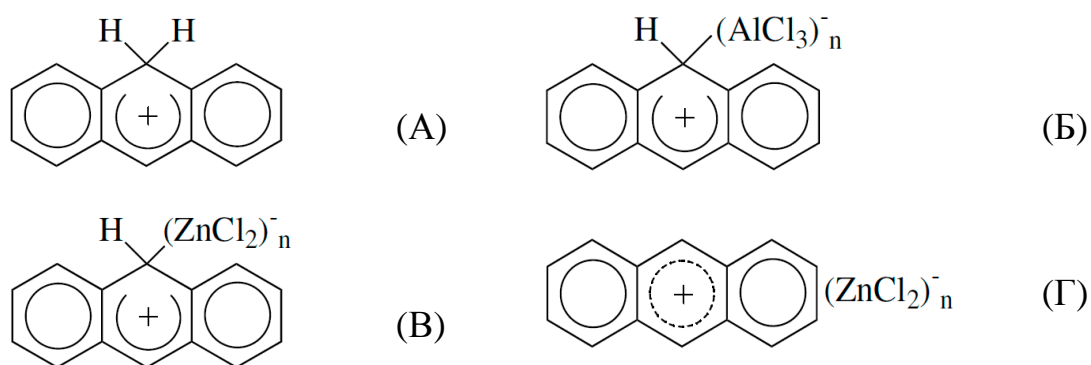
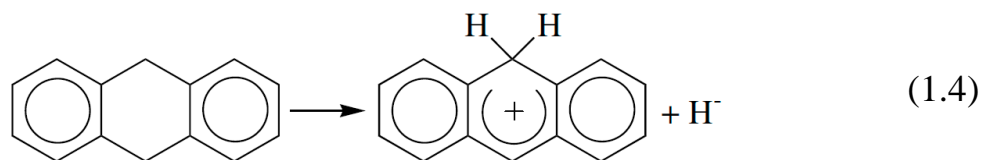


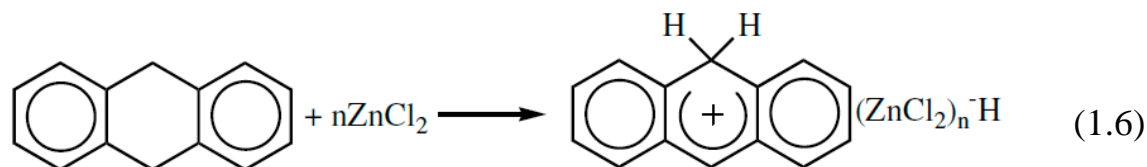
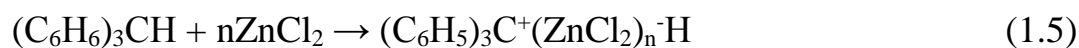
Рис. 1.1: Комплексы антрацен- H^+ (А); антрацен- AlCl_3 (Б); антрацен- ZnCl_2 (В или Г).

Авторами утверждается, что трифенилметан и 9,10-дигидроантрацен в расплаве ZnCl_2 диссоциируют на ионы:



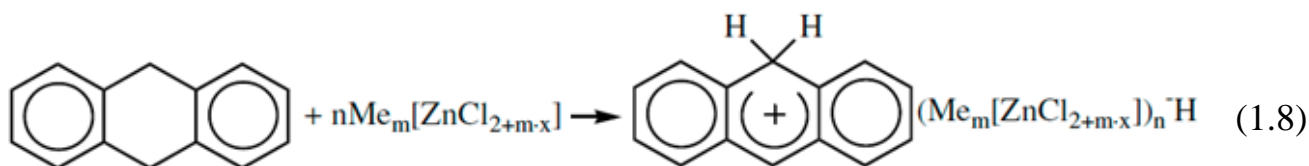
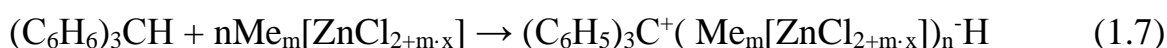


что объясняется переносом (хемосорбцией) гидрид-иона на Льюисовские кислотные центры расплава:



Наличие Zn–H-связи подтверждается слабой полосой поглощения при 1720 см^{-1} .

Применительно к расплавам бинарных смесей ZnCl_2 и MeCl_x реакции (1.3) и (1.4) можно записать в следующем виде:



Отмечается высокая корреляция между степенью превращения углеводородов и их способностью к ионизации.

Предложенная последовательность превращений показана на примере углеводородов, имеющих в составе молекулы бензольные ядра. Выбор данных веществ обусловлен авторами работы [125] исходя из аналитических возможностей, но в действительности данный механизм можно применить и к другим классам углеводородов. Но если даже ограничиться предположением, что по представленному механизму карбокатионы образуются только из ароматических углеводородов, то в любом случае представленные утверждения подтверждаются экспериментально. Во-первых, деструктивной переработке, как правило, подлежат углеводородные фракции, в которых неизбежно присутствует ароматика. Во-вторых, даже малая концентрация карбокатионов, полученных по такому механизму, способна обусловить ход химических превращений на макроуровне (за счет развития цепных реакций).

После зарождения карбкатиона превращения углеводородов проходят по классическому карбений-ионному цепному механизму каталитического крекинга. Реакции развития цепи включают следующие наиболее характерные реакции карбениевых ионов: распад C–C-связи, перенос гидрид-иона (H-перенос), изомеризацию, циклизацию, дециклизацию, деалкилирование, алкилирование, полимеризацию, поликонденсацию и др. Обрыв цепи превращений карбениевых ионов происходит возвратом протона к поверхности катализатора или удалением электрона от центров Льюиса [2].

Выводы

Анализ литературных данных свидетельствует о высокой эффективности проведения деструктивных превращений углеводородов в неорганических расплавах. Так, возможно получение водорода высокой чистоты (без CO₂) пиролизом природного газа в одну стадию без потребления дополнительного топлива. В расплавах получены более высокие выходы этилена при пиролизе различного сырья по сравнению с пиролизом в традиционных трубчатых печах. При этом полностью решается проблема отложения кокса на стенках реакционной аппаратуры за счет прямого контакта сырья и продуктов с расплавом. При переработке углей, некондиционных нефтепродуктов и тяжелых углеводородных фракций получены высокие выходы жидких низкокипящих фракций высокого качества с пониженным содержанием загрязнений. После подготовки эти продукты могут быть использованы как компоненты моторных топлив или в дальнейших химических превращениях. Также может быть получен синтез-газ с высоким (фактически равновесным) выходом H₂ и CO. При переработке различных отходов и биомассы в неорганических расплавах также получены ценные продукты.

Анализ современного состояния процессов переработки углеводородного сырья в неорганических расплавах показал достаточно высокий уровень его изученности. Абсолютное большинство исследований проведено с целью определения принципиальной возможности ведения процессов в тех или иных условиях без глубокого изучения влияния управляющих параметров на

скорость и механизм превращения, а также на выход и состав продуктов. Имеются довольно ограниченные сведения о количественных зависимостях, связывающих различные управляющие параметры. В целом развитие технологии деструктивной переработки углеводородов в расплавах требует всестороннего комплексного подхода к анализу и расширению имеющихся экспериментальных данных.

В результате анализа имеющихся в литературе данных по теме работы намечена цель диссертации: на основании экспериментальных данных разработать возможные пути интенсификации термодеструктивных процессов переработки различного углеводородного сырья с применением неорганических расплавов в качестве реакционной среды. При этом следует полученные экспериментальные данные применить для создания основ технологии усовершенствованного процесса висбрекинга мазута в среде каталитически активной расплава хлоридов металлов с повышением выхода светлых фракций углеводородов. Применение неорганических расплавов должно послужить инструментом для решения некоторых существующих проблем в процессе висбрекинга мазута.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- расширить имеющиеся данные по химическим превращениям углеводородов в неорганических расплавах;
- создать методику проведения исследований процессов в расплавах и обработки полученных данных;
- определить влияние аэродинамических и гидродинамических условий, а также управляющих параметров (температура, время контакта, состав расплава и т.д.) на скорость превращения сырья, состав и выход продуктов;
- провести исследования по кинетике реакций превращения углеводородов в условиях процесса;
- разработать конструкцию реакционного аппарата и принципиальную технологическую схему процесса висбрекинга мазута в неорганических расплавах.

РАЗДЕЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И РАСЧЕТЫ

2.1 Характеристика исходного сырья

В экспериментальных исследованиях по изучению деструктивных превращений углеводородного сырья в неорганических расплавах в качестве исходного сырья использовались индивидуальные углеводороды – пропан, n-гексан, циклогексан, толуол и углеводородные фракции – прямогонный бензин, и мазут, а также сырая нефть. Все применяемые индивидуальные углеводороды соответствовали квалификации "чистый" с содержанием основного компонента не менее 98,0 %. Сырая западносибирская нефть и мазут взяты на Лисичанском нефтеперерабатывающем заводе (ЧАО "Линик"). Прямогонный бензин (фракция н.к. – 180 °С) получен в лабораторных условиях путем атмосферной разгонки по Энглеру [126]. Характеристика сырой западносибирской нефти, прямогонного бензина и мазута представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Характеристика сырой западносибирской нефти и мазута

Показатель	Сырая нефть	Мазут
Плотность, г/мл	0,878	0,947
Фракционный состав, % масс.		
Газы	0	0
Бензиновая фракция (н.к.-180°С)	14,9	0
Дизельная фракция (180-350°С)	32,0	2,4
Мазут (>350°С)	52,1	96,8
Потери	1,0	0,8
Сумма светлых фракций	46,9	2,4
Групповой состав бензиновой фракции, % масс.		
Парафины	21,0	–
Изопарафины	29,2	–
Ароматика	15,8	–
Нафтены	23,2	–
Олефины	0	–
Октановое число прямогонного бензина, пунктов		
ОЧИ	63	–
ОЧМ	56	–

2.2 Экспериментальная установка и методики исследования процесса деструктивной переработки углеводородного сырья

Приготовление рабочего расплава является начальным этапом практической реализации лабораторных исследований изучаемого процесса. Для получения расплава с необходимыми физико-химическими свойствами подбирались соответствующие вещества. В экспериментальных исследованиях для приготовления расплава использовались Pb, Sn, LiCl, KCl, NaCl, MgCl₂, CaCl₂, CuCl, ZnCl₂ и FeCl₃. Применяемые реактивы соответствовали квалификации "чистый" с содержанием основного компонента не менее 98,0 %. В случае использования солевых смесей, состоящих из нескольких компонентов, порции реактивов предварительно смешивались в соотношении, которое соответствует составу бинарных эвтектик. Расплав помещался в лабораторный реактор, нагревался до рабочей температуры и выдерживался в течение 10...20 минут. При этом полностью удалялись остатки гигроскопической влаги и достигалась однородность состава расплава. После этого расплав считался готовым для проведения экспериментальных исследований.

Лабораторный реактор (рис. 2.1) представляет собой стальной цилиндр с крышкой, которые герметично соединяются болтами с помощью фланцевого соединения.

Реактор имеет следующие размеры, мм: внутренний диаметр – 32; диаметр трубок подачи сырья и отвода продуктов реакции – 4; высота реакционной зоны – 130. Объем реактора составляет 110 мл. Материал – аустенитная жаропрочная коррозионноустойчивая хромоникелевая сталь 08X18H12T (AISI 321).

Экспериментальные исследования проводились при условии, что сырье взаимодействует с расплавом в пузырьковом режиме барботажа. При высоком газосодержании образующейся газожидкостной смеси возможно образование пены и значительное увеличение высоты слоя расплава. При этом может происходить унос расплава из реактора. Для предотвращения этого, а также для лучшего отделения продуктов от расплава предусматривалось наличие

сепарационного пространства в реакторе. Исходя из этого, степень заполнения реактора расплавом составляла 30...50%.

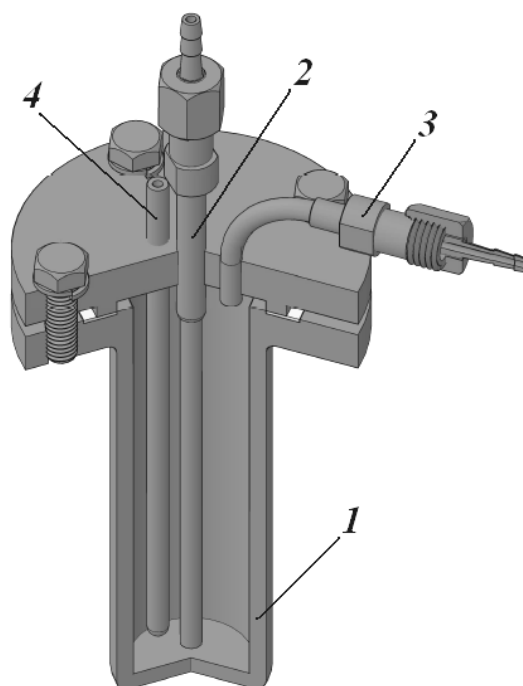


Рис. 2.1: Лабораторный реактор.

1 – корпус реактора; 2 – трубка подачи сырья; 3 – трубка отвода продуктов; 4 – карман для термопары.

Экспериментальные исследования деструктивной переработки углеводородов в расплавах проводились на лабораторной установке проточного типа (рис. 2.2).

Навеска соли, которая определялась исходя из необходимой высоты слоя расплава, загружалась в реактор (1). С помощью электропечи (2) достигалась необходимая температура в реакторе, которая постоянно измерялась с помощью термопары (4). Углеводородное сырье подавалось в реактор с расплавом с помощью дозатора подачи сырья (3). Проходя вдоль реактора сырье подвергалось деструктивным превращениям. Полученные продукты сразу же охлаждались в холодильнике-конденсаторе (5), где разделялись газообразные и жидкие продукты. Жидкие продукты собирались в конденсаторприёмник (6). Газообразные продукты собирались в сосуд Мариотта (7). Окислительная регенерация загрязненного образующимися в ходе реакции коксообразными продуктами расплава в лабораторных исследованиях

проводилась кислородом воздуха. Воздух подавался из баллона (9). Подача воздуха контролировалась ротаметром (8).

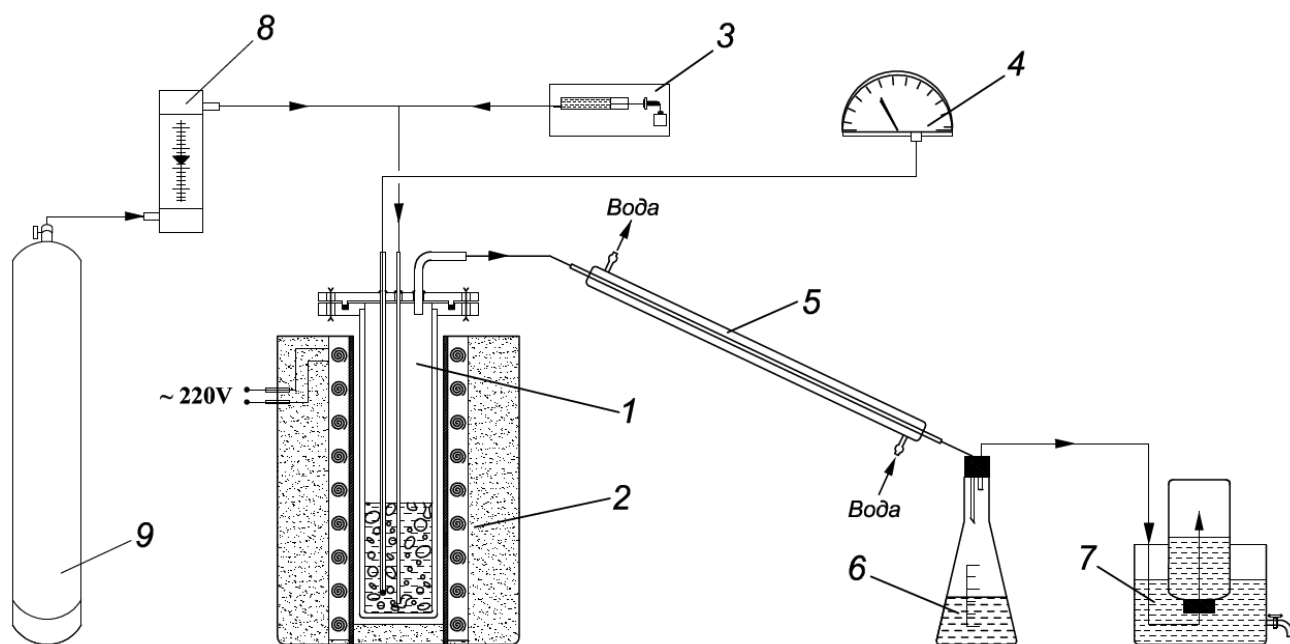


Рис. 2.2: Схема лабораторной установки.

1 – реактор с расплавом; 2 – электропечь; 3 – дозатор подачи сырья; 4 – термопара с потенциометром; 5 – холодильник-конденсатор; 6 – конденсаторприёмник; 7 – сосуд Мариотта; 8 – ротаметр; 9 – баллон с воздухом.

Абсолютная погрешность приборов не превышала: для термопары – 3 °С; для дозатора подачи сырья – 0,01 мл/мин; для ротаметра – 0,1 л/мин. Объемы жидких продуктов определялись с точностью до 0,1 мл, газообразных – до 10 мл. Масса реагентов и продуктов определялась на электронных аналитических весах с точностью до 0,001 г.

2.3 Методики анализа продуктов реакции

При экспериментальных исследованиях разрабатываемого процесса получали газообразные, жидкие и твердые продукты, которые подвергались качественному и количественному анализу.

Сущность количественного анализа заключалась в составлении материального баланса эксперимента. Масса газа определялась расчетным методом на основании его качественного состава и объема. Масса жидких

продуктов определялась как произведение плотности жидкости на ее объем. Плотность жидких углеводородных фракций определялась пикнометрическим методом [127]. Твердыми продуктами считалась масса дисперсной твердой фазы (осадок) после фильтрации растворенных в горячем бензоле (60°C) углеводородных остатков в лабораторном реакторе. В случае использования металлических расплавов углеводороды, оставшиеся в реакторе, находились в виде отдельной фазы, которая могла быть легко выделена из реакционной смеси. В случае с солевыми расплавами углеводородный остаток выделялся следующим образом. Содержимое реактора измельчалось и смешивалось с водой в количестве достаточном для полного растворения соли. Жидкие углеводороды и полученный раствор разделялись отстаиванием. Затем раствор фильтровался и отделялись твердые частицы углеводородов. Углеводородными остатками в реакторе считались жидкие углеводороды и полученный фильтрат, из которых выделялись твердые продукты реакции растворением в горячем бензоле. Следует отметить, что жидкие продукты среди углеводородных остатков в реакторе практически полностью отсутствовали при температурах выше 450 °С. Чистый CuCl слабо растворим в воде, но его смесь с хлоридами щелочных металлов имеет высокую растворимость, что дает возможность применять описанную методику.

Для определения фракционного состава жидких углеводородных фракций применялся метод атмосферной разгонки по Энглеру. Анализ проводился с применением стандартных методик и оборудования [126].

Условная вязкость нефтепродуктов определялась согласно [128].

Качественный анализ газов и бензиновой фракции углеводородов (н.к.-180 °С) проводился хроматографическими методами [129]. Разделение продуктов осуществлялось на приборах ЛХМ-8 и "Хроматек-Кристалл" 5000.2. На хроматографе ЛХМ-8 с детектором по теплопроводности прямым газохроматографическим методом анализировалось содержание в газах H_2 , O_2 , CO , CO_2 , C_{1-2} . Разделение проводилось на химически модифицированном угле СКТ фракции 0,25...0,5 мм с длиной колонки 2 м, температурой колонки 120 °С, температурой детектора 150 °С, током моста 100 мА. В качестве газа-носителя

использовался азот. Расход газа-носителя – 30 мл/мин. На хроматографе "Хроматек-Кристалл" 5000.2 проводилось разделение на индивидуальные углеводороды C_{3+} газов и бензиновой фракции. Анализ проводился методом газовой хроматографии с детектором ионизации в пламени на капиллярной колонке длиной 50 м с нанесенной жидкой фазой ПОНА. Газ-носитель – гелий. Программирование температуры от 40 до 170 °С. Содержание компонентов определялось с точностью 0,01 % об. На основании хроматографического анализа определялось также октановое число бензиновой фракции по исследовательскому (ОЧИ) и моторному (ОЧМ) методам.

2.4 Методика расчета времени контакта и поверхности раздела фаз

Научно-обоснованный расчет реакционной аппаратуры для разрабатываемого процесса возможен лишь на основе надежной информации о гидродинамической обстановке в зоне барботажа паров углеводородов через слой расплава. Успешное решение указанной задачи, главным образом, зависит от возможности правильно рассчитать время протекания реакции, определяемое продолжительностью контакта фаз при барботаже сырья. Для исследования кинетики процесса необходимо иметь надежный способ определения межфазной поверхности.

Несмотря на широкое применение барботажа в различных процессах химической технологии (окисление, алкилирование, хлорирование, абсорбция газов, ректификация и др.) и достаточно большое внимание исследователей, уделяемое этому вопросу, до сих пор нет единой общепризнанной теории, охватывающей все его стороны и особенности. В литературе приводятся не только различные уравнения для расчета характеристик барботажных систем, но даже по-разному трактуется качественная картина возникающих при барботаже гидродинамических режимов [5]. Отсутствует единство взглядов, а зачастую высказываются противоречивые точки зрения относительно влияния на рассматриваемый процесс некоторых характеристик жидкой фазы (вязкость, поверхностное натяжение) и типа реакционного аппарата (диаметр, размеры отверстий распределительной решетки и др.) Таким образом, непосредственное

использование имеющихся корреляций в случае расплавленных сред невозможно [5].

В данной работе разработана собственная методика определения времени контакта и межфазной поверхности при барботаже в неорганических расплавах [130]. Методика основана на анализе гидродинамических условий в реакторе с расплавом путем физического моделирования на "холодных" объектах и выборе имеющихся в литературе методов расчета гидродинамических характеристик на основании результатов адекватности их применения.

Согласно [9] любой гидродинамический режим изотермических газожидкостных систем может быть определен следующими физическими величинами: объемным расходом газовой (V_g) и жидкой ($V_{жс}$) фаз через единицу площади поперечного сечения потока смеси; плотностями жидкой ($\rho_{жс}$) и газовой (ρ_g) фаз; их динамическими коэффициентами вязкости ($\mu_{жс}$ и μ_g); коэффициентом поверхностного натяжения на границе раздела фаз (σ); ускорением свободного падения (g) и линейными размерами системы (l) (при заданной ее конфигурации).

При различной скорости истечения газа в жидкость наблюдается разные гидродинамические режимы: пузырьковый, пенный, струйный [12]. Пузырьковый режим наблюдается при небольших скоростях и объемах газа, при этом газ движется через слой жидкости в виде отдельных пузырьков. Пенный режим (режим ячеистой пены [131]) возникает, когда скорость газа превышает скорость свободного всплытия пузырьков. При этом газ истекает в жидкость в виде струи, которая вследствие сопротивления барботажного слоя разрушается с образованием большого числа мелких пузырьков различного диаметра. Струйный режим (инжекционный, режим пробоя [131] или динамической пены [132]) характеризует такое состояние газожидкостной системы, когда газ проходит через жидкость в виде крупных скоплений пузырей и брызг, разделенных прослойками жидкости с включенными в них мелкими пузырями. Простейшим, и наиболее изученным режимом барботажа является пузырьковый [132]. В работе [130] установлены границы между режимами барботажа. Определяющим критерием при этом является значение

приведенной скорости газовой фазы (w_2) (отношение объемного расхода газовой фазы к площади сечения реактора). На рис. 2.3 видны различия в гидродинамике при различных значениях w_2 . При $w_2 \leq 0,2 - 0,3$ м/с наблюдается пузырьковый режим, при $0,3 < w_2 < 0,5$ – пенный, при $w_2 > 0,5$ м/с – струйный.

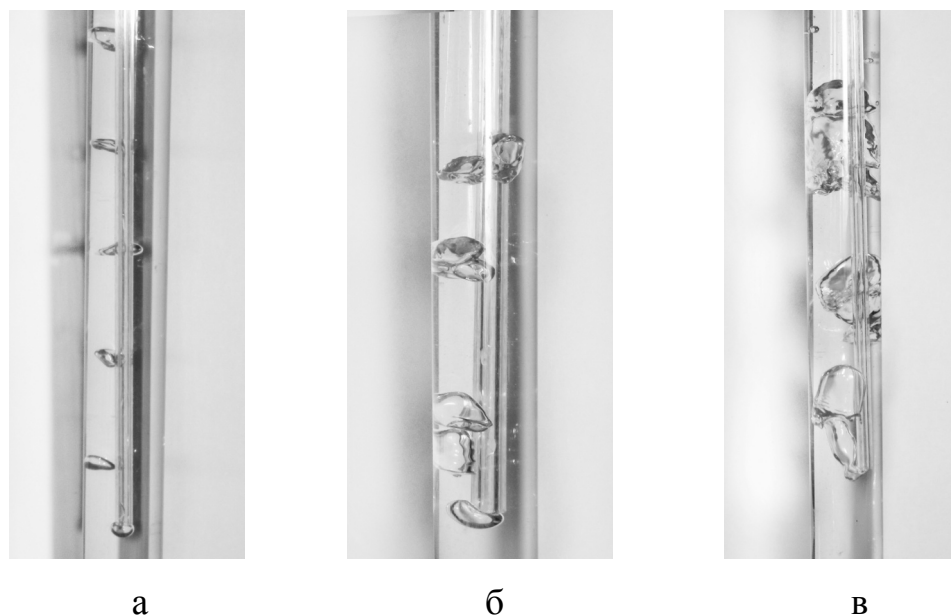


Рис. 2.3: Режимы барботажа: а – пузырьковый, б – пенный, в – струйный.

Расчет времени контакта (τ) проводился по формуле:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4, \text{ с}, \quad (2.1)$$

где τ_1 – время пребывания углеводородов в трубке подачи сырья, с;

τ_2 – время образования пузырька углеводородных паров, с;

τ_3 – время всплытия пузырька в слое расплава, с;

τ_4 – время нахождения паров углеводородов в сепарационной зоне реактора над поверхностью расплава, с.

Разделение суммарного времени контакта на составляющие проиллюстрировано на рис. 2.4.

В формуле (2.1) предполагалось, что $\tau_1 \rightarrow 0$, т.к. сырье предварительно не нагревалось и считали, что за время нахождения углеводородов в трубке подачи сырья происходил нагрев и испарение подаваемой смеси. Линейная скорость движения сырья в трубке 4...15 см/мин и площадь теплообмена около 5 см² свидетельствуют, с одной стороны, в пользу отсутствия химических

превращений сырья за данный промежуток времени, а с другой – в пользу вероятности полного нагрева и испарения сырьевого потока.

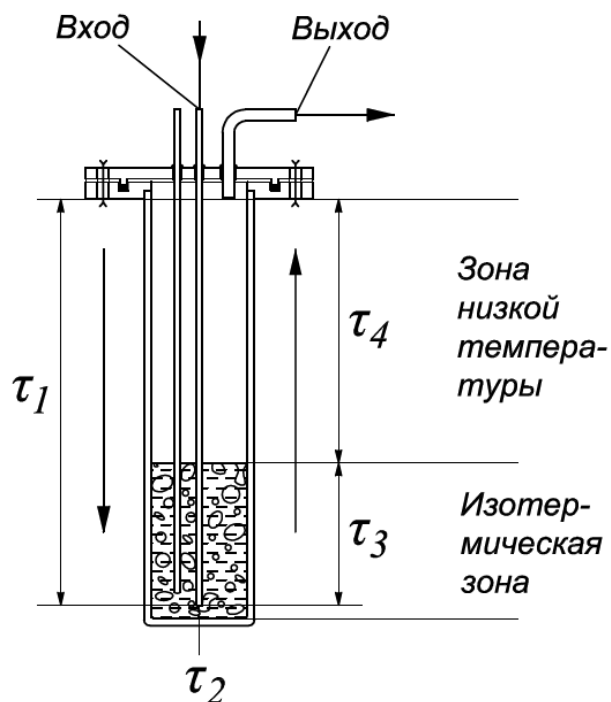


Рис. 2.4: Составляющие времени пребывания сырья в реакторе.

Время образования пузырьков (τ_2) рассчитывалось по формуле:

$$\tau_2 = \frac{1}{f}, \text{ с}, \quad (2.2)$$

где f – частота отрыва пузырьков на срезе трубки подачи сырья, Гц.

Частота отрыва пузырьков, в свою очередь, рассчитывалась как [12]

$$f = \frac{6 \cdot V_2}{\pi \cdot d_n^3}, \text{ Гц}, \quad (2.3)$$

где V_2 – объемный расход паров углеводородов, $\text{м}^3/\text{с}$;

d_n – диаметр пузырька газа, м.

Составляющая времени контакта τ_2 не вносит существенный вклад в общее время контакта, т.к. имеет порядок 10^{-2} с.

На рис. 2.5 представлен механизм образования и отрыва пузырька на срезе трубки подачи сырья [130].

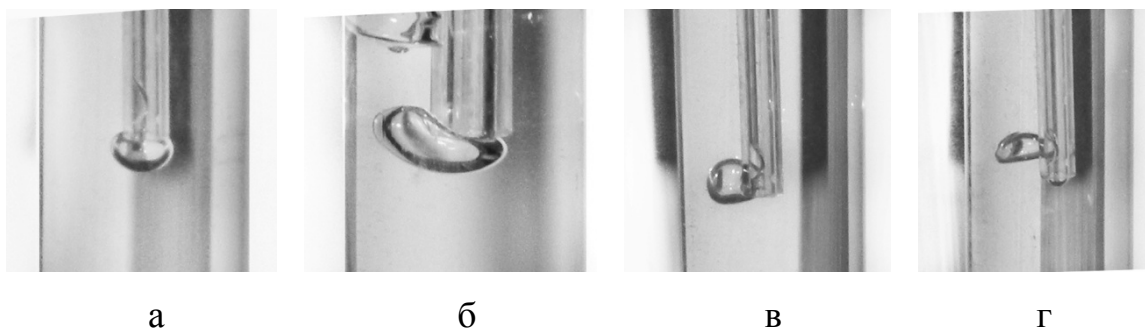


Рис. 2.5: Механизм образования и отрыва пузыря: а – образование; б – рост; в – отрыв; г – свободное движение.

Основной вклад в суммарное время контакта вносит составляющая τ_3 – время всплытия пузырька в слое расплава. τ_3 имеет порядок 10^{-1} с. Расчет ведется по следующей формуле [131]:

$$\tau_3 = \frac{H}{w_n}, \text{ с}, \quad (2.4)$$

где w_n – скорость всплытия пузырька, м/с;

H – высота газожидкостной смеси, м:

$$H = h \cdot (1 + \varphi), \text{ м}, \quad (2.5)$$

где h – высота светлого слоя жидкости, м;

φ – газосодержание расплава, объемные доли.

Скорость всплытия пузырька паров углеводородов в слое расплава определить довольно сложно. В работе [130] предложена методика определения времени контакта и поверхности раздела фаз применительно к процессу разложения углеводородного сырья в расплавленных средах путем физического моделирования на аналогичных по физико-химическим свойствам объектах. Экспериментальные исследования на "холодных" моделях позволили подобрать наиболее эффективный и точный метод расчета.

При крекинге углеводородного сырья в среде неорганических расплавов происходит непрерывное увеличение объема газовой фазы и ее скорости за счет теплового и гидростатического расширения, а также протекания реакций разложения углеводородов [5].

Крупные пузыри ($d_n \geq 1$ мм) при подъеме деформируются, приобретая эллипсоидальную форму ($d_n = 1...5$ мм) и полусферическую ($d_n > 5$ мм) [12], причем движение пузырей становится спиральным (рис. 2.6).

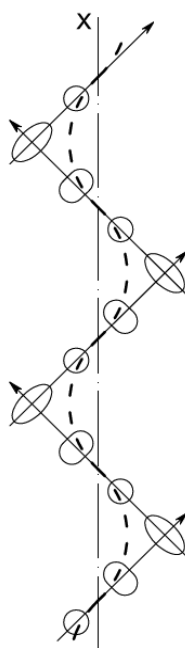


Рис. 2.6: Движение свободно всплывающего пузыря – флуктуации около вертикального направления.

Газосодержание барботажного слоя меняется как по высоте реактора, так и по его сечению [132].

Газовые пузыри при всплытии легко деформируются [9], что приводит к пульсациям площади их поперечного сечения и, как следствие, скорости их всплытия.

Значения собственных чисел Рейнольдса всплывающих пузырей ($Re > 1$) делают невозможным применение закона Стокса (вязкое обтекание) для оценки скорости их всплытия [9]. Поэтому при расчете применяются формулы, автомодельные относительно вязкости жидкой фазы.

Учитывая все вышеперечисленные особенности, наиболее подходящей формулой для расчета скорости всплытия пузырька (w_n) является [130]:

$$w_n = \sqrt{\frac{2\sigma}{d_n \Delta\rho} + \frac{gd_n}{2} \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_{жс}}\right)}, \text{ м/с.} \quad (2.6)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела фаз, Н/м;

d_n – диаметр всплывающего пузырька газа, м;

$\Delta\rho$ – разность плотностей жидкой и газовой фаз, кг/м³;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

$\rho_g, \rho_{жс}$ – плотность соответственно газовой и жидкой фазы, кг/м³.

Диаметр пузырька при этом рассчитывается по формуле [9]:

$$d_n = \sqrt[3]{\frac{3\varphi_0 d_0 \sigma}{4g\Delta\rho}}, \text{ м}, \quad (2.7)$$

где $\varphi_0 = 2/3$ – коэффициент сужения шейки пузыря при отрыве;

d_0 – диаметр отверстия, в котором образуется пузырь, м.

Температура в реакторе резко снижается над поверхностью расплава по направлению движения продуктов реакции к выходу из реактора. В работах [24,133] изучены температурные режимы реакторов с расплавом и получена обобщенная температурная зависимость (рис. 2.7).

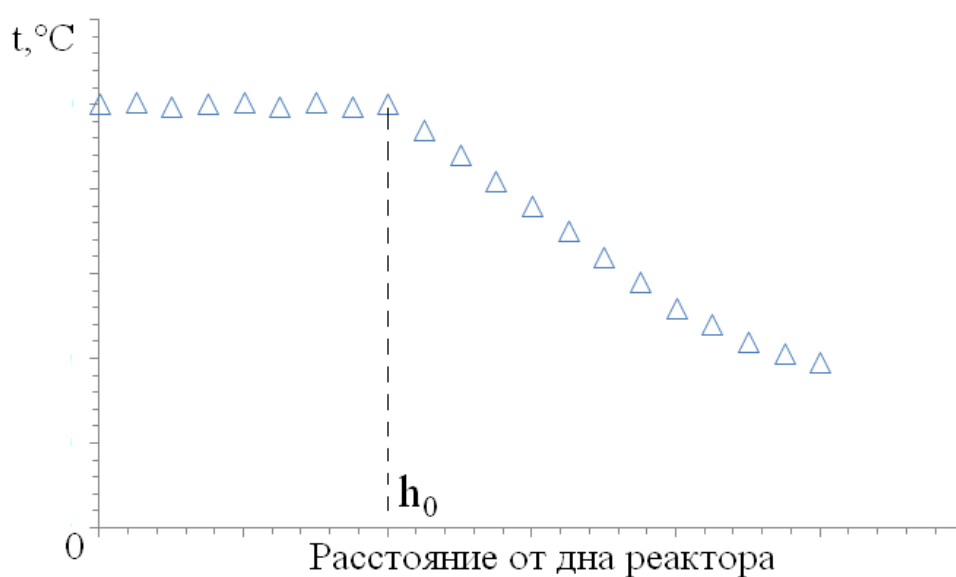


Рис 2.7: Характер изменения температуры в реакторе по высоте.

h_0 – высота слоя расплава.

Учитывая экспоненциальную зависимость скорости химических превращений от температуры и ее резкое снижение выше поверхности расплава, а также интенсивный отвод продуктов из реактора, время контакта паров углеводородов в сепарационной зоне реактора над поверхностью расплава (τ_4) принималось равным 0.

Площадь поверхности раздела фаз (S) определялась по формуле [130]:

$$S = \frac{6\varphi}{d_n} \cdot \frac{M^2}{M^3}. \quad (2.8)$$

Газосодержание (φ) рассчитывалось как [9]:

$$\varphi = \frac{\sqrt{Fr}}{1 + \sqrt{Fr}}, \text{ объемные доли,} \quad (2.9)$$

где $Fr = \frac{w_2^2}{gh}$ – критерий Фруда;

h – высота светлого слоя жидкости, м;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

w_2 – приведенная скорость газовой фазы (отношение объемной скорости газовой фазы (V_2 , м³/с) к площади сечения реактора (м²), м/с.

По экспериментальным данным [130] построена зависимость $\varphi = f(w_2)$ (рис.2.8).

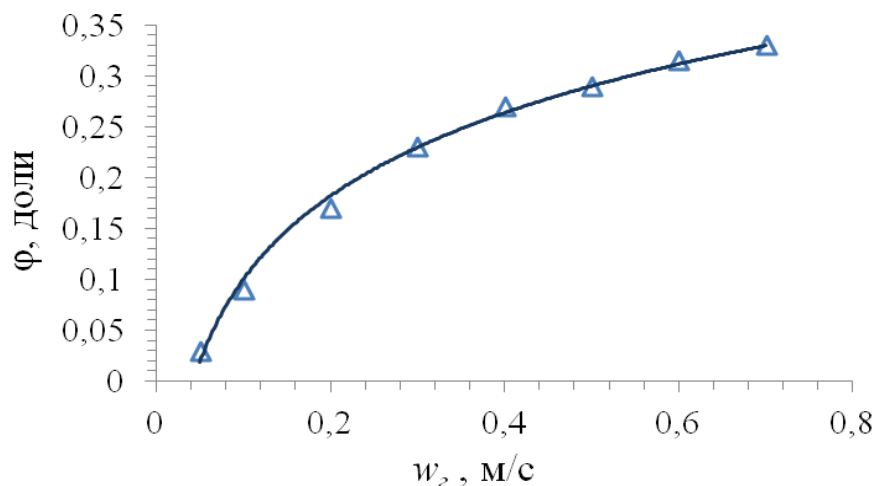


Рис. 2.8: Зависимость газосодержания φ от приведенной скорости газа w_2 .

Полученная нелинейная зависимость газосодержания от расхода газа, вероятно, связана с изменением объема всплывающих пузырьков по высоте барботажного слоя главным образом вследствие снижения гидростатического давления столба жидкости. Используя эту зависимость имелась возможность легко установить связь между объемным расходом газовой фазы и площадью межфазной поверхности.

Следует отметить, что на поверхность раздела фаз при барботаже существенное влияние оказывает присутствие поверхностно-активных веществ (ПАВ) и растворенных электролитов в газожидкостной системе [131].

При соблюдении условий пузырькового режима барботажа время контакта газовой фазы со слоем жидкости практически не зависит от объемного расхода газа. Данное утверждение справедливо исключительно при условии прохождения паров углеводородов через слой расплава в виде отдельно свободно всплывающих пузырьков. Исходя из этого, время пребывания углеводородного сырья в расплаве главным образом регулировалось, высотой слоя. В лабораторных экспериментах возможное значение времени контакта находится в интервале от 0,1 до 0,5 с, а удельной поверхности раздела фаз – от 50 до 1800 м²/м³.

2.5 Оценка химической и термической стабильности применяемых расплавов

Для оценки возможного взаимодействия хлоридных расплавов с исходным сырьем, продуктами и реагентами проведен соответствующий термодинамический анализ (таблица 2.2). Дана оценка возможных реакций хлоридов с Н₂, С, Н₂О и образующимся в ходе крекинга Н₂С. С кислородом воздуха, который применяется для регенерации расплава, хлориды металлов в исследуемых условиях не реагируют.

Из таблицы 2.2 видно, что большинство хлоридов термодинамически устойчивы при температурах 400...600 °С, что дает возможность широкого их применения в любых сочетаниях. Исключение составляют AlCl₃ и FeCl₃, которые не только реакционноспособные в данных условиях, но и также термически нестабильны, что ограничивает их применение. Возможность протекания реакций CuCl и ZnCl₂ с Н₂С можно рассматривать с положительной стороны – расплав удерживает нежелательный компонент продуктов деструктивной переработки.

Следует отметить, что в случае использования CuCl как компонента расплава возможно взаимодействие этой соли с кислородом в присутствии

воды с образованием основных хлоридов меди. При этом могут образовываться вещества различного состава: $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (хлороксид меди), CuClOH , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (гидроксид-хлориды меди) и другие.

Таблица 2.2

Термодинамическая оценка для хлоридных расплавов

Реакция	lgK _p при t, °C			Реакция	lgK _p при t, °C		
	400	500	600		400	500	600
$2\text{LiCl} + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{Li} + 2\text{HCl}$	-39,50	-33,18	-28,33	$\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$	-9,80	-8,65	-7,76
$2\text{LiCl} + 2\text{C} \rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2 + \text{Cl}_2$	-50,89	-43,33	-37,50	$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{CaS} + 2\text{HCl}$	-6,11	-4,57	-3,38
$\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{LiOH} + \text{HCl}$	-6,40	-5,63	-4,90	$2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{Al} + 6\text{HCl}$	-40,25	-32,72	-26,99
$2\text{LiCl} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S} + 2\text{HCl}$	-10,51	-8,59	-7,13	$4\text{AlCl}_3 + 3\text{C} \rightarrow \text{Al}_4\text{Cl}_3 + 6\text{Cl}_2$	-158,42	-134,17	-115,62
$2\text{NaCl} + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{Na} + 2\text{HCl}$	-38,82	-32,44	-27,55	$\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$	5,89	4,33	3,17
$2\text{NaCl} + 2\text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{C}_2 + \text{Cl}_2$	-55,88	-47,36	-40,79	$2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl}$	-2,69	-0,86	0,52
$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaOH} + \text{HCl}$	-10,40	-8,80	-7,55	$2\text{CuCl} + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{Cu} + 2\text{HCl}$	-0,35	0,17	0,51
$2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl}$	-16,35	-13,42	-11,17	$2\text{CuCl} + \text{C} \rightarrow \text{Cu}_2\text{C} + \text{Cl}_2$	-112,47	-97,16	-81,67
$2\text{KCl} + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{K} + 2\text{HCl}$	-42,47	-35,59	-30,30	$\text{CuCl}_2^* + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$	-7,21	-6,48	-5,92
$2\text{KCl} + 2\text{C} \rightarrow \text{K}_2\text{C}_2 + \text{Cl}_2$	-52,37	-45,62	-39,28	$2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{HCl}$	3,82	3,93	3,96
$\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KOH} + \text{HCl}$	-12,38	-10,55	-9,13	$\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Zn} + 2\text{HCl}$	-9,27	-7,10	-5,44
$2\text{KCl} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{K}_2\text{S} + 2\text{HCl}$	-19,76	-16,45	-13,92	$\text{ZnCl}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{ZnC}_2 + \text{Cl}_2$	-89,16	-71,93	-47,11
$\text{MgCl}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Mg} + 2\text{HCl}$	-26,22	-21,69	-18,22	$\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$	-7,72	-7,17	-6,79
$\text{MgCl}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{MgC}_2 + \text{Cl}_2$	-47,61	-40,27	-34,63	$\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{ZnS} + 2\text{HCl}$	2,07	2,40	2,64
$\text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$	-2,97	-2,75	-2,57	$2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{Fe} + 6\text{HCl}$	5,07	6,30	7,17
$\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{MgS} + 2\text{HCl}$	-3,60	-2,31	-1,32	$6\text{FeCl}_3 + 2\text{C} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{C} + 9\text{Cl}_2$	-124,02	-102,82	-86,67
$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Ca} + 2\text{HCl}$	-38,44	-32,38	-27,72	$\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$	-3,50	-3,76	-3,96
$\text{CaCl}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{Cl}_2$	-48,00	-40,58	-34,85	$2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl}$	14,99	13,87	12,88

* для Cu(I) характерно диспропорционирование $2\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$

При температурах процесса основные хлориды меди склонны к потере молекул воды. При этом наблюдается высокая вероятность реакций диспропорционирования $2\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ [10]. В целом CuCl может иметь

высокую реакционную способность в условиях исследуемого процесса, что ограничивает его применение в качестве компонента рабочего расплава.

Термодинамические данные по химической стабильности металлических расплавов олова и свинца представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Термодинамическая оценка для расплавов олова и свинца

Реакция	lgK _p при t, °C			Реакция	lgK _p при t, °C		
	400	500	600		400	500	600
$\text{Sn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$	33,88	28,05	23,57	$2\text{Pb} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}$	23,59	19,17	15,77
$\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{SnS}_2 + 2\text{H}_2$	2,08	1,12	0,39	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{PbS} + \text{H}_2$	3,76	2,98	2,39
$\text{Sn} + \text{C} \rightarrow \text{SnC}$	Карбиды Sn не образуются			$\text{Pb} + \text{C} \rightarrow \text{PbC}$	Карбиды Pb не образуются		
$\text{Sn} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{SnH}_4$	SnH ₄ разлагается при t ≥ 150°C			$\text{Pb} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{PbH}_4$	PbH ₄ крайне неустойчив		
$\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sn(OH)}_2 + \text{H}_2$	-2,58	-3,73	-4,67	$\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb(OH)}_2 + \text{H}_2$	-10,25	-10,91	-11,48
$\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,24	-0,35	0,32	$\text{PbO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$	4,52	4,23	4,06
$\text{SnO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Sn} + \text{CO}_2$	-3,20	-1,33	0,10	$2\text{PbO} + \text{C} \rightarrow 2\text{Pb} + \text{CO}_2$	7,09	7,55	7,90
$\text{SnS}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Sn} + \text{CS}_2$	-9,72	-7,09	-5,07	$2\text{PbS} + \text{C} \rightarrow 2\text{Pb} + \text{CS}_2$	-15,16	-11,94	-9,46

Расплавы олова и свинца являются относительно инертными компонентами в условиях проведения процесса. Высокая термодинамическая вероятность окисления металлов кислородом может стать серьезной проблемой при контакте расплава с воздухом, однако полная герметичность установки исключает такую вероятность. К тому же, возможно восстановление оксидов олова и свинца в присутствии образующегося кокса и водорода. Содержание воды в сырье является допустимым, т.к. она не взаимодействует с металлами. Олово и свинец в приведенных условиях не образуют карбиды и гидриды. Возможное взаимодействие расплава с H₂S, как и в случае с хлоридными расплавами, можно рассматривать с положительной стороны – расплав реагирует с H₂S, тем самым, уменьшая содержание серы в продуктах. При этом сульфиды олова и свинца не восстанавливаются углеродом, т.е. очистку расплава от серы можно проводить периодически или в отдельной зоне [134].

Главным отличием металлических расплавов от солевых с точки зрения химической стабильности является их высокая способность к окислению, что

делает невозможным выжигание коксообразных продуктов из реакционной зоны и использование образующегося при этом тепла для поддержания необходимой температуры в реакторе. Это является причиной отличия аппаратного оформления реакционного узла и появления дополнительных трудностей при использовании металлических расплавов.

Решающим фактором использования того или иного расплава является также его термическая стабильность (способность не испаряться при рабочих температурах 400...600 °С). Основной характеристикой термической стабильности является давление насыщенных паров (ДНП). Для металлических расплавов значение ДНП в рабочем диапазоне температур имеет значение близкое к 0, в отличие от хлоридных расплавов. При указанных температурах в жидком состоянии из приведенных в таблице 1.2 индивидуальных веществ находятся только CuCl и ZnCl₂. Их ДНП при 500 °С составляет <1 и 1264 Па соответственно. Для приведенных эвтектических смесей хлоридов, которые применяются в качестве рабочих расплавов, в литературе нет надежных данных об их ДНП в заданном диапазоне температур. В действительности же, важно знать не столько значение ДНП для расплава, как кинетику его испарения и потерь из реакционной аппаратуры. Для этого проведена серия экспериментов, в ходе которых фиксировалась потеря массы образца расплава во времени [135]. Навеска расплава (100 г) выдерживалась при температуре 600 °С в течение 3 часов. Потеря массы расплава фиксировалась как разница между массой расплава до и после нагревания (таблица 2.4).

Таблица 2.4

Экспериментальные данные по термической стабильности расплавов [135]

Состав расплава	Потеря массы, %	Состав расплава	Потеря массы, %
CuCl	0,23	KCl (0,69); ZnCl ₂ (0,31)	0,59
ZnCl ₂	2,46	MgCl ₂ (0,44); NaCl (0,56)	0,17
LiCl (0,57); KCl (0,43)	0,11	CuCl (0,87); CaCl ₂ (0,13)	1,98
NaCl (0,23); CuCl (0,77)	0,16	NaCl (0,51); AlCl ₃ (0,49)	34,63
CuCl (0,12); ZnCl ₂ (0,88)	1,37	NaCl (0,48); FeCl ₃ (0,52)	32,77
NaCl (0,62); ZnCl ₂ (0,38)	0,56	KCl (0,45); FeCl ₃ (0,55)	27,94

Относительно низкую термическую стабильность имеют расплавы, содержащие AlCl_3 и FeCl_3 . Следует отметить, что на практике рабочая температура разрабатываемого процесса составляет ~ 500 °С и для нормальной работы технологической установки потери расплава не должны превышать 1...2 % в сутки, поэтому можно применять достаточно большое количество расплавов.

2.6 Определение основных понятий и расчеты

Учитывая различные подходы [2-4, 136-138] в определении понятий глубины превращения сырья, степени превращения, селективности, выхода светлых фракций нефтепродуктов, скорости химической реакции и т.д. следует привести те формулировки, которые использованы в данной работе.

Глубина превращения сырья характеризуется долей превращенного сырья или степенью превращения. Применительно к углеводородным фракциям понятие, как правило, условное [4].

Степень превращения (x) (или степень конверсии) – отношение количества основного исходного вещества G_{np} , фактически превращенного в продукт, к общему его количеству $G_{исх}$ [3], т.е.:

$$x = \frac{G_{np}}{G_{исх}} \cdot 100, \% \quad (2.10)$$

Для углеводородных фракций – отношение количества продуктов с температурами кипения, отличными от пределов испарения исходного сырья к общему количеству сырья.

Селективность – доля (или процент) превращенного исходного реагента, израсходованная на образование данного продукта. Селективность можно определить как отношение количества полученного продукта к его теоретическому количеству, которое могло бы образоваться из превращенного реагента при отсутствии побочных реакций и потерь [136].

Выход светлых фракций – это отношение массы жидких продуктов с температурами кипения до 350 °С к массе сырья, выраженное в процентах. Рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{G_{св}}{G_{исх}} \cdot 100, \%, \quad (2.11)$$

где $G_{св}$ – сумма фракций н.к.-350 °С, кг;

$G_{исх}$ – масса исходного сырья, кг.

Объемная скорость подачи сырья (Q) – это скорость, с которой единица объема сырья поступает на единицу объема расплава [4]:

$$Q = \frac{V_{сырья}}{V_{распл}}, \quad \frac{M^3}{ч \cdot M^3} = ч^{-1}, \quad (2.12)$$

где $V_{сырья}$ – объем сырья (при нормальных условиях), проходящий через слой расплава за 1 час, м³/ч;

$V_{распл}$ – объем расплава, через который проходят пары сырья, м³.

Важным является тот факт, что при барботаже пузырьки паров сырья не распределяются по всему объему расплава, поэтому величина $m_{распл}$ не равна массе расплава в реакторе. При моделировании гидродинамических условий [130] установлено, что пузырьки распределяются в расплаве по высоте слоя в радиусе до $10 \cdot d_n$ от точки ввода сырья (d_n – диаметр всплывающих пузырьков). В расчетах массовой скорости подачи сырья использовалась масса объема расплава, в котором находились пузырьки паров сырья. В лабораторном реакторе (внутренний диаметр 32 мм) пузырьки сырья распределялись практически во всем объеме расплава.

Скорость химической реакции (r) – это изменение количества вещества в единицу времени в единице объема реакционного пространства [3, 136, 138] или изменение концентрации в единицу времени:

$$r = \frac{1}{V_{p.o.}} \cdot \frac{dn}{d\tau} = \frac{dc}{d\tau}, \quad \frac{моль}{м^3 \cdot с}, \quad (2.13)$$

где $V_{p.o.}$ – реакционный объем, (объем газовой фазы в расплаве), м³;

dn – изменение количества вещества, моль;

$d\tau$ – время химической реакции (время контакта), с;

dc – изменение концентрации исходного вещества, моль/м³.

Величина dc рассчитывалась как разница между концентрацией индивидуального углеводорода на входе и выходе из лабораторного реактора. Концентрация определялась хроматографическим анализом. Для углеводородных фракций – разница между концентрацией исходного сырья и той частью жидких продуктов, которая выкипает в пределах испарения исходного сырья [3,4].

Порядок реакции и константы скорости определялись графическим методом по классической методике с помощью уравнений формальной кинетики [138].

Значения энергии активации (E_a) и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса (k_0) определялись графически путем построения прямых линий на графиках в координатах $\ln k - 1/T$.

2.7 Воспроизводимость результатов и погрешность измерений

Для оценки качества экспериментальных исследований целесообразно провести анализ по воспроизводимости и погрешности полученных данных. Для этого была проведена серия из пяти параллельных экспериментов. Деструктивной переработке подвергалась сырая нефть при 500 °С и времени контакта 0,18 с в расплаве LiCl–KCl. Во всех пяти экспериментах значения управляющих параметров поддерживались на одном уровне. Сырая нефть была выбрана в качестве сырья как имеющая наиболее сложный состав. Расчет погрешности проводился по семи независимым конечным результатам, определенным методами качественного и количественного анализа по описанной выше методике (раздел 2.3): содержание метана в газообразных продуктах, выход газов, выход светлых фракций, содержание парафинов и ароматики в бензиновой фракции, ОЧИ бензиновой фракции и выход твердых продуктов. Оценка погрешности представлена как расчет стандартной ошибки [139].

Случайная погрешность при проведении экспериментальных исследований является основной составляющей полной погрешности и главным критерием воспроизводимости получаемых результатов. Расчет

проводился следующим образом. Средние значения полученных величин рассчитывали как среднее арифметическое:

$$X_{cp} = \sum_{i=1}^n X_i / n, \quad (2.14)$$

где X_i – значение величины, полученное по результатам экспериментов;
 n – количество экспериментов (5).

Затем рассчитывалась стандартная ошибка среднего значения величины как отношение ее среднеквадратического отклонения к \sqrt{n} :

$$\sigma_{cp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_{cp})^2}{n}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - X_{cp})^2}. \quad (2.15)$$

Дисперсия воспроизводимости опытов рассчитывалась как

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_{cp})^2}{n \cdot (n-1)}. \quad (2.16)$$

Систематическая погрешность характеризует точность измерительных приборов и инструментов, которые используются для измерения величины. Стандартная ошибка рассчитывалась как 1/3 от цены деления шкалы или через класс точности прибора:

$$\sigma_{сист} = \frac{1}{3} C = \frac{K \cdot X_{max}}{300\%}, \quad (2.17)$$

где C – цена деления шкалы;

K – класс точности прибора;

X_{max} – максимальное значение шкалы.

В условиях экспериментальных исследований систематическая погрешность не вносит заметного вклада с полную погрешность, что обуславливается относительно высокой точностью измерений.

Полная погрешность рассчитывалась как

$$\sigma_{полн} = \sqrt{\sigma_{сист}^2 + \sigma_{cp}^2} \quad (2.18)$$

или в процентном выражении

$$\delta = \frac{\sigma_{полн}}{X_{ср}} \cdot 100\% . \quad (2.19)$$

Данные экспериментов, используемых для расчета погрешности, а также результаты расчетов погрешности и показателей воспроизводимости представлены в таблице 2.5.

По полученным результатам можно сделать вывод, что погрешность измерений при воспроизводимости экспериментальных данных не превышает 3,9 %, а в большинстве случаев менее 2,0 %, что является вполне приемлемым показателем для экспериментальных исследований.

Таблица 2.5

Анализ воспроизводимости экспериментальных данных

Измеряемая величина	№ эксперимента					$X_{\text{ср}}$	$\sigma_{\text{ср}}$	s^2	$\sigma_{\text{сист}}$	$\sigma_{\text{полн}}$	$\delta, \%$
	1	2	3	4	5						
Выход CH_4 , % масс.	15,7	16,5	16,3	15,0	15,4	15,78	0,248	0,077	0,01	0,249	1,6
Выход газов, % масс.	4,0	3,7	4,2	4,5	3,6	4,0	0,147	0,027	0,05	0,155	3,9
Выход светлых фракций, % масс.	62,3	58,7	61,2	64,7	63,4	62,06	0,913	1,043	0,1	0,919	1,5
Содержание парафинов в бензиновой фракции, % масс.	19,4	20,1	19,7	18,6	19,9	19,54	0,234	0,069	0,01	0,235	1,2
Содержание ароматики в бензиновой фракции, % масс.	17,5	17,2	16,4	18,2	17,9	17,44	0,278	0,097	0,01	0,278	1,6
ОЧИ бензиновой фракции, пунктов	75	73	79	75	72	74,8	1,073	1,440	0,01	1,073	1,4
Выход твердых продуктов, % масс.	8,2	8,5	8,7	7,6	8,0	8,2	0,172	0,037	0,05	0,179	2,2

Выводы

1. Разработаны лабораторный реактор и установка для проведения процесса деструктивной переработки углеводородного сырья в неорганических расплавах.
2. Разработана методика проведения экспериментальных исследований на лабораторной установке.
3. Определены методы качественного и количественного анализа получаемых продуктов.
4. Определены основные положения в методике расчета времени контакта и поверхности раздела фаз при экспериментальных исследованиях на основе анализа гидродинамической обстановки в реакционной зоне.
5. Проведен анализ по воспроизводимости экспериментальных данных. Максимальная погрешность при воспроизводимости параллельных экспериментов не превышает 3,9 %.

РАЗДЕЛ 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

3.1 Управляющие параметры процесса деструктивной переработки мазута

3.1.1 Температура

Температура является одним из важнейших управляющих параметров при проведении химических превращений. Для максимального выхода жидких углеводородных фракций необходима температура, при которой достигается достаточная глубина превращения сырья, но, в то же время, обеспечивается умеренное образование газообразных и твердых продуктов. С учетом литературных данных (раздел 1.4, [140]) для экспериментальных исследований был выбран температурный интервал 400...600 °С.

В качестве расплава применялась легкоплавкая смесь солей NaCl–ZnCl₂ в мольном соотношении 0,62:0,38. Во всех экспериментах по изучению влияния температуры высота слоя расплава (h) и объемная скорость подачи сырья (Q) оставались неизменными и поддерживались равными $h = 40$ мм и $Q = 12,6$ ч⁻¹.

Результаты экспериментов по определению влияния температуры на выход и состав продуктов представлены в таблице 3.1.

На рис. 3.1-3.3 результаты таблицы 3.1 представлены графически.

Анализируя зависимость (рис. 3.1), на графике можно выделить две области: возрастания выхода светлых нефтепродуктов с 10,8 до 26,1 % в интервале 400...500 °С и снижения выхода данных продуктов с 26,1 до 22,0 % при повышении температуры до 600 °С.

Газойлевая фракция представляет собой смесь жидких углеводородов, выкипающих выше 350 °С. Выход газойлевой фракции стремительно снижается до 500 °С с 86,8 до 63,3 % и остается приблизительно на одном уровне до 600 °С. Содержание твердых продуктов и газов в продуктах реакции с ростом температуры возрастает по зависимости, близкой к линейной, и при 600 °С составляет 10,1 и 6,3 % соответственно.

Таблица 3.1

Влияние температуры на выход продуктов
деструктивной переработки мазута

$\tau = 0,18$ с; $Q = 12,6$ ч⁻¹; $h = 40$ мм; $d_n = 1,6$ мм.

Показатель	Температура, °С				
	400	450	500	550	600
Фракционный состав, % масс.					
Газы	0,7	2,2	4,2	5,7	6,3
Бензиновая фракция (н.к.-180°С)	3,2	7,6	12,0	10,3	10,1
Дизельная фракция (180-350°С)	7,6	10,3	14,1	12,8	11,9
Газойлевая фракция (>350°С)	86,8	76,4	63,3	62,5	61,6
Твердые продукты + потери	1,7	3,5	6,4	8,7	10,1
Сумма светлых фракций	10,8	17,9	26,1	23,1	22,0
Групповой состав бензиновой фракции, % масс.					
Парафины	22,7	20,9	17,4	14,1	12,8
Изопарафины	21,1	23,0	26,5	26,6	23,1
Ароматика	27,9	28,2	29,6	23,4	36,4
Нафтены	17,2	16,1	13,7	9,1	6,3
Олефины	3,0	5,5	8,4	11,8	17,2
Октановое число бензиновой фракции, пунктов					
ОЧМ	70	75	78	79	78
ОЧИ	78	82	86	87	87

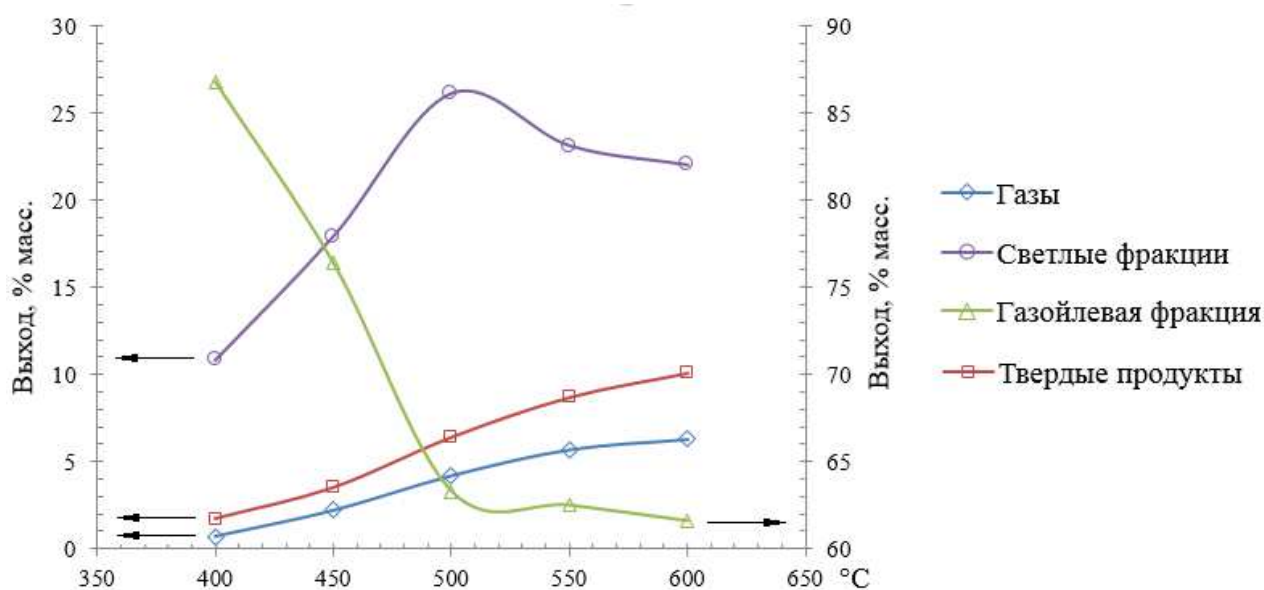


Рис. 3.1: Температурная зависимость выхода газов, светлых нефтепродуктов, газойлевой фракции и твердых продуктов.

Содержание светлых нефтепродуктов в исходном мазуте – 2,4 %.

Обобщая эти данные можно сделать следующий вывод. До ~ 500 °С выход светлых нефтепродуктов стремительно возрастает прямопропорционально увеличению глубины превращения мазута, главным образом, за счет снижения выхода газойлевой фракции. При $500\text{...}550$ °С преобладающими становятся реакции образования газов и твердых продуктов как из газойлевой фракции, так и частично из бензиновой и дизельной. При повышении температуры до 600 °С селективность резко смещается в сторону образования газов и твердых продуктов. При этом снижение выхода газойлевой фракции становится незначительным по сравнению с интервалом $400\text{...}500$ °С, а газы и твердые продукты, вероятно, образуются из углеводородов светлых фракций, что приводит к снижению их выхода.

Для обеспечения возможности окислительной регенерации расплава и организации работы реактора в автотермическом режиме в результате переработки сырья в расплаве должно находиться необходимое минимальное количество углеводородного остатка. При $400\text{...}450$ °С в лабораторном реакторе кроме твердых продуктов остается значительное количество газойлевой фракции, что приводит к явному избытку даже при кратковременной эксплуатации лабораторной установки. При 500 °С и выше газойлевая фракция в реакторе практически не обнаруживается, а оставшиеся углеводороды представлены твердыми продуктами. При этом заметно снижается их остаточное содержание в расплаве до $6,4$ %. Несмотря на низкое содержание остаточных жидких углеводородов в расплаве, при разработке конструкции промышленного реактора следует предусмотреть стадию отпарки жидких углеводородов водяным паром в отдельной зоне реактора или аппарате перед окислительной регенерацией расплава в зоне окисления для снижения потерь продуктов и во избежание перегрева расплава.

Получаемую в результате деструктивной переработки углеводородного сырья и, в частности, мазута бензиновую фракцию следует рассматривать как компонент товарного бензина. Одной из важнейших характеристик, определяющей эксплуатационные свойства бензинов, является групповой химический состав. При рассмотрении получаемой бензиновой фракции как

компонента моторного топлива (бензина), при анализе группового состава важнейшими характеристиками являются содержание ароматических углеводородов и олефинов. Содержание углеводородов этих двух групп ограничивается экологическими и эксплуатационными требованиями. Повышенное содержание ароматики является причиной образования токсических веществ и канцерогенов (в частности бензапирена) в выхлопных газах, а также нагара на деталях двигателя и выхлопной системы. Повышенное содержание олефинов сокращает сроки хранения товарного топлива и снижает его качество вследствие их высокой реакционной способности (полимеризация, осмоление и т.п.) [2-4].

Групповой химический состав бензиновой фракции, полученной при переработке мазута, в значительной степени зависит от температуры (рис. 3.2).

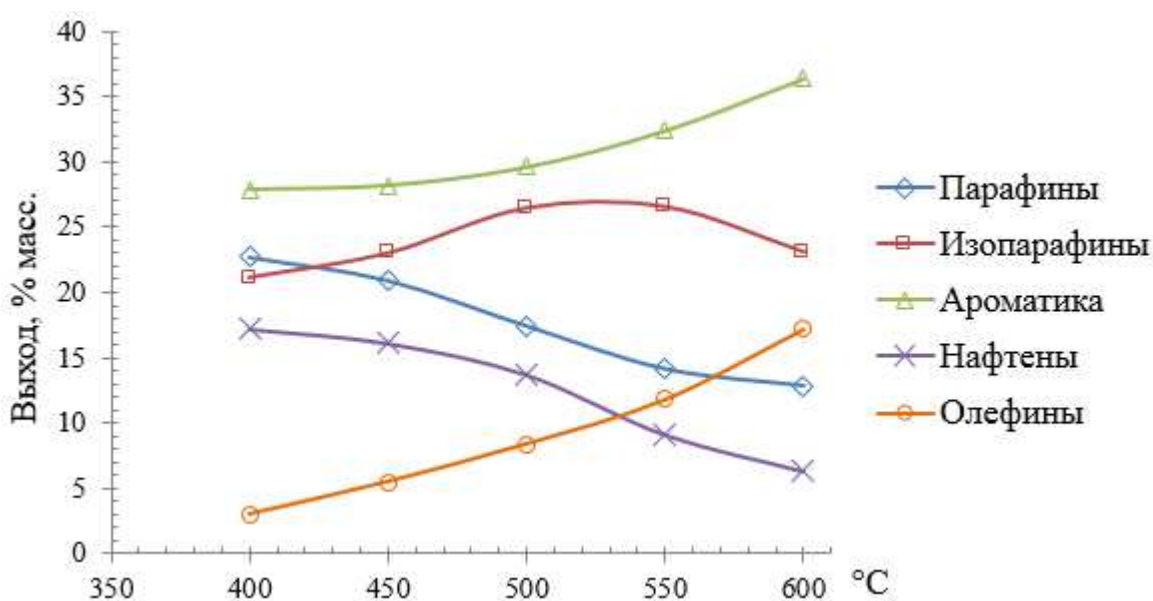


Рис. 3.2: Температурная зависимость группового состава бензиновой фракции.

Содержание парафинов в бензиновой фракции находится в обратнопропорциональной зависимости от температуры и линейно снижается с 22,7 % при 400 °C до 12,8 % при 600 °C. Выход олефинов имеет антибатную зависимость от выхода парафинов и в интервале 400...600 °C увеличивается с 3,0 до 17,2 %. Такую зависимость можно объяснить увеличением глубины превращения мазута с ростом температуры, в значительной степени за счет реакций распада алканов нормального строения.

Количество изопарафинов линейно возрастает до 500 °С с 21,1 до 26,5 %, а затем снижается после 550 °С до 23,1 % при 600 °С. Как и в случае с нефтью, это, возможно, связано с высокой изомеризирующей способностью расплава NaCl-ZnCl_2 при 500...550 °С. Возрастающая зависимость выхода ароматических углеводородов связана с интенсивной циклизацией углеводородов других групп, в частности нафтенов, в условиях процесса. Повышенное содержание ароматики (на 3,1...13,3 % больше, чем углеводородов других групп) связано с высоким ее содержанием в исходном мазуте. Зависимость выхода нафтенов аналогична зависимости выхода парафинов, но содержание нафтенов на 4,3...5,5 % ниже содержания парафинов в бензиновой фракции.

При рассмотрении получаемой бензиновой фракции как компонента моторного топлива (бензина), одним из важнейших свойств является октановое число. Октановые числа бензиновой фракции возрастают с повышением температуры в исследованном интервале и имеют максимальные значения 86...87 пунктов для ОЧИ и 78...79 пунктов для ОЧМ при 500...600 °С (рис. 3.3).

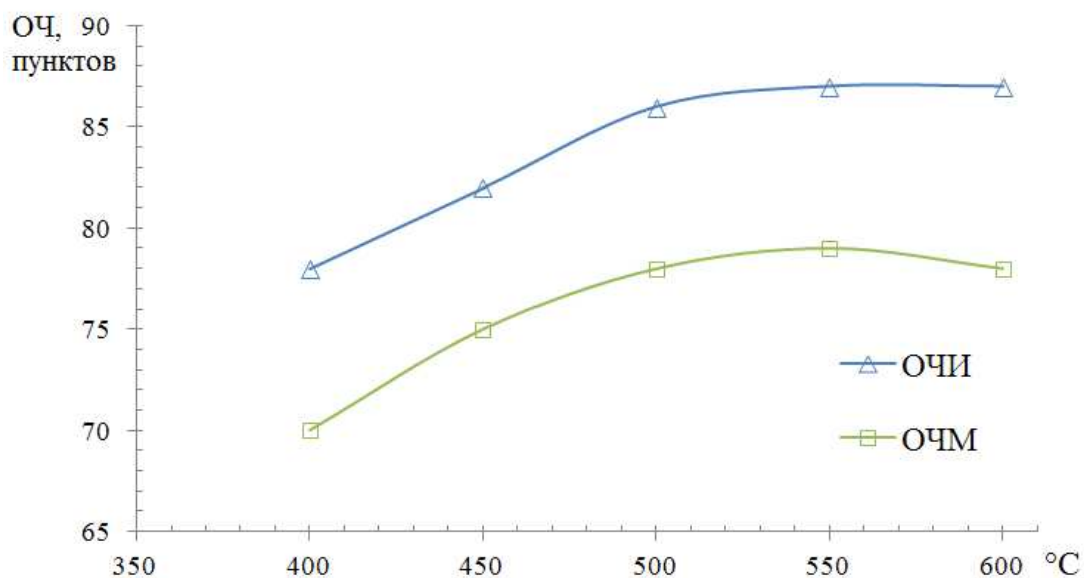


Рис. 3.3: Температурная зависимость октановых чисел бензиновой фракции.

В разрабатываемой технологии газы являются побочным продуктом деструктивной переработки углеводородного сырья. Состав газов, полученных при деструктивной переработке мазута в расплаве NaCl-ZnCl_2 в исследуемом

интервале температур 400...600 °С изменяется незначительно и соответствует следующему, % масс.: H_2 – 0,7...1,0; CH_4 – 8,1...12,4; C_2H_4 – 7,3...10,5; C_2H_6 – 8,6...11,1; C_3H_6 – 14,2...16,0; C_3H_8 – 8,8...11,0; $n\text{-C}_4\text{H}_8$ – 13,5...15,9; $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ – 4,3...5,4; $i\text{-C}_4\text{H}_8$ – 3,8...5,3; $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ – 16,8...19,7. Выход газов изменяется от 0,7 % при 400 °С до 6,3 % при 600 °С.

3.1.2 Высота слоя расплава и время контакта

Высота слоя расплава (h) является одним из немногих основных управляющих параметров. Основное значение этого параметра заключается в его связи со временем пребывания сырья в зоне реакции (временем контакта τ). При больших значениях h ($\gg 1$ м) заметное влияние может оказывать высокое гидростатическое давление столба расплава, которое является максимальным в точке ввода сырья и постепенно снижается по высоте реактора. Учитывая, что высота слоя расплава в лабораторном реакторе не превышает 100 мм, в данной работе такое влияние давления условно можно считать пренебрежимо малым. Также изменение параметра h при прочих неизменных условиях оказывает существенно влияние на газосодержание слоя расплава и, как следствие, на удельную площадь поверхности раздела фаз. Эта зависимость является обратной, и ниже рассмотрена более подробно.

Значение времени контакта является функцией от ряда параметров и свойств реакционной среды: $\tau = f(h, Q, d_n, \varphi, \sigma, \rho_{жс}, \rho_g)$. На рис. 3.4 представлена графическая зависимость τ от h для расплавов различного состава при постоянной объемной скорости подачи мазута $Q = 12,6 \text{ ч}^{-1}$.

Как видно из графика (рис. 3.4), зависимость $\tau - h$ имеет линейный характер независимо от состава расплава и при малых значениях h время контакта практически однозначно определяется этим параметром. При увеличении h заметное влияние на время контакта начинают оказывать другие параметры реакционной системы, главным образом плотность расплава ($\rho_{жс}$).

Линейная зависимость $\tau - h$ позволяет легко регулировать время контакта и поэтому величину h стоит рассматривать преимущественно как средство управления другим базовым параметром в технологических процессах – τ .

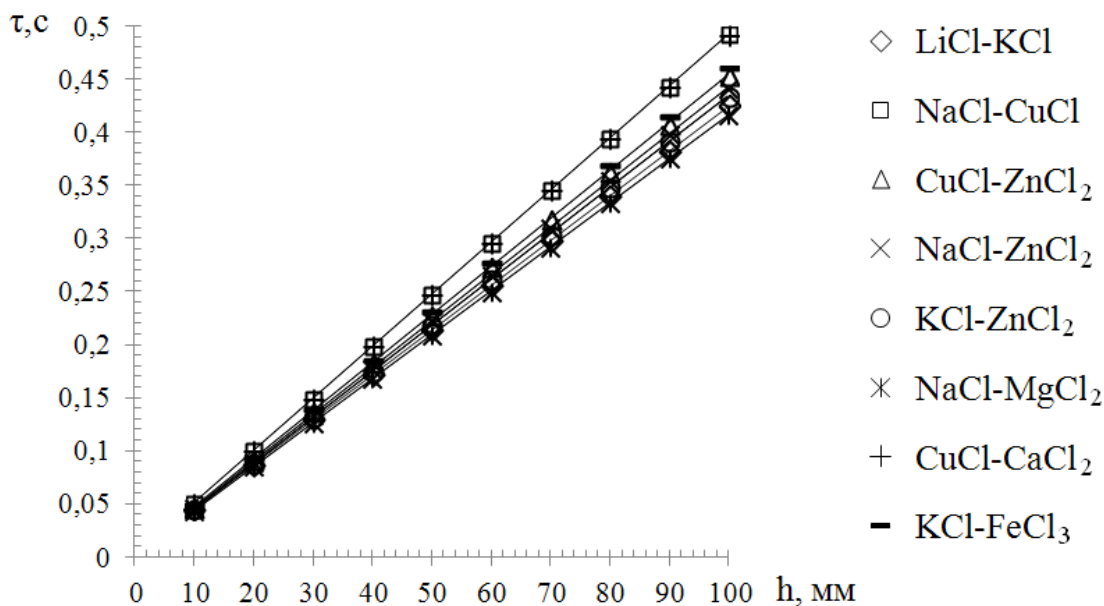


Рис. 3.4: Зависимость $\tau - h$ для различных расплавов.

Другим параметром, оказывающим влияние на τ (в меньшей степени по сравнению с h), является размер (диаметр) всплывающего пузырька углеводородных газов. Диаметр пузырька газов является функцией от ряда свойств расплава, газовой фазы и от диаметра отверстия на срезе трубки ввода сырья: $d_n = f(\sigma, \rho_{жс}, \rho_г, d_0)$. Диаметр трубки ввода сырья оказывает наибольшее влияние на d_n , а, следовательно, и на τ . Зависимость времени контакта от этого параметра в интервале $2 \leq d_0 \leq 6$ мм представлена на рис. 3.5.

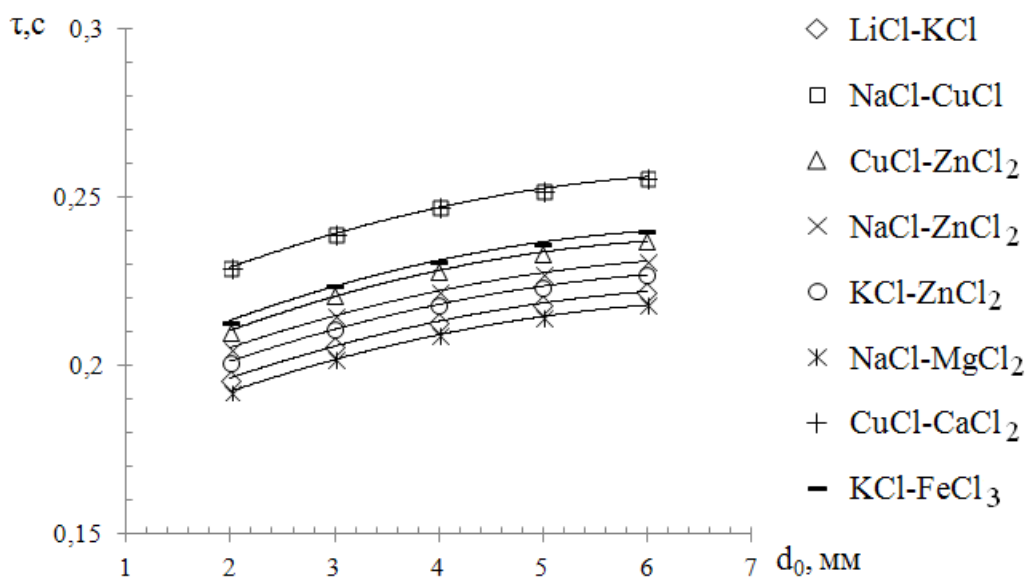


Рис. 3.5: Зависимость $\tau - d_0$ для различных расплавов.

При увеличении d_0 в данном интервале время контакта возрастает незначительно по сравнению с зависимостью $\tau - h$ практически независимо от состава расплава.

Влияние времени контакта на выход продуктов деструктивной переработки мазута в расплаве $KCl-ZnCl_2$ (мольное соотношение 0,69:0,31) при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и $Q = 12,6\text{ ч}^{-1}$ представлено на рис. 3.6.

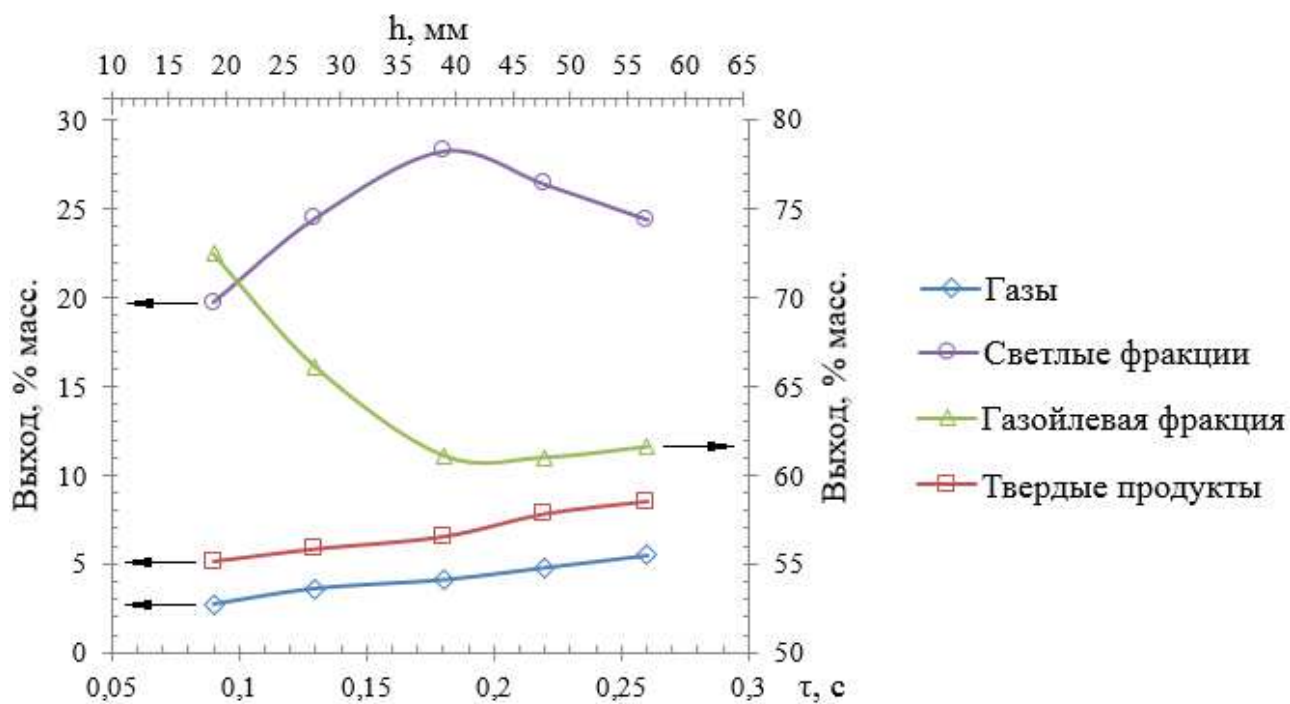


Рис. 3.6: Выход продуктов переработки мазута в зависимости от τ и h в расплаве $KCl-ZnCl_2$.

Время контакта сырья с расплавом существенно влияет на состав и выход продуктов. С увеличением времени контакта выход газов и твердых продуктов в интервале 0,09...0,27 с увеличивается линейно. При увеличении времени контакта в три раза выход газов увеличивается в 2,0 раза, а выход твердых продуктов – в 1,7 раза. Выход газойлевой фракции при увеличении времени контакта уменьшается со снижающейся скоростью и становится практически неизменным при $\tau > 0,2$ с. Кривая выхода светлых нефтепродуктов из мазута имеет максимум при 0,15...0,20 с.

Таким образом можно сделать вывод, что при $500\text{ }^\circ\text{C}$ для деструктивной переработки мазута оптимальным временем контакта является 0,15...0,20 с, при котором достигается максимальный выход целевых продуктов.

Обобщая данные о влиянии времени контакта на состав и выход продуктов можно сделать следующий вывод: в изученных условиях деструктивной переработки углеводородного сырья в расплавах увеличение времени контакта сырья с расплавом оказывает такое же влияние на состав и выход продуктов, как и повышение температуры процесса, т.е. результаты, полученные при высокой температуре и малом времени контакта, примерно аналогичны результатам, полученным при большем времени контакта, но при более низкой температуре. Справедливость такого утверждения, которое может быть рассмотрено только как приближенное, ограничивается температурными пределами исследуемого процесса 400...600 °С. Зависимости влияния времени контакта могут существенно отличаться для расплавов различного состава при прочих равных условиях.

Влияние времени контакта на степень превращения индивидуальных углеводородов в расплаве NaCl–ZnCl₂ при различных температурах рассмотрено ниже при изучении вопросов кинетики.

3.1.3 Скорость подачи сырья

В традиционных технологических процессах расход сырья (объемный, массовый, удельный или др.) является одним из важнейших управляющих параметров. Этот параметр является определяющим при расчете времени контакта, где применимо соотношение

$$\tau = \frac{V_p}{V_z}, \text{ с}, \quad (3.1)$$

где, V_p – объем реактора, м³;

V_z – объемный расход сырья, проходящего через реактор, м³/с.

Однако как указывалось выше (раздел 2.4), в случае с процессами в расплавах расчет времени контакта представляет довольно сложную задачу и соотношение (3.1) не выполняется. В барботажных системах, какой по сути является реактор с расплавом, расход сырья, главным образом, характеризует состояние газожидкостной смеси и, следовательно, гидродинамическую обстановку в реакторе. Более конкретно расход сырья определяет режим

барботажа в реакторе. При экспериментальных исследованиях на лабораторной установке сырье и расплав взаимодействовали в пузырьковом режиме барботажа. Для этого режима в различных расплавах получены зависимости времени контакта, высоты газожидкостной смеси, газосодержания и площади раздела фаз (рис. 3.7) от объемной скорости подачи мазута при постоянном $h = 50$ мм в лабораторном реакторе.

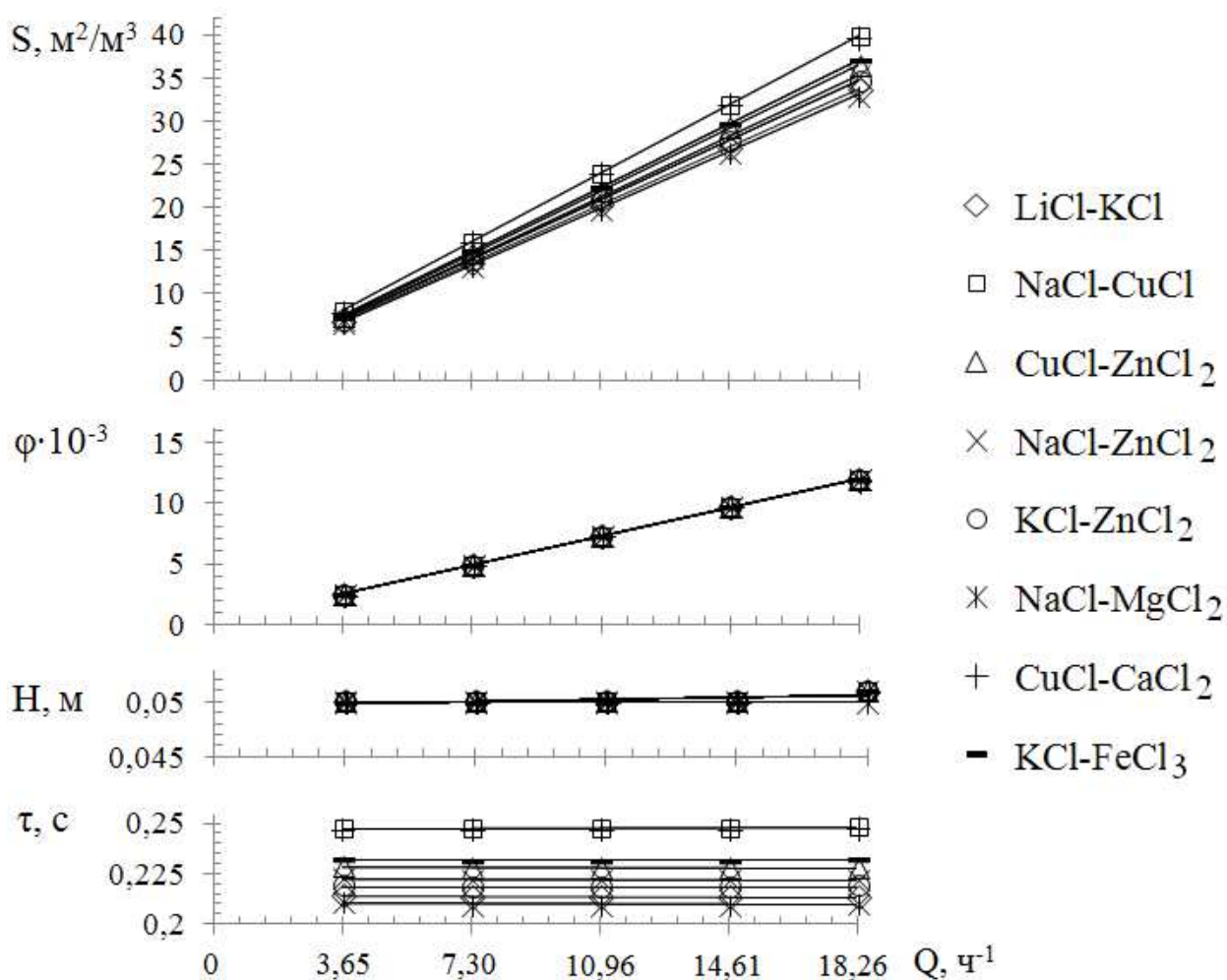


Рис. 3.7: Зависимость τ , H , ϕ , $S - Q$ для различных расплавов.

Изменение Q в исследуемых условиях не приводит к изменению τ . Абсолютные значения времени контакта для различных расплавов несколько отличаются, что обусловлено физико-химическими свойствами конкретного расплава. Увеличение Q также не оказывает заметного влияния на изменение высоты газожидкостной смеси в реакторе при малых расходах. Это связано с низким значением газосодержания ($\phi \sim 10^{-3}$). При увеличении расхода ϕ

возрастает по зависимости, близкой к линейной (в исследованном интервале $3,65 \leq Q \leq 18,26 \text{ ч}^{-1}$). С увеличением φ в соответствии с зависимостью (2.8) линейно возрастает и удельная площадь поверхности контакта фаз. Небольшие отличия в тангенсе угла наклона прямых $S = f(\varphi)$ обусловлены, как и в случае с τ , различием свойств расплавов.

Изменение скорости подачи сырья в условиях пузырькового режима барботажа в реакторе не оказывает заметного влияния на время контакта и находится в симбатной зависимости от газосодержания, и как следствие, от удельной площади поверхности контакта. Из этого вытекает важное следствие: при экспериментальных исследованиях с помощью скорости подачи сырья можно изменять удельную поверхность контакта при прочих неизменных управляющих параметрах. Данная возможность позволяет увеличивать значение удельной поверхности слоя расплава при постоянном его объеме, т.е. увеличивать удельную нагрузку на реактор.

3.1.4 Поверхность раздела фаз

Величина удельной поверхности раздела фаз (поверхности контакта) в исследуемых условиях зависит от многих факторов: $S = f(\rho_{жс}, \sigma, h, d_0, Q)$. В условиях работы лабораторной установки этот показатель регулировался, главным образом, высотой слоя расплава (h), объемной скоростью подачи сырья (Q) и диаметром трубки ввода сырья (d_0). При изучении этого параметра прежде всего следует отметить, что понятие удельной поверхности раздела фаз применяется к значению отношения расчетной площади поверхности раздела фаз расплава и паров углеводородов в единице объема расплава ($\text{м}^2/\text{м}^3$ или м^{-1}). Такое толкование этого понятия широко применяется при описании традиционных гетерогенных процессов, но является довольно абстрактным в условиях изучаемого процесса. Дело в том, что в газофазных каталитических процессах химические превращения идут, преимущественно, и, зачастую, исключительно, на поверхности катализатора, и скорость таких превращений прямопропорциональна площади этой поверхности. При этом площадь каталитической поверхности не зависит от расхода и способа подачи сырья в

реактор, а зависит лишь от удельной поверхности и количества катализатора в реакторе. Значение S в таком случае показывает площадь каталитической поверхности в 1 м^3 реактора или в 1 м^3 насыпного слоя катализатора. При постоянных τ и S превращается одинаковое количество сырья и образуются продукты в постоянном количестве и определенного состава. В условиях же изучаемого процесса расплав, который может выполнять функцию катализатора, занимает практически весь реакционный объем, а сырье находится в нем в виде дискретных объемов – всплывающих пузырьков. Объем пузырьков при барботаже условно можно считать постоянным. Время контакта при этом для каждого отдельного пузырька будет неизменным. Если увеличить расход сырья в 2 раза, то образуется в 2 раза больше пузырьков в том же объеме расплава, и соответственно значение S тоже увеличится в 2 раза. Естественно, время контакта сырья с расплавом при этом не изменится, а значит количество и состав продуктов останется прежним. То есть увеличение газосодержания слоя расплава в условиях пузырькового режима барботажа не может оказывать заметного влияние на ход химических превращений. Зато увеличение газосодержания позволяет повысить удельную производительность реактора. Газосодержание расплава может регулироваться параметрами Q и h . Зависимости $\varphi = f(Q)$ и $S = f(Q)$ рассмотрены выше (рис. 3.7). Зависимость $S = f(h)$ при $Q = 12,6 \text{ ч}^{-1}$ и $d_0 = 4 \text{ мм}$ представлена на рис. 3.8.

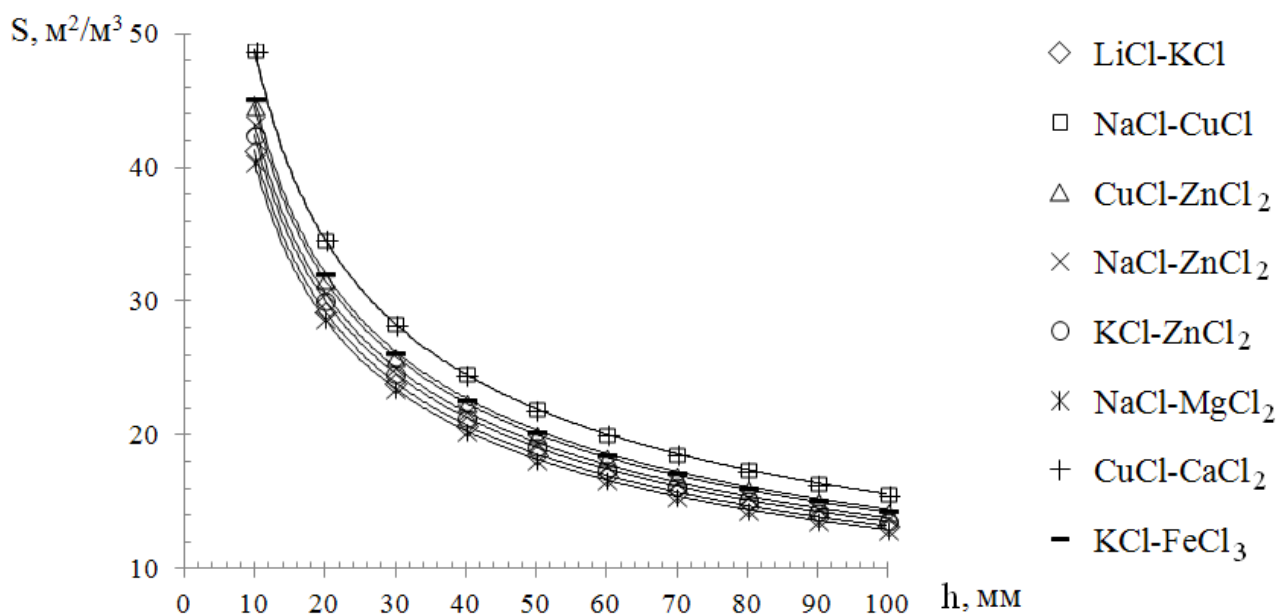


Рис. 3.8: Зависимость $S - h$ для различных расплавов.

Параметр S находится в обратнопропорциональной зависимости от h . Уменьшая высоту слоя расплава можно увеличить удельную площадь контакта, но при этом следует учитывать, что уменьшится время контакта в соответствии с линейной зависимостью (рис. 3.4).

Диаметр трубки ввода сырья является единственным параметром, с помощью которого можно изменять поверхность контакта при постоянном газосодержании. Зависимость $S = f(d_0)$ при $Q = 12,6 \text{ ч}^{-1}$ и $h = 50 \text{ мм}$ представлена на рис. 3.9.

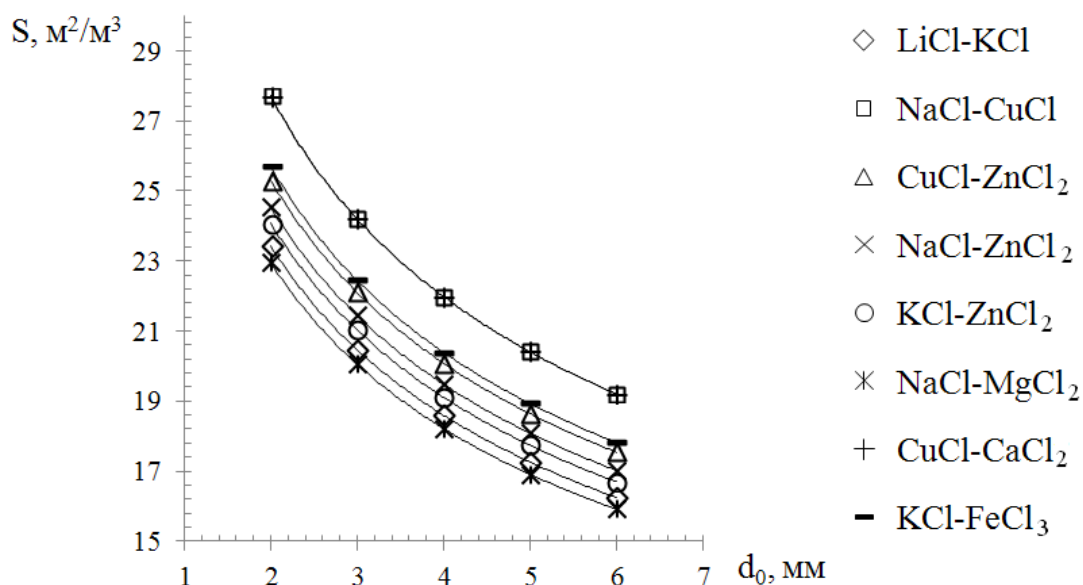


Рис. 3.9: Зависимость $S - d_0$ для различных расплавов.

Зависимость $S - d_0$ является обратнопропорциональной. Поверхность контакта в наибольшей степени зависит от диаметра трубки подачи сырья при небольших значениях d_0 . Необходимо также учесть, что при изменении d_0 изменяется и значение τ (рис. 3.5).

Параметр d_0 является управляющим параметром, который можно регулировать при работе реактора. Механизм действия этого параметра заключается в его связи с другим параметром – диаметром образующихся пузырьков паров углеводородов (d_n). Зависимость $d_0 - d_n$ является прямопропорциональной и описывается уравнением (2.7).

Анализируя имеющиеся зависимости $S = f(h, Q, d_n)$ можно сделать вывод, что изменение поверхности контакта с помощью параметров h и Q приводит к

изменению удельной производительности реактора за счет изменения газосодержания слоя расплава. В этом случае при постоянном τ состав и выход продуктов реакции остается постоянным. Изменение величины S за счет изменения d_n не оказывает влияния на производительность реактора, но приводит к изменению в химических превращениях, и, следовательно, оказывает влияние на состав и выход получаемых продуктов.

Применив этот вывод к формуле (2.8) имеем: производительность реактора пропорциональна ϕ , а скорость и полнота химических превращений – величине $6/d_n$. Параметр $6/d_n$ является величиной, характеризующей влияние поверхности контакта на скорость химических превращений. Это становится очевидным, учитывая физический смысл $6/d_n$ – отношение площади поверхности пузырька к его объему. Это отношение характеризует интенсивность тепло- и массообмена и возможного каталитического взаимодействия между сырьем и расплавом. Параметр $6/d_n$ следует учесть при изучении кинетики процесса и включить в математическую модель для описания скорости химических превращений.

Важно иметь в виду, что все вышеперечисленные утверждения применимы при взаимодействии сырья с расплавом исключительно в пузырьковом режиме барботажа.

3.1.5 Химический состав расплава

Химический состав расплава следует рассматривать как один из основных управляющих параметров наряду с температурой и временем контакта [141]. В рамках данной работы влияние состава расплава изучалось на бинарных эвтектических смесях хлоридов металлов (согласно данным таблицы 1.2): LiCl–KCl, NaCl–CuCl, CuCl–ZnCl₂, NaCl–ZnCl₂, KCl–ZnCl₂, NaCl–MgCl₂, CuCl–CaCl₂, KCl–FeCl₃. Исследования проводились при оптимальных температуре и времени контакта – 500 ± 5 °C и $0,18 \pm 0,02$ с.

Результаты экспериментальных исследований по переработке мазута в различных расплавах представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Влияние состава расплава на выход продуктов деструктивной переработки мазута

$t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 0,15\dots 0,20\text{ с}$; $h = 40\text{ мм}$; $d_n = 1,6\text{ мм}$; $Q = 12,6\text{ ч}^{-1}$

Показатель	Расплав							
	LiCl- KCl	NaCl- CuCl	CuCl- ZnCl ₂	NaCl- ZnCl ₂	KCl- ZnCl ₂	NaCl- MgCl ₂	CuCl- CaCl ₂	KCl- FeCl ₃
Фракционный состав, % масс.								
Газы	3,9	3,6	4,5	4,2	4,1	4,6	3,8	6,9
Бензиновая фракция (н.к.-180 $^{\circ}\text{C}$)	9,3	10,4	14,2	12,0	13,8	8,9	11,2	13,5
Дизельная фракция (180-350 $^{\circ}\text{C}$)	10,2	12,7	15,2	14,1	14,5	10,1	12,3	15,2
Газойлевая фракция (>350 $^{\circ}\text{C}$)	67,8	64,8	57,7	63,3	61,1	67,3	63,9	51,6
Твердые продукты + потери	8,8	8,5	8,4	6,4	6,5	9,1	8,8	12,8
Сумма светлых фракций	19,5	23,1	29,4	26,1	28,3	19,0	23,5	28,7
Групповой состав бензиновой фракции, % масс.								
Парафины	19,6	14,9	14,2	16,8	17,4	20,1	15,3	11,4
Изопарафины	23,1	24,0	28,4	27,2	26,5	24,2	26,6	32,7
Ароматика	32,9	36,7	28,9	30,3	29,6	29,0	33,8	30,2
Нафтены	10,4	12,4	15,3	13,5	13,7	11,9	12,3	9,3
Олефины	9,7	10,3	11,7	8,9	8,4	9,7	9,9	12,8
Октановое число бензиновой фракции, пунктов								
ОЧМ	70	74	84	78	80	69	74	86
ОЧИ	77	81	89	86	88	75	82	90

Анализируя данные таблицы 3.2 можно сделать общий вывод, что состав расплава при прочих равных условиях оказывает влияние как на количественный, так и на качественный состав продуктов. Происходит перераспределение выхода газов, жидких и твердых продуктов, меняется соотношение отдельных углеводородных фракций. Значительно меняется групповой химический состав бензиновой фракции, что выражается, главным образом, в значениях октановых чисел.

На рис. 3.10 представлено графическое сравнение выхода бензиновой и дизельной фракций по данным таблицы 3.2.

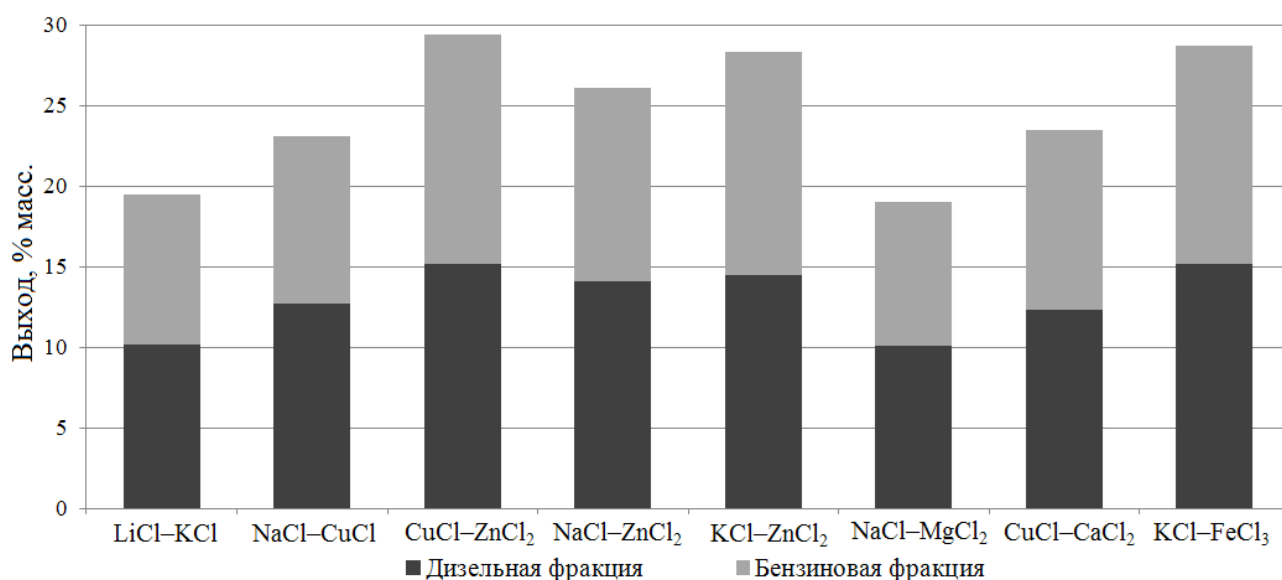


Рис. 3.10: Выход светлых фракций нефтепродуктов, полученных при переработки мазута в различных расплавах.

Выход бензиновой фракции, в зависимости от состава расплава составляет 8,9...14,2 %, дизельной – 10,1...15,2 %. Суммарный выход светлых нефтепродуктов увеличивается на величину от 16,6 % (NaCl-MgCl₂) до 27,0 % (CuCl-ZnCl₂). Соотношение бензиновой фракции к дизельной изменяется от 0,82 в NaCl- CuCl до 0,95 в KCl-ZnCl₂.

Твердые продукты образуются в количестве 6,4...12,8 %. Выход газойлевой фракции изменяется от 51,6 % в KCl-FeCl₃ до 67,8 % в LiCl-KCl.

Графическая зависимость октановых чисел получаемой бензиновой фракции от состава расплава представлена на рис. 3.11.

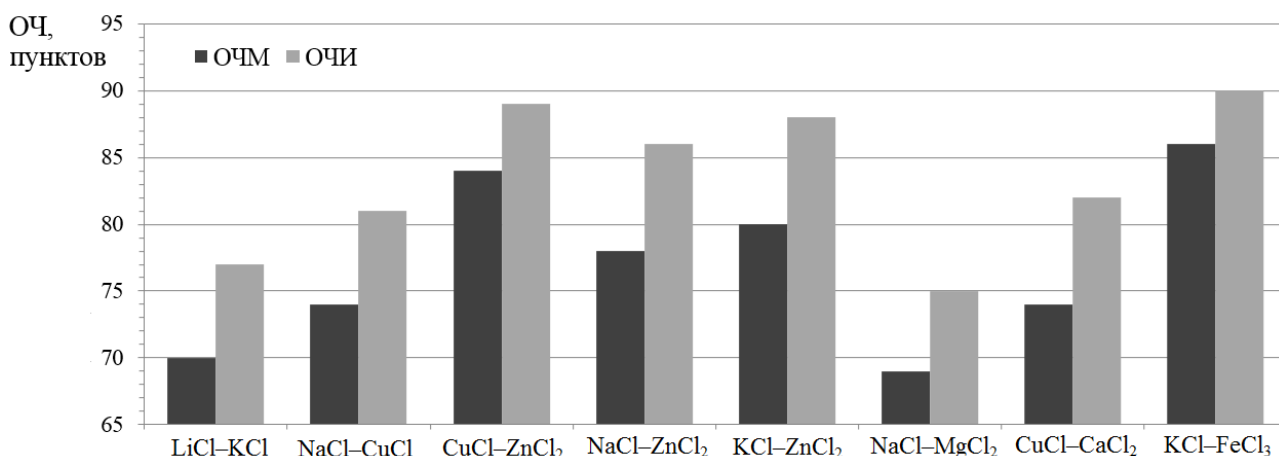


Рис. 3.11: Октановые числа бензиновой фракции, полученной в различных расплавах.

Октановые числа получаемой бензиновой фракции составляют 69...86 пунктов для ОЧМ и 75...90 пунктов для ОЧИ. Наиболее высокие значения ОЧИ, как и при переработке нефти, получены в расплавах CuCl-ZnCl_2 (89 пунктов), NaCl-ZnCl_2 (86 пунктов), KCl-ZnCl_2 (88 пунктов) и KCl-FeCl_3 (90 пунктов).

Анализируя изложенный материал, можно сделать вывод, что наиболее эффективными расплавами в условиях разрабатываемого процесса являются расплавы, содержащие кислоту Льюиса – ZnCl_2 или FeCl_3 .

Высокая способность ZnCl_2 и FeCl_3 к комплексообразованию при взаимодействии с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов еще более повышает эффективность расплавов. Это хорошо согласуется с теоретическими представлениями о возможном механизме протекания деструктивных превращений углеводородов в таких расплавах (раздел 1.5). Хлорид железа в условиях процесса является довольно нестабильным, что значительно усложняет его применение. В расплаве KCl-FeCl_3 при переработке мазута получен высокий выход светлых нефтепродуктов. Но также в этом расплаве заметно увеличивается и выход газов и твердых продуктов, которые не являются целевыми. Бензиновая фракция имеет довольно высокие показатели по октановым числам, но и содержит достаточно много нежелательной ароматики и олефинов. Учитывая, что отдельные показатели в других расплавах не уступают, а в некоторых случаях и превосходят KCl-FeCl_3 ,

данный расплав в целом не рекомендуется использовать при практической реализации процесса. С этой целью лучше применять расплавы на основе хлорида цинка – $(\text{Cu,Na,K})\text{Cl}-\text{ZnCl}_2$. В данных расплавах, в особенности $\text{CuCl}-\text{ZnCl}_2$, при рекомендуемых температуре и времени контакта ~ 500 °С и 0,15...0,20 с получены лучшие значения выхода светлых нефтепродуктов при переработке мазута с высокими показателями качества бензиновой фракции. Однако следует учесть, что применение расплава $\text{CuCl}-\text{ZnCl}_2$ (как и других расплавов, содержащих CuCl) в условиях его окислительной регенерации весьма ограничено (подробнее в разделах 2.5 и 3.4) и для проведения совместных процессов переработки сырья и окислительной регенерации расплава в одном аппарате целесообразнее использовать расплав $\text{KCl}-\text{ZnCl}_2$ или $\text{NaCl}-\text{ZnCl}_2$ несмотря на то, что выходы и качество целевых продуктов в данных расплавах в некоторой степени уступает соответствующим показателям в расплаве $\text{CuCl}-\text{ZnCl}_2$.

Подводя итоги изучения деструктивных превращений мазута в неорганических расплавах целесообразно сравнить полученные результаты с имеющимися в литературе данными по термическим (висбрекинг и термический крекинг) и каталитическим (каталитический крекинг) процессам переработки мазута [2-4]. Выход бензиновой фракции (н.к.-180 °С) до 14,5 % и дизельной (180-350 °С) до 15 % находится приблизительно на одном уровне с показателями термических процессов. В каталитическом крекинге выход бензиновой фракции значительно выше и может достигать 50 % и более. Однако качество получаемой бензиновой фракции (до 32,7 % изопарафинов, до 12,8 % олефинов, ОЧМ до 86 пунктов и ОЧИ – до 90) значительно превосходит качество бензинов термических процессов (низкое содержание изопарафинов, до 40 % олефинов, ОЧМ 60...65 пунктов и ОЧИ – 70...75) и сопоставимо с показателями каталитического крекинга (до 35 % изопарафинов, до 12 % олефинов, ОЧМ 80...95 пунктов и ОЧИ – 87...97). Учитывая технологическую сложность каталитического крекинга, разрабатываемый процесс деструктивной переработки мазута в неорганических расплавах может быть эффективно использован для интенсификации существующих термических процессов.

3.2 Деструктивная переработка других видов сырья

3.2.1 Сырая нефть

Использование в качестве сырья сырой нефти в процессе деструктивной переработки углеводородов в расплаве дает возможность более полно изучить особенности разрабатываемого процесса. Во-первых, нефть имеет более сложный химический состав по сравнению с мазутом. Это дает возможность установить влияние легких фракций углеводородов, содержащихся в сырой нефти, на превращения тяжелых остаточных фракций. Во-вторых, нефть имеет меньшую плотность, чем мазут (0,878 и 0,947 г/мл соответственно). Это дает возможность моделировать поведение «легких» мазутов в условиях процесса.

При изучении влияния температуры в качестве расплава применялись легкоплавкая смесь металлов Pb–Sn (в массовом соотношении 6,5:1) и смеси хлоридов металлов LiCl–KCl и NaCl–ZnCl₂ (в мольном соотношении 0,57:0,43 и 0,62:0,38 соответственно). Применение расплавов различного состава дает возможность получить обобщенные температурные зависимости и характерные закономерности независимо от возможной каталитической активности расплава и некоторых других управляющих параметров, обусловленных физико-химическими свойствами расплава.

Результаты экспериментов по определению влияния температуры на выход продуктов представлены в таблице 3.3.

Графическая интерпретация результатов более наглядно отображает отдельные температурные зависимости на соответствующих графиках (рис. 3.12-3.14).

На графике (рис. 3.12) показана зависимость выхода газов, светлых фракций, газойлевой фракции и твердых продуктов в расплавах Pb–Sn, LiCl–KCl и NaCl–ZnCl₂ в интервале температур 400...600 °С. Зависимость выхода газов и твердых продуктов от температуры незначительно зависит от состава расплава и в общем виде близка к линейной. В исследуемом интервале температур в солевых расплавах газы и твердые продукты образуются в большем количестве, что связано с более глубоким превращением сырья.

Таблица 3.3

Влияние температуры на выход продуктов деструктивной
переработки сырой нефти в различных расплавах

$\tau = 0,15 \dots 0,18$ с; $Q = 2,4$ ч⁻¹; $h = 40$ мм; $d_n = 1,6$ мм.

Расплав	Показатель	Температура, °С				
		400	450	500	550	600
Pb–Sn	Фракционный состав, % масс.					
	Газы	0,8	2,7	3,5	4,2	4,9
	Бензиновая фракция (н.к.-180°С)	15,5	19,1	19,2	19,4	20,0
	Дизельная фракция (180-350°С)	33,8	36,0	40,2	40,6	36,5
	Газойлевая фракция (>350°С)	47,8	38,0	27,5	24,7	24,5
	Твердые продукты + потери	2,1	4,2	8,7	11,1	14,1
	Сумма светлых фракций	49,3	55,1	59,4	60,0	56,5
	Групповой состав бензиновой фракции, % масс.					
	Парафины	22,1	23,3	22,7	22,3	19,0
	Изопарафины	28,0	25,8	25,6	24,3	21,5
	Ароматика	14,4	14,7	16,9	19,9	23,0
	Нафтены	23,1	22,4	21,1	19,9	18,3
	Олефины	2,8	8,0	9,2	10,9	12,7
	Октановое число бензиновой фракции, пунктов					
	ОЧМ	67	66	66	67	68
ОЧИ	72	72	71	71	74	
LiCl– KCl	Фракционный состав, % масс.					
	Газы	1,2	2,5	4,0	5,7	7,4
	Бензиновая фракция (н.к.-180°С)	16,3	19,7	20,6	20,1	20,3
	Дизельная фракция (180-350°С)	35,5	38,2	41,7	40,4	39,8
	Газойлевая фракция (>350°С)	44,2	34,4	25,5	21,5	14,9
	Твердые продукты + потери	2,8	5,2	8,2	12,3	17,6
	Сумма светлых фракций	51,8	57,9	62,3	60,5	60,1
	Групповой состав бензиновой фракции, % масс.					
	Парафины	20,6	22,0	19,4	18,2	17,4
	Изопарафины	28,8	28,2	27,1	25,5	23,6
	Ароматика	13,8	15,2	17,5	20,7	24,4
	Нафтены	22,5	19,8	20,3	19,7	18,7
	Олефины	3,5	8,8	10,4	11,6	13,0
	Октановое число бензиновой фракции, пунктов					
	ОЧМ	67	67	68	69	68
ОЧИ	73	74	75	76	75	

Продолжение таблицы 3.3

Расплав	Показатель	Температура, °С				
		400	450	500	550	600
NaCl– ZnCl ₂	Фракционный состав, % масс.					
	Газы	2,0	3,5	4,2	5,4	6,8
	Бензиновая фракция (н.к.-180°С)	18,5	21,9	23,3	21,3	21,4
	Дизельная фракция (180-350°С)	35,7	40,2	45,7	44,7	42,7
	Газойлевая фракция (>350°С)	41,0	28,9	18,6	16,6	13,3
	Твердые продукты + потери	2,8	5,5	8,2	12,0	15,8
	Сумма светлых фракций	54,2	62,1	69,0	66,0	64,1
	Групповой состав бензиновой фракции, % масс.					
	Парафины	21,7	21,1	17,8	15,8	14,7
	Изопарафины	29,3	29,7	31,2	31,7	29,7
	Ароматика	15,9	15,5	16,4	17,4	19,9
	Нафтены	22,7	20,8	21,1	20,9	20,7
	Олефины	4,2	10,4	12,7	13,8	14,6
	Октановое число бензиновой фракции, пунктов					
	ОЧМ	72	78	80	82	84
	ОЧИ	78	85	88	89	90

Количество таких побочных продуктов обусловлено термодинамической вероятностью и скоростью их образования, а сами газы и твердые продукты являются неотъемлемыми составляющими продуктов деструктивной переработки углеводородов. При повышении температуры от 400 °С до 600 °С суммарный выход газов и твердых продуктов увеличивается с 2,9 % в Pb–Sn до 25,0 % в LiCl–KCl.

С ростом температуры от 400 до 500 °С наблюдается стремительное увеличение выхода светлых углеводородов. При увеличении температуры до 550 °С выход светлых фракций остается на прежнем уровне (60,0 % в Pb–Sn) или незначительно снижается (в LiCl–KCl на 1,8 % и в NaCl–ZnCl₂ на 3,0 %). При дальнейшем увеличении температуры до 600 °С выход светлых нефтепродуктов снижается независимо от состава расплава. Максимальный выход светлых нефтепродуктов наблюдается при 500 °С в расплаве NaCl–ZnCl₂ и составляет 69,0 %. Наличие экстремума в области 500 °С можно объяснить по аналогии с процессом деструктивной переработки мазута: при более низких температурах не достигается достаточная глубина превращения сырья, а при более высоких – селективность превращений смещается в сторону образования

газообразных и твердых продуктов при незначительном снижении выхода газойлевой фракции.

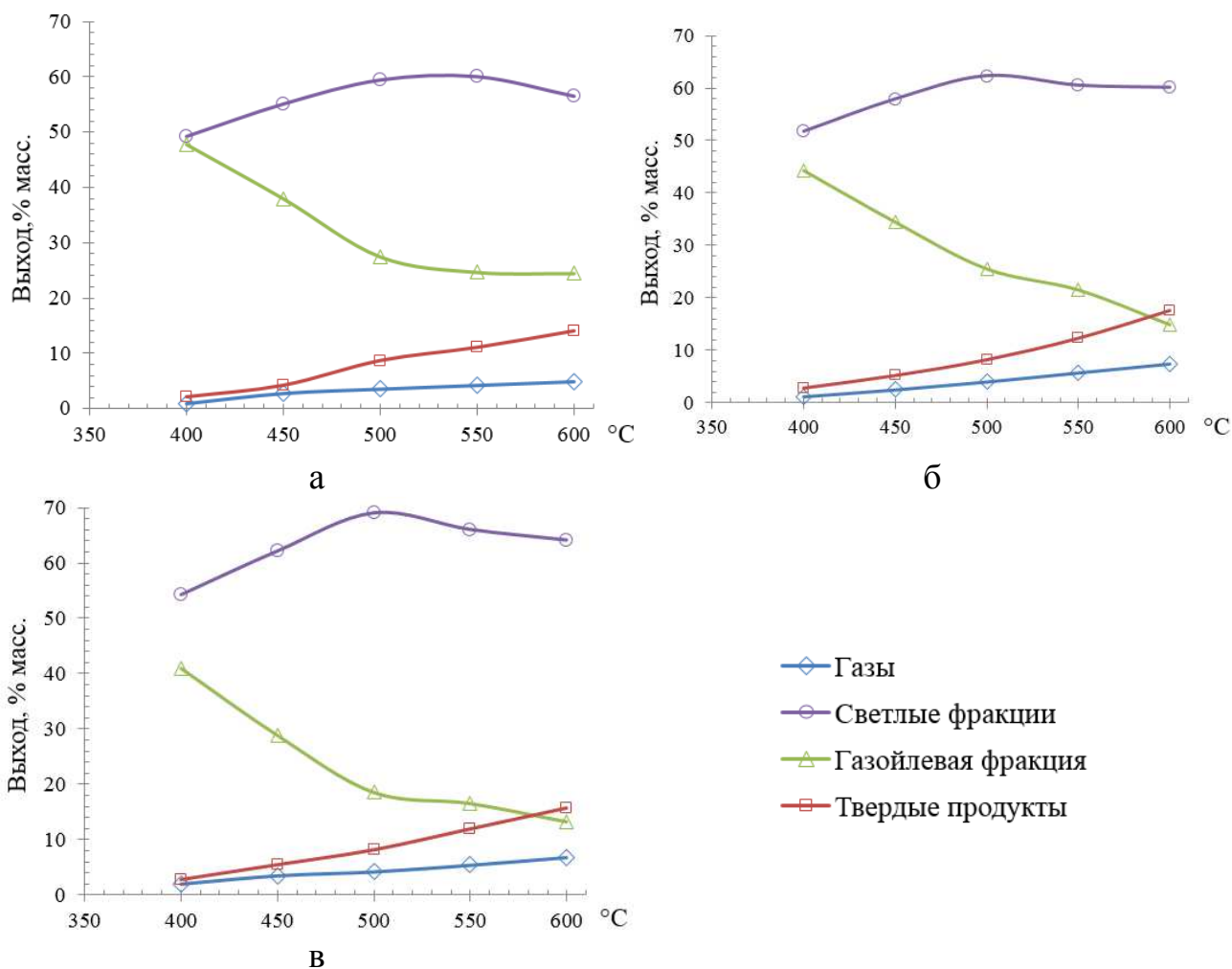


Рис. 3.12: Температурная зависимость выхода газов, светлых фракций, газойлевой фракции и твердых продуктов в расплаве Pb-Sn (а), LiCl-KCl (б), NaCl-ZnCl₂ (в).

Содержание светлых нефтепродуктов в исходной нефти – 46,9 %, мазута – 52,1 %.

Количество образующейся газойлевой фракции при переработке нефти зависит как от состава расплава, так и, главным образом, от температуры. В интервале 400...500 °C независимо от состава расплава выход газойлевой фракции резко снижается. В интервале 500...600 °C в общем случае кривые имеют более пологий наклон, но состав расплава оказывает уже значительно большее влияние. Так, при 400 °C разница в выходе газойлевой фракции в расплавах Pb-Sn и NaCl-ZnCl₂ составляет 6,8 %, при 500 °C – 8,9 %, а при 600 °C – уже 11,2 %.

Результаты влияния температуры переработки сырой нефти на групповой состав бензиновой фракции графически представлены на рис. 3.13.

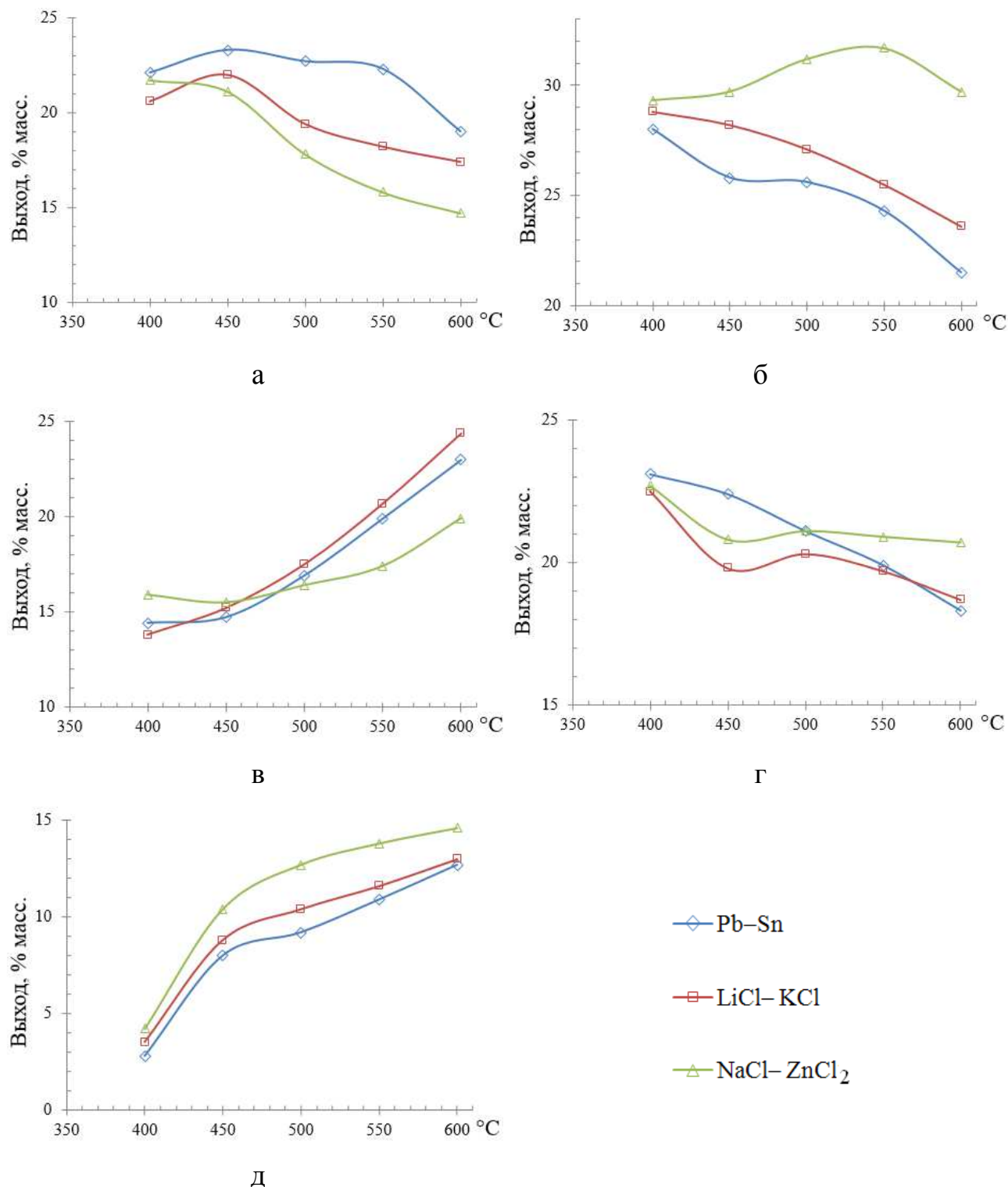


Рис. 3.13: Температурная зависимость содержания парафинов (а), изопарафинов (б), ароматики (в), нафтенов (г) и олефинов (д) в бензиновой фракции.

Содержание парафинов в прямогонном бензине – 21,0 %, изопарафинов – 29,2 %, ароматики – 15,8 %, нафтенов – 23,2 %. Олефины в прямогонном бензине не обнаружены.

Полученные графические зависимости (рис. 3.13) имеют довольно сложный характер. Кроме температуры на групповой состав бензиновой фракции существенное влияние оказывает состав расплава. Обобщенно, при повышении температуры содержание парафинов и нафтенов уменьшается, а ароматики и олефинов – увеличивается. Содержание изопарафинов с ростом температуры снижается в расплавах Pb–Sn и LiCl–KCl и увеличивается в расплаве NaCl–ZnCl₂, проходя через максимум (31,7 %) в точке 550 °С. Такое различие можно объяснить изомеризирующей способностью последнего расплава за счет присутствия в нем комплексообразователя ZnCl₂. Но при 600 °С содержание изопарафинов снижается, как и в случаях с использованием Pb–Sn и LiCl–KCl, вероятно, за счет увеличения скорости реакций циклизации и крекинга с образованием олефинов. В интервале 400...600 °С содержание изопарафинов в бензиновой фракции выше, чем в прямогонном бензине для расплава NaCl–ZnCl₂, и снижается по зависимости, близкой к линейной, для Pb–Sn и LiCl–KCl. Повышение выхода парафинов в расплавах Pb–Sn и LiCl–KCl до 450 °С можно связать с распадом высокомолекулярных углеводородов тяжелых фракций. Для Pb–Sn количество парафинов превышает их содержание в прямогонном бензине до 570 °С. Независимо от состава расплава выше 450 °С содержание парафинов в бензиновой фракции снижается в последовательности Pb–Sn < LiCl–KCl < NaCl–ZnCl₂ и достигает минимального значения 14,7 % при 600 °С. Понижение содержания ароматики (в зависимости от расплава до 2,0 %) до 460...480 °С, вероятно, связано с гидрированием ароматических ядер при относительно низких температурах. При повышении температуры содержание ароматики умеренно возрастает для NaCl–ZnCl₂ до 19,9 % при 600 °С и более резко для Pb–Sn и LiCl–KCl – до 23,0 и 24,4 % соответственно. Количество нафтенов с ростом температуры независимо от состава расплава снижается. Для солевых расплавов при 450 °С на кривых выделяется экстремум, очевидно связанный с максимальной скоростью превращения циклоалканов в углеводороды других групп, главным образом в ароматические соединения. В области температур 500...600 °С содержание нафтенов в Pb–Sn снижается стремительнее, чем в солевых расплавах. Выход олефинов с повышением

температуры возрастает независимо от состава расплава до 450 °С довольно резко, а при > 450 °С – более умеренно. Количество олефинов при одной температуре различно для расплавов разного состава и на всем изученном интервале соблюдается последовательность $Pb-Sn < LiCl-KCl < NaCl-ZnCl_2$. Выход олефинов в расплаве $LiCl-KCl$ по сравнению с $Pb-Sn$ выше на 0,3...1,8 %, а в $NaCl-ZnCl_2$ – на 1,4...3,5 %.

Графическая зависимость ОЧИ бензиновой фракции от температуры представлена на рис. 3.14.

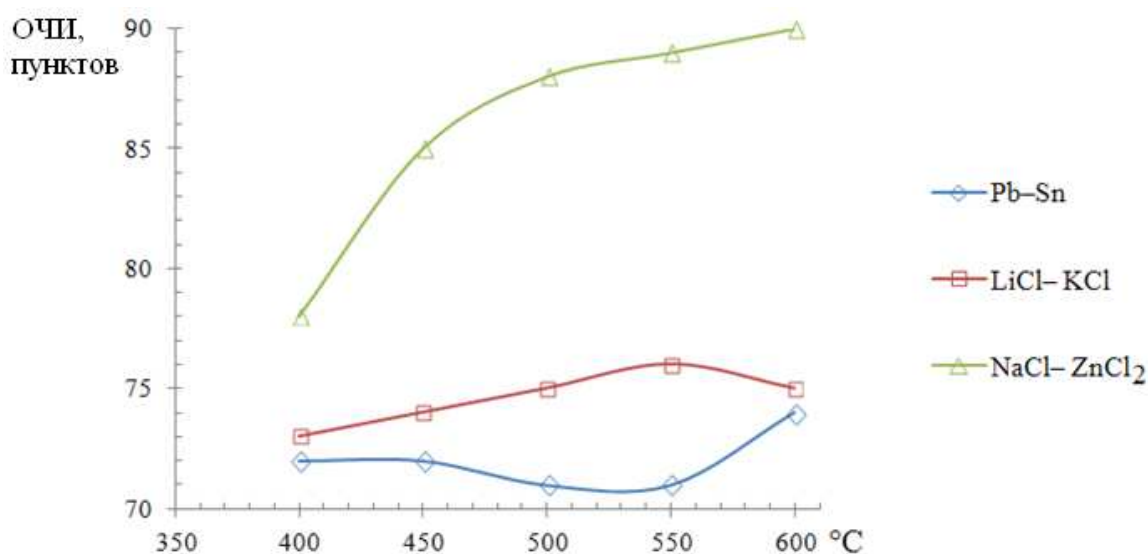


Рис. 3.14: Температурная зависимость октанового числа (ОЧИ) бензиновой фракции.

ОЧИ прямогонного бензина – 63 пункта.

Независимо от состава расплава в интервале 400...600 °С ОЧИ бензиновой фракции выше, чем у прямогонного бензина. В расплавах $Pb-Sn$ и $LiCl-KCl$ получена бензиновая фракция с ОЧИ 71...76 пунктов, причем этот показатель мало изменяется в исследованном диапазоне температур. Для расплава $NaCl-ZnCl_2$ получена возрастающая зависимость с 85...89 пунктами при 450...550 °С. Возрастающая зависимость ОЧИ от температуры для $NaCl-ZnCl_2$, вероятно, объясняется повышением глубины превращения сырья с увеличением содержания углеводородов с высокими октановыми числами – ароматики и изопарафинов.

Состав получаемых газов независимо от состава расплава в исследуемом интервале температур изменяется незначительно. Данные о составе газов представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4

Состав газов, полученных при переработке сырой нефти при 400...600 °С

$\tau = 0,15...0,18$ с; $Q = 2,4$ ч⁻¹; $h = 40$ мм; $d_n = 1,6$ мм.

Газ	Содержание, % масс.		
	Pb–Sn	LiCl–KCl	NaCl–ZnCl ₂
H ₂	0,4...0,7	0,4...0,9	0,8...1,2
CH ₄	14,2...19,7	15,1...20,0	8,6...12,3
C ₂ H ₄	21,4...27,8	22,6...27,5	7,6...10,8
C ₂ H ₆	13,1...14,3	13,3...15,2	9,0...11,7
C ₃ H ₆	10,5...13,0	10,2...13,4	13,7...15,5
C ₃ H ₈	10,9...13,2	11,0...13,6	9,4...11,2
n-C ₄ H ₈	7,4...9,5	7,9...9,8	13,6...15,8
n-C ₄ H ₁₀	5,7...6,6	5,4...6,4	4,8...5,9
i-C ₄ H ₈	2,7...3,2	2,5...3,7	3,3...4,7
i-C ₄ H ₁₀	2,3...2,9	2,7...3,1	15,6...18,3

При переработке нефти выход газов при 400...600 °С не превышает 7,4 %. Газы, полученные в расплавах Pb–Sn и LiCl–KCl по своему составу сходны с газами термического крекинга, а в NaCl–ZnCl₂ – каталитического. Выход жирных газов в расплаве NaCl–ZnCl₂ в среднем на 20 % выше, что связано с различием в механизмах превращений углеводородов в данных расплавах.

Влияние времени контакта на выход продуктов деструктивной переработки сырой нефти в расплаве NaCl–ZnCl₂ при 500 °С и $Q = 2,4$ ч⁻¹ представлено на рис. 3.15.

Зависимости выхода основных продуктов, полученных при переработке нефти, аналогичны результатам, полученным при переработке мазута. С увеличением времени контакта выход газов и твердых продуктов в интервале 0,09...0,27 с увеличивается линейно. При увеличении времени контакта в три раза выход газов увеличивается в 1,4 раза, а выход твердых продуктов – в 1,8 раза. Выход газойлевой фракции, как и в случае с мазутом, при увеличении времени контакта уменьшается со снижающейся скоростью и становится

практически неизменным при $\tau > 0,2$ с. Кривая выхода светлых нефтепродуктов из нефти также имеет максимум при 0,15...0,20 с.

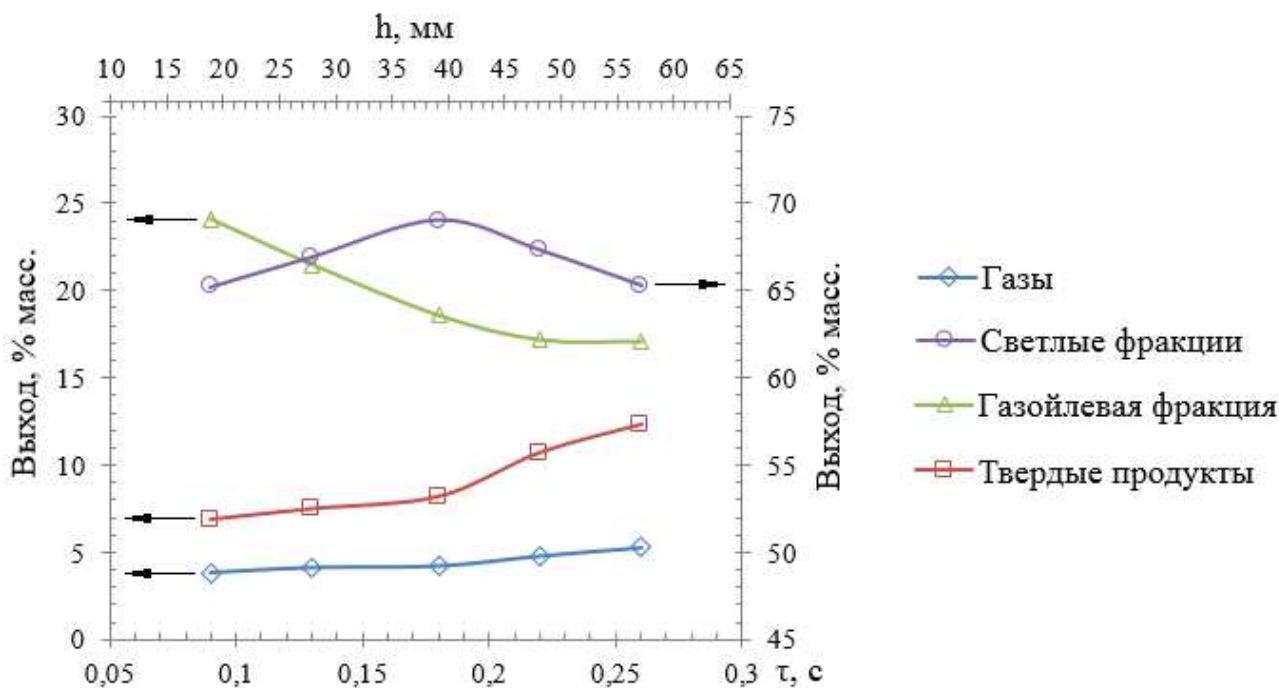


Рис. 3.15: Выход продуктов переработки нефти в зависимости от τ и h в расплаве NaCl-ZnCl_2 .

Важным является вопрос о значении самого расплава в изучаемом процессе. Для определения такого значения проведены эксперименты на лабораторном реакторе в условиях полного отсутствия расплава (таблица 3.5). Также изучено влияние затопленной насадки на выход продуктов. Эксперименты в реакторе с затопленной насадкой проводились при различных значениях Q . В качестве насадки использовались кольца Рашига размером $4 \times 4 \times 0,5$ мм. Согласно данным [6, 134] применение насадки увеличивает поверхность раздела фаз при барботаже в 2-3 раза. В качестве сырья использовалась нефть как сырье наиболее сложного состава (данные по составу в таблице 2.1), температура – 500°C , расплав – Pb-Sn .

Данные таблицы 3.5 свидетельствуют о незначительном влиянии на состав продуктов условий работы реактора в представленных вариантах. В пустом реакторе и в реакторе с насадкой без расплава получены практически идентичные данные, в некоторой степени уступающие по качественным и

количественным показателям результатам эксперимента в расплаве (в основном за счет повышенного выхода твердых продуктов).

Таблица 3.5

Переработка сырой нефти в различных условиях работы реактора

$t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 0,15...0,18\text{ с}$; $h = 40\text{ мм}$; $d_n = 1,6\text{ мм}$; расплав Pb–Sn

Продукты	Пустой реактор		Реактор с расплавом			
	Наличие насадки, +/-					
	-	+	-	+	+	+
	Расход нефти $Q, \text{ч}^{-1}$					
	2,4	2,4	2,4	0,7	2,4	6,8
	% масс.					
Газы	3,8	4,6	3,5	3,8	3,9	3,7
Бензиновая фракция (н.к.-180°C)	18,7	18,2	19,2	19,2	19,6	19,7
Дизельная фракция (180-350°C)	40,1	38,8	40,2	41,8	41,7	40,9
Газойлевая фракция (>350°C)	26,6	24,3	27,5	25,6	25,1	26,2
Твердые продукты + потери	10,8	14,1	8,7	9,6	9,7	9,5
Сумма светлых фракций	58,8	57,0	59,4	61,0	61,3	60,6

При принудительном погружении насадки в расплав наблюдается незначительное увеличение выхода светлых нефтепродуктов (на 1,2...1,9 %). При изменении расхода нефти ($Q = 0,7...6,8\text{ ч}^{-1}$) получены практически одинаковые выходы продуктов, что согласуется с представлениями о влиянии Q на параметры τ и b/d_n в условиях взаимодействия паров углеводородов с расплавом в пузырьковом режиме барботажа. Наличие затопленной насадки позволяет поддерживать постоянное фиксированное значение S при изменении других управляющих параметров.

Результаты экспериментальных исследований по переработке сырой нефти в различных расплавах представлены в таблице 3.6.

Выход газов, в целом, невысокий. Максимальный выход газообразных (как и твердых) продуктов получен в расплаве KCl-FeCl_3 – 7,2 %. В остальных случаях выход газов не превышает 5,8 %.

Таблица 3.6

Влияние состава расплава на выход продуктов деструктивной переработки сырой нефти

$t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 0,15...0,20\text{ с}$; $h = 40\text{ мм}$; $d_n = 1,6\text{ мм}$; $Q = 2,4\text{ ч}^{-1}$

Показатель	Расплав							
	LiCl– KCl	NaCl– CuCl	CuCl– ZnCl ₂	NaCl– ZnCl ₂	KCl– ZnCl ₂	NaCl– MgCl ₂	CuCl– CaCl ₂	KCl– FeCl ₃
Фракционный состав, % масс.								
Газы	4,0	3,2	5,8	4,2	4,3	4,5	3,5	7,2
Бензиновая фракция (н.к.-180°C)	20,6	23,4	25,8	23,3	28,4	20,2	22,9	26,3
Дизельная фракция (180-350°C)	41,7	42,5	45,4	45,7	44,4	42,7	43,3	44,9
Газойлевая фракция (>350°C)	25,5	21,5	12,1	18,6	16,6	23,5	21,4	10,0
Твердые продукты + потери	8,2	9,4	10,7	8,2	8,3	9,1	8,9	11,6
Сумма светлых фракций	62,3	65,9	71,4	69,0	70,8	62,9	66,2	71,2
Групповой состав бензиновой фракции, % масс.								
Парафины	19,4	17,2	15,7	17,8	17,2	19,8	16,9	16,2
Изопарафины	27,1	29,0	31,9	31,2	32,5	28,3	28,8	33,7
Ароматика	17,5	17,5	18,9	16,4	17,0	18,2	17,9	18,2
Нафтены	20,3	20,8	14,8	21,1	20,7	19,7	21,2	12,6
Олефины	10,4	10,0	13,4	12,7	11,9	9,9	10,3	14,7
Октановое число бензиновой фракции, пунктов								
ОЧМ	68	75	85	80	82	67	74	87
ОЧИ	75	81	90	88	89	74	82	91

Состав газов аналогичен данным таблицы 3.4. Учитывая, что газы являются не целевыми продуктами, нет необходимости подробного описания и глубокого анализа их состава.

Наиболее ценными продуктами являются светлые фракции нефтепродуктов – бензиновая и дизельная. Сравнение выхода этих фракций представлено графически на рис. 3.16.

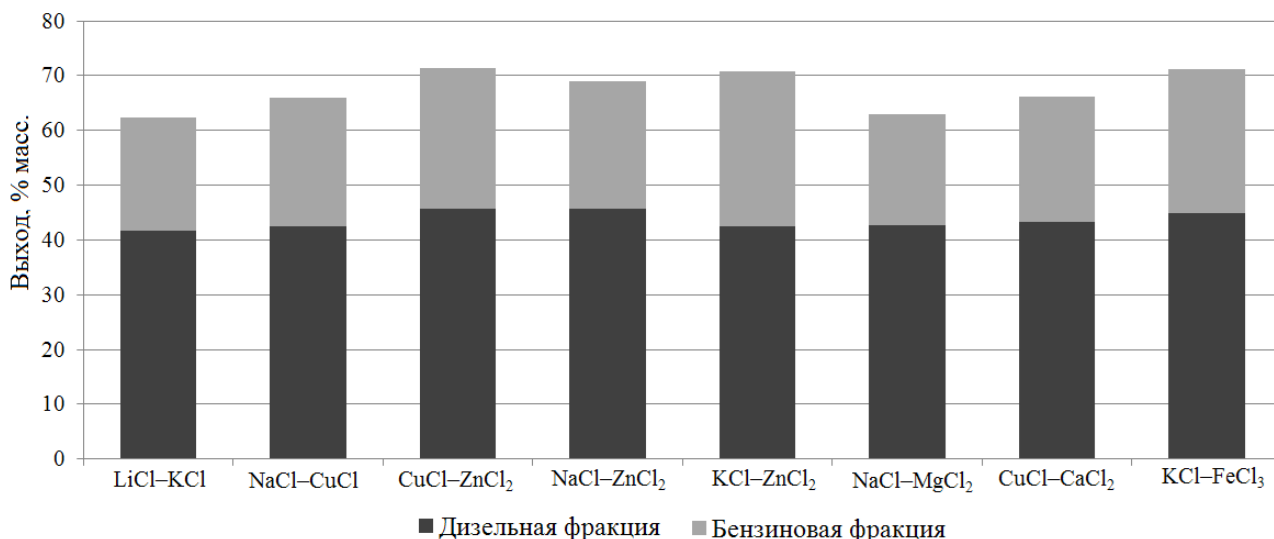


Рис. 3.16: Выход светлых фракций нефтепродуктов, полученных при переработки сырой нефти в различных расплавах.

Содержание бензиновой фракции в исходной нефти – 14,9 %, дизельной – 32,0.

Максимальный выход бензиновой и дизельной фракций получен в расплаве CuCl-ZnCl_2 – 71,4 % (увеличение выхода светлых нефтепродуктов составило 24,5 %), минимальный – в расплаве LiCl-KCl – 62,3 % (прирост светлых – 15,4 %). Соотношение бензиновой к дизельной фракции изменяется от 0,47 в NaCl-MgCl_2 до 0,67 в KCl-ZnCl_2 .

Твердые продукты образуются в количестве 8,2...11,6 %. Газойлевая фракция в среднем составляет 17,4...25,5 % от массы продуктов, ее выход резко снижается в расплавах CuCl-ZnCl_2 (12,1 %) и KCl-FeCl_3 (10,0 %).

Графическая зависимость октановых чисел получаемой бензиновой фракции от состава расплава представлена на рис. 3.17.

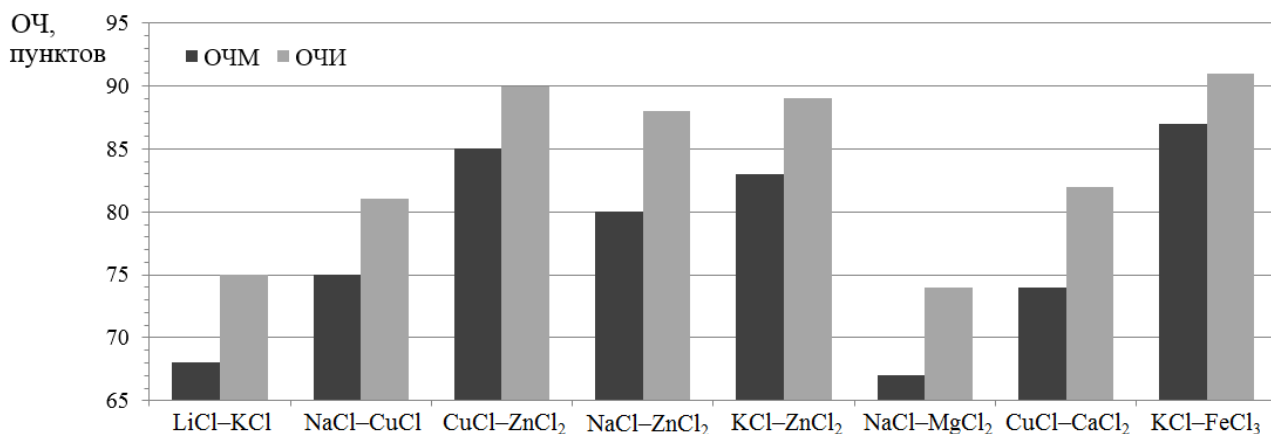


Рис. 3.17: Октановые числа бензиновой фракции, полученной в различных расплавах.

Октановые числа по сравнению с прямогонным бензином повышаются на 11...31 пункт для ОЧМ и 11...28 пунктов для ОЧИ. Наиболее заметное повышение октановых чисел наблюдается в расплавах CuCl-ZnCl_2 , NaCl-ZnCl_2 , KCl-ZnCl_2 и KCl-FeCl_3 .

3.2.2 Прямогонный бензин

Использование в качестве сырья в разрабатываемом процессе прямогонного бензина позволяет моделировать протекание возможных вторичных реакций превращения целевого продукта – бензиновой фракции, в исследуемых условиях. Также это дает возможность определить изменение качества углеводородов бензиновой фракции в результате ее прохода через реактор с расплавом в случае, если в составе сырья присутствуют такие углеводороды. Экспериментальные данные по переработке прямогонного бензина позволяют выяснить изменение группового состава, и как следствие октановых чисел. В таблице 3.6 представлены экспериментальные данные по выходу и групповому составу бензиновой фракции, полученной из прямогонного бензина.

Анализируя данные таблицы 3.7 можно сделать общий вывод, что углеводороды бензиновой фракции, которые могут содержаться в исходном сырье или образовываться в ходе протекающих реакций, в результате

взаимодействия с расплавом хлоридов металлов подвергаются химическим превращениям, что выражается в изменении физико-химических свойств и химического состава получаемой бензиновой фракции.

Таблица 3.7

Состав бензиновой фракции, полученной из прямоугольного бензина

$t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 0,15...0,20\text{ с}$; $h = 40\text{ мм}$; $d_n = 1,6\text{ мм}$; $Q = 2,4\text{ ч}^{-1}$

Показатель	Расплав							
	LiCl–KCl	NaCl–CuCl	CuCl–ZnCl ₂	NaCl–ZnCl ₂	KCl–ZnCl ₂	NaCl–MgCl ₂	CuCl–CaCl ₂	KCl–FeCl ₃
Выход фракции, %	95,8	95,3	94,4	96,1	95,8	95,5	96,3	93,7
Плотность, г/мл	0,748	0,736	0,755	0,728	0,734	0,740	0,751	0,759
Групповой состав, % масс.								
Парафины	16,3	13,6	8,4	10,3	9,7	15,8	12,8	7,2
Изопарафины	27,1	29,9	35,7	30,1	33,9	28,3	29,2	37,7
Ароматика	16,9	17,9	21,2	22,7	20,8	17,4	18,6	30,4
Нафтены	17,7	18,3	16,9	17,5	18,0	19,7	19,0	13,7
Олефины	16,2	13,8	10,4	11,6	10,9	15,6	12,3	9,4
Октановое число, пунктов								
ОЧМ	69	76	84	82	83	68	76	85
ОЧИ	75	82	90	89	89	76	83	92

Плотность изменяется незначительно, и возрастает в зависимости от состава расплава от 0,712 г/мл до 0,728...0,759 г/мл. Наиболее показательным в данной серии экспериментов является изменение группового состава, что более наглядно проиллюстрировано на рис. 3.18.

Групповой состав значительно зависит от химического состава применяемого расплава. Изменение соотношения между группами углеводородов достигает 2,26 для парафинов в расплавах LiCl–KCl и KCl–FeCl₃. В результате переработке в прямоугольном бензине появляются непредельные углеводороды, содержание которых колеблется от 9,4 % в KCl–FeCl₃ до 16,2 % в LiCl–KCl. В этих же расплавах наблюдается максимальное отличие в содержании ароматических углеводородов – на 13,5 %. Примечательно, что при незначительных отличиях в селективности превращений по бензиновой фракции (выход 93,7...96,3 %) содержание

ароматики и олефинов в зависимости от состава расплава изменяется антибатно.

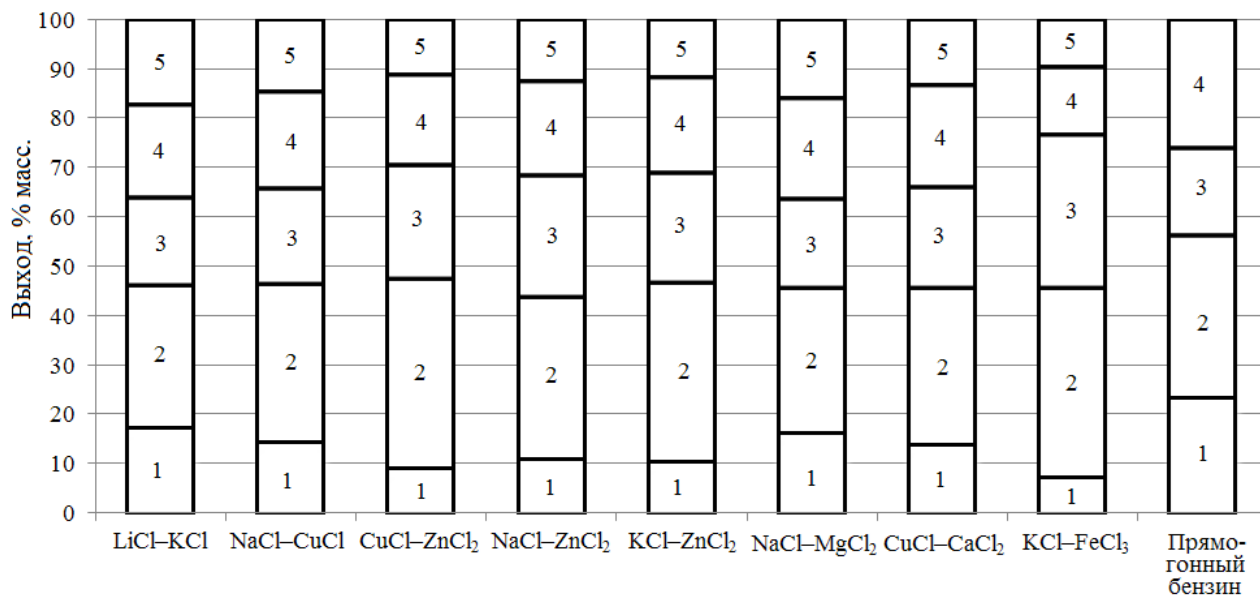


Рис. 3.18: Групповой состав бензиновой фракции: 1 – парафины, 2 – изопарафины, 3 – ароматика, 4 – нафтены, 5 – олефины.

Практической пользой от переработки прямогонных бензинов или сырья, содержащего бензиновые фракции является значительное повышение их октановых чисел на 12...29 пунктов (как для ОЧМ, так и для ОЧИ) при небольшой потере в выходе (на 3,7...6,3 %).

3.2.3 n-Гексан

В нефтяном сырье парафины и их изомеры, как правило, содержатся в большом количестве. Практический интерес вызывает изучение реакций индивидуальных углеводородов. Для изучения возможного каталитического действия хлоридных расплавов на превращения углеводородов парафинового ряда проведена серия экспериментов с использованием в качестве реагента гексана нормального строения. Результаты представлены в таблице 3.8.

На примере n-гексана получены данные, свидетельствующие о явной каталитической активности некоторых используемых расплавов в процессе деструктивной переработки углеводородов.

Таблица 3.8

Состав продуктов переработки n-гексана

 $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}; \tau = 0,15...0,20 \text{ с}; h = 40 \text{ мм}; d_n = 1,6 \text{ мм}; Q = 2,4 \text{ ч}^{-1}$

Расплав	Содержание продукта, % масс.						Твердые продукты	x, %
	Газы	Жидкие продукты						
		C ₅	i-C ₆ H ₁₄	n-C ₆ H ₁₄	другие C ₆	C ₇₊		
LiCl–KCl	0,4	0,3	3,7	84,6	6,8	2,0	2,2	15,4
NaCl–CuCl	0,4	1,7	7,3	80,2	6,2	2,2	2,0	19,8
CuCl–ZnCl ₂	1,7	0,9	31,3	38,5	23,3	3,1	1,2	61,5
NaCl–ZnCl ₂	0,5	2,1	23,6	60,8	9,4	2,8	0,8	39,2
KCl–ZnCl ₂	1,1	0,8	28,9	49,3	15,8	3,0	1,1	50,7
NaCl–MgCl ₂	0,9	0,7	4,4	86,7	4,7	1,0	1,6	13,3
CuCl–CaCl ₂	0,8	1,5	8,4	75,0	9,7	1,9	2,7	25,0
KCl–FeCl ₃	2,4	4,0	35,4	26,2	28,6	1,5	1,9	73,8

Степень превращения и выход отдельных продуктов в зависимости от состава расплава отличаются в разы. Высокие степени превращения n-гексана (более 50 %) получены в расплавах CuCl–ZnCl₂, KCl–ZnCl₂ и KCl–FeCl₃. В этих же расплавах (а также в NaCl–ZnCl₂) получен высокий выход изомеров, что согласуется с данными по групповому составу бензиновых фракций, полученных при переработке мазута и сырой нефти.

В целом, с утяжелением сырья (увеличением его плотности) в исследуемых условиях увеличивается доля реакций разложения и соответственно его способность к крекингу. Так, углеводороды мазута (плотность мазута 0,947 г/мл) и тяжелые фракции нефти (плотность нефти 0,878 г/мл) достаточно глубоко крекируются в условиях процесса, увеличивая тем самым выход светлых нефтепродуктов. Для более легкого сырья – светлых фракций нефти, прямогонного бензина (плотность 0,712 г/мл) и n-гексана (плотность 0,655 г/мл) реакции разложения и конденсации протекают не так интенсивно, о чем свидетельствует низкий выход газов и твердых продуктов. Для такого сырья преимущественными являются реакции изомеризации, циклизации, дегидрирования и т.д. Это приводит к некоторому снижению выхода, но одновременно повышается их качество как компонента моторных топлив (в частности повышаются октановые числа бензиновой фракции).

3.3 Кинетические исследования химических превращений углеводородов

Как известно, кинетические данные являются фундаментальной основой, на базе которой строятся научные представления о любом химическом процессе и осуществляются расчеты соответствующей аппаратуры. Отсутствие глубоких исследований по кинетике деструктивной переработки углеводородного сырья в неорганических расплавах явилось одной из причин того, что именно этот процесс до последнего времени не имеет глубокой изученности и промышленного воплощения [5, 142]. Несмотря на значительное количество публикаций, в литературе нет исчерпывающих данных по кинетике этих процессов, что вызывает интерес к более глубокому изучению данного вопроса.

При постановке экспериментальных исследований имелось в виду, в первую очередь, выяснить, отличается ли протекание разложения углеводородного сырья в среде расплавленного катализатора от его превращений в традиционных реакторах каткрекинга. Для получения максимально достоверных кинетических данных в качестве сырья использовались индивидуальные углеводороды различного строения – пропан, n-гексан, циклогексан и толуол, которые имеют различную реакционную способность в условиях изучаемого процесса. Данные углеводороды позволяют моделировать поведение углеводородов различных групп, содержащихся в перерабатываемом сырье – парафинов (пропан и n-гексан), нафтенов (циклогексан) и ароматических углеводородов (толуол). Исследования по кинетике проводились в одинаковых условиях с применением расплава NaCl-ZnCl_2 постоянного состава при различных температурах (425...525 °C) и времени контакта (0,09...0,35 с) и представлены в таблице 3.9.

Представленные в таблице 3.9 данные при их математической обработке дают возможность не только получить кинетическое уравнение реакций распада углеводородов, но и определить неизвестные члены в уравнении Аррениуса – предэкспоненциальный множитель и кажущееся значение энергии активации.

Таблица 3.9

Данные по превращениям пропана, n-гексана, циклогексана и толуола

Расплав NaCl–ZnCl₂, $d_n = < 1$ мм; $Q = 2,4$ ч⁻¹

Температура, °С	Время контакта, τ, с	Степень превращения, х, %			
		пропан	n-гексан	циклогексан	толуол
425	0,09	0,1	1,7	0,3	–
	0,18	0,2	2,3	0,6	–
	0,27	0,2	3,2	0,9	–
	0,35	0,3	4,9	1,1	0,1
450	0,09	0,2	3,7	0,9	0,1
	0,18	0,3	7,1	1,5	0,1
	0,27	0,4	10,4	2,2	0,2
	0,35	0,6	13,9	2,9	0,3
475	0,09	0,7	9,3	2,1	0,2
	0,18	0,9	17,4	4,4	0,4
	0,27	1,2	24,9	7,3	0,5
	0,35	1,9	31,7	8,1	0,8
500	0,09	1,3	21,3	5,7	0,7
	0,18	2,2	39,2	10,8	1,3
	0,27	3,6	51,2	15,2	1,9
	0,35	4,4	60,7	20,6	2,6
525	0,09	2,8	43,8	13,9	2,1
	0,18	5,5	66,1	23,2	3,9
	0,27	7,9	79,7	33,7	5,8
	0,35	10,6	89,3	43,8	7,7

Обработка данных позволила установить, что кинетика рассматриваемых реакций при относительно невысоких степенях превращения ($x < 20$ %) хорошо описывается уравнением формальной кинетики для реакций первого порядка. При этом экспериментальные точки с удовлетворительной точностью располагаются около прямых в координатах $\ln(1/(1-x)) - \tau$ (рис. 3.19).

Линеаризацией уравнения Аррениуса получены значения энергии активации (E_a) и предэкспоненциального множителя (k_0) для реакций превращения пропана, n-гексана, циклогексана и толуола (таблица 3.10).

Сравнивая полученные значения энергии активации с имеющимися в литературе данными [2, 4-6], видно, что полученные значения на 45...65 кДж/моль меньше, чем в реакциях термического разложения. Снижение E_a – один из основных признаков каталитического процесса.

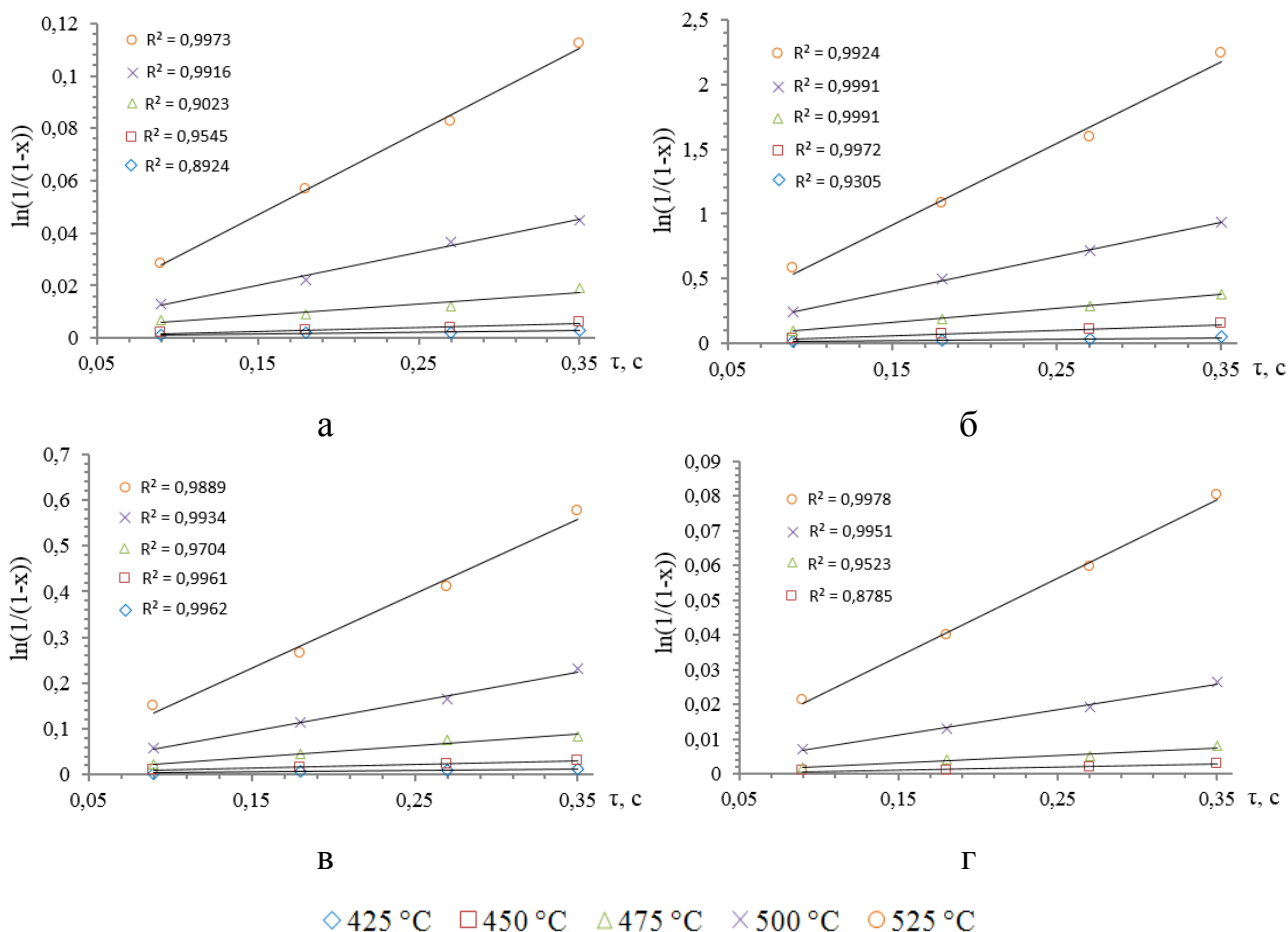


Рис. 3.19: Зависимость $\ln(1/(1-x)) - \tau$ при различных температурах для пропана (а), н-гексана (б), циклогексана (в) и толуола (г).

R – величина достоверности аппроксимации.

Полученные значения энергии активации свидетельствуют о протекании процесса в кинетической области. Это частично объясняется отсутствием значительных диффузионных торможений на границе "расплав – пары углеводородов" при тщательном диспергировании сырья в расплаве в лабораторных исследованиях ($d_n < 1$ мм).

Таблица 3.10

Эффективные константы скорости и значения E_a и k_0

Вещество	Константа скорости, c^{-1}					E_a , кДж/моль	k_0 , c^{-1}
	425 °C	450 °C	475 °C	500 °C	525 °C		
Пропан	0,007	0,015	0,045	0,127	0,318	198	$2,97 \cdot 10^{12}$
н-Гексан	0,124	0,427	1,087	2,647	6,294	176	$2,29 \cdot 10^{12}$
Циклогексан	0,031	0,078	0,255	0,650	1,636	192	$5,84 \cdot 10^{12}$
Толуол	0,002	0,008	0,022	0,074	0,226	233	$4,01 \cdot 10^{14}$

В исследуемых условиях скорость превращений алканов повышается с ростом их молекулярной массы. Скорость превращения *n*-гексана в ~ 20 раз выше скорости превращения пропана. Скорость крекинга циклогексана в 4 раза меньше скорости крекинга *n*-гексана, что свидетельствует о более высокой стабильности циклических углеводородов (при одинаковом количестве атомов углерода в молекуле). Наиболее низкая скорость превращения толуола по сравнению с другими углеводородами, очевидно, связана с высокой стабильностью ароматического цикла в деструктивных превращениях.

Ранее было отмечено (раздел 3.1.4), что на скорость химических превращений значительное влияние может оказывать удельная поверхность раздела фаз. Это особенно важно в реальных условиях работы реактора, когда не удается достичь глубокого диспергирования сырья в объеме расплава ($d_n > 1$ мм). С целью определения такого влияния по экспериментальным данным при прочих постоянных параметрах построена зависимость скорости химической реакции (r) от параметра $6/d_n$ (рис. 3.20).

Как видно из графика (рис. 3.20), зависимость $r - 6/d_n$ в исследуемых условиях достаточно точно описывается уравнением степенной функции. Причем показатель степени для различных веществ остается постоянным, меняется лишь коэффициент, который, вероятно, зависит от свойств перерабатываемого сырья. Значение показателя степени ($0,93 \pm 0,02$) близкое к 1 свидетельствует о том, что скорость химических превращений на поверхности раздела фаз намного выше, чем в объеме пузырька углеводородных газов. Это можно объяснить, во-первых, интенсивной передачей тепловой энергии через поверхность раздела (которая по сути является поверхностью теплообмена между сырьем и расплавом) и, во-вторых, каталитической активностью поверхности расплава. Небольшое отклонение показателя степени от 1 связано, по-видимому, с частичным протеканием реакций в объеме пузырька.

При составлении общей математической модели для описания скорости реакции важно учесть еще один фактор – постоянное присутствие твердых продуктов (углерода) в реакционной среде. Этот вопрос был глубоко изучен в диссертации [25].

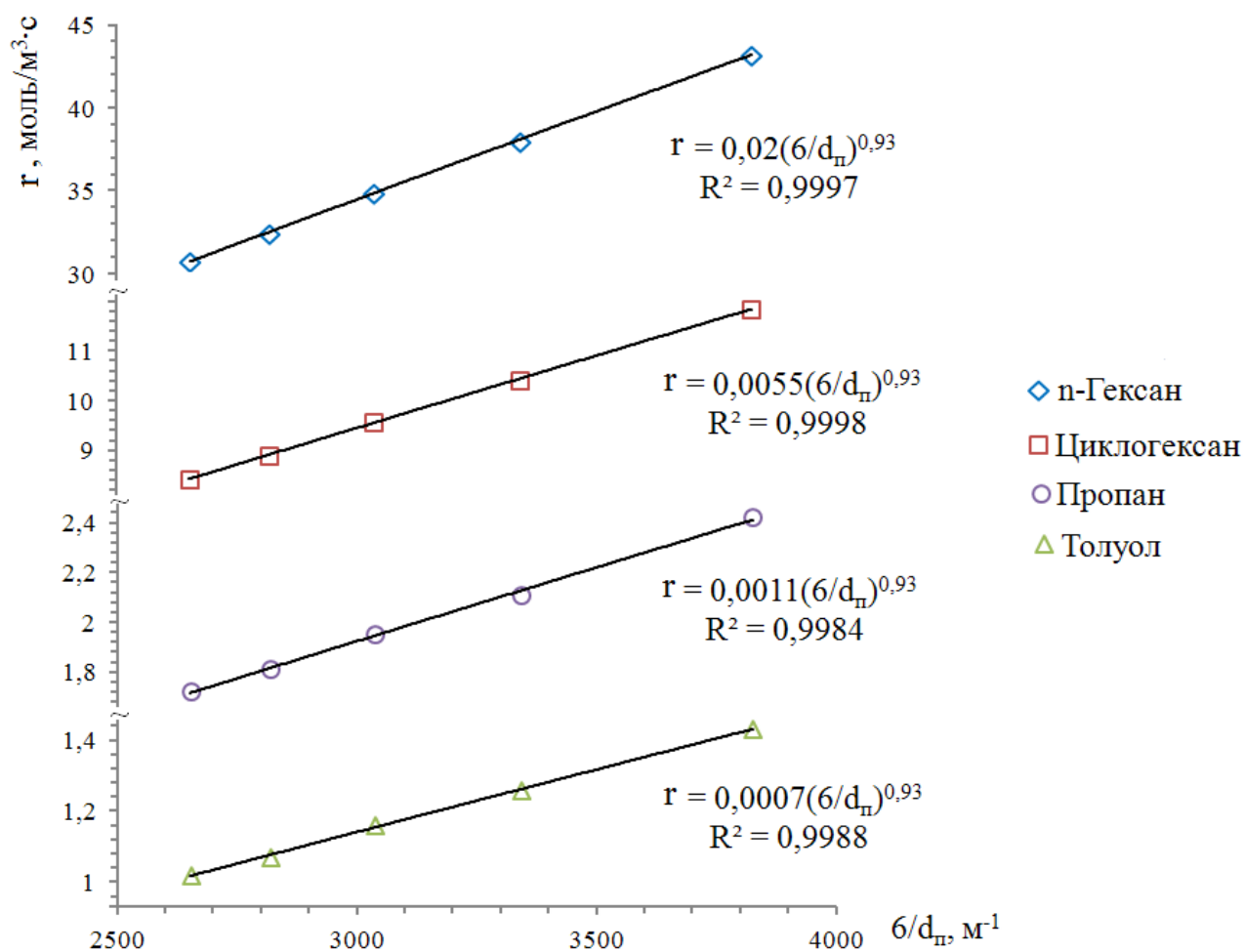


Рис. 3.20: Зависимость $r - 6/d_n$ для пропана, n-гексана, циклогексана и толуола. R – величина достоверности аппроксимации.

По утверждению автора, а также в работах [6, 13, 69] отмечается, что углеводородные остатки, находящиеся в расплаве, ускоряют реакции поликонденсации и уплотнения с образованием твердых и газообразных продуктов. Ввиду этого необходимо ввести в математическую модель концентрацию углерода – $[C]^n$. Значения показателя степени n главным образом зависит от состава перерабатываемого сырья и продукта, для которого рассчитывается значение скорости его образования (например, при пиролизе CH_4 в расплаве $NaCl$ получено значение $n = 0,06$. [25]). В математическую модель целесообразно также включить концентрацию катализатора $[kat]^m$.

Математическая модель для расчета скорости реакции деструктивных превращений углеводородного сырья в неорганических расплавах в общем случае принимает вид:

$$r = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot \left(\frac{6}{d_n}\right)^{0,93} \cdot [RH] \cdot [kat]^m \cdot [C]^n, \quad (3.2)$$

где $[RH]$ – концентрация углеводородов, содержащихся в сырьевом потоке на входе в реактор, моль/м³;

$[kat]$ – концентрация каталитически активного расплава, моль/м³;

$[C]$ – концентрация твердых коксообразных продуктов, содержащихся в расплаве, моль/м³;

k_0 – предэкспоненциальный множитель, с⁻¹;

E_a – кажущаяся энергия активации, кДж/моль;

d_n – диаметр всплывающего пузырька паров углеводородов, м;

m, n – порядки реакции.

Стоит отметить, в условиях процесса катализатор (расплав) находится в избытке, т.к. масса расплава на порядок превышает массу содержащихся в нем углеводородов, поэтому показатель степени при концентрации катализатора m стремится к нулю.

При взаимодействии паров сырья с расплавом в пузырьковом режиме барботажа с массовой концентрацией твердых продуктов в объеме расплава до 10...12 % доля поверхности контакта, занимаемая твердыми продуктами, несравнимо мала по отношению к площади контакта "чистый расплав – пары углеводородов". Исходя из этого, показатель степени n при концентрации твердых продуктов имеет значение близкое к 0, а выражение $[C]^n$ – к 1. Таким образом, с учетом погрешности математической модели, в исследуемых условиях концентрация твердых продуктов не оказывает заметного влияния на скорость деструктивных превращений углеводородов.

Наибольший практический интерес представляет математическое описание скорости образования светлых углеводородов из тяжелого сырья, в частности нефти (как сырья с наиболее сложным составом). Зависимость выхода светлых нефтепродуктов от времени контакта (τ) имеет экстремальный характер (рис. 3.15), поэтому не может быть описана уравнением вида (3.2).

Предположим, что в условиях процесса превращения углеводородов нефти происходят в результате последовательно-параллельных реакций [143] (рис. 3.21).

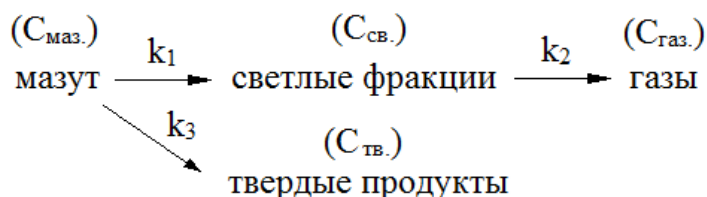


Рис. 3.21: Условная схема превращения углеводородов нефти.

Скорость каждой из стадий можно представить как

$$r_1 = k_1 \cdot C_{\text{маз.}}, \quad (3.3)$$

$$r_2 = k_2 \cdot C_{\text{св.}}. \quad (3.4)$$

$$r_3 = k_3 \cdot C_{\text{маз.}}. \quad (3.5)$$

Систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентрации веществ, с помощью уравнений (3.3-3.5) можно записать следующим образом [138, 143-144]:

$$\frac{dC_{\text{маз.}}}{d\tau} = -(k_1 + k_3) \cdot C_{\text{маз.}}, \quad (3.6)$$

$$\frac{dC_{\text{св.}}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{\text{маз.}} - k_2 \cdot C_{\text{св.}}, \quad (3.7)$$

$$\frac{dC_{\text{газ.}}}{d\tau} = k_2 \cdot C_{\text{св.}}, \quad (3.8)$$

$$\frac{dC_{\text{тв.}}}{d\tau} = k_3 \cdot C_{\text{маз.}}, \quad (3.9)$$

Следует отметить, что при $\tau = 0$ $C_{\text{маз.}} = C_{\text{маз.0}}$, $C_{\text{св.}} = C_{\text{св.0}}$, $C_{\text{газ.}} = C_{\text{тв.}} = 0$, а при $\tau > 0$ $C_{\text{маз.}} + C_{\text{св.}} + C_{\text{газ.}} + C_{\text{тв.}} = C_{\text{маз.0}} + C_{\text{св.0}}$. После интегрирования уравнения (3.6) при $\tau = 0$ и $C_{\text{маз.}} = C_{\text{маз.0}}$ и подстановки полученного выражения в (3.7) получаем

$$\frac{dC_{\text{св.}}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{\text{маз.0}} \cdot e^{-(k_1+k_3)\tau} - k_2 \cdot C_{\text{св.}}. \quad (3.10)$$

После интегрирования дифференциального уравнения (3.10) при начальных условиях $C_{\text{маз.}} = C_{\text{маз.0}}$, $C_{\text{св.}} = C_{\text{св.0}}$, $\tau = 0$, получаем зависимость накопления светлых нефтепродуктов во времени:

$$C_{\text{св.}} = \frac{C_{\text{маз.0}} \cdot k_1}{k_2 - k_3 - k_1} \cdot (e^{-(k_1+k_3)\tau} - e^{-k_2\tau}) + C_{\text{св.0}}. \quad (3.11)$$

С помощью уравнения (3.2) получаем $k_1 = 15,22 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,61 \text{ с}^{-1}$, $k_3 = 1,54 \text{ с}^{-1}$. Корреляция расчетных значений концентрации светлых нефтепродуктов и экспериментальных значений графически представлена на рис. 3.22.

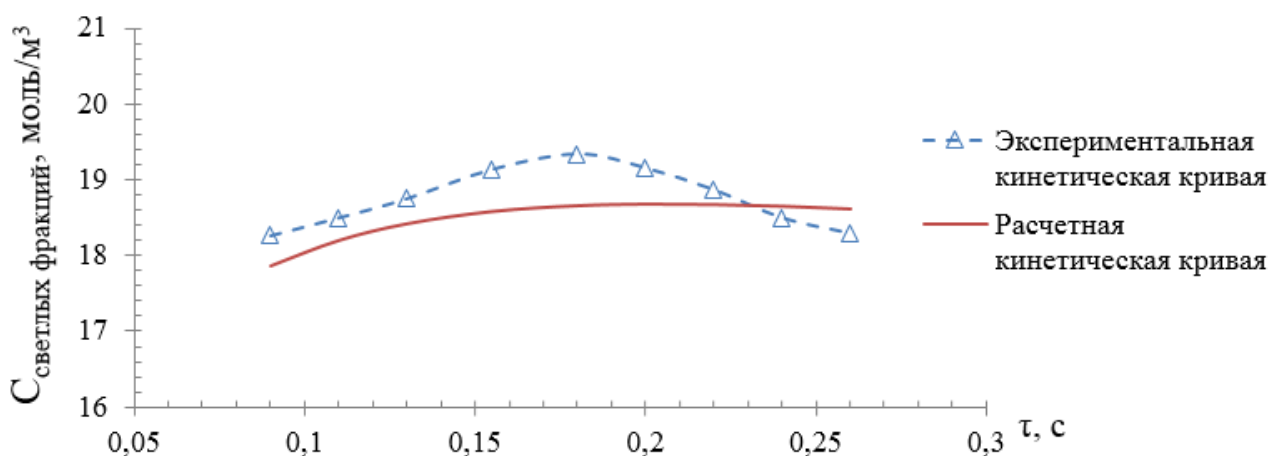


Рис. 3.22: Анализ адекватности применения математической модели.

Математическая модель удовлетворительно описывает скорость реакции при температурах 400...600 °С; диаметре пузырьков сырья 1...5 мм и концентрации остаточных углеводородов в расплаве 5...12 % масс.

Уравнение (3.2) позволяет рассчитать скорость химических реакций в условиях изучаемого процесса с погрешностью до 10 %. Полученное уравнение имеет ряд ограничений, но удовлетворительно описывает кинетику процесса с учетом ряда допущений. В случае деструктивной переработки широких углеводородных фракций наблюдается сочетание гетерогенного и гомогенного процессов, что усложняет описание кинетических закономерностей реакций распада и конденсации углеводородов. При высоких значениях степени превращения сырья действительные значения скорости могут значительно отличаться от расчетных, причем чем выше конверсия сырья, тем больше погрешность в расчетах по уравнению (3.2). Все исследования и расчеты

кинетических характеристик проводились при условии, что сырье с расплавом взаимодействует исключительно в пузырьковом режиме барботажа, когда пузырьки паров углеводородов свободно всплывают в объеме расплава. При этом считалось, что пузырьки имеют идеальную сферическую форму и не контактируют между собой.

Анализируя полученные экспериментальные кинетические данные можно сделать вывод, что процесс деструктивной переработки углеводородов в расплаве NaCl-ZnCl_2 протекает по классическому карбений-ионному цепному механизму в присутствии катализатора ZnCl_2 – апротонной кислоты Льюиса.

В результате проведенной работы по исследованию кинетики деструктивных превращений углеводородов в расплаве NaCl-ZnCl_2 можно утверждать, что кинетические закономерности превращений углеводородов в реакторе с расплавом и в обычных реакторах аналогичны и могут быть описаны с применением одних и тех же уравнений в рамках общепринятых научных представлений в данной области.

3.4 Окислительная регенерация расплава

Выше было отмечено, что для организации работы реактора с расплавом в автотермическом режиме и для восстановления химического состава расплава необходимо проводить его окислительную регенерацию.

В условиях процесса в расплаве, как правило, присутствуют мелкодисперсные (диаметр порядка 10^{-6} м) диспергированные частички твердых коксообразных продуктов. По своему составу такие продукты являются практически чистым углеродом (содержание С 97,2...99,4 %). При температуре процесса углерод с высокой скоростью взаимодействует с барботируемыми кислородсодержащими реагентами – воздухом, O_2 , CO_2 , H_2O и др. Воздух рассматривается как оптимальный реагент для окисления. Инертный азот служит турбулизатором в реакционной зоне, интенсифицируя перемешивание за счет большего, чем в случае с чистым O_2 , объема проходящего газа-окислителя. Разбавление азотом, также исключает чрезмерную интенсивность окисления и как следствие не приводит к

локальным перегревам расплава, за счет чего повышается взрывобезопасность установки. Воздух всегда доступен и не требует предварительной подготовки к использованию.

В работах [25, 69] проведены достаточно глубокие исследования окислительной регенерации расплава NaCl. Оптимальной концентрацией углерода в расплаве, при которой обеспечивается необходимая скорость окисления и при которой углерод не оказывает существенного влияния на химические превращения углеводородов, рекомендуется значение 5...8 % по массе. Отмечено, что скорость окисления твердых коксообразных продуктов в зоне окисления реактора значительно ниже, чем скорость превращений углеводородов в зоне реакции. Очевидно, это связано с тем, что на поверхности раздела "воздух – расплав" находится лишь небольшая часть всего углерода, который равномерно распределен по всему объему расплава. Это следует учесть при разработке конструкции трехзонного реактора (зона окисления должна иметь значительно больший объем, чем зона реакции).

Скорость окисления в исследуемых условиях может быть описана уравнением первого порядка по твердым продуктам [69]:

$$r = (0,12 \pm 0,03) \cdot [C] \quad (3.12)$$

Уравнение (3.12) применимо в интервале температур 500...650 °С при концентрации остаточных углеводородов в расплаве 5...12 % масс.

Окислительная регенерация была изучена на различных хлоридных расплавах бинарных эвтектических смесей с постоянным содержанием диспергированных коксообразных продуктов 7,0 % по массе (таблица 3.11).

Экспериментальные исследования проводились при допущении, что воздух с расплавом контактируют в пузырьковом режиме барботажа и при этом не происходит растворения газов, т.е. превращения протекают на поверхности раздела фаз (гетерогенный процесс).

При увеличении расхода воздуха наблюдается снижение степени превращения по O₂ и некоторое смещение селективности окисления углерода в сторону СО.

Таблица 3.11

Условия регенерации и состав газов окисления

$$h = 40 \text{ мм}; d_n = 1,6 \text{ мм}$$

Расплав	t, °C	Q, ч ⁻¹	τ, с	Состав газа, % об.			
				N ₂	O ₂	CO	CO ₂
LiCl–KCl	640	2345	0,22	79,0	4,7	4,6	13,2
LiCl–KCl	620	1448	0,22	79,0	2,8	5,7	14,9
LiCl–KCl	615	828	0,21	79,0	1,8	0,9	18,3
LiCl–KCl	605	345	0,21	79,0	0,7	0,1	20,2
NaCl–MgCl ₂	620	1448	0,21	79,0	2,1	5,2	15,7
NaCl–CuCl	625	1448	0,25	79,0	1,6	1,5	17,9
CuCl–ZnCl ₂	625	1448	0,23	79,0	1,0	0,4	19,6
NaCl–ZnCl ₂	615	828	0,22	79,0	0,8	0,2	20,0
KCl–ZnCl ₂	615	828	0,22	79,0	0,7	0,2	20,1
CuCl–CaCl ₂	610	345	0,25	79,0	0,5	0,1	20,4
KCl–FeCl ₃	650	2345	0,24	79,0	3,0	1,2	16,8

В целом можно утверждать, что воздух является эффективным реагентом для окислительной регенерации хлоридных расплавов в условиях деструктивной переработки углеводородного сырья. Регулируя расход воздуха в зоне окисления, можно не только корректировать температурный режим в зоне реакции, но и поддерживать необходимую концентрацию коксообразных продуктов в расплаве. Низкое содержание CO в отходящих газах (до 0,4 % об.) позволяет эффективно применять известные методы очистки дымовых газов. Увеличением площади и времени контакта возможно теоретически полное превращение кислорода в CO₂ с максимальной регенерацией химического состава расплава. При этом химический состав расплава не оказывает заметного влияния на скорость окисления и глубину его очистки.

При проведении таких процессов в хлоридных расплавах важнейшим показателем является стабильность и глубина очистки расплава в условиях регенерации. Результаты экспериментальных исследований показали, что высокую стабильность имеют расплавы LiCl–KCl, NaCl–MgCl₂, NaCl–ZnCl₂, KCl–ZnCl₂. Расплав KCl–FeCl₃ при температурах регенерации имеет высокие значения ДНП, что приводит к недопустимым потерям. Химический состав расплавов, содержащих CuCl, в ходе длительного взаимодействия с воздухом в

значительной степени изменяется. После нескольких минут регенерации изменение свойств расплавов определяется визуально. Изменение состава, по видимому, связано с образованием основных хлоридов меди, главным образом, хлороксида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ за счет влаги, содержащейся в воздухе. Это делает невозможным проведение регенерации расплавов, содержащих CuCl в условиях разрабатываемого процесса.

В реальных условиях максимальную глубину очистки (регенерации) достичь не представляется возможным, т.к. углерод постоянно образуется в зоне реакции трехзонного реактора. В этом и нет необходимости, т.к. "рабочая" концентрация углерода практически не оказывает влияние на протекание деструктивных реакций углеводородов, а скорость окисления тем выше, чем выше концентрация углерода в расплаве. Тем не менее, максимально возможная степень регенерации свидетельствует о возможности длительной работы реактора без остановок для восстановления состава или замены расплава.

Для оценки степени регенерации расплава проведены следующие исследования. Приготавливали расплав необходимого состава. Отбирали три пробы расплава: 1) чистый расплав, приготовленный из неиспользованных реактивов; 2) расплав с "рабочей" концентрацией углерода после переработки сырья; 3) регенерированный расплав. Регенерацию расплава проводилась воздухом до отсутствия заметного содержания оксидов углерода в дымовых газах. Затем исследовали элементный состав образцов расплава с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.12.

Данные таблицы 3.12 подтверждают возможность восстановления химического состава хлоридных расплавов, устойчивых к действию окислителя в условиях регенерации. Подтверждается невозможность восстановления расплавов, содержащих CuCl . Степень регенерации 99,1 % позволяет использовать смесь KCl-ZnCl_2 в качестве рабочего расплава в трехзонном реакторе в течение длительного времени.

Таблица 3.12

Состав чистого, рабочего и регенерированного расплава*

Вещество	Состав, % масс.			Степень регенерации, %
	Чистый	Рабочий	Регенерированный	
Расплав CuCl–ZnCl ₂				
CuCl	8,54	7,29	0,19	93,0
ZnCl ₂	90,60	84,03	92,05	
CuO	0,32	0,14	5,14	
ZnO	0,29	0,08	0,14	
CuCl ₂	0,10	0,16	0,78	
C	–	5,82	–	
S	–	0,27	–	
другие	0,15	2,21	1,70	
Расплав KCl–ZnCl ₂				
KCl	54,52	50,48	54,41	99,1
ZnCl ₂	44,66	41,59	43,89	
C	–	6,14	–	
S	–	0,18	–	
другие	0,82	1,61	1,70	

*данные рентгенофлуоресцентного анализа предоставлены Институтом биоорганической химии и нефтехимии Национальной академии наук Украины.

Выводы

Анализируя результаты экспериментальных исследований деструктивной переработки углеводородного сырья в неорганических расплавах можно сделать следующие выводы:

- в результате исследования влияния температуры на состав и выход продуктов переработки мазута в расплаве NaCl–ZnCl₂ и сырой нефти в расплавах Pb–Sn, LiCl–KCl и NaCl–ZnCl₂ предложено оптимальное значение температуры 500 °С для максимального выхода светлых нефтепродуктов с высоким качеством;
- определено оптимальное время контакта исследованного углеводородного сырья с расплавом – 0,15...0,20 с;
- показано, что в условиях взаимодействия сырья с расплавом в пузырьковом режиме барботажа изменение расхода сырья не оказывает заметного влияния на состав и выход продуктов;

– при изучении влияния поверхности контакта в условиях исследуемого процесса определено ключевое значение параметра $6/d_n$ (отношение площади поверхности пузырька к его объему) на скорость химических превращений;

– исследовано влияние состава хлоридных расплавов на состав и выход продуктов. Для деструктивных превращений углеводородов рекомендовано применение расплавов NaCl-ZnCl_2 или KCl-ZnCl_2 эвтектического состава. Максимальный выход светлых нефтепродуктов при переработке мазута составил 29,4 %, при переработке сырой нефти – 71,4 %. Получены бензиновые фракции с ОЧИ до 90...91 пункта. Октановое число прямогонных бензиновых фракций повышается на 12...29 пунктов;

– изучена кинетика процесса на примере индивидуальных углеводородов (пропан, n-гексан, циклогексан и толуол). Установлено снижение энергии активации в расплаве NaCl-ZnCl_2 на 45...65 кДж/моль по сравнению с реакциями термического разложения. Предложена математическая модель с учетом параметра $6/d_n$, которая описывает скорость превращений с погрешностью не более 10 %;

– исследован процесс окислительной регенерации хлоридных расплавов кислородом воздуха. Получен низкий выход CO (0,1...0,4 %) в дымовых газах с высокой (до 99,1 %) степенью регенерации расплава.

РАЗДЕЛ 4. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ВИСБРЕКИНГА МАЗУТА В НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

4.1 Технологическая схема установки висбрекинга мазута

Висбрекинг мазута с повышением выхода светлых нефтепродуктов является одним из эффективных практических способов применения разрабатываемой технологии деструктивной переработки углеводородного сырья в неорганических расплавах. Наиболее простым и результативным инженерным решением является замена стадии висбрекинга мазута в печах на висбрекинг в реакторе с расплавом в технологической схеме действующей установки [145]. Замена стадии висбрекинга мазута в печах на висбрекинг в трехзонном реакторе с расплавом позволяет существенно повысить выход и качество получаемых светлых нефтепродуктов (н.к.-350 °С) с пониженным потреблением энергоресурсов.

Полученные экспериментальные данные следует использовать для установления оптимальных параметров работы технологической установки и особенностей конструкции реакционной аппаратуры. По данным раздела 3 имеем следующие оптимальные условия для проведения процесса висбрекинга мазута с максимальным выходом светлых фракций высокого качества в условиях работы трехзонного реактора с расплавом в автотермическом режиме: температура – 500 °С, время контакта – 0,15...0,20 с, расплав – NaCl–ZnCl₂ или KCl–ZnCl₂. Для повышения скорости реакции и более полного превращения сырья рекомендуется максимально диспергировать паровую фазу сырья в объеме расплава.

На рис. 4.1 представлена принципиальная технологическая схема установки висбрекинга мазута в реакторе с расплавом. Ориентировочная мощность установки составляет 500 тыс. тонн в год по сырью. Предварительно подогретый до 250 °С в рекуперативном теплообменнике Т1 мазут из сырьевого резервуара с помощью насоса Н1 подается в зону висбрекинга трехзонного реактора с расплавом Р.

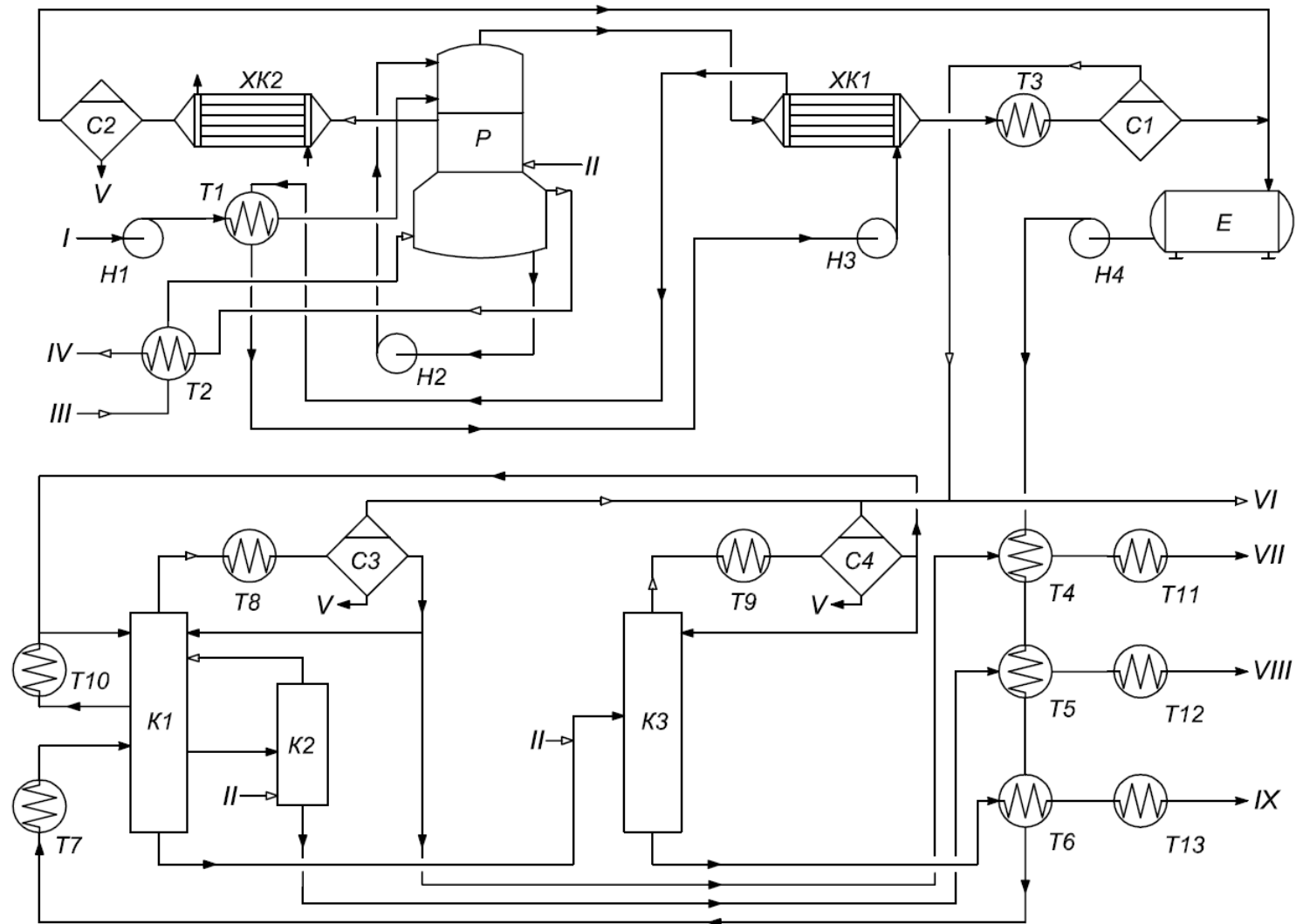


Рис. 4.1: Принципиальная технологическая схема установки висбрекинга мазута в реакторе с расплавом.

I – мазут, II – водяной пар, III – воздух, IV – газы окисления, V – вода, VI – реакционные газы, VII – бензиновая фракция (н.к.-180 °С), VIII – газойль (180-350 °С), IX – висбрекинг-остаток (фракция >350 °С). Н1-Н4 – насосы, Т1-Т13 – теплообменники, Р – трехзонный реактор, ХК1-ХК2 – холодильники-конденсаторы, С1-С4 – сепараторы, Е – емкость, К1-К3 – ректификационные колонны.

Перед поступлением в зону окисления твердых продуктов расплав проходит через зону отпарки жидких углеводородов перегретым (температура 505...510 °С) водяным паром. Смесь водяного пара и паров углеводородов при выходе из зоны отпарки конденсируется в холодильнике-конденсаторе ХК2. Далее поток разделяется в сепараторе С2 на воду и углеводородную фракцию. Последняя поступает в емкость для жидких продуктов висбрекинга Е. В зону окисления реактора для проведения окислительной регенерации расплава подается подогретый до 320 °С в теплообменнике Т2 воздух. Газы окисления после выхода из реактора Р охлаждаются в рекуперативном теплообменнике Т2. В зоне висбрекинга мазут подвергается химическим превращениям. Продукты реакции выходят из реактора и направляются в холодильник-конденсатор ХК1, где охлаждаются и конденсируются. Подача расплава из зоны окисления в зону висбрекинга обеспечивается насосом Н2. Тепло продуктов висбрекинга с помощью циркуляционного насоса Н3 передается теплоносителем (например, даутермом) в теплообменник Т1. В теплообменнике Т3 продукты охлаждаются до 20...25 °С. В сепараторе С1 происходит разделение газообразных и жидких продуктов висбрекинга мазута. Жидкие продукты собираются в емкости Е, из которой насосом Н4 прокачиваются через рекуперативные теплообменники Т4-Т6 и теплообменник Т7 и поступают на разделение в ректификационную колонну К1. В колонне К1 происходит разделение жидких продуктов на бензиновую фракцию (н.к.-180 °С), газойль (180-350 °С) и висбрекинг-остаток (>350 °С). Пары бензиновой фракции выходят из верха колонны К1 охлаждаются и конденсируются в теплообменнике Т8, после чего поступают в сепаратор С3, где разделяются на воду, стабильную бензиновую фракцию и газы. Часть бензиновой фракции возвращается в колонну в виде флегмы, а балансовое количество охлаждается в рекуперативном теплообменнике Т4 и теплообменнике Т11 и выводится из установки. Газы из С3 смешиваются с газами из С4 и общим потоком выводятся из установки. Из бокового погона ректификационной колонны К1 отгоняется газойлевая фракция, которая поступает в отпарную колонну К2. В куб колонны К2 подается водяной пар. Газы из верха колонны К2 направляются в колонну К1. Из куба К2 отбирается

газойль, проходит через рекуперативный теплообменник Т5 и теплообменник Т12, охлаждается, и выводится из установки. Из куба колонны К1 отбирается висбрекинг-остаток, который смешивается с водяным паром и поступает в ректификационную колонну К3. Газы из верха колонны К3 охлаждаются в теплообменнике Т9 и конденсируются, после чего поток разделяется на воду, углеводородную фракцию и газы в сепараторе С4. Полученные углеводороды возвращаются в колонну К1 в виде циркуляционного орошения, которое обеспечивается теплообменником Т10. Газы из С4 смешиваются с газами из С3 и выводятся из установки. Из куба колонны К3 выводится висбрекинг-остаток, который охлаждается в рекуперативном теплообменнике Т6 и теплообменнике Т13 и выводится из установки.

При использовании расплава $KCl-ZnCl_2$ в приведенной технологической схеме из 1 т мазута получается 41 кг газов, 138 кг бензиновой фракции, 145 кг газойля, 611 кг висбрекинг-остатка и 65 кг твердых продуктов. Октановое число бензиновой фракции составляет 80 пунктов по моторному методу и 88 пунктов – по исследовательскому. Выход светлых нефтепродуктов составляет 28,3 %.

4.2 Реактор висбрекинга мазута в расплаве

В литературе [5, 14] приводятся несколько вариантов конструкции реакторов с несколькими зонами для проведения процессов с применением неорганических расплавов. Учитывая результаты предыдущих исследований, для аппаратурного оформления разрабатываемого процесса висбрекинга мазута в хлоридных расплавах с учетом всех его особенностей разработана конструкция трехзонного реактора с отдельными зонами крекинга, отпарки жидких углеводородов водяным паром и окисления твердых продуктов и циркулирующим между ними расплавом (рис. 4.2). Данная конструкция реактора позволяет перерабатывать не только мазут, но и практически любое углеводородное сырье с максимально эффективными энергетическими показателями.

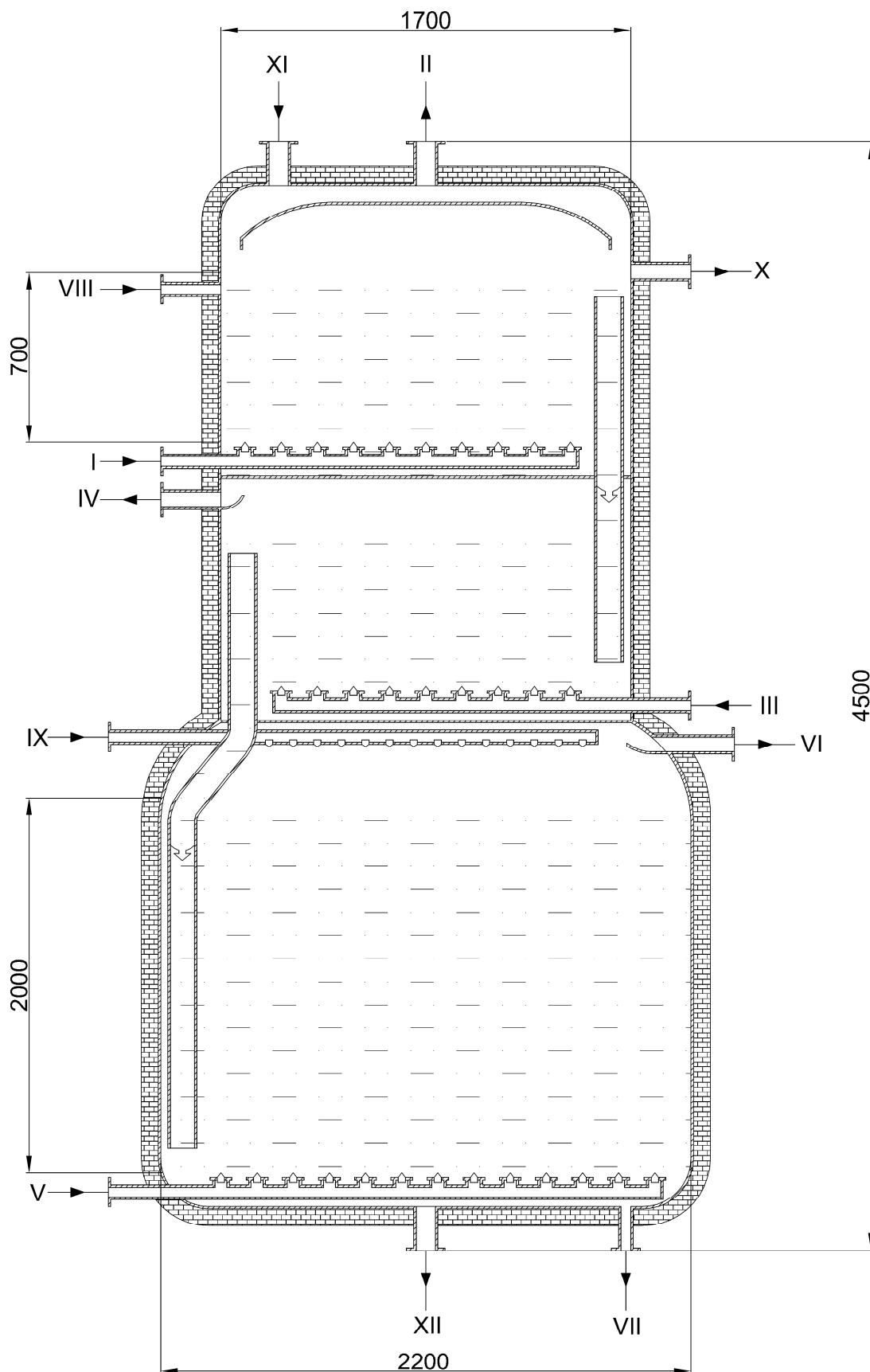


Рис. 4.2: Схема реактора висбрекинга мазута в расплаве хлоридов металлов. I – исходный мазут, II – продукты висбрекинга, III – перегретый водяной пар, IV – отпаренные углеводороды с водяным паром, V – кислородсодержащий реагент (воздух), VI – газы окисления, VII – расплав на рециркуляцию, VIII – регенерированный расплав, IX – подача газа, X – слив нефтешлама, XI – технологический штуцер, XII – слив расплава.

Расплав из зоны крекинга в зону отпарки и далее в зону окисления поступает самотеком вследствие разности гидростатического давления жидкости. При этом давление газовой фазы во всех зонах реактора приблизительно одинаковое и близко к атмосферному. Перемещение регенерированного расплава из зоны окисления в зону крекинга осуществляется с помощью высокотемпературного насоса для перекачивания расплавов солей [146-147].

Для повышения удельной нагрузки на реактор и достижения максимальной удельной поверхности контакта рекомендуется поддерживать параметры газожидкостной системы в зоне реакции, которые соответствуют гидродинамике пенного режима взаимодействия сырья с расплавом [148]. Важнейшим параметром реакционной зоны, обуславливающим полноту химических превращений и соответствие условий переработки сырья условиям экспериментальных исследований, является равномерное диспергирование паров углеводородов во всем объеме расплава. При этом приведенная скорость газовой фазы по сечению реакционной зоны составляет около 0,5 м/с, а газосодержание – 0,3...0,5 объемных доли. При времени контакта 0,15...0,20 с высота реакционной зоны составляет 0,6...0,8 м. При мощности 500 тыс. тонн год (62,5 т/ч) расчетный диаметр реакционной зоны составит 1,7 м. Объем зоны отпарки углеводородов условно равен объему реакционной зоны. Объем зоны окисления в 5 раз превышает объем зоны реакции, что соответствует диаметру 2,2 м и высоте 2,0 м. Высота реактора от края нижнего штуцера до края штуцера выхода продуктов равна 4,5...4,7 м. Общий объем реактора равен 16,1 м³. Общий объем расплава KCl–ZnCl₂ – 6,8 м³. Для загрузки реактора расплавом в таком количестве требуется 8,2 т KCl и 6,7 т ZnCl₂.

4.3 Оценка энергообеспечения реакторного узла

Принцип работы реактора с расплавом в автотермическом режиме основывается на процессе, который включает деструкцию углеводородов в зоне реакции при снижающейся температуре с образованием твердых коксообразных продуктов, которые передаются циркулирующим

теплоносителем в зону окисления и обеспечивают повышение температуры циркулирующего расплава до необходимой величины за счет их окисления кислородом воздуха и возвращения расплава в зону реакции. В зону отпарки подается перегретый водяной пар с температурой 505...510 °С. При этом считается, что тепловые потоки на входе и выходе из зоны отпарки углеводородов одинаковы, т.е. отпаривание расплава не влияет на тепловой баланс реактора. При рабочей температуре 500 °С в зоне реакции температура в зоне окисления составляет 600...650 °С. Организация работы реактора в таких условиях базируется на тепловом балансе, который, в свою очередь, исходит из материального баланса реакторного узла. Материальный баланс висбрекинга 1 т мазута по предложенной схеме представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Материальный баланс

Приход	кг	Расход	кг
Мазут	1000	Газы	41
		Бензиновая фракция (н.к.-180 °С)	138
		Газойль (180-350 °С)	145
		Висбрекинг-остаток (>350 °С)	611
		Кокс	65
Итого:	1000	Итого:	1000

Тепло материальных потоков (P) рассчитывается по формуле [138]:

$$P = c \cdot m \cdot t, \text{ кДж}, \quad (4.1)$$

где c – массовая удельная теплоемкость потока, кДж/кг·°С;

m – масса потока, кг;

t – температура потока, °С.

Значения теплоемкостей взяты из справочной литературы [137, 138] и составляют, кДж/кг: для исходного мазута – 2,41; газовых продуктов – 1,98; бензиновой фракции – 3,38; газойля – 2,89; висбрекинг-остатка – 2,58; воздуха – 1,01; газов окисления – 1,05. Тепловой эффект висбрекинга составляет 180

кДж/кг сырья; тепловой эффект от выжигания кокса – 34 МДж/кг кокса, теплота испарения углеводородов мазута – 158 кДж/кг [137, 143].

Исходя из стехиометрии реакции окисления углерода кислородом



следует, что для выжигания 41 кг твердых продуктов необходимо 494 кг воздуха.

Расчетные данные по тепловому балансу реакторного узла сведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Тепловой баланс

Приход	МДж	Расход	МДж
Исходное сырье, в т.ч.: Мазут	602,5	Продукты, в т.ч.: Газы Бензиновая фракция Газойль Висбрекинг-остаток	40,6 233,2 209,5 788,2
Тепло от выжигания кокса	2210,0	Подогрев мазута до 500 °С	602,5
		Испарение углеводородов	71,1
		Тепловой эффект висбрекинга	180,0
		Тепло на нагрев воздуха до 630 °С	154,7
		Тепло, уносимое с газами окисления	353,9
		Избыток тепла	178,8
Итого:	2812,5	Итого:	2812,5

Из теплового баланса следует, что для работы реактора в автотермическом режиме необходимо выжигать 92 % образующихся твердых продуктов (кокса) или 6 % твердых продуктов на исходный мазут. Теплота от сжигания оставшихся 8 % (или 0,5 % на исходное сырье) твердых продуктов может покрыть возможные тепловые потери или же быть утилизирована другим способом, например, временным повышением расхода воздуха с контролируемой компенсацией температурных колебаний в реакторе или добавлением в него водяного пара (в этом случае топочные газы могут содержать некоторое количество синтез-газа). Для обеспечения работы

трехзонного реактора в автотермическом режиме при висбрекинге мазута образование твердых продуктов должно быть на уровне не ниже 6 % масс. на исходный мазут.

Для начального плавления твердых хлоридов и для исключения застывания расплава при возможных аварийных ситуациях внутри реактора расположена газовая горелка.

4.4 Технико-экономический анализ технологии висбрекинга мазута в расплаве

Технико-экономический анализ предлагаемой технологии висбрекинга мазута в неорганических расплавах следует проводить на основе сравнения данных по выходу получаемых продуктов, их качеству и затратам основных энергоресурсов с существующими промышленными установками висбрекинга мазута [143, 145]. Состав и качество продуктов висбрекинга зависит не только от условий процесса, но и во многом от состава сырья [2-4]. Имеющиеся в литературе данные значительно отличаются по условиям проведения процесса и составу сырья, что делает невозможным их обработку для сравнения с висбрекингом мазута, полученного из западносибирской нефти, в расплаве. Для корректного сравнения разрабатываемого процесса с аналогичными промышленными процессами наиболее правильно будет использование сырья одинакового состава. Для этого был поставлен собственный эксперимент по висбрекингу мазута, полученного из западносибирской нефти, который использовался при исследованиях висбрекинга в расплаве, в условиях существующих промышленных установок: температура 480 °С, давление 2,0 МПа, время контакта 100 с. Наличие собственных экспериментальных данных дает возможность полноценно провести сравнение процессов по совокупности свойств и характеристик качества получаемых продуктов. Общий выход продуктов, вязкость висбрекинг-остатка и состав получаемой бензиновой фракции по двум процессам представлен в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Выход продуктов висбрекинга мазута и состав бензиновой фракции

Показатель	Литературные данные [4, 143]	Промышленный висбрекинг	Висбрекинг в расплаве
Выход продуктов с 1 т мазута, кг			
Газы	71	73	41
Бензиновая фракция (н.к.-180 °С)	197*	147	138
Газойль (180-350 °С)	53**	61	145
Висбрекинг-остаток (>350 °С)	679	719	611
Групповой состав бензиновой фракции, % масс.			
Парафины	–	17,1	17,4
Изопарафины	–	12,9	26,5
Ароматика	–	31,7	29,6
Нафтены	–	14,6	13,7
Олефины	–	23,4	8,4
Октановое число бензиновой фракции, пунктов			
ОЧИ	–	75	88
ОЧМ	–	69	80
Вязкость получаемого остатка, ВУ, °***			
Вязкость, ВУ ₈₀ , °	–	4,7	5,4

* фракция н.к.-200 °С.

** фракция 200-350 °С.

*** условная вязкость исходного мазута при 80 °С составляет 17,3 °.

Следует отметить, что при висбрекинге мазута в расплаве бензиновая фракция и газойль имеют более высокое качество, чем аналогичные продукты, полученные в условиях промышленного висбрекинга.

Октановые числа бензиновых фракций, полученных висбрекингом мазута в расплаве и в промышленных условиях составляют по исследовательскому методу 88 и 75 пунктов, по моторному – 80 и 69 пунктов соответственно. Увеличение значений октановых чисел составляет 11...13 пунктов. То есть для получения товарного бензина из бензиновой фракции, полученной при висбрекинге в расплаве, требуется меньшее количество подготовительных мероприятий и значительно меньшее количество дорогостоящих присадок и других компонентов бензина.

Наличие этих факторов не учитывалось в проведенных расчетах, т.к. на основании лишь экспериментальных данных невозможно с удовлетворительной

точностью оценить изменение экономических показателей производства с мощностью промышленной установки.

При проведении висбрекинга мазута как в промышленных условиях, так и в расплаве значительно снижается его вязкость – в 3,7 и 3,2 раза соответственно.

Немаловажным с экономической точки зрения является то, что висбрекинг в расплаве проводится при атмосферном давлении. Это упрощает организацию и контроль технологического процесса, повышает безопасность работы установки, а также сокращает затраты, связанные с работой технологического оборудования под давлением.

Основной вклад в определении рентабельности нефтеперерабатывающих предприятий, и установок висбрекинга мазута в частности, вносят доходы от реализации жидких нефтепродуктов – бензиновой фракции, газойля, топочного мазута (висбрекинг-остатка). Реализация газообразных продуктов, полученных на таких установках, не вносит существенных изменений в экономические показатели предприятия, а зачастую и вовсе не производится – полученный газ используют как топливо непосредственно на установках. Ниже представлены расчетные данные о расходе основных энергоресурсов и оценка ожидаемой прибыли от реализации основных продуктов висбрекинга 1 т мазута (таблица 4.4) для существующих установок висбрекинга и предлагаемой технологии. В расчете использованы средние рыночные цены на энергоресурсы и нефтепродукты в конце 2014 г. в Украине.

Затраты на строительство установок висбрекинга зависят главным образом от выбора оборудования, схемы нефтеперерабатывающего предприятия, обустройства сырьевых и товарных парков, доступности транспортного обслуживания и др. В среднем, капитальные затраты на строительство установки висбрекинга мазута мощностью 500 тыс. тонн в год составляют около 96 млн. гривен [145]. Капитальные затраты на строительство установки висбрекинга мазута в реакторе с расплавом той же мощности составляют около 126 млн. гривен. С учетом энергоресурсных затрат и прибыли от реализации продуктов (таблица 4.4) при цене нефти \$65 за баррель

(при курсе 15,2 грн. за \$1) срок окупаемости строительства установки висбрекинга в расплаве составит 9 месяцев по сравнению с 17 месяцами для установок висбрекинга мазута в трубчатых печах.

Таблица 4.4

Сравнение технико-экономических показателей*

Показатель	Промышленный висбрекинг		Висбрекинг в расплаве	
	Натуральное выражение	Денежное выражение, грн.	Натуральное выражение	Денежное выражение, грн.
Расходные коэффициенты на 1 т мазута [143, 145]				
Электроэнергия, кВт·ч	10,1	12,46	10,1	12,46
Водяной пар, МДж	100,0	118,0	62,0	73,16
Топливо, кг	29,3	219,75	8,7	106,5
Охлаждающая вода, м ³	11,8	88,15	10,0	74,7
Итого:		438,36		266,82
Прибыль от реализации основных продуктов висбрекинга 1 т мазута				
Бензиновая фракция (н.к. -180 °С)	149	1690,5	138	1587,0
Газойль (180-350 °С)	92	683,2	145	1624,0
Висбрекинг-остаток (>350 °С)	691	5392,5	611	4582,5
Итого:		7766,2		7793,5

*в ценах конца 2014 года

Выводы

1. На основании полученных экспериментальных данных предложена новая энергоэффективная усовершенствованная технологическая схема висбрекинга мазута в расплаве $KCl-ZnCl_2$ мощностью 500 тыс. тонн в год с выходом светлых нефтепродуктов 28,3 %. Данная схема рассматривается как один из возможных вариантов применения разрабатываемого процесса деструктивной переработки углеводородного сырья в неорганических расплавах.

2. Предложена конструкция трехзонного реактора с отдельными зонами висбрекинга, отпарки жидких углеводородов водяным паром и окисления и

циркулирующим между ними расплавом. При мощности установки 500 тыс. тонн в год расчетный объем реактора составляет 16,1 м³.

3. На основании теплового баланса подтверждена возможность работы трехзонного реактора в автотермическом режиме при образовании твердых продуктов на уровне не ниже 6 % на массу исходного мазута.

4. Технико-экономическими расчетами показано, что в ценах конца 2014 года при сравнении существующего производства и предлагаемой технологии затраты основных энергетических ресурсов на переработку сырья снижаются на 39 %, а срок окупаемости капитальных затрат на строительство производства снижается с 17 до 9 месяцев или почти в 2 раза при производственных мощностях 500 тыс. тонн в год.

ВЫВОДЫ

1. На основании полученных экспериментальных данных решена важная научно-практическая задача – разработаны основы технологии деструктивной переработки различного углеводородного сырья в неорганических расплавах с получением ценных продуктов.

2. При переработке мазута и сырой нефти получено увеличение выхода светлых нефтепродуктов на 15,4...27,0 %. Октановое число прямогонной бензиновой фракции в зависимости от состава используемого расплава увеличивается на 12...29 пунктов.

3. Установлено каталитическое влияние химического состава расплава на состав и выход продуктов переработки мазута, сырой нефти, прямогонного бензина и n-гексана.

4. Изучена кинетика процесса на примере индивидуальных углеводородов, которые моделируют состав прямогонных нефтяных фракций (представителей парафинов – пропана и n-гексана, нафтена – циклогексана и ароматического углеводорода – толуола). Установлено снижение энергии активации в расплаве NaCl-ZnCl_2 на 45...65 кДж/моль по сравнению с реакциями термического разложения. Предложена математическая модель исследованного процесса деструктивной переработки углеводородного сырья различного состава, которая с достаточной точностью (погрешность до 10 %) описывает экспериментальные результаты и имеет вид

$$r = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot \left(\frac{6}{d_n}\right)^{0,93} \cdot [RH] \cdot [kat]^m \cdot [C]^n$$

и в которую включены параметры,

характерные для химических превращений в расплавленных средах – концентрация углеводородов, содержащихся в расплаве, и отношение площади контакта к объему паров углеводородов.

5. Определены оптимальные параметры для переработки мазута, сырой нефти, прямогонного бензина и n-гексана с максимальным выходом жидких продуктов: температура ~ 500 °С, время контакта – 0,15...0,20 с, расплав – смеси

NaCl-ZnCl_2 или KCl-ZnCl_2 эвтектического состава, диаметр пузырьков паров углеводородов – до 2 мм.

6. Показана возможность проведения процессов деструктивных превращений углеводородов и окислительной регенерации расплава в одном аппарате с отдельными по газовой фазе зонами и циркулирующим между ними расплавом. При образовании твердых коксообразных продуктов на уровне не ниже 6 % на исходное сырье (при висбрекинге мазута) возможна организация работы реактора в автотермическом режиме с компенсацией тепловых потерь в зоне реакции за счет нагрева циркулирующего расплава в зоне регенерации вследствие окисления твердых коксообразных продуктов с высокой (до 99,1 %) степенью регенерации расплава.

7. Разработаны принципиальная технологическая схема и конструкция трехзонного автотермического реактора для висбрекинга мазута с выходом светлых фракций нефтепродуктов 28,3 % при снижении затрат основных энергоресурсов на 39 % по сравнению с промышленными установками висбрекинга мазута в трубчатых печах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мировое потребление энергии [Текст] / [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Мировое_потребление_энергии
2. Ахметов С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа [Текст] / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов; под. ред. С.А. Ахметова: уч. пособие для вузов. – СПб.: Недра, 2006. – 868 с.
3. Капустин В.М. Технология переработки нефти. В 2 ч. Часть вторая. Деструктивные процессы [Текст] / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – М.: КолосС, 2007 – 334 с.
4. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов [Текст] / Е.В. Смидович – М.: Химия, 1980. – 328 с.
5. Печуро Н.С. Пиролиз углеводородного сырья в расплавленных средах [Текст] / Н.С. Печуро, О.Ю. Песин, В.Н. Конохов. – М.: ВИНТИ. Итоги науки и техники. Технология органических веществ, том 9, 1984 – 42с.
6. Неорганические расплавы – катализаторы превращения органических веществ [Текст] / [Ю.С. Чекрышкин, Е.В. Пантелеев, И.В. Шакиров, А.П. Хайменов]. – М.: Наука, 1989. – 134 с.
7. Диаграммы плавкости солевых систем [Текст] / [Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. и др.]. – Ч.1 – М.: Metallurgy, 1977. – 416 с.
8. Диаграммы плавкости солевых систем [Текст] / [Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. и др.]. – Ч.2 – М.: Metallurgy, 1977. – 304 с.
9. Кутателадзе С.С. Гидродинамика газожидкостных систем [Текст] / С.С. Кутателадзе, М.А. Стырикович. – М.: Энергия, 1976. – 296 с.
10. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология) [Текст] / А.А. Фурман. М.: Химия, 1980. – 416 с.
11. Справочник по расплавленным солям [Текст] / Перевод с английского под редакцией и с дополнениями А.Г. Морачевского. – Том 1. – Л.: Химия, 1971. – 168 с.

12. Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Часть 1 [Текст] / Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1995. – 405 с.
13. Пиролиз углеводородного сырья [Текст] / [Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. и др.]. – М. Химия, 1987. – 240 с.
14. Тменов Д.Н. Интенсификация процессов пиролиза [Текст] / Д.Н. Тменов, С.П. Гориславец. – Киев: Техника, 1978. – 192 с.
15. Пиролиз сырой нефти в среде расплавленного свинца [Текст] / [Печуро Н.С., Песин О.Ю., Конев В.Л. и др.]. – М.: Изд. МИТХТ, 1972. – Т.2, вып. 2. – С. 91-96.
16. Energy from gasification of solid wastes [Текст] / [V. Belgiorno, G. De Feo, C. Della Rocca, R.M.A. Napoli] // Waste Management, Vol. 23, 2003. – P. 1-15.
17. US Patent No. 3786109, Int. Cl. C07C 3/20. Olefin conversion process [Текст] / Arthur L. Jones; Filed Apr. 12, 1971; Publ. Jan. 15, 1974.
18. Технология катализаторов [Текст] / [Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина Е.И., Сороко В.Е.]; 2-е изд. – Л.: Химия, 1979. – 328 с.
19. Пантелеев Е.В. Окислительное дегидрирование этилбензола на расплавленном катализаторе $KVO_3-V_2O_5$: Автореферат диссертации на соискание ученой степени к. х. н.: 05.17.04 [Текст] / Е.В. Пантелеев. – М., 1983. – 20 с.
20. Бальжинимаев Б.С. Релаксационные методы в гетерогенном катализе. Экспериментальные результаты [Текст] / Б.С. Бальжинимаев, А.А. Иванов // Материалы института катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1985. – 54 с.
21. Кенней К.Н. Основы предвидения каталитического действия [Текст] / К.Н. Кенней // Материалы междунар. конгр. по катализу, Москва, 1968. – М.: Наука, 1970. – Т.2. – С. 425-431.
22. Углев Н.П. Физическая химия ионных расплавов [Текст] / Н.П. Углев, В.Г. Рябов, В.В. Токарев // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по физ. химии ионных расплавов и твердых электролитов, Свердловск: Инст. электрохимии АН СССР, 1987. – Т.1. – С.246-247.
23. The pyrolysis of methane over liquid metal to form hydrogen and carbon [Текст] / [Christopher L. Marshall, Michele A. Lewis, Leonard Leibowitz, David

Lewis] // Nuclear Production of Hydrogen, Information Exchange Meeting, 1st, Paris, France (Oct. 2-3, 2000), 2001. – P. 137-143.

24. D. Paxman Experimental and theoretical investigation of solar molten media methane cracking for hydrogen production: A thesis for the degree of Master of Science [Текст] / Derek Paxman. – University of Alberta, Canada, 2014. – 199 p.

25. Тарасов В.Ю. Основы пиролиза природного газа в жидком высокотемпературном теплоносителе: дисс. к. т. н.: 05.17.07 [Текст] / Тарасов Вадим Юрьевич. – Львов, 2007. – 149 с.

26. Novel method for metallic zinc and synthesis gas production in alkali molten carbonates [Текст] / [Xianquan Ao, Hua Wang, Yonggang Wei] // Energy Conversion and Management, Vol. 49, Issue 8, 2008. – P. 2063-2068.

27. Патент СССР № 1766942, МПК C10G 9/34. Способ переработки углеводородного сырья [Текст] / Романов А.В., Погребняк Е.В., Романов В.И.; заявл. 15.02.91; опубл. 07.10.92, Бюл. № 37.

28. US Patent No. 5577346, Int. Cl. C10J 3/06. Multi-zone molten-metal hydrogen and fuel gas generation process [Текст] / Donald P. Malone; Filed Apr. 13, 1995; Publ. Nov. 26, 1996.

29. Patent of England No. 891271. A process for the preparation of normally gaseous olefins [Текст] / Maatschappij N; Publ. 14.03.62.

30. Патент РФ № 2465305, МПК C10J 3/72, C10G 9/34, C01B 3/24. Способ получения синтез-газа и реактор пиролиза для получения синтез-газа [Текст] / Васильев В.А., Романов А.Д.; заявл. 04.04.2011; опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30.

31. US Patent No. 8309049 B2, Int. Cl. C10B 31/18, C10B 31/20, C10B 3/24. Molten metal reactor and method of forming hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide using the molten alkaline metal reactor [Текст] / Dennis N. Bingham et al.; Filed Oct. 19, 2009; Publ. Nov. 13, 2012.

32. Molten salt catalyst for hydrocracking of polynuclear hydrocarbons [Текст] / [Clyde W. Zielke, Robert T. Struck, James M. Evans et al.] // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 5, Issue 2, 1965. – P. 151-157.

33. US Patent No. 4134826, Int. Cl. C10G 11/08. Method for producing hydrocarbon fuels from heavy polynuclear hydrocarbons by use of molten metal halide catalyst [Текст] / Everett Gorin; Filed Nov. 2, 1977; Publ. Jan. 16, 1979.

34. US Patent No. 4162963, Int. Cl. B01G 27/32. Method for producing hydrocarbon fuels and fuel gas from heavy polynuclear hydrocarbons by the use of molten metal halide catalyst [Текст] / Everett Gorin; Filed Jul. 21, 1978; Publ. Jul. 31, 1979.

35. US Patent No. 4247385, Int. Cl. C10G 1/00. Method for hydrocracking a heavy polynuclear hydrocarbonaceous feedstock in the presence of a molten metal halide catalyst [Текст] / Everett Gorin; Filed Sep. 26, 1979; Publ. Jan. 27, 1981.

36. US Patent No. 3355376, US Cl. 208-10. Hydrocracking of polynuclear hydrocarbons [Текст] / Everett Gorin et al.; Filed Nov. 15, 1965; Publ. Nov. 28, 1967.

37. The hydrocracking of a heavy anthracene oil over molten salt catalyst [Текст] / [Yohji Nakatsuji, Shegeyuki Fujioka, Maakatsu Nomura, Shoichi Kikkawa] // Bulletin of the chemical society of Japan, Vol. 50, Issue 12, 1977. – P. 3406-3408.

38. The hydrocracking of alkyl-substituted polynuclear aromatic hydrocarbons over $ZnCl_2/CuCl$ molten salt catalyst [Текст] / [Yohji Nakatsuji, Yasuhiko Ikkaku, Maakatsu Nomura, Shoichi Kikkawa] // Bulletin of the chemical society of Japan, Vol. 51, Issue 12, 1978. – P. 3631-3634.

39. US Patent No. 4257873, Int. Cl. C10G 1/06. Hydrocracking with molten zinc chloride catalyst containing 2-12% ferrous chloride [Текст] / Clyde W. Zielke et al.; Filed Dec. 10, 1979; Publ. Mar. 24, 1981.

40. Heavy oil upgrading using halide catalyst in a bubbling microautoclave [Текст] / [A. Chakma, E. Chornet, R. P. Overend, W. Dawson] // Publications of Energy Research Laboratories, 1988.

41. Low-temperature hydrogen transfer and cracking catalysis in molten $SbCl_3-AlCl_3$ [Текст] / [A.C. Buchanan, Arthur S. Dworkin, G. Pedro Smith et al.] // Fuel, Vol. 60, Issue 8, 1981. – P. 694-698.

42. US Patent No. 3850742, Int. Cl. C10G 11/02. Hydrocarbon cracking in a regenerable molten media [Текст] / John J. Dugan et al.; Filed Aug. 14, 1972; Publ. Nov. 26, 1974.

43. US Patent No. 3862025, Int. Cl. C10G 13/04. Melt cracking for lubricating oils [Текст] / Clellie T. Steele et al.; Filed Jan. 2, 1973; Publ. Jan. 21, 1975.

44. US Patent No. 3852188, Int. Cl. C10G 11/02. Hydrocarbon cracking in a regenerable molten media [Текст] / John J. Dugan et al.; Filed Aug. 14, 1972; Publ. Dec. 3, 1974.

45. US Patent No. 3876527, Int. Cl. C10G 9/34. Hydrocarbon cracking in a regenerable molten media [Текст] / John J. Dugan et al.; Filed Mar. 28, 1973; Publ. Apr. 8, 1975.

46. US Patent No. 3948759, Int. Cl. C10G 13/06. Visbreaking a heavy hydrocarbon feedstock in a regenerable molten medium in the presence of hydrogen [Текст] / Laurence F. King et al.; Filed Feb. 27, 1975; Publ. Apr. 6, 1976.

47. US Patent No. 3871992, Int. Cl. C10G 9/34. Visbreaking a heavy hydrocarbon feedstock in a regenerable molten medium [Текст] / Laurence F. King et al.; Filed Mar. 28, 1973; Publ. Mar. 18, 1975.

48. Патент України № 64911, МПК F23G 5/027, C10G 9/00. Установка переробки нафтопродуктів і спирту [Текст] / Шафоростов В.Я.; опубл. 15.03.2004.

49. Патент України № 64912, МПК C10G 47/00, B01D 3/14. Установка переробки нафтопродуктів [Текст] / Шафоростов В.Я.; опубл. 15.03.2004.

50. Патент України № 64913, МПК F23G 5/027, C10G 9/00. Установка і спосіб переробки нафти [Текст] / Шафоростов В.Я.; опубл. 15.03.2004.

51. US Patent No. 6258988, Int. Cl. C10G 9/34. Method for reforming organics into shorter-chain unsaturated organic compounds [Текст] / Christopher J. Nagel et al.; Filed Dec. 23, 1993; Publ. Jul. 10, 2001.

52. US Patent No. 4623445, Int. Cl. C10G 11/08. Sodium tetrachloroaluminate catalyzed process for the molecular weight reduction of liquid hydrocarbons [Текст] / Mark A. Plummer; Filed Dec. 4, 1984; Publ. Nov. 18, 1986.

53. US Patent No. 4504378, Int. Cl. C10G 11/08. Sodium tetrachloroaluminate catalyzed process for the molecular weight reduction of liquid hydrocarbons [Текст] / Mark A. Plummer; Filed Feb. 18, 1983; Publ. Mar. 12, 1985.

54. US Patent No. 4505810, Int. Cl. C10G 11/08. Hydrogen tetrachloroaluminate as a co-catalyst with sodium tetrachloroaluminate for the conversion of heavy hydrocarbons [Текст] / Mark A. Plummer et al.; Filed Dec. 30, 1983; Publ. Mar. 19, 1985.

55. US Patent No. 4555327, Int. Cl. C10G 11/08. Cracking with tetrachloroaluminate catalyst and water [Текст] / Mark A. Plummer; Filed Jul. 2, 1984; Publ. Nov. 26, 1985.

56. US Patent No. 4557803, Int. Cl. C10G 11/08. Cracking process catalyst selection based on cation electronegativity [Текст] / Mark A. Plummer; Filed Jul. 2, 1984; Publ. Dec. 10, 1985.

57. US Patent No. 4437980, Int. Cl. C10G 49/02. Molten salt hydrotreatment process [Текст] / Laszlo A. Heredy et al.; Filed Jul. 30, 1982; Publ. Mar. 20, 1984.

58. US Patent No. 4092236, Int. Cl. C10G 1/08. Molten salt hydroconversion process [Текст] / Laszlo A. Heredy; Filed Aug. 30, 1976; Publ. May 30, 1978.

59. US Patent No. 5954949, Int. Cl. C10G 9/14. Conversion of heavy petroleum oils to coke with a molten alkali metal hydroxide [Текст] / Ernest O. Ohsol et al.; Filed Mar. 25, 1998; Publ. Sep. 21, 1999.

60. US Patent No. 3679577, Int. Cl. C10G 13/08. Molten salt hydrofining process [Текст] / Charles F. Wantland et al.; Filed Nov. 29, 1968; Publ. Jul. 25, 1972.

61. US Patent No. 3677932, Int. Cl. C10G 13/08. Molten salt hydroconversion process [Текст] / Donald E. Hardesty et al.; Filed Mar. 12, 1971; Publ. Jul. 18, 1972.

62. US Patent No. 3129165, US Cl. 208-283. Refining of steam-cracked gasolines with molten salt [Текст] / Pieter Visser et al.; Filed Mar. 22, 1961; Publ. Apr. 14, 1964.

63. Патент СССР № 1726494, МПК C10G 9/34. Способ получения непредельных углеводородов [Текст] / Романов В.И., Романов А.В.; заявл. 08.01.90; опубл. 15.04.92, Бюл. №14.

64. Конохов В.Н. Пиролиз мазута в реакторе с расплавленным свинцом [Текст] / В.Н. Конохов, И.В. Розанов, Ю.А. Воронков // Мат. науч. конф. мол. ученых по пробл. нефтехимии Ин-та нефтехим. синтеза АН СССР. – М., 1982. – С. 124-132.

65. Жоров Ю.М. Пиролиз мазута в присутствии расплавов металлов [Текст] / Ю.М. Жоров, И.В. Белецкий, В.В. Кулаков // Изв. вузов. Сер. Нефть и газ, № 1. – 1991. – С. 60-64.

66. Белецкий И.В. Пиролиз нефтяного сырья в присутствии расплавов металлов: автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. хим. наук: 05.17.07 [Текст] / И.В. Белецкий. – М., 1990. – 24 с.

67. The Kellogg coal gasification process [Текст] / [A.E. Cover, W.C. Schreiner, G.T. Skaperdas] // Materials of M.W. Kellogg Co, 1967. – P. 1-11.

68. Research on coal pyrolysis and combustion poly-generation system [Текст] / [Mengxiang Fang, Jianmeng Cen, Chao Li et al.] // Cleaner Combustion and Sustainable World, 2010. – P. 533-537.

69. Зубцов Е.И. Технология синтез-газа из угля в расплаве: дисс. к. т. н.: 05.17.01 [Текст] / Зубцов Евгений Иванович. – Харьков, 2011. – 155 с.

70. Thermal analysis of the coal-zinc chloride system [Текст] / [David M. Bodily, His-deng Lee, George Richard Hill] // Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Vol. 16, Issue 2, 1972. – P. 124-130.

71. Y. Nakatsuji Studies on hydrocracking of coal related substances over molten salt catalyst: A thesis for the degree of Master of Science [Текст] / Yohji Nakatsuji. – Osaka University, Japan, 1979. – 60 p.

72. US Patent No. 3736250, Int. Cl. C10G 13/08. Catalyst hydrogenation using KCl-ZnCl₂ molten salt mixture as a catalyst [Текст] / Lloyd Berg et al.; Filed Nov. 17, 1971; Publ. May 29, 1973.

73. US Patent No. 4132628, Int. Cl. C10G 13/08. Method of recovering hydrocarbons from molten metal halides [Текст] / Melvyn B. Pell; Filed Aug. 12, 1977; Publ. Jan. 2, 1979.

74. Molten zinc halide catalyst for the hydrocracking of coal extract and coal [Текст] / [Clyde W. Zielke, Robert T. Struck, James M. Evans et al.] // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 5, Issue 2, 1966. – P. 158-164.

75. Chakma A. Simultaneous liquefaction of a subbituminous coal and upgrading of bitumen with molten $ZnCl_2$ -based catalysts [Текст] / A. Chakma // Fuel Processing Thecnology, Vol. 33, Issue 2, 1993. – P. 101-115.

76. Hathaway B.J. Solar gasification of biomass: kinetics of pyrolysis and steam gasification in molten salt [Текст] / Brandon J. Hathaway, Jane H. Davidson, David B. Kittelson // J. Sol. Energy Eng., Vol. 133, Issue 2, 2011. – 9 p.

77. Патент РФ № 2078288, МПК F23G 5/00. Способ переработки бытовых отходов [Текст] / Мечев В.В., Сухолискина С.П., Мечев П.В.; заявл. 05.03.1994; опубл. 27.04.1997.

78. Adinberg R. Solar gasification of biomass: a molten salt pyrolysis study [Текст] / Roman Adinberg, Michael Epstein, Jacob Karni // Journal of Solar Energy Engineering, Vol. 126, 2004. – P. 850-857.

79. Alden N. Molten salt gasification of biomass [Текст] / Nicholas Alden, Zachary Humerick, Andrew Teixeira // Major qualifying project, Worcester Polytechnic Institute, 2009. – 85 p.

80. Yosim S.J. The gasification of wastes using molten salts [Текст] / S.J. Yosim, K.M. Barclay // Preprint, ACS Division of Fuel Chemistry, Vol. 21, Issue 1, 1976. – P. 73-85.

81. Патент України № 91703, МПК F23G 5/02. Спосіб переробки промислових і побутових відходів і установка для його здійснення [Текст] / Стрижак С.Ю., Швед Р.П.; заявл. 10.10.2007, опубл. 25.08.2010, Бюл. № 16.

82. Патент України № 83768, МПК C10G 1/08, C10J 3/06, C10B 49/14. Спосіб отримання рідкого палива із вуглеводневої сировини в замкнутому циклі [Текст] / Дашевський А.Б., Ліщук Г.І., Оліференко Ю.О; заявл. 15.04.2013, опубл. 25.03.2013, Бюл. № 18.

83. Технология MSOP [Текст] / [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.key-group.cz/ru/msop.php>

84. US Patent Application Publication No. US 2012/0323057 A1, Int. Cl. C10L 1/04. Process for converting cellulose and/or hemicellulose in a liquid fuel comprising dissolution in ionic liquid [Текст] / Jacobus J. Heinerman et al.; Filed Aug. 31, 2012; Publ. Dec. 20, 2012.

85. US Patent Application Publication No. US 2012/0330074 A1, Int. Cl. C10G 1/04. Simultaneous catalytic conversion of cellulose and lignin to a liquid fuel in an ionic liquid [Текст] / Jacobus J. Heinerman et al.; Filed Aug. 31, 2012; Publ. Dec. 27, 2012.

86. Experimental study on thermal pyrolysis of biomass in molten salt media [Текст] / [Hongtao Jiang, Hing Ai, Min Wang et al.] // *Electrochemistry*, No. 8, 2009. – P. 730-735.

87. Heidi S.N. Effect of salt composition and temperature on the thermal behavior of beech wood in molten salt pyrolysis [Текст] / Heidi S. Nygard and Espen Olsen // *Energy Procedia*, Vol. 58, 2014. – P. 221-228.

88. Influence of molten salt on soybean oil catalytic pyrolysis with/without a basic catalyst [Текст] / [Goudong Zhang, Fengwen Yu, Weijin Wang et al.] // *Energy&fuels*, Vol. 28, 2014. – P. 535-541.

89. Slowinski K. Thermal degradation of plastics and waste rubber in the molten metal bed reactor [Текст] / Krzysztof Slowinski and Marek Stelmachowski // *Proceedings of ECOpole*, Vol. 2, Issue 2, 2008. – P. 385-391.

90. Co-production of activated carbon and bio-oil from agricultural residues by molten salt pyrolysis [Текст] / [Ning Ai, Ganning Zeng, Hongyan Zhou, Yongtao He] // *BioResources*, Vol. 8, Issue 2, 2013. – P. 1551-1562.

91. Conversion of rice straw to bio-fuel by pyrolysis in molten KCl-LiCl [Текст] / [Dengxiang Ji, Li Cui, Chengjie Huang et al.] // *Advanced Materials Research*, Vols. 634-638, 2013. – P. 716-722.

92. Stelmachowski M. Thermal conversion of waste polyolefins to the mixture of hydrocarbons in the reactor with molten metal bed [Текст] / Marek Stelmachowski // *Energy Conversion and Management*, Vol. 51, Issue 10, 2010. – P. 2016-2024.

93. Preliminary study on pyrolysis of wood tar in molten salt media [Текст] / [Lu Hong-Yun, Yu Feng-wen, Tang Qiang et al.] // Chemistry and Industry of Forest Products, Issue 4, 2012. – P. 53-57.

94. Hydrogen production from biomass pyrolysis in molten alkali [Текст] / [Hongtao Jiang, Yeru Wu, Hao Fan, Jianbing Ji] // AASRI Procedia, Vol. 3, 2012. – P. 217-223.

95. Heidi S.N. Thermal history of wood particles in molten salt pyrolysis [Текст] / Heidi S. Nygard, Filip Danielsen, Espen Olsen // Energy Fuels, Vol. 26, Issue 10, 2012. – P. 6419-6425.

96. Патент України № 36328, МПК С22В 4/00, С22В 9/00. Спосіб подавання твердих промислових і побутових відходів низької густини для термічної переробки [Текст] / Федін О.В.; заявл. 03.12.1999, опубл. 16.04.2001, Бюл. № 3.

97. Stelmachowski M. Feedstock recycling of waste polymers by thermal cracking in molten metal: thermodynamic analysis [Текст] / Marek Stelmachowski // J Mater Cycles Waste Manag, Vol. 16, 2014. – P. 211-218.

98. Stelmachowski M. Feedstock recycling of waste polymers by thermal cracking in molten metal: thermodynamic analysis of the process [Текст] / Marek Stelmachowski // Materials of 6th international symposium on feedstock recycling of polymeric materials, 2011. – P. 173-174.

99. Heidi S.N. Review of thermal processing of biomass and waste in molten salts for production of renewable fuels and chemicals [Текст] / S. Nygard Heidi and Olsen Espen // International Journal of Low-Carbon Technologies, Vol. 7, 2012. – P. 318-324.

100. Патент РФ № 2061067, МПК С22В 7/00, С22В 34/22. Спосіб переробки углеводородного топливного сиров'язь [Текст] / Романов В.И., Погребняк Е.В., Романов А.В.; заявл. 06.03.1992; опубл. 27.05.1996.

101. Goledzinowski M. Oligomerization of low-molecular-weight olefins in ambient temperature molten salts [Текст] / Maciej Goledzinowski, Viola I. Birss, Jan Galuszka // Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32, Issue 8, 1993. – P. 1795-1797.

102. Xiao L. Alkane cracking, alkene polymerization, and Friedel–Crafts alkylation in liquids containing the acidic anions HX_2^- , $XH(AlX_4)^-$, $XH(Al_2X_7)^-$, and $Al_2X_7^-$ (X = chlorine, bromine) [Текст] / Li Xiao, Keith E. Johnson, Ronald G. Treble // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 214, Issue 1, 2004. – P. 121-127.

103. Роздяловская Т.А. Изучение закономерностей окисления органических веществ и хлорид-ионов на расплавленных катализаторах : дисс. к. х. н. : 02.00.04 [Текст] / Роздяловская Татьяна Александровна. – Пермь, 2004. – 150 с.

104. Lanetti P.E.O. Molten salt oxidation – a safe process for hazardous organic wastes decomposition [Текст] / P.E.O. Lianetti // Materials of 3rd international workshop advances in cleaner production "Cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world", 2011. – 9 p.

105. Molten salt oxidation for treating low-level mixed wastes [Текст] / [Peter C. Hsu, David L. Hipple, Kenneth G. Foster et al.] // Materials of WM'99 conference, Feb. 28-Mar.4, 1999. – 30 p.

106. Treatment of waste by the molten salt oxidation process at the Oak Ridge national laboratory [Текст] / [S.M. Crosley, D.K. Lorenzo, J.E. Van Cleve et al.] // Nuclear Waste Management and Environmental Remediation (ICEM '93), Vol. 3, 1993. – P. 149-154.

107. US Patent No. 3647358, Int. Cl. B01D 53/34. Method of catalytically inducing oxidation of carbonaceous materials by the use of molten salts [Текст] / Jacob Greenberg; Filed Jul. 23, 1970; Publ. Mar. 7, 1972.

108. US Patent No. 3873670, Int. Cl. B01D 47/00. Flue gas desulfurization in molten media [Текст] / John J. Dugan et al.; Filed Aug. 14, 1972; Publ. Mar. 25, 1975.

109. US Patent No. 7001504 B2, Int. Cl. C10G 21/00. Method for extraction of organosulfur compounds from hydrocarbons using ionic liquids [Текст] / Roger E. Schoonover; Filed Nov. 6, 2002; Publ. Feb. 21, 2006.

110. US Patent No. 3979332, Int. Cl. B01J 27/08. High temperature methanation with molten salt-based catalyst systems [Текст] / Thomas E. Kiovsky et al.; Filed Feb. 3, 1975; Publ. Sep. 7, 1976.

111. US Patent No. 4045461, Int. Cl. C07C 0/02. High temperature methanation with molten salt-based catalyst systems [Текст] / Thomas E. Kiovsky et al.; Filed Mar. 15, 1976; Publ. Aug. 30, 1977.

112. US Patent No. 4665261, Int. Cl. C07C 2/00. Hydrocarbon conversion process using a molten salt [Текст] / Harry Mazurek; Filed Jun. 21, 1985; Publ. May 12, 1987.

113. US Patent No. 4678862, Int. Cl. C07C 2/00. Molten salt hydrocarbon conversion process using oxygen containing feed [Текст] / Harry Mazurek; Filed Jan. 31, 1986; Publ. Jul. 7, 1987.

114. US Patent No. 5640707, Int. Cl. A62D 3/00. Method of organic homologation employing organic-containing feeds [Текст] / Christopher J. Nagel et al.; Filed Dec. 23, 1993; Publ. Jun. 17, 1997.

115. US Patent No. 6284214 B1, Int. Cl. C01B 17/20. Low or no slag molten metal processing of coke containing vanadium and sulfur [Текст] / Thomas C. Holcombe et al.; Filed Jun. 2, 1999; Publ. Sep. 4, 2001.

116. US Patent No. 7241377 B2, Int. Cl. C10M 175/00, C10G 7/00. Salt bath refining [Текст] / Donald P. Malone; Filed Aug. 16, 2004; Publ. Jul. 10, 2007.

117. US Patent No. 6797853 B2, Int. Cl. C07C 5/22. Process of paraffin hydrocarbon isomerisation catalyzed by an ionic liquid in the presence of a cyclic hydrocarbon additive [Текст] / Jindrich Houzvicka et al.; Filed Sep. 16, 2003; Publ. Sep. 28, 2004.

118. US Patent No. 3835033, Int. Cl. C10G 9/34. Sulfur removal from molten media [Текст] / John J. Dugan et al.; Filed Aug. 14, 1972; Publ. Sep. 10, 1974.

119. US Patent No. 4081400, Int. Cl. B01J 27/32. Regeneration of zinc halide catalyst used in the hydrocracking of polynuclear hydrocarbons [Текст] / Everett Gorin; Filed Feb. 1, 1977; Publ. Mar. 28, 1978.

120. US Patent No. 4424111, Int. Cl. C10G 1/06. Regeneration of $ZnCl_2$ [Текст] / Clyde W. Zielke et al.; Filed Jun. 1, 1982; Publ. Jan. 3, 1984.

121. US Patent No. 8404106 B2, Int. Cl. C10G 19/02, C10G 19/00, C10G 19/08. Regeneration of alkali metal reagent [Текст] / Jorge L. Soto et al.; Filed Dec. 14, 2010; Publ. Mar. 26, 2013.

122. Lantelme F. Molten salt chemistry: from lab to applications [Текст] / Frederic Lantelme, Henri Groult. – Amsterdam: Elsevier, 2013. – 573 p.

123. Larsen J.W. Hydrocracking mechanisms in molten zinc chloride. Isotope scrambling and pyrolysis studies [Текст] / John W. Larsen, Steven Earnest // Fuel Processing Technology, Vol. 2, Issue 2, 1979. – P. 123-130.

124. George J. Janz. Molten Salts Handbook [Текст] / Janz George J. – New York: Academic Press Inc., 1967. – 602 p.

125. Interaction between aromatics and zinc chloride. III. The dissociation of triphenylmethane and 9,10-dihydroanthracene into ions [Текст] / [Mikio Morita, Kunio Hirose, Toshio Sato, Koji Ouchi] // Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 54, No. 2, 1981. – P. 540-544.

126. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава : ГОСТ 2177-99 (ISO 3405-88). – [Действующий от 2001-01-01]. – Минск: ИПК Изд-во стандартов, 1999. – 28 с. – (Межгосударственный стандарт).

127. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности: ГОСТ 3900-85. – [Действующий от 1987-01-01]. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 36 с. – (Межгосударственный стандарт).

128. Нефтепродукты. Метод определения условной вязкости: ГОСТ 6258-85. – [Действующий от 1986-01-01]. – М.: Стандартиформ, 2006. – 7 с. – (Межгосударственный стандарт).

129. Федорченко С.В. Хроматографічні методи аналізу [Текст] / С.В. Федорченко, С.А. Курта. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. – 146 с.

130. Гликин М.А. Моделирование гидродинамических условий для процесса крекинга углеводородного сырья в расплавах [Текст] / М.А. Гликин, Е.Ю. Черноусов, Е.И. Зубцов // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – Том 6, № 6(66). – С. 27-32.

131. Рамм В.М. Абсорбция газов [Текст] / В.М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
132. Соколов В. Н. Газожидкостные реакторы [Текст] / В. Н. Соколов, И. В. Доманский. – Л.: Машиностроение (Ленингр. отд-ние), 1976. – 216 с.
133. Тарасов В.Ю. Исследование температурного режима в процессе пиролиза метана в расплаве хлорида натрия [Текст] / В.Ю. Тарасов, Ю.С. Дорофеева // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2010. – № 6 (148). – Ч.2. – С. 32-36.
134. Черноусов Е.Ю. Крекинг сырой нефти в расплаве металлов [Текст] / Е.Ю. Черноусов // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2013. – № 14(203). – С. 64-68.
135. Гликин М.А. Технологические аспекты ведения процесса крекинга углеводородного сырья в расплавленных средах [Текст] / М.А. Гликин, Б.Б. Мамедов, Е.Ю. Черноусов // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2014. – № 9 (216). – С. 70-76.
136. Лебедев Н.Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза [Текст] / Н.Н. Лебедев, М.Н. Монаков, В.Ф. Швец [Под ред. Н.Н. Лебедева. 2-е изд. перераб.]. – М.: Химия, 1984. – 376 с.
137. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти [Текст] / Под. ред. О.Ф. Глагольевой и В.М. Капустина. – М.: КолосС, 2006 – 400 с.
138. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. для вузов [Текст] / Под ред. К.С. Краснова – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
139. Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. (2-е изд., перераб. и доп.) [Текст] / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.

140. Гликин М.А. Процессы деструктивной переработки углеводородного сырья в неорганических расплавах. Краткий анализ [Текст] / М.А. Гликин, Е.Ю. Черноусов // Хімічна промисловість України. – 2015. – №1 (126). – С. 31-39.

141. Гликин М.А. Исследование процесса деструктивной переработки углеводородов в неорганических расплавах. Влияние управляющих параметров [Текст] / М.А. Гликин, В.Ю. Тарасов, Е.И. Зубцов, Е.Ю. Черноусов // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – № 3/4(23). – С. 57-63.

142. Гликин М.А. Исследование кинетики крекинга индивидуальных углеводородов в расплаве хлоридов натрия и цинка [Текст] / М.А. Гликин, Б.Б. Мамедов, Е.Ю. Черноусов, Е.Ю. Нечистяк // Хімічна промисловість України. – 2014. - №3 (122). – С. 42-47.

143. Справочник нефтепереработчика: Справочник [Текст] / Под ред. Г.А. Ластовкина, Е.Д. Радченко и М.Г. Рудина. – Л.: Химия, 1986. – 648 с.

144. Піх З.Г. Теорія хімічних процесів органічного синтезу: Підручник [Текст] / З.Г. Піх – Львів.: Видавництво НУ "Львівська політехніка", 2002. – 396 с.

145. Гликин М.А. Деструктивная переработка углеводородного сырья в неорганических расплавах. Техничко-экономическая оценка [Текст] / М.А. Гликин, Е.Ю. Черноусов // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2014. – № 10 (217). – С. 38-43.

146. Насосы для перекачки расплавов солей [Текст] / [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.rheinhuetten.ru/general/salt.html>

147. Промышленные насосы [Текст] / [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://nasos-ru.ru/nasos/cwo-two>

148. Пенный режим и пенные аппараты [Текст] / Под ред. И.П. Мухленова и Э.Я. Тарата. – Л.: Химия, 1977. – 304 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Исх. №
от « 24 » ноября 2015г.

Акт
использования результатов исследований Черноусова Е.Ю. по деструктивной
переработке углеводородного сырья в неорганических расплавах для
проектирования опытной установки окисления кислых гудронов и отходов
коксохимической промышленности

Данным актом подтверждается, что при разработке проектно-конструкторской документации в ЧАО «Химпроект» (Украина, г. Северодонецк) для создания опытной установки окисления кислых гудронов и отходов коксохимической промышленности были использованы исходные данные на проектирование, которые содержали результаты исследований, выполненных аспирантом Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля Черноусовым Е.Ю.

При создании проектно-конструкторской документации были использованы следующие научные результаты исследований Черноусова Е.Ю.: данные по кинетике деструктивных превращений углеводородов и окисления продуктов превращений воздухом при расчете размеров реакционной аппаратуры; инженерные решения, касающиеся конструктивных особенностей реактора; данные по влиянию технологических параметров для разработки систем управления и контроля работы технологической установки.

Директор ЧАО «Химпроект»

Главный инженер проекта



А.М. Карашук

В.С. Ляскевич

ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший заступник генерального
директора-технічний директор
ПРАТ «ЛИНІК»



І.В. Бойко

10 2015

А К Т

використання результатів наукових досліджень з технології аерозольного нанокаталізу та технології з розплавом теплоносію при проведенні навчальних тренінгів для молодих спеціалістів Приватного акціонерного товариства «Лисичанська нафтова інвестиційна компанія»

Співробітниками кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля М.А. Глікіним, С.О. Кудрявцевим, І.М. Глікіною та аспірантами О.С. Кащєєвим, Є.Ю. Черноусовим були проведені наукові семінари з доповідями про нові перспективні технології: 1) аерозольний нанокаталіз; 2) використання розплаву теплоносію. Молодим спеціалістам виробництва були представлені результати наукових досліджень та перспективи використання нових технологій для розробки процесів нафтопереробки та нафтохімічного синтезу.

Результати наукових досліджень викликали багатогранні творчі й виробничі дискусії з авторами розробки технологій про способи та особливості їх використання в нафтопереробних виробництвах.

За результатами цих обговорень прийшли до висновків, що технології аерозольного нанокаталізу та розплаву теплоносію має право на життя у нафтопереробному комплексі як при модернізаціях деяких існуючих виробництв, так і при створенні індивідуальних комплексів типу міні-НПЗ.

Подібні наукові семінари дозволяють підвищити кваліфікацію молодих спеціалістів, роблять їх обізнаними в сучасному стані наукових досліджень з проблематики нафтопереробної промисловості.

Головний інженер
ПРАТ «ЛИНІК»

В.С. Никитченко